

碳改性 TiNb_2O_7 及其对嵌脱锂性能的影响

姜帅锋, 尹鸽平, 程新群, 高金龙, 马玉林, 左朋建, 高云智, 杜春雨

(哈尔滨工业大学 化工学院 特种化学电源研究所, 哈尔滨 150001)

摘要: 目的 研究界面导电性对材料电化学性能的影响,提升 TiNb_2O_7 的循环稳定性。方法 研究纯相 TiNb_2O_7 材料的电化学特性,对比不同荷电态(SOC)的极片,研究材料导电性对电化学性能的影响机制。在材料的制备过程中加入不同的碳源构建导电网络,提升其导电性。结果 得到了导电性对材料的影响机理,加入不同碳源显著提升了材料的循环稳定性。结论 $\text{Li}_x\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 的导电性随嵌锂深度的增加而增大,导致材料的脱锂行为不能彻底进行。通过加入碳纳米管或者蔗糖热解碳,可以有效提升材料的循环性能。

关键词: 锂离子电池; TiNb_2O_7 负极材料; 导电性; 电化学性能

中图分类号: TQ131.1; TM912

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0041-06

Carbon-modified TiNb_2O_7 and Its Effect on Lithiation and Delithiation Performance

LOU Shuai-feng, YIN Ge-ping, CHENG Xin-qun, GAO Jin-long,
MA Yu-lin, ZUO Peng-jian, GAO Yun-zhi, DU Chun-yu

(Institute of Advanced Power Sources, School of Chemical Engineering & Technology,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the effect of interfacial conductivity on the electrochemical performance and elevate the cycling stability of TiNb_2O_7 . **Methods** The electrochemical characteristics of pure TiNb_2O_7 anode materials were studied, and the influencing mechanism of interfacial conductivity on the electrochemical performance was analyzed by comparing the electrodes with different state of charge (SOC). The conductive network was constructed by adding different carbon sources in the preparation process of the material, to elevate its conductivity. **Results** The influencing mechanism of the conductivity on the material was obtained. Addition of different carbon sources significantly elevated the cycling stability of the material. **Conclusion** The conductivity of $\text{Li}_x\text{TiNb}_2\text{O}_7$ increased with the increasing depth of lithiation, which resulted in the incomplete delithiation of the material. The cycling performance was markedly elevated after the addition of carbon nanotube or sucrose pyrolytic carbon.

KEY WORDS: lithium ion batteries; TiNb_2O_7 anode materials; conductivity; electrochemical performance

收稿日期: 2015-01-04; 修订日期: 2015-01-10

Received: 2015-01-04; Revised: 2015-01-10

基金项目: 国家自然科学基金资助(51472065)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51472065)

作者简介: 姜帅锋(1988—),男,博士生,主要从事锂离子电池钛铌基负极材料的研究。

Biography: LOU Shuai-feng (1988—), Male, Ph. D. candidate, Research focus: lithium ion batteries titanium and niobium-based anode materials.

通讯作者: 尹鸽平(1957—),女,教授,主要从事锂离子电池、电催化等方面的研究。

Corresponding author: YIN Ge-ping (1957—), Female, Professor, Research focus: lithium ion batteries, electrochemical catalysis.

锂离子电池具有较高的能量密度和功率密度,近年来逐渐开始应用在电动汽车和混合动力汽车领域,随着电动交通工具的进一步发展,在不远的将来必将得到大规模普及。目前的商业化动力电池负极材料主要为石墨,其较差的倍率性能和安全性已经不能满足交通工具对车载动力电池的基本需求,因此,开发新型高安全性的功率型负极材料是目前科研界关注的焦点。

