

다공성 Al_2O_3 관에 고정된 TiO_2 를 이용한 기상 아세트알데히드의 광촉매 분해

조성민 · 양재춘 · 김현종 · 설용건[†] · 전명석* · 이태규*

연세대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소

(1999년 6월 28일 접수, 2000년 6월 13일 채택)

The Photocatalytic Decomposition of Acetaldehyde in Gas Phase Using Immobilized TiO_2 on Porous Al_2O_3 Tube

Seong Min Cho, Jae Choon Yang, Hyun Jong Kim, Yong Gun Shul[†], Myung Suk Cheon* and Tae Gyu Lee*

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

*Korea Institute of Energy Research

(Received 28 June 1999; accepted 13 June 2000)

요 약

TiO_2 를 다공성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관에 고정화하여 기상 acetaldehyde의 광분해에 대한 연구를 수행하였다. Sol-gel법과 현탁코팅법으로 TiO_2 를 고정화하였으며, 산화제로 O_2 와 H_2O 를 사용하였다. 현탁코팅법에 의해 제조된 고정화 광촉매가 가장 높은 활성을 보였고, TiO_2 층의 두께가 $10\mu\text{m}$ 까지 효과적으로 사용되고 있음을 알 수 있었다. 첨가제의 영향에 있어서는 O_2 와 H_2O 가 모두 초기에 광반응을 유발시킬 수는 있었다. 그러나, O_2 는 광반응을 촉진시키고, H_2O 는 억제하는 서로 상반된 효과를 보였다. 초기농도가 증가할수록 광분해율이 감소하였으며, 근사적으로 1차 반응의 거동을 보였다. $25\text{-}70^\circ\text{C}$ 에서의 acetaldehyde의 광분해율은 거의 온도의 영향을 받지 않고 있었다.

Abstract – A study on photocatalytic degradation of acetaldehyde was carried out by using the immobilized TiO_2 on a porous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tube. TiO_2 was immobilized by sol-gel method or suspension coating method. The photocatalyst prepared by the suspension coating method showed the highest reactivity toward photocatalytic decomposition of acetaldehyde. Effective thickness of TiO_2 layer was estimated to be about $10\mu\text{m}$. Both O_2 and H_2O could initiate the photooxidation. O_2 showed promotional effect on the photocatalytic oxidation, which H_2O exhibited inhibition effect. The photocatalytic oxidation of acetaldehyde rate decreased with increasing initial concentration and showed first order expression. In the range of $25\text{-}70^\circ\text{C}$, photodecomposition of acetaldehyde was not affected by the temperature.

Key words: Immobilization, Photooxidation, TiO_2

1. 서 론

산업구조가 고도화되고, 인구가 도시로 집중됨에 따라 환경은 급속한 속도로 오염되고 있다. 특히 대기오염은 수질 및 토양에까지 영향을 미쳐 심각한 문제를 야기하고 있어 지난 수년간 이들 대기 오염 물질들을 처리하기 위한 많은 공정들이 개발되어 왔다. 이러한 공정들 중 최근 광촉매에 의한 유기물의 광분해 기술이 크게 주목받고 있다. 광촉매란 필요한 파장대의 빛을 흡수하여 화학적 반응이 일어나도록 도와주는 물질을 말하는데, 이러한 광촉매는 광조사 하에서 산소나 H_2O 등을 산화제로 하여, 유독성 유기물을 산화시킬 수 있다[1, 2].

광촉매에 의한 대기 환경 제어 기술은 여타의 촉매 반응과 달리, 상온이나 고온에서 모두 광촉매 반응을 진행시킬 수 있는 장점을 갖는다.

뿐만 아니라, 산화제로서 공기 중의 산소를 이용할 수 있고, 그 최종의 산화 생성물이 CO_2 와 H_2O 로 무해하다. 그리고, 대기 오염 물질의 일반적인 배출 농도가 수 ppm 단위의 낮은 농도이고, 종래의 화학적 처리 방법으로 분해할 수 없었던 난분해성 유기물이 포함되어 있기 때문에 이러한 조건에서 유기물 분해가 가능한 광촉매 반응이 다른 대기 환경 기술보다 높게 평가받고 있다[3-5].

