



TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO COMPOSITE CẤU TRÚC LỚP MoS₂/SWNTs BẰNG PHƯƠNG PHÁP VI SÓNG

Mai Thị Hằng¹, Nguyễn Thị Minh Nguyệt², Vương Vĩnh Đạt²,
Trần Đức Châu³, Nguyễn Anh Tiên¹, Lê Văn Thăng^{2,3*}

¹Khoa Hóa – Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh

²Phòng Thí nghiệm Trọng điểm ĐHQG Công nghệ Vật liệu – Trường Đại học Bách khoa – ĐHQG TP HCM

³Bộ môn Vật liệu Năng lượng & Ứng dụng – Khoa Công nghệ Vật liệu – Trường ĐHBK Bách khoa – ĐHQG TP HCM

Ngày nhận bài: 16-8-2018; ngày nhận bài sửa: 11-9-2018; ngày duyệt đăng: 21-9-2018

TÓM TẮT

Vật liệu nano composite cấu trúc lớp MoS₂/SWNTs – một vật liệu anode tiềm năng cho pin lithium ion – đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp vi sóng thông qua phản ứng trực tiếp giữa các tiền chất. Tính chất vật liệu nano composite được đánh giá bằng các phương pháp phân tích: XRD, Raman, SEM, TEM... Kết quả phân tích bằng giản đồ XRD vật liệu tổng hợp với tỉ lệ thể tích SWNTs/H₂O:EG = 1:30 thể hiện mũi đặc trưng cho MoS₂ và SWNTs và chứng tỏ được sự hình thành liên kết giữa MoS₂ và SWNTs. Phổ Raman cũng chứng tỏ được sự tồn tại của các pha 2H-/1T-MoS₂. Bên cạnh đó, ảnh SEM và TEM cho thấy các cụm MoS₂ (kích thước hạt từ 8-20 nm) dạng lục giác bám trên cấu trúc của SWNTs và phân bố xen kẽ trong khối vật liệu, giúp tăng tính năng của MoS₂/SWNTs khi ứng dụng làm vật liệu anode của pin lithium ion.

Từ khóa: hạt MoS₂ kích thước nano, cấu trúc lớp nano, vật liệu anode, phương pháp vi sóng, ethylene glycol.

ABSTRACT

Synthesis of nano layered MoS₂/SWNTs composite via microwave assisted reaction

MoS₂ nanoparticles with layered structures on SWNTs as a potential anode of lithium ion battery was synthesized in a solvent mixture of water/ethylene glycol (H₂O/EG) by microwave irradiation. The obtained nano-composite was characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and transmission microscopy (TEM). XRD patterns only showed well-defined peaks corresponding to the existence of MoS₂ and SWNTs when the synthesis condition was performed in the solvent mixture of 1:30 (v/v) H₂O:EG ratio. SEM and TEM images showed the formation of hexagonal MoS₂ nanoparticles with sizes of 18 to 20 nm homogeneously dispersed on SWNTs. Such nanostructure will potentially facilitate lithium ion transport and improve electrical conductivity of MoS₂ when it is applied as an anode material for lithium battery application. Furthermore, it was demonstrated that the as-prepared MoS₂ in the nano-composite consisted of a mixture of 2H/1T phase which is indicated by Raman spectroscopy.

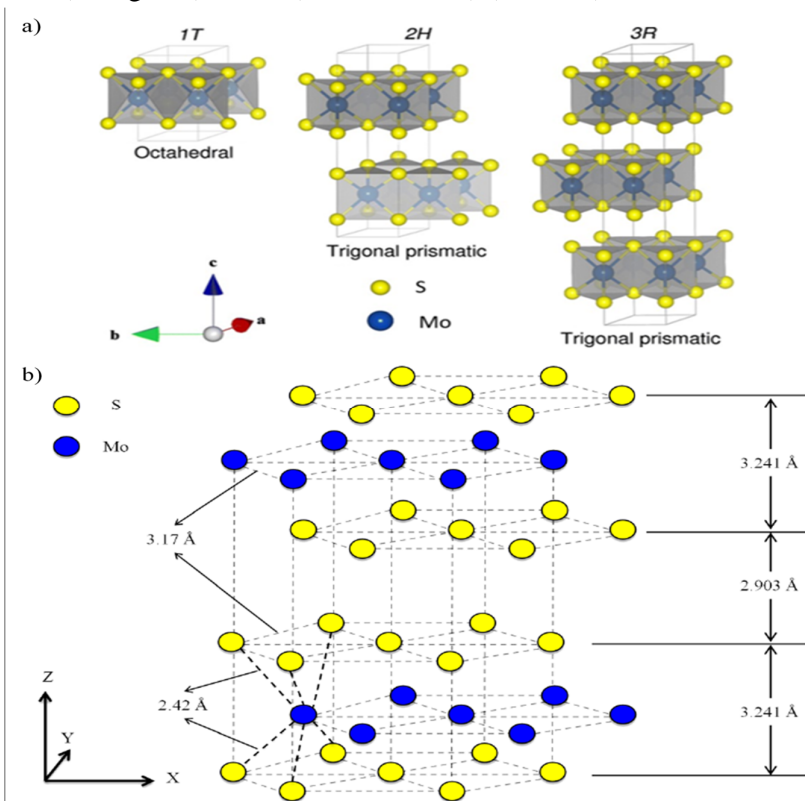
Keywords: nano MoS₂ particles, nano-layered structure, anode materials, microwave assisted method, ethylene glycol.