近十年来,尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 因其良好的倍率性能和循环性能而受到广泛关注^[1-3],并且其较高的充放电平台($\sim 1.55\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)能够避免嵌锂时负极表面锂枝晶的形成,大大提升电池的安全性能;但是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的比容量太低(175 mAh/g),这也限制了其作为高比能量动力电池负极材料的大规模应用。2011 年,Goodenough 教授课题组首次研究了 TiNb_2O_7 的电化学性能^[4-5],引起了科研工作者的广泛关注^[6-10]。 TiNb_2O_7 具有与钛酸锂相似的充放电平台($\sim 1.6\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$),同样能够防止锂枝晶的形成,从而提升电池组的安全性能;同时,由于其在嵌脱锂过程中有 3 个氧化还原电对参与反应($\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$, $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$, $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$),会引发 5 个电子的转移,因此具备更高的理论容量(387 mAh/g);并且在嵌脱锂过程中,材料的结构基本不发生变化,具有良好的循环稳定性^[11]。不过,钛酸锂在作为动力电池负极材料时增加了电池管理系统对容量评估和寿命预测的难度,尤其是当与 LiFePO_4 正极材料配对时,组成的电池组在充放电初期和末期电压上升/下降过于陡峭,过程中电压平台过于平缓,这对目前基于电压变化的荷电态(SOC)监测有较大的影响^[12]。 TiNb_2O_7 由于 $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ 电对在低于 1.2 V 的电压区间能够参与电化学反应,因此在嵌锂后期拥有较为平缓的放电曲线, $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 和 $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ 电对的共同作用同样使材料在脱锂后期的充电曲线较为平缓,这可以显著降低动力电池管理系统的开发难度,促进电动汽车产业的快速发展。

尽管 TiNb_2O_7 有望在将来代替 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 成为新型的功率型负极材料,但是也有较多的缺点限制了材料的性能发挥,如嵌脱锂过程中晶格的轻微变化、较差的导电性等。导电性差制约了材料性能的发挥,导致其比容量和循环特性都会受到较大的影响。基于此,文中重点研究了材料的导电性对其性能的影响方式,并在制备过程中加入碳材料提升其界面电导特性,进而提升其循环性能和倍率特性。该方法简单,

并且具有明显的作用效果,可以在将来给材料的产业化应用提供一定的技术支持。

1 实验

1.1 材料制备、改性及表征

以 Nb_2O_5 和 TiO_2 为原料,按照化学计量比称取一定质量的 Nb_2O_5 和 TiO_2 放入球磨罐中,采用正己烷为分散剂,以 200 r/min 的转速球磨 5 h 。结束后,将浆料放置于真空干燥箱中烘干,再在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛下煅烧 24 h ,得到白色粉末,即为 TiNb_2O_7 。

采用碳纳米管和蔗糖热解碳两种碳源,制备 TiNb_2O_7 与碳的复合材料,分别标注为 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ 和 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$,设计碳含量为 10% (碳在复合材料中的质量分数)。制备方法大体与 TiNb_2O_7 相同,不同之处在于前驱体制备时需加入碳纳米管或蔗糖,最后煅烧采用的是氩气气氛。最终得到的黑色粉末状产物即为碳改性的 TiNb_2O_7 。其中蔗糖的碳化率按 15% 计算^[13]。

采用 D/max2500- γB 旋转阳极 X 射线衍射仪对 TiNb_2O_7 的物相结构进行表征,辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线,管压 45 kV ,管流 50 mA ,扫描速度 $5\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$,扫描角度范围 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。使用日本日立公司 S-4700 型扫描电子显微镜考察 TiNb_2O_7 的微观表面形貌。

1.2 电池的组装及测试

将活性物质、导电剂(乙炔黑)和粘结剂(PVDF)按照质量比 $8:1:1$ 混合,搅拌 12 h 后,用涂覆器将膏体刮涂到铜箔表面,放置在真空干燥箱中于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 。用切片机将其切成直径为 14 mm 的圆片,称取质量后,放置于真空干燥箱中于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 10 h ,再转移至充满氩气的 MB-10 手套箱中进行电池组装。

电池组装时,手套箱气氛中水氧质量分数均低于 0.0005% 。本实验采用 CR2025 型扣式电池壳,以直径为 14 mm 的金属锂片作为对电极,直径为 16 mm 的聚丙烯膜作为隔膜,电解质盐、溶剂分别为 LiPF_6 (1 mol/L) 和 EC/DEC/EMC(体积比为 $1:1:1$)。

电池的性能测试在新威恒流测试仪上进行,本文所有的充放电测试均为恒电流条件下充放电循环。默认测试电流 100 mA/g (0.1 C),电压区间为 13 V ,测试环境温度为 $(25\pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果和讨论