현재 사용되는 광촉매로는 여러 가지 반도체 물질들을 이용하고 있다. 이러한 물질들이 실제로 사용되기 위해서 갖추어야 할 조건으로는 광학적 활성이 있어야 하고, 광학적으로 안정해야 하며, 가능한 한 넓은 영역의 빛을 이용할 수 있어야 한다. 또한 가격이 싸야 한다는 것이다. 일반적으로 광산화반응에 대한 산화물 반도체의 활성은 TiO_2 가 가장 효과적인 것으로 알려져 있다.

그러나, Ollis와 공동 연구자들은 유독성 유기물 처리에 대한 광촉매 시스템의 사용에 있어서 경제적인 응용을 논의하는데 있어서 몇 가지

[†]E-mail: inorgcat@bubble.yonsei.ac.kr

문제점을 지적하고 있다. 즉, suspension 상태의 TiO_2 입자를 정수된 물로부터 회수하여 이를 재사용하는 과정에서 발생하는 회수상의 어려움과 다른 고체 입자와 TiO_2 입자를 분리시키는 과정에서 발생하는 TiO_2 입자의 손실이 실용화 단계에서 부딪히는 가장 큰 문제이다. 따라서, 이러한 문제점은 광촉매의 효율을 저하시키지 않고 TiO_2 입자를 적절한 고체 지지체에 고정화함으로써 해결될 수 있다.

본 연구에서는 TiO_2 의 실제적인 응용을 위하여 TiO_2 를 다공성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관에 고정화하여 filtering 효과가 더해진 고정화 광촉매를 제조하였다. 그리고, 고정화 방법으로는 TiO_2 sol을 제조하여 가압 코팅에 의해 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관 내에 고정화하는 방법과 TiO_2 powder를 직접 고정화하는 방법을 사용하였다. 그리고, 광분해 반응을 위한 물질로는 acetaldehyde를 사용하였다.

2. 실험

2-1. Method A(sol coating)

TiO_2 sol을 제조하여 지지체인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관에 가압 코팅하였다. 광촉매로 사용한 TiO_2 sol은 금속 알콕사이드로 titanium tert iso-propoxide (TTIP, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였으며, 가수분해 반응을 위해 증류수를 사용하였다. 그리고, sol 용액의 용매로는 iso-propyl alcohol(IPA, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, Duksan Pharmaceutical Korea)을 사용하였으며, TTIP 개질을 위한 친핵성 리간드로 2,4-pentanedion(Acetylacetone, Acac, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, Acros Organic USA)을 첨가하였다. Sol 용액의 제조를 위해 사용된 용액의 전체 몰비율은 TTIP : IPA : Acac : H_2O = 1 : 2 : 2 : 0.5이며, 산촉매로 미량의 HNO_3 을 사용하였다.

Sol 용액을 제조한 후, 가압코팅을 실시하였는데, 보통 침지코팅의 경우에는 출입자가 거의 표면에 균일한 코팅층을 얻기 어려우며 열처리 시 균열이 발생하기 쉽다. 대안적인 방법으로 가압코팅을 사용하는데, 이는 sol 용액을 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관에 투과시켜 sol 입자들을 지지체의 기공속에 주입하는 개념으로 이용한 것이다. 본 실험에서는 질소기체의 압력으로 sol 용액을 지지체 속으로 밀어넣었다.

코팅을 한 번 한 후 상온에서 건조시킨 후, $0.7^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하여 450°C 에서 2시간 동안 열처리하였다. 같은 방법으로 1회에서 4회까지 코팅하였다.

2-2. Method B(suspension coating)

Method B와 C에서 사용된 TiO_2 는 상용 TiO_2 분말인 Degussa P-25를 사용하였다. TiO_2 분말을 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관에 고정화하기 전에 powder가 잘 붙게 하기 위해 먼저 NaOH 5 M 수용액에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관을 에칭시켜 표면을 거칠게 만들었다. 에칭시킨 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관을 TiO_2 powder를 약 5 wt% 포함한 수용액에 일정시간 담근 뒤, 꺼내어 150°C 에서 1시간 동안 열처리하였다. 그리고, 불균일하게 코팅된 TiO_2 powder를 제거하기 위해 증류수로 TiO_2 가 고정화된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관을 세척하였다[6].