1. Giới thiệu

Pin sạc lithium hiện đang được quan tâm tới như là một trong những giải pháp lưu trữ năng lượng tối ưu vì pin có mật độ năng lượng cao và cơ chế phản ứng tương đối đơn giản. Các loại vật liệu làm điện cực anode trong pin lithium là các oxit kim loại, có khả

* Email: vanthang@hcmut.edu.vn

năng lưu giữ các ion Li^+ theo cơ chế đan cài (intercalation). Các điện cực được tạo thành từ vật liệu có cấu trúc khối nên tuổi thọ, khả năng tích điện, khả năng phóng – nạp và mật độ dòng điện tạo ra thấp. Để khắc phục những nhược điểm trên, việc tìm ra loại vật liệu mới để thay thế trở nên quan trọng. Vật liệu cấu trúc nano nói chung và vật liệu nano MoS_2 kết hợp với ống nano carbon (MoS_2/CNTs) nói riêng là một trong những giải pháp hữu hiệu nhất ứng dụng trong điện cực của pin [1]. MoS_2 có 3 dạng cấu trúc khác nhau 1T (tetragonal), 2H (hexagonal) và 3R (rhombohedral) (Hình 1a).



Hình 1. a) Cấu trúc MoS_2 dạng 1T, 2H và 3R [2] ; b) khoảng cách giữa các lớp MoS_2 [3]

Molybdenum sulfide (MoS_2) ứng dụng làm vật liệu điện cực anode trong pin lithium (LIBs) vì hạt nano MoS_2 cấu trúc lớp có diện tích bề mặt lớn giúp lưu trữ nhiều ion Li^+ hơn [4]; liên kết giữa các lớp MoS_2 là liên kết Vander Waals yếu và khoảng cách giữa hai mặt phẳng Mo (0,615 nm) lớn hơn graphite (0,335 nm) làm cho các ion Li^+ di chuyển dễ dàng giữa các lớp MoS_2 nhưng không làm thay đổi đáng kể về thể tích trong suốt chu kỳ phóng - nạp [5]; từ đó, không gây phá hủy cấu trúc vật liệu điện cực, và giúp gia tăng đáng kể hiệu năng của pin. Tuy nhiên, vật liệu MoS_2 khi được ứng dụng làm vật liệu điện cực anode có độ dẫn điện, độ ổn định giảm sau nhiều chu kỳ phóng – nạp. Vì vậy, để giải quyết vấn đề này, MoS_2 được kết hợp với các vật liệu carbon như carbon nanotube, graphene, carbon vô định hình... có tính dẫn điện cao, giúp vật liệu MoS_2 trở nên ổn định hơn. So sánh các loại vật liệu carbon khác nhau thì ống nanocarbon (CNTs) có tính chất điện, độ bền cơ học và

diện tích bề mặt hoạt động nổi trội nhất [6]; CNTs có có điện trở suất nhỏ và mạng lưới dẫn electron hiệu quả góp phần gia tăng độ dẫn điện và tốc độ di chuyển của Li^+ . Bên cạnh đó, CNTs ngăn sự kết tụ của các hạt MoS_2 trong suốt chu kỳ phóng – nạp, duy trì độ dẫn điện và cấu trúc xốp của vật liệu [7]. Một số công trình nghiên cứu chỉ ra sự kết hợp nano MoS_2 với CNTs có thể cải thiện tính năng điện hóa của vật liệu điện cực [4], [8]-[11].