2.1 TiNb_2O_7 负极材料的结构及电化学特性

TiNb_2O_7 属于单斜晶系,空间群 $\text{C}2/\text{m}$,晶胞参数为 $a=2.0351(3)\text{ nm}$, $b=0.3801(2)\text{ nm}$, $c=1.1882(2)\text{ nm}$, $\beta=120.19(1)^\circ$ ^[14]。其结构可以描述为 TiO_6 八面体和 NbO_6 八面体共享边和角的 ReO_3 构型,如图 1 所示,八面体的中心为 Nb 原子和 Ti 原子,其中 Nb 原子和 Ti 原子呈无序排列。 TiNb_2O_7 的每个层平面由无数的剪切面单元组成,每个单元包含 3×3 个 MO_6 ($\text{M}=\text{Nb},\text{Ti}$) 八面体,剪切面之间形成 A-B-A 层状结构供锂离子存储,其中,锂离子的存储面为(001)晶面。 TiNb_2O_7 的“剪切面” ReO_3 结构比单纯的 ReO_3 结构更适合锂离子的嵌入和脱出,其间结构基本不发生变化^[15](简单的 ReO_3 结构则会存在较明显的结构重组^[16])。

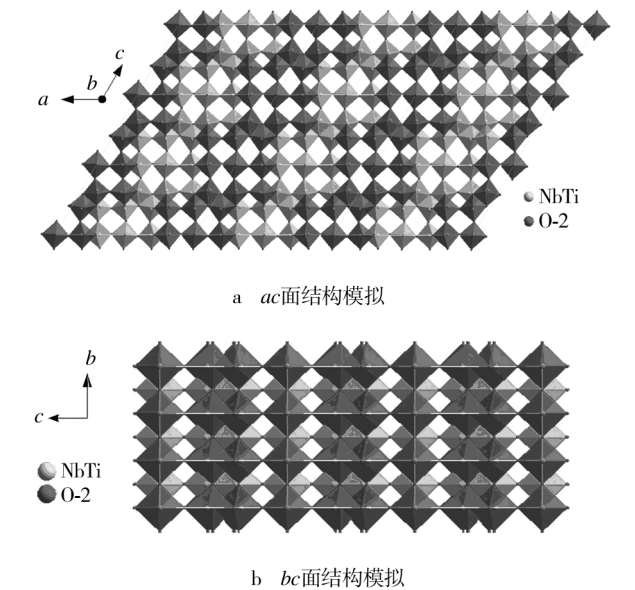


图 1 TiNb_2O_7 的结构模拟图

Fig. 1 Structural simulation diagram of TiNb_2O_7

图 2a 和 b 是纯相 TiNb_2O_7 的扫描电镜照片,从中可以看出,颗粒的粒径分布比较均匀($1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$),形状上没有明显的规则,这与材料经过球磨处理有关。图 2c 和 d 为材料的选区照片和能谱图,从中可以看出,选区内仅存在 Ti, Nb 和 O 元素,没有其他元素出现,三者的原子数分数分别为 9.7% , 21.6% 和 68.7% ,与 TiNb_2O_7 的化学计量比对应。