2-3. Method C($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ coating)

TiO_2 powder(Degussa P-25)를 SiO_2 sol에 의해 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 고정화하였다. 여기에서 SiO_2 sol은 TiO_2 powder를 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관에 안정적으로 고정화하기 위한 접착제로 사용되었다. SiO_2 sol의 제조를 위한 금속 알콕사이드로는 tetra ethyl ortho silicate(TEOS, $\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)]_4$, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였고, 가수분해 반응을 위해 증류수를 사용하였다. 산촉매로는 염산(HCl, Duksan Pharmaceutical Korea)을 사용하였고, ethanol을 sol의 용매로 사용하였다. 제조된 sol은 50°C 에서 12시간 동안 숙성시켜 점도 50 CP로 만든 후, TiO_2 powder를 SiO_2 sol에 고르게 분산시켜 여기에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관을 일정시간 담그고 상온에서 건조하였다. 건조된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관을 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시켜 450°C 에서 2

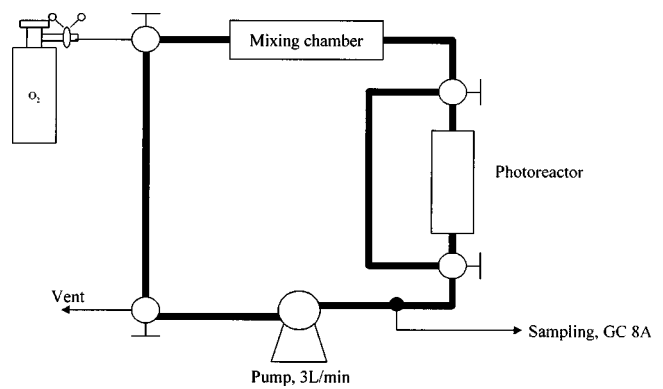


Fig. 1. Schematic diagram of reaction system for photocatalytic decomposition of acetaldehyde.

시간 동안 열처리하였다.

2-4. TiO_2 고정화 광촉매의 특성화

Method A(sol coating), B(suspension coating), C($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ coating)의 방법으로 제조된 각각의 고정화 광촉매는 SEM과 XRD를 통해 특성 분석을 행하였다.

2-5. 광분해 반응

각각의 방법으로 제조된 고정화 광촉매는 Fig. 1과 같은 순환식 반응을 통하여 광분해 활성을 측정하였다. 전체 반응 장치는 carrier gas의 유량 조절 부분, acetaldehyde와 H_2O 의 evaporator, reactor, pump, UV-lamp로 이루어져 있다.

고정화 광촉매가 삽입되어 acetaldehyde와 직접 접촉에 의해 반응을 일으킬 반응기는 Quartz를 사용하여 투명하게 제작하였으며, 여기에 광원을 제공할 UV-lamp는 약 254 nm 파장이 주파장이 되는 빛을 방사하는 8 W짜리 UV 형광등(Sankyo Denki Co.) 2개를 사용하여 반응기에서 약 5 cm 떨어진 반응기 양면에서 충분한 광조사를 받도록 하였다. 반응물로는 acetaldehyde를 선정하였으며, 전체 반응 장치 내부의 온도는 약 40°C 로 acetaldehyde가 응축되지 않도록 하였다. 광반응을 위한 첨가제로는 O_2 와 H_2O 를 각각 사용하였는데, 액상의 acetaldehyde와 H_2O 를 기상 반응기에 도입하기 위해서 각각의 saturator를 준비하여 carrier gas인 N_2 와 함께 반응장치 내부로 주입되도록 하였다. 그리고, H_2O , O_2 및 acetaldehyde의 농도는 carrier gas의 유량을 조절함으로써 농도를 맞출 수 있었고, 광촉매 반응 전 각각의 기체 농도는 GC로 분석하였다. 이렇게 반응기 내부로 도입된 기상 acetaldehyde와 첨가제 및 carrier gas는 pump에 의해서 3 L/min의 유속으로 순환하게 하였다. 그리고, 광분해 실험을 시작하기 전에 반응 기체를 충분히 순환시켜 모든 기체들이 촉매 및 반응 장치에 완전히 흡착되게 하였다. 그리하여, acetaldehyde 및 수분 등의 반응 기체들이 일정한 농도값을 나타낸 뒤의 농도를 초기 농도로 하여, 광촉매 반응 이외의 효과를 최대한 배제하도록 하였다.