Phương pháp tổng hợp có ảnh hưởng quyết định đến hình thái của các vật liệu tổng hợp, là yếu tố đóng vai trò quan trọng trong hiệu suất của pin [12]. Năm 2013, nhóm tác giả Seung-Keun Park đã tổng hợp thành công vật liệu lai hợp coaxial MoS_2/CNT bằng phương pháp thủy nhiệt với sự hỗ trợ của L-Cysteine [9]. Vật liệu lai hợp có điện dung riêng 736,5 mAh.g^{-1} sau chu kỳ đầu tiên và tăng lên 823,4 mAh.g^{-1} sau 30 chu kỳ với mật độ dòng phóng nạp 100 mA.g^{-1} . Cũng trong năm này, nhóm nghiên cứu của Kartick Bindumadhavan đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp MoS_2/MWNT bằng phương pháp trộn khô vật lý, đạt dung lượng riêng 1090 mAh.g^{-1} sau 30 chu kỳ với mật độ dòng phóng - nạp 100 mA.g^{-1} [10]. Tổng hợp các nghiên cứu gần đây trong cùng lĩnh vực cho thấy, các phương pháp tổng hợp vật liệu nano MoS_2/CNTs phổ biến nhất là phương pháp thủy nhiệt (hydrothermal method) [4], [9], [12]; phương pháp pha lỏng (solution phase route) [8], [13] hoặc phương pháp tách bóc, trộn hợp và phủ trên lá kim loại [11]. Các phương pháp này tuy hiệu quả trong việc tổng hợp vật liệu nano MoS_2/CNTs nhưng thời gian tổng hợp dài, phản ứng thực hiện với nhiệt độ và áp suất cao. Do đó, bài báo trình bày một quy trình tổng hợp composite $\text{MoS}_2/\text{SWNTs}$ đơn giản sử dụng phương pháp vi sóng với ưu điểm tốc độ gia nhiệt nhanh, thời gian phản ứng ngắn; thiết bị tương đối nhỏ gọn và thân thiện môi trường.

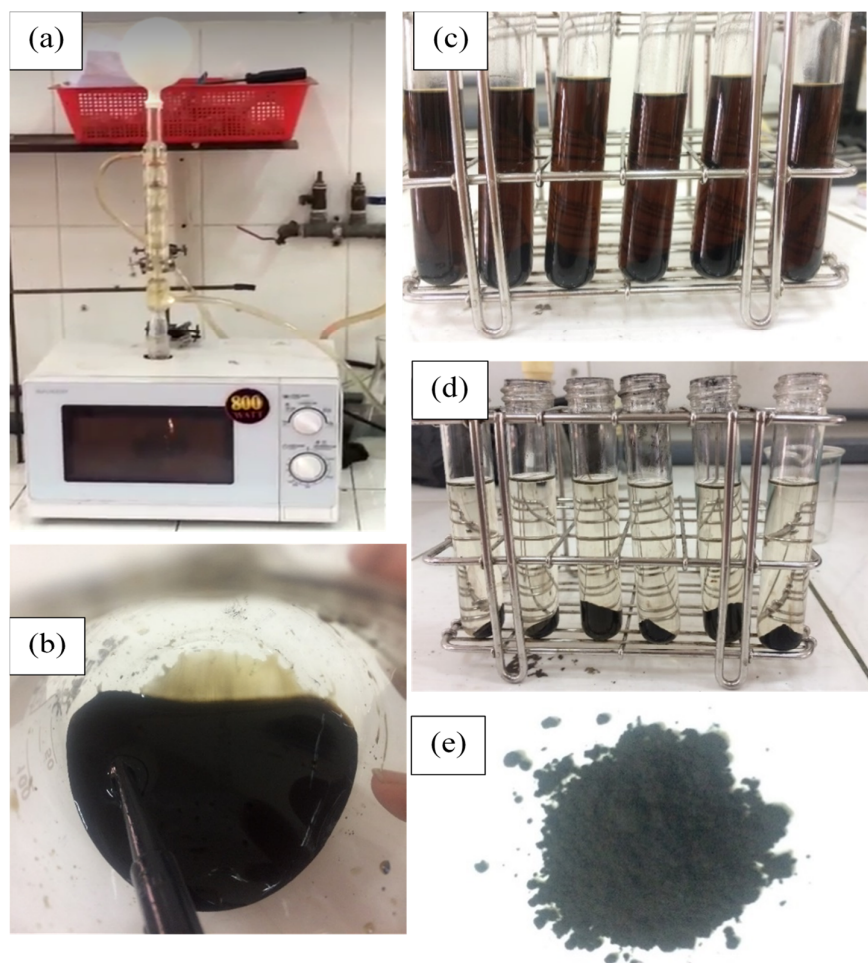
2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này gồm có: Amonium molibdate tetrahydrate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}.4\text{H}_2\text{O}$ (98%, hãng VWR, Nhật Bản), thiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (99,8%, hãng VWR, EU), ethylene glycol (EG) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (99%, hãng Xilong, Trung Quốc), ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (99,6%, hãng Chemsol, Việt Nam), dung dịch carbon nanotubes đơn thành 1% phân tán trong nước ($\text{SWNTs}/\text{H}_2\text{O}$) (hãng BYK, Đức).