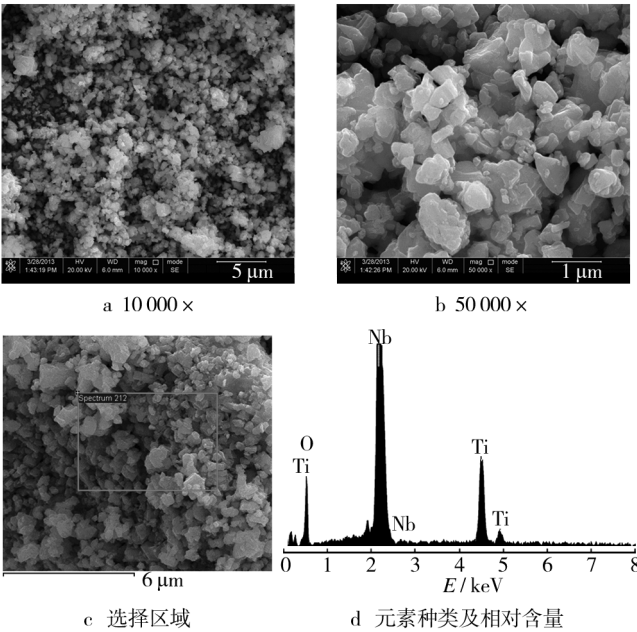


图 2 TiNb_2O_7 的扫描电镜照片和能谱图

Fig. 2 SEM images and EDS result of TiNb_2O_7

图 3a 是 TiNb_2O_7 的 XRD 图和标准图谱,从中可以看出,材料的峰位置和相对强度与标准图谱(JCPDS:70—2009)相符合,这表明材料的晶型与标准图谱相同,都属于单斜晶系下的 ReO_3 构型。图 3b 为 TiNb_2O_7 的前三次循环伏安曲线,在 $1.8/1.76\text{ V}$ 的氧化还原峰对应 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 电对的氧化还原反应;在 $1.68/1.6\text{ V}$ 的氧化还原峰对应 $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ 电对的氧化还原反应,可以发现材料在该电位的还原峰从首次的 1.5 V 正移到了 1.6 V ,陈立泉院士等认为这可能与 Nb 原子在 TiNb_2O_7 中所处的状态不同有关,即由边共享和角共享八面体位置不同所导致^[11];在 $1.0\sim 1.4\text{ V}$ 之间的宽峰区域对应 $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ 电对的氧化还原反应。不同电位的氧化还原峰面积基本相近,表明材料具有良好的电化学可逆性。图 3c 是 TiNb_2O_7 在 0.1 C 倍率下的前两次充放电曲线,从中可以看出,材料在首次充放电时,可逆容量和库仑效率分别为 233 mAh/g , 86.6% ,表明其电化学可逆性较高。同时还可以发现,材料的充放电曲线可以分为 3 个不同的区域:两个平滑的斜线区域($3.0\rightarrow 1.7\text{ V}$, $1.5\rightarrow 1.0\text{ V}$)代表了该嵌脱锂过程属于典型的固溶反应,而平台区域($\sim 1.6\text{ V}$)则是典型的相变反应^[17]。与前文提及的相同,材料在充放电初期和末期变化较为平缓,有利于电池的 SOC 监测。图 3d 是 TiNb_2O_7 的循环性能曲线,从中可以看出,材料在循环过程中库仑效率较低,20 次循环后的容量保持率仅为 51.5% ,说明纯相