최종적으로 반응물의 농도 변화는 Gas chromatography(Shimadzu GC-8A, FID)를 사용하여 분석하였으며, column은 Porapak-Q가 충전된 packed column을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TiO_2 고정화 광촉매의 특성

Fig. 2는 method A에서 C까지 각각의 방법으로 제조한 TiO_2 고정화

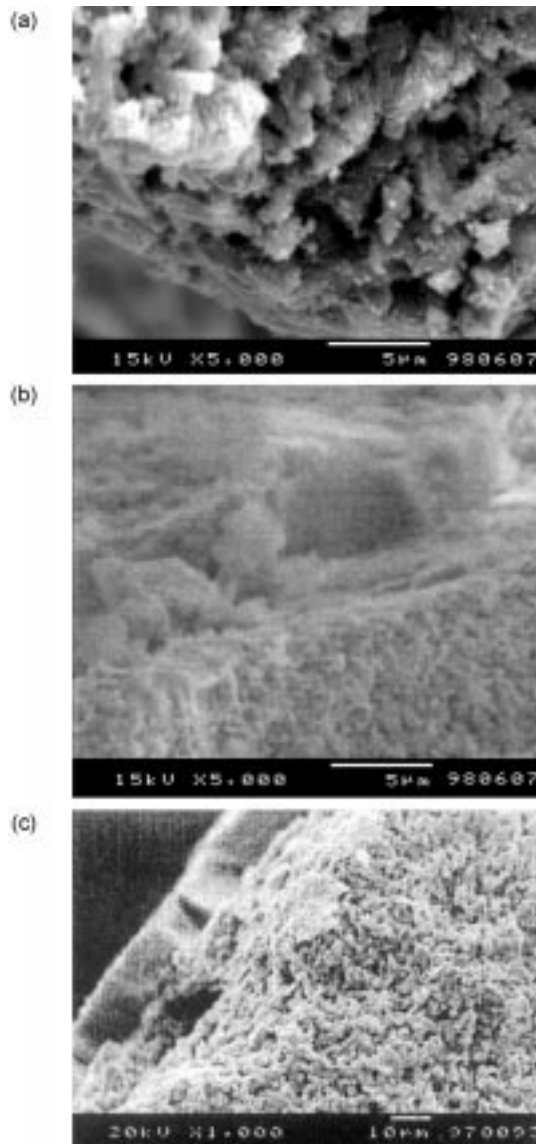


Fig. 2. SEM images of cross-section of TiO_2 coated Al_2O_3 tube(a: method A, b: method B, c: method C).

광촉매의 단면의 SEM 이미지이다. 세가지의 고정화 방법 모두 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관의 표면에 TiO_2 막을 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 그러나, method A(sol coating)의 경우 가압 코팅에 기공의 내부에까지 TiO_2 가 충전되어 있어 표면의 TiO_2 막 두께가 다른 B, C의 방법보다 얇은 것을 볼 수 있다. Method B(suspension coating), C($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ coating)의 경우에는 모두 7-8 μm 가량의 두께를 가진 TiO_2 막이 비교적 고르게 형성되어 있다.

Fig. 3은 각각의 방법으로 제조된 TiO_2 고정화 광촉매를 XRD 분석한 결과이다. 분석에 사용된 TiO_2 는 Al_2O_3 관으로부터 얇게 떼어내어 준비하여 Al_2O_3 위에서의 TiO_2 특성을 볼 수 있도록 하였다. Method A에서는 anatase 상과 rutile 상이 동시에 얻어졌으며, method B(suspension coating)와 C($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ coating)의 경우 Degussa P-25 powder와 동일한 peak를 얻어, 열처리에 의한 변형은 없었음을 알 수 있다. 그리고, method C($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ coating)에 의한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 는 순수한 TiO_2 와 같은 XRD peak가 나와 SiO_2 가 화학적인 결합없이 단지 TiO_2 를 고정화하기 위한 접착제로서의 역할만을 하며, 극히 적은 양으로 존재하고 있음을 알 수 있다.