2.2. Phương pháp thực nghiệm

$\text{SWNTs}/\text{H}_2\text{O}$ được cho vào hỗn hợp tiền chất $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}.4\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol), $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (60 mmol) và 120 mL dung môi EG theo các tỉ lệ thể tích so với EG lần lượt là $\text{SWNTs}/\text{H}_2\text{O}:\text{EG} = 1:15, 1:17, 1:20, 1:24, 1:30$ v/v. Hỗn hợp được đánh siêu âm trong 30 phút để $\text{SWNTs}/\text{H}_2\text{O}$ và các tiền chất phân tán đều và tiếp tục cho phản ứng trong lò vi sóng (Hình 2a) công suất 240 W trong 30 phút. Dung dịch thu được sau phản ứng (Hình 2b) được tiến hành lọc, rửa bằng ethanol và thu hồi kết tủa màu đen (Hình 2c, d). Kết tủa được sấy khô ở nhiệt độ 55 °C trong 6h để thu sản phẩm dạng bột (Hình 2e).



Hình 1. Hệ phản ứng (a), sản phẩm trung gian (b, c, d) của các giai đoạn và bột MoS₂/SWNTs (e) đã tổng hợp

2.3. Phương pháp đánh giá vật liệu

Cấu trúc MoS₂/SWNTs được phân tích bằng phổ nhiễu xạ tia X, Bruker D8 Advance, đầu dò Scinti với nguồn CuK α ($\lambda = 0.154$ nm), phạm vi quét 5° đến 70°, tốc độ quét 0,02° trong 3s. Kích thước tinh thể MoS₂ tính theo công thức Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

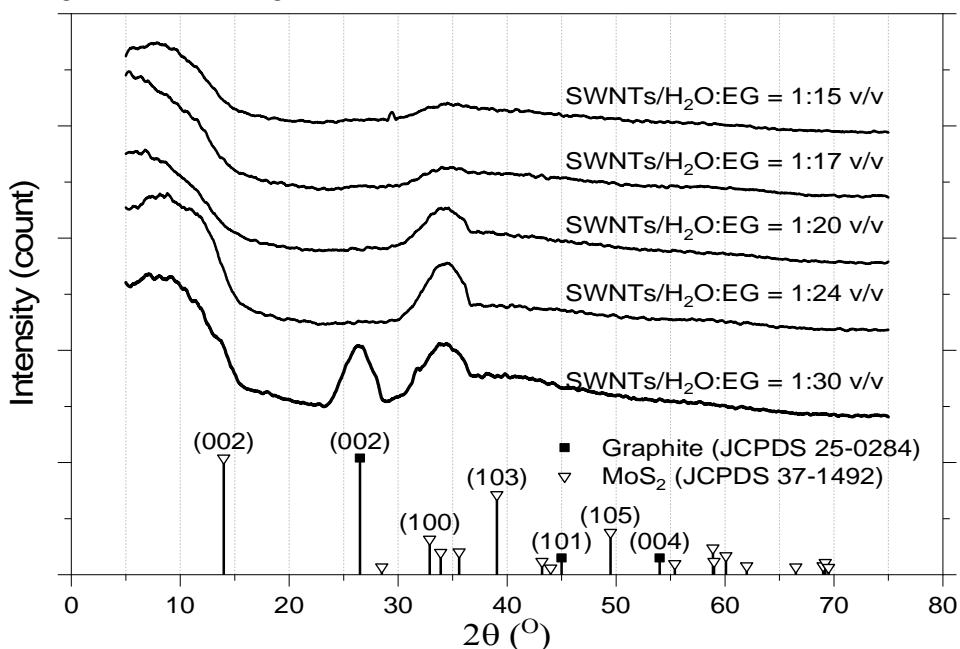
Trong đó: $K = 0,9$; β (rad) – độ bán rộng FWHM; θ (°) – góc Bragg; $\lambda = 0,154$ nm – bước sóng tia X của nguồn CuK α ; τ (nm) – kích thước trung bình của tinh thể.