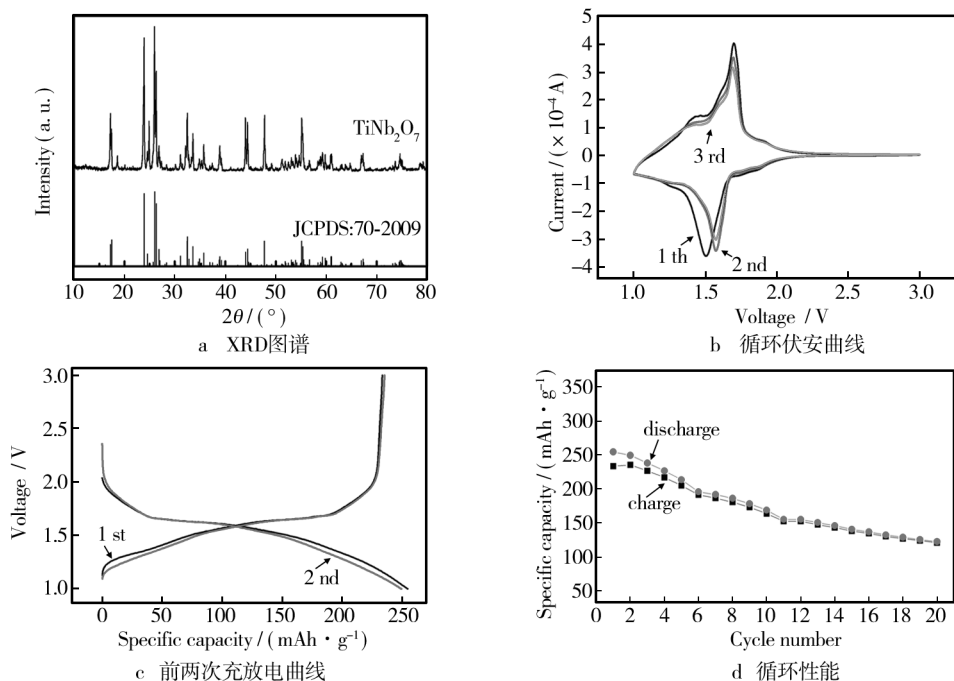


图 3 TiNb_2O_7 的 XRD 谱图和电化学性能

Fig. 3 XRD patterns and electrochemical performance of TiNb_2O_7

的 TiNb_2O_7 在循环过程中的容量保持率并不乐观,这也是限制其应用的重要因素。

在嵌入反应中,界面导电性决定了电子在表面的分布状态,进而影响双电层的形成和离子/电子的双极性扩散^[18],因此,材料的导电性对其性能的发挥和稳定尤为重要。考虑到 TiNb_2O_7 的导电性较差(禁带宽度为 2.9 eV),为了研究其对材料电化学性能的影响,我们仅使用活性物质与粘结剂制备 TiNb_2O_7 电极,以排除导电剂的影响,然后使其电化学嵌锂至 1.0 V 并拆解,如图 4 所示。从中可以看出,极片的颜色从初始的纯白色变为了满荷电态下的黑色,表明其导电性随嵌锂深度的增加而增大,这与陈立泉院士组的理论计算结果相符合^[11]。由此可以推断出,材料在嵌锂过程中自颗粒外部向内部导电性依次增加,利

于嵌锂过程的进行,但是由于在脱锂过程中锂离子首先从颗粒的外部迁移出去,降低了颗粒表面的导电性,影响了电子在界面的传输,进而影响到双电层的构筑,使得颗粒内部锂离子迁移的难度增加,表现为库仑效率不高和循环性能下降。因此,改善界面导电性是提升其电化学性能的根本途径。

2.2 TiNb_2O_7 负极材料的表面碳改性及其对电化学性能的提升

为了提升材料表面的电子传输特性,制备活性物质/碳复合材料是一种简单、有效的改性方法。本实验分别掺入了碳纳米管和蔗糖热解碳两种材料,原理如图 5 所示。在 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ 复合材料中,掺入的碳纳米管在材料的颗粒表面及颗粒之间构筑了相互交织的导电网络,有利于电子在颗粒表面的均匀分布;同理,在 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料中,覆盖在 TiNb_2O_7 颗粒表面的蔗糖热解碳则是通过互相之间的点或者面接触实现电子的互相传输。二者在本质上都依靠电子均匀分布在颗粒表面构筑完整的双电层,促进锂离子和电子的双极性扩散。

图 6a 和 b 分别是 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ 和 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ 的扫描电镜图。在 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ 复合材料的表层和体相中均有碳纳米管的存在,这与煅烧过程中颗粒的团聚生长有关;在 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料的表层分布有不

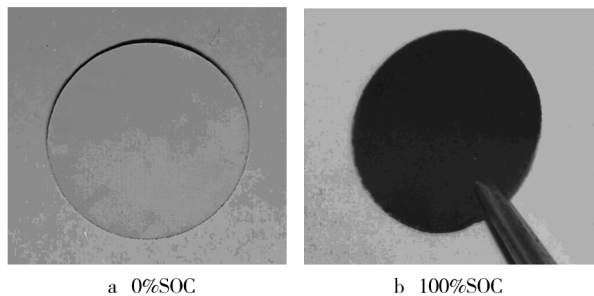


图 4 TiNb_2O_7 极片在不同 SOC 下的极片颜色

Fig. 4 The color of TiNb_2O_7 electrode with different SOC

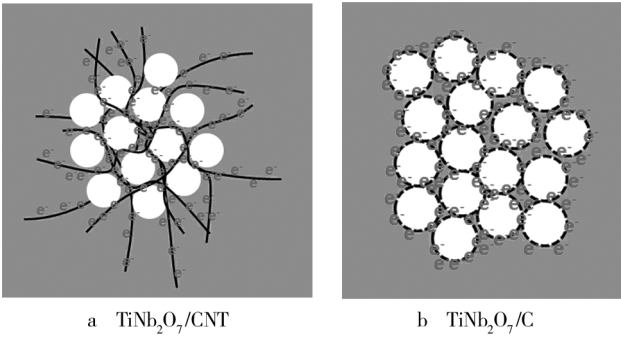


图 5 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ 和 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ 的界面电子传输特性示意图
Fig. 5 The interfacial electron-transfer schematic diagrams of $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ and $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ composites