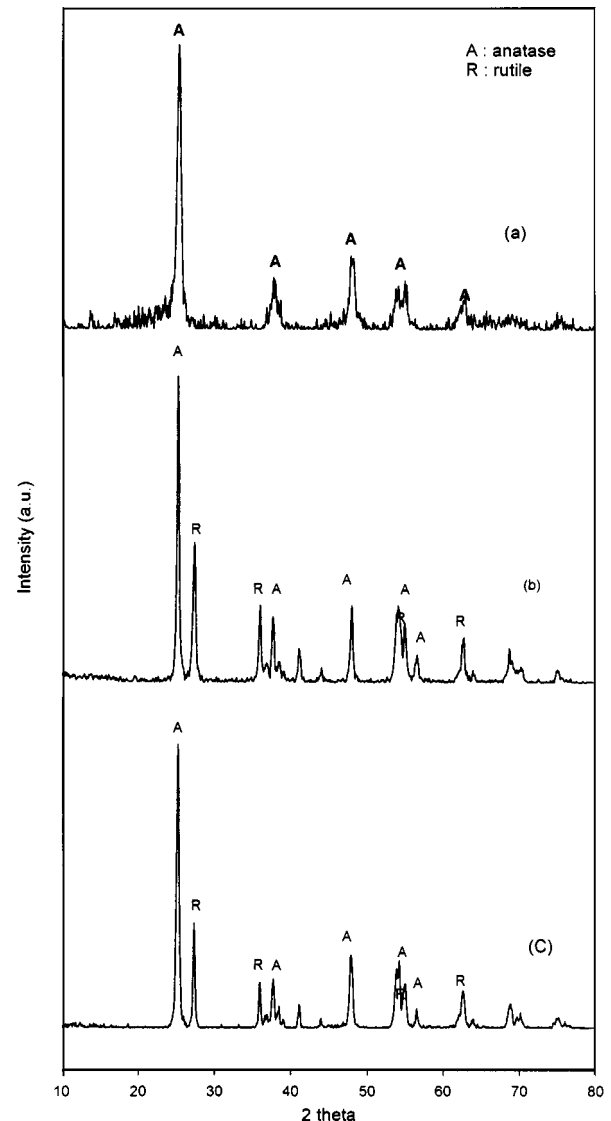


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of TiO_2 powder used in this study(a: method A, b: method B, c: method C).

3-2. 광분해 반응

3-2-1. 예비 실험

고정화 광촉매의 반응 활성을 측정하기 전 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 지지체 자체의 광촉매 활성과 광조사 없는 조건에서의 TiO_2 의 분해율을 알아보았다. Fig. 4는 TiO_2 가 담지된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관과 순수 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 지지체에 대하여 UV 및 Dark 상태에서의 광분해율을 측정된 것이다. 이때 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 자체에는 광촉매 활성이 전혀 없음을 확인할 수 있고, UV만에 의해 acetaldehyde가 거의 분해되지 않고 있음을 알 수 있다. 그리고, 고정화 광촉매에 UV를 조사하지 않고 반응을 했을 때 광조사가 없는 조건에서는 TiO_2 에 의한 acetaldehyde의 분해 반응이 전혀 일어나지 않음을 알 수 있다.

3-2-2. 고정화 방법에 따른 광분해 효율

Fig. 5는 각각의 고정화 방법에 대하여 동일한 조건에서 acetaldehyde의 분해율을 측정된 것이다. Method A(sol coating)에 의한 TiO_2 고정화 광촉매가 현저하게 낮은 반응성을 보였는데, 이는 TiO_2 sol 입자의 크기가 작아 대부분 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 관의 기공내에 충전되어 다른 방법들에 비해 표면에 노출되어 있는 TiO_2 의 양이 상대적으로 적기 때문에 적은 양의 TiO_2 만이 UV와 접촉할 수 있기 때문인 것으로 사료된다.