Liên kết giữa MoS₂ và SWNTs được xác định bằng cách sử dụng phổ Raman, trên hệ thiết bị Micro Raman spectroscopy (JobinYvon/Labram 300, Pháp), với bước sóng kích thích 632,8 nm. Hình thái bề mặt và kích thước hạt của mẫu được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEOL, JEM -1400).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Giảm độ nhiễu xạ tia X

Giản đồ XRD của các mẫu cũng như phổ chuẩn MoS_2 và SWNTs được trình bày trong Hình 2. Kết quả XRD cho thấy: mẫu áp dụng tỉ lệ SWNTs/ H_2O :EG = 1:15 và 1:17 v/v có các mũi tù và cường độ thấp, bên cạnh đó không có sự xuất hiện các mũi đặc trưng của giản đồ chuẩn 2H- MoS_2 (JCPDS 37-1492). Mũi đặc trưng cho các mặt (100), (103) của MoS_2 đã xuất hiện trong giản đồ của các mẫu áp dụng tỉ lệ 1:20 và 1:24 v/v, riêng mũi (002) không xuất hiện rõ ràng.



Hình 2. Giản đồ XRD của các mẫu MoS_2 /SWNTs được tổng hợp với các tỉ lệ SWNTs/ H_2O :EG khác nhau

Ngoài ra, giản đồ XRD của cả 4 mẫu (1:15, 1:17, 1:20, 1:24 v/v) đều không có sự xuất hiện của các mũi (002), (101) đặc trưng cho CNTs chứng tỏ hàm lượng SWNTs trong mẫu không đáng kể. Việc tăng tỉ lệ dung môi EG đã làm tăng hiệu suất tổng hợp MoS_2 nhưng các hạt MoS_2 chưa liên kết được với các sợi SWNTs. Hình 1c, d cũng cho thấy sản phẩm MoS_2 không phân tán được trong ethanol. Khi MoS_2 tạo thành mà không liên kết được vào cấu trúc của SWNTs sẽ khiến cho SWNTs tiếp tục phân tán trong H_2O và dễ dàng bị rửa trôi bởi ethanol. Giản đồ XRD đã chứng tỏ chưa có sự hình thành composite MoS_2 /SWNTs trong 4 mẫu trên.

Giản đồ XRD của mẫu áp dụng tỉ lệ thể tích SWNTs/ H_2O :EG = 1:30 đã có sự xuất hiện rõ ràng các mũi nhiễu xạ đặc trưng cho các mặt mạng (002), (100), (103) của MoS_2 và mũi đặc trưng cho mặt (002) của SWNTs. Kết quả này cho thấy, SWNTs không bị rửa trôi và đã tạo được liên kết với MoS_2 hình thành trong quá trình phản ứng, sản phẩm composite