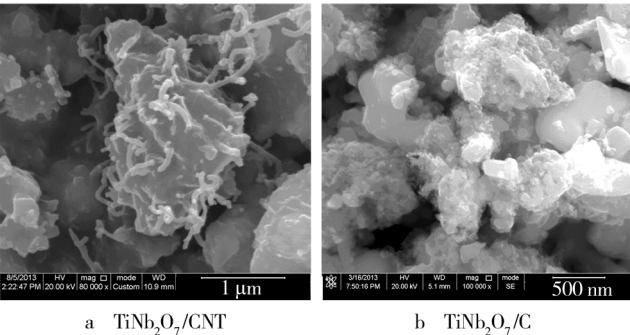
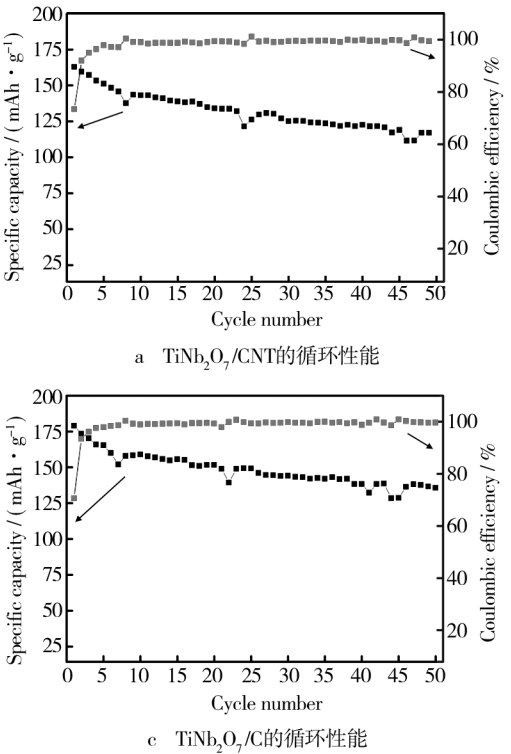


图 6 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ 和 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ 的扫描电镜图
Fig. 6 The SEM images of $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ and $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$



连续的碳层,但是颗粒之间的碳层保持着相互间的接触。这说明碳材料均匀地分布在活性物质的表面,有效构筑了颗粒表面及之间的导电网络。

图 7 是 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ 与 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料的循环性能和倍率性能测试结果。从中可以看出, $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ 的首次效率和可逆容量分别为 73.3% 和 162.8 mAh/g,库仑效率相比纯相材料有所下降,这与碳材料的引入及球磨处理有关。因为球墨增加了比表面积,进而增大了材料的不可逆容量损失。50 次循环后的可逆容量为 117 mAh/g,对应的容量保持率为 72%,在 0.1C,0.5C,1C,10C 倍率下的容量分别约为 150,110,100,65 mAh/g。 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料的首次效率和可逆容量分别为 70.6% 和 178.9 mAh/g,50 次循环后可逆容量和容量保持率为 134 mAh/g 和 72%。总之,碳纳米管和蔗糖热解碳都能够有效提升材料的循环性能,但是会降低比容量,主要原因有以下两点:第一,碳材料的加入增加了活性材料的质量;第二,碳材料的存在可能会影响 TiNb_2O_7 在高温生长过程中的原子扩散,进而影响材料中锂离子的迁移。

碳材料的加入能够有效提升材料的电化学嵌脱锂性能,这是因为材料的界面导电性得到了一定的提升,但是这也影响材料容量的发挥,因此进一步改进

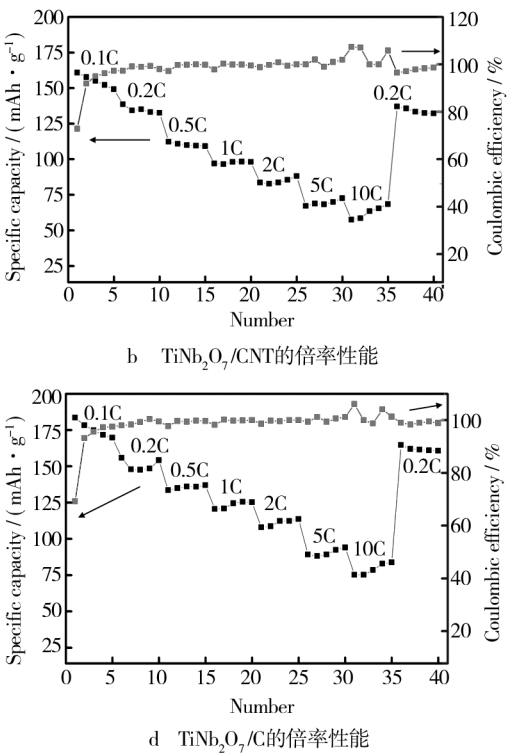


图 7 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ 和 $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料的电化学性能

Fig. 7 The electrochemical performance of $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{CNT}$ and $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ composites