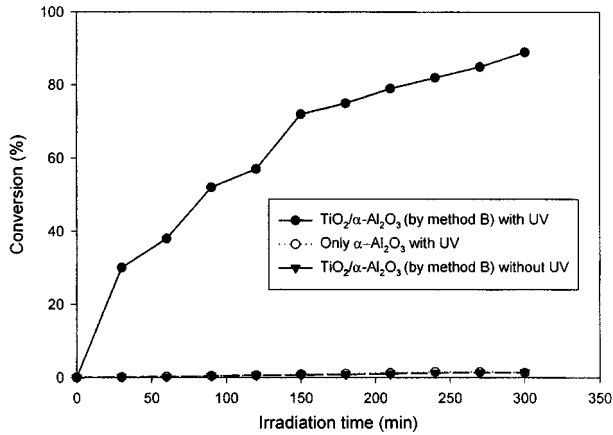


Fig. 4. The effect of Al_2O_3 support and UV irradiation on decomposition of acetaldehyde(100 ppm).

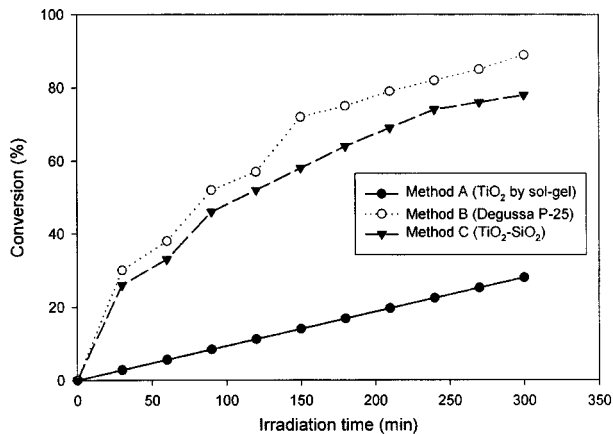


Fig. 5. The effect of immobilization method on photocatalytic decomposition of acetaldehyde(100 ppm).

Fig. 6은 가장 높은 반응 속도를 나타낸 method B에 의해 제조된 고정화 광촉매의 코팅 회수에 대한 아세트알데히드의 광분해율을 나타낸 것이다. 코팅을 반복함에 따라 늘어난 TiO_2 의 담지량이 광분해율을 향상시키고 있으나, 5회 코팅, 즉 담지량이 3.781 mg/cm^2 에 도달한 이후에는 반응 속도에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 따라서, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 표면을 완전히 덮을 정도의 얇은 막을 형성한 뒤에는 그 이

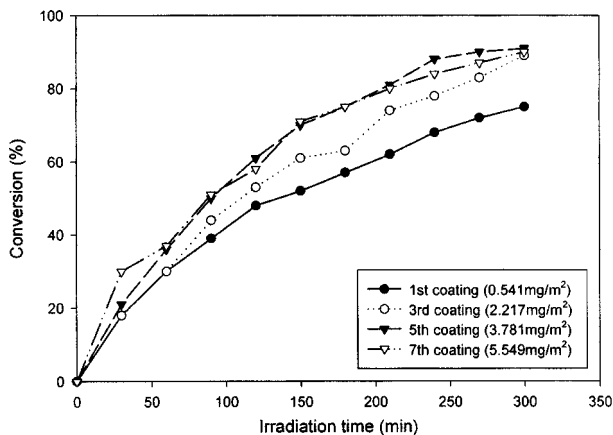


Fig. 6. Effect of the number of TiO_2 powder coating in method B on photocatalytic decomposition of acetaldehyde(100 ppm).