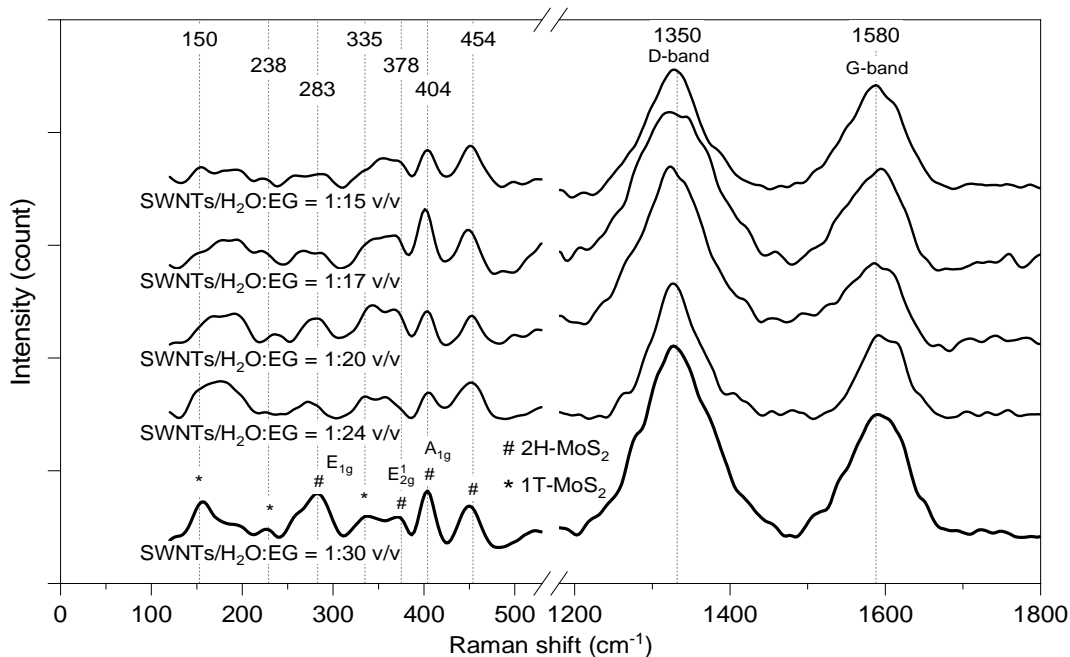
MoS₂/SWNTs đã hình thành ở tỉ lệ SWNTs/H₂O:EG = 1:30. Một dấu hiệu quan trọng khác cần lưu ý là mũi đặc trưng cho mặt mạng (002) của hạt MoS₂ với d-spacing = 0,63 nm được mở rộng thành đỉnh có cường độ mạnh trong khoảng 2θ từ 7° đến 10° với d-spacing = 0,94 nm cho thấy khoảng cách giữa các lớp MoS₂ tăng lên, tương tự như một số kết quả được chỉ ra từ các nghiên cứu khác [13], [15], [16]. Kích thước tinh thể trung bình của MoS₂ trong mẫu này xác định từ công thức Scherrer vào khoảng 7 nm (Bảng 1).

Bảng 1. Kích thước tinh thể trung bình của MoS₂ trong mẫu SWNTs/H₂O:EG = 1:30 v/v

2θ (°)	(hkl)	d-spacing (nm)	Kích thước τ (nm)
13,90	(002)	0,63	6,94
31,68	(100)	0,28	7,17

3.2. Phổ Raman

Phổ Raman của các mẫu (Hình 3) đều xuất hiện các mũi đặc trưng cho pha 2H-MoS₂ tại bước sóng 283, 378, 404 và 454 cm⁻¹ tương ứng với E_{1g}, E_{2g}, A_{1g} và dao động dọc trục của MoS₂; các mũi đặc trưng cho pha 1T-MoS₂ tại số sóng 150, 235 và 335 cm⁻¹ phù hợp với một số kết quả đã được công bố [16]-[19]. Tất cả các mũi đặc trưng trên xuất hiện rõ ràng nhất trên phổ của mẫu SWNTs/H₂O:EG = 1:30. Việc thu được hai mũi phổ đặc trưng của SWNTs là D-band (1350 cm⁻¹) và G-band (1580 cm⁻¹) với cường độ thấp cho thấy SWNTs chứa nhiều khuyết tật trên bề mặt do hình thành liên kết với MoS₂, điều này đã được khẳng định trong nghiên cứu của Li và cộng sự [14].