碳材料的包覆工艺,在容量发挥和循环性能之间寻找平衡是提升 TiNb_2O_7 负极材料性能的关键。

3 结语

TiNb_2O_7 负极材料具有较高的可逆容量和倍率性能,是一种非常有潜力的功率型负极材料,但是其较差的导电性影响了材料的嵌脱锂性能,研究发现其极片颜色随嵌锂程度的增加而逐渐变深。引入碳纳米管或者蔗糖热解碳可以在颗粒之间有效构筑导电网络,大大提升材料的循环性能和倍率性能。

参考文献

- [1] PARK K S, BENAYAD A, KANG D J, et al. Nitridation-driven Conductive $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Lithium Ion Batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(45): 14930—14931.
- [2] ZHAO Liang, HU Yong-sheng, LI Hong, et al. Porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Coated with N-doped Carbon from Ionic Liquids for Li-ion Batteries[J]. Advanced Materials, 2011, 23(11): 1385—1388.
- [3] LIU Jun, SONG Ke-peng, VAN AKEN P A, et al. Self-supported $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ @ C Nanotube Arrays as High-rate and Long-life Anode Materials for Flexible Li-ion Batteries[J]. Nano Letters, 2014, 14(5): 2597—2603.
- [4] HAN Jian-tao, HUANG Yun-hui, GOODENOUGH John B. New Anode Framework for Rechargeable Lithium Batteries[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(8): 2027—2029.
- [5] HAN Jiao-tao, GOODENOUGH John B. 3-V Full Cell Performance of Anode Framework TiNb_2O_7 /Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(15): 3404—3407.
- [6] TANG Kun, MU Xiao-ke, VAN AKEN P A, et al. " Nano-pearl-string" TiNb_2O_7 as Anodes for Rechargeable Lithium Batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(1): 49—53.
- [7] JO C, KIM Y, HWANG J, et al. Block Copolymer Directed Ordered Mesoporous TiNb_2O_7 Multimetallic Oxide Constructed of Nanocrystals as High Power Li-ion Battery Anodes [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(11): 3508—3514.
- [8] JAYARAMAN S, ARAVINDAN V, SURESH K P, et al. Exceptional Performance of TiNb_2O_7 Anode in all one Dimensional Architecture by Electrospinning [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(11): 8660—8666.
- [9] FEI Ling, XU Yun, WU Xiao-fei, et al. SBA-15 Confined Synthesis of TiNb_2O_7 Nanoparticles for Lithium-ion Batteries [J]. Nanoscale, 2013, 5(22): 11102—11107.
- [10] LI Hong-sen, SHEN Lai-fa, PANG Gang, et al. TiNb_2O_7 Nanoparticles Assembled into Hierarchical Microspheres as High-rate Capability and Long-cycle-life Anode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. Nanoscale, 2015, 7(2): 619—624.
- [11] LU Xia, JIAN Ze-lang, FANG Zheng, et al. Atomic-scale Investigation on Lithium Storage Mechanism in TiNb_2O_7 [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(8): 2638—2644.
- [12] ZHU Guan-nan, CHEN Liang, WANG Yong-gang, et al. Binary $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Nanocomposite as an Anode Material for Li-ion Batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(5): 640—647.
- [13] 娄帅锋. 锂离子电池负极碳基复合材料的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- LOU Shuai-feng. Study of Carbon-based Composite as Anode Materials for Lithium Ion Batteries[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [14] WADSLEY A D. Mixed Oxides of Titanium and Niobium. I [J]. Acta Crystallographica, 1961, 14(6): 660—664.
- [15] CAVA R J, MURPHY D W, ZAHURAK S M. Lithium Insertion in Wadsley-Roth Phases Based on Niobium Oxide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1983, 130(12): 2345—2351.
- [16] CAVA R J, SANTORO A, MURPHY D W, et al. The Structures of Lithium-inserted Metal Oxides: LiReO_3 and Li_2ReO_3 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1982, 42(3): 251—262.
- [17] GUO B, YU X, SUN X G, et al. A Long-life Lithium-ion Battery with a Highly Porous TiNb_2O_7 Anode for Large-scale Electrical Energy Storage[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(5): 2220—2226.
- [18] LI Hui-qiao, ZHOU Hao-shen. Enhancing the Performances of Li-ion Batteries by Carbon-coating: Present and Future [J]. Chemical Communications, 2012, 48(9): 1201—1217.