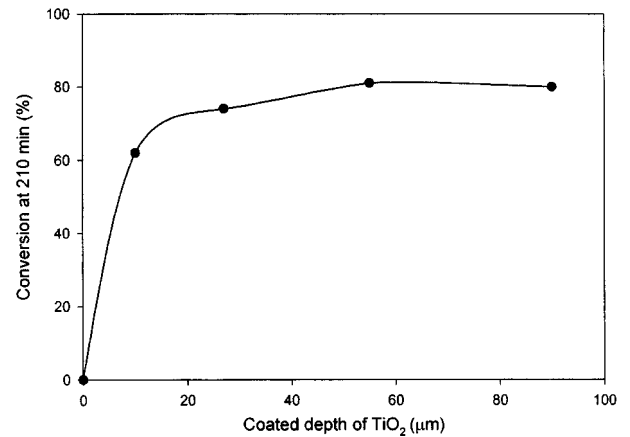


Fig. 7. Effect of coating depth of TiO_2 in method B on photocatalytic decomposition of acetaldehyde(100 ppm).

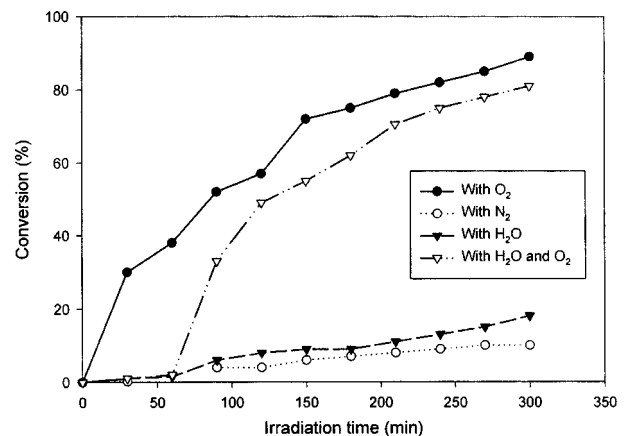


Fig. 8. The effect of the kinds of oxidant on photocatalytic decomposition of acetaldehyde(100 ppm).

상의 TiO_2 가 코팅되더라도 광반응에는 영향을 미치지 않고 있다. 이는 TiO_2 층의 광흡수깊이와 관계되므로 Fig. 7에 의해 TiO_2 층의 약 55 μm 까지가 광반응에 사용되고 있음을 알 수 있다. 그러나, 효과적으로 이용되고 있는 TiO_2 층의 깊이는 약 10 μm 전후로 나타나고 있었다.

3-2-3. O_2 및 H_2O 의 영향

Fig. 8은 광분해 반응을 위한 첨가제로 O_2 와 H_2O 를 각각 20% 주입했을 때의 반응 결과이다. 첨가제 없이 N_2 만 주입시 광반응이 전혀 일어나지 않았고, O_2 와 H_2O 를 넣었을 때 비로소 광반응이 개시되는 것을 알 수 있다. 그리고, O_2 를 산화제로 사용했을 때의 광분해율이 가장 빨랐고, H_2O 를 넣었을 때의 분해율이 가장 느렸다. 또한, O_2 와 H_2O 를 함께 첨가하였을 때에는 오히려 O_2 만 첨가했을 때보다 반응성이 떨어지나, H_2O 보다는 다소 높은 것으로 나타났다. 이는 O_2 와 H_2O 모두 초기에 광반응을 유발시키는 것은 가능하지만, O_2 의 경우에는 반응을 촉진시키는 방향으로, H_2O 는 전체 반응을 억제시키는 방향으로 각각 작용하는 것으로 생각된다. Anpo 등[7]에 의하면, H_2O 가 전자-정공쌍의 재결합을 촉진시키고, O_2 가 억제시킨다고 하는데, 이 결과와 잘 일치하고 있다.

3-2-4. 초기 농도의 영향

Fig. 9는 아세트 알데히드의 초기 농도 변화에 따른 광분해 반응의 결과를 나타낸 것이다. 분해율은 초기 농도의 영향을 받고 있으며, 초기 농도가 증가할수록 광분해율이 떨어짐을 확인할 수 있다.

일반적으로 광촉매 반응은 아래와 같은 Langmuir-Hinshelwood 식에 의해 표현된다[8].