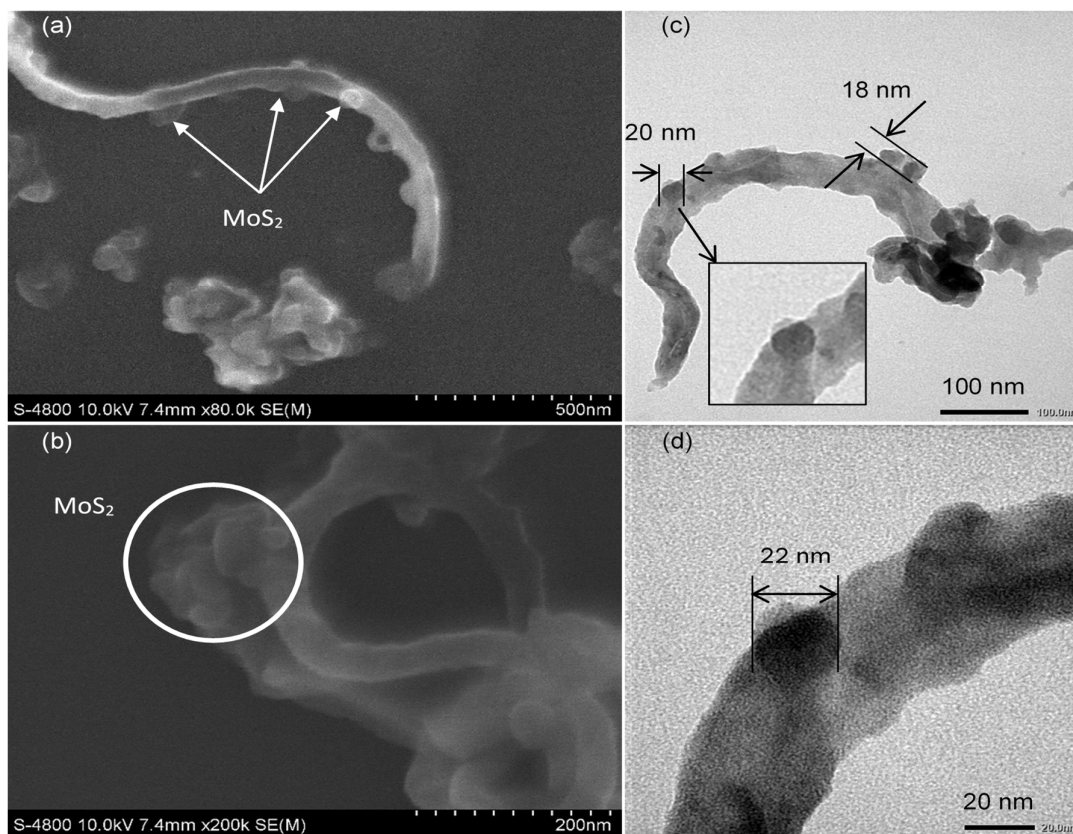


Hình 3. Phổ Raman của mẫu MoS₂/SWNTs được tổng hợp với các tỉ lệ SWNTs/H₂O:EG khác nhau

3.3. SEM, TEM

Sự phân bố xen kẽ giữa hạt nano MoS_2 và SWNTs trong vật liệu lai hợp $\text{MoS}_2/\text{SWNTs}$ được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM (Hình 4a, b). Kết quả thu được đã góp phần khẳng định: Các hạt MoS_2 được hình thành và bám trên các thành ống SWNTs, điều này sẽ tạo nên vật liệu có khả năng dẫn điện tốt và tăng khả năng dịch chuyển ion Li^+ .

Hình thái và kích thước hạt của MoS_2 được xác định rõ bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (Hình 4c, d). Kết quả phân tích từ ảnh TEM cho thấy các hạt MoS_2 có dạng lục giác đặc trưng (Hình 4c) và dạng cầu. Kích thước hạt MoS_2 nằm trong khoảng từ 18-20 nm, lớn hơn kích thước tinh thể trung bình của MoS_2 xác định từ giản đồ XRD. Hình thái và kích thước hạt xác định trên ảnh TEM cho thấy nhiều lớp MoS_2 bất đẳng hướng đã phát triển chồng lên nhau khiến cho tinh thể lục giác đặc trưng đã phát triển thành các cụm hạt lớn dạng cầu.



Hình 4. Ảnh SEM và TEM của vật liệu composite $\text{MoS}_2/\text{SWNTs}$ tổng hợp với tỉ lệ $\text{SWNTs}/\text{H}_2\text{O}:\text{EG} = 1:30$ v/v

4. Kết luận

Vật liệu nano composite MoS₂/SWNTs đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp vi sóng. Việc sử dụng dung môi EG làm môi trường phản ứng đã làm tăng hiệu suất của quá trình hình thành, đồng thời liên kết, phát triển các hạt MoS₂ trên cấu trúc sợi của SWNTs. Các quá trình này diễn ra càng thuận lợi khi tỉ lệ EG so với SWNTs/H₂O càng cao. Kết quả phân tích cho thấy vật liệu composite MoS₂/SWNTs tổng hợp ở tỉ lệ thể tích SWNTs/H₂O:EG = 1:30 có cấu trúc tốt với sự hình thành các pha 2H-MoS₂ và 1T-MoS₂ với kích thước hạt 18-20 nm liên kết và phân bố xen kẽ trên cấu trúc của sợi SWNTs. Sự gia tăng khoảng cách giữa các lớp MoS₂ lên đến 0,94 nm là một kết quả rất khả quan và đầy hứa hẹn cho việc ứng dụng làm vật liệu anode trong các hệ pin sạc lithium ion.

- ❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.
- ❖ **Lời cảm ơn:** Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, trong khuôn khổ đề tài mã số B2017-20-07/HĐ-KHCN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] X.-M. Liu et al., “Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 2, pp. 121-144, 2012.
- [2] A. Kuc and T. Heine, “The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 9, pp. 2603-2614, 2015.
- [3] J. A. Stewart and D. E. Spearot, “Atomistic simulations of nanoindentation on the basal plane of crystalline molybdenum disulfide (MoS₂),” *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 21, article no. 045003, 2013.
- [4] S. Ding, J. S. Chen, and X. W. Lou, “Glucose-assisted growth of MoS₂ nanosheets on CNT backbone for improved lithium storage properties,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 47, pp. 13142-13145, 2011.
- [5] B. Qu et al., “Ultras-small Fe₂O₃ nanoparticles/MoS₂ nanosheets composite as high-performance anode material for lithium ion batteries,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. November 2016, p. 42772, 2017.
- [6] A. L. M. Reddy, M. M. Shaijumon, S. R. Gowda, and P. M. Ajayan, “Coaxial MnO₂/carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. 1002-1006, 2009.
- [7] H. Yoo, A. P. Tiwari, J. Lee, D. Kim, J. H. Park, and H. Lee, “Cylindrical nanostructured MoS₂ directly grown on CNT composites for lithium-ion batteries,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 8, pp. 3404–3409, 2015.
- [8] Q. Wang and J. Li, “Facilitated Lithium Storage in MoS₂ Overlayers,” *J. Phys. Chem.C*, vol. 111, pp. 1675-1682, 2007.

- [9] S.-K. Park et al., "A simple L-cysteine-assisted method for the growth of MoS₂ nanosheets on carbon nanotubes for high-performance lithium ion batteries," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 7, pp. 2399-2405, 2013.
- [10] K. Bindumadhavan, S. K. Srivastava, and S. Mahanty, "MoS₂-MWCNT hybrids as a superior anode in lithium-ion batteries," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 18, p. 1823, 2013.
- [11] J. Z. Wang et al., "Development of MoS₂-CNT composite thin film from layered MoS₂ for lithium batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 798-805, 2013.
- [12] P. Gao, Z. Yang, G. Liu, and Q. Qiao, "Facile synthesis of MoS₂/MWNT anode material for high-performance lithium-ion batteries," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 1921-1925, 2015.
- [13] K. Chang and W. Chen, "In situ synthesis of MoS₂/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 14, pp. 4252-4254, 2011.
- [14] J. Li et al., "A three-dimensionally interconnected carbon nanotube/layered MoS₂ nanohybrid network for lithium ion battery anode with superior rate capacity and long-cycle-life," *Nano Energy*, vol. 16, pp. 10-18, 2015.
- [15] K. Zhou et al., "MoS₂ nanolayers grown on carbon nanotubes: An advanced reinforcement for epoxy composites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 11, pp. 6070-6081, 2015.
- [16] H. Huang et al., "Strongly coupled MoS₂ nanoflake-carbon nanotube nanocomposite as an excellent electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 4, pp. 1558-1566, 2017.
- [17] L. Cai et al., "Vacancy-induced ferromagnetism of MoS₂ nanosheets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 7, pp. 2622-2627, 2015.
- [18] X. Zhao et al., "FeS₂-doped MoS₂ nanoflower with the dominant 1T-MoS₂ phase as an excellent electrocatalyst for high-performance hydrogen evolution," *Electrochim. Acta*, vol. 249, pp. 72-78, 2017.
- [19] D. Wang et al., "Polytype 1T/2H MoS₂ heterostructures for efficient photoelectrocatalytic hydrogen evolution," *Chem. Eng. J.*, vol. 330, pp. 102-108, 2017.
- [20] M. Wu et al., "Metallic 1T MoS₂ nanosheet arrays vertically grown on activated carbon fiber cloth for enhanced Li-ion storage performance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 27, pp. 14061-14069, 2017.