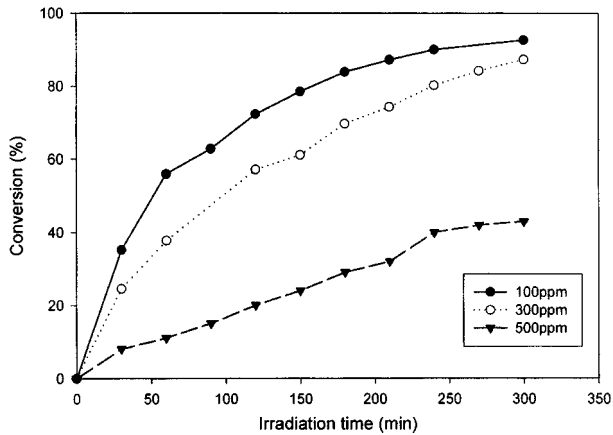


Fig. 9. The effect of initial reactant concentration on photocatalytic decomposition of acetaldehyde.

$$\text{Rate} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k[C]}{1 + K_A[C]} \quad (1)$$

이때, k 는 속도 상수, K_A 는 흡착평형 상수, $[C]$ 는 반응물의 농도를 나타낸다.

그러나, 본 연구에서 사용된 아세트알데히드는 100 ppm으로 매우 낮은 농도이므로 위의 Langmuir-Hinshelwood 식에서 분모의 항을 제거하여 거의 1차 식에 근사하다고 할 수 있다. 결국 아세트알데히드의 광분해 속도식은

$$\text{Rate} = \frac{d[C]}{dt} = k[C] \quad (2)$$

$$\ln[C] = kt + \ln[C]_0 \quad (3)$$

으로 나타낼 수 있다.

Fig. 10은 농도에 따른 반응의 결과를 위의 1차 반응으로 가정하여 나타낸 결과이다. 아세트 알데히드의 광분해 속도가 거의 1차 반응에 일치하고 있음을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 초기 농도 100 ppm에서의 속도식을 표현하면

$$\frac{d[C]}{dt} = -(8.66 \times 10^{-3}) \times [C]$$

을 얻을 수 있다.

3-2-5. 온도의 영향

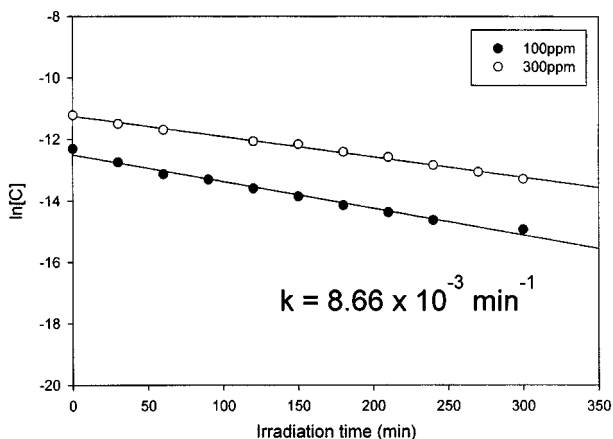


Fig. 10. Reaction rate of photocatalytic decomposition of acetaldehyde in TiO_2 coated tubular membrane.

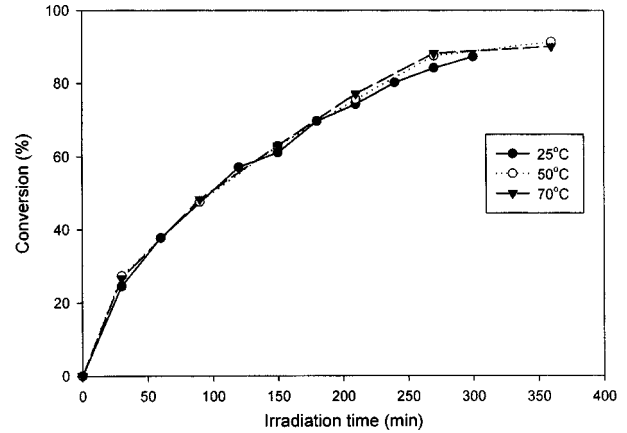


Fig. 11. The effect of reaction temperature on photocatalytic decomposition of acetaldehyde(100 ppm).

Fig. 11은 온도에 따른 아세트 알데히드의 광분해 반응 결과이다. 25-70 °C에서 광분해율은 거의 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. 따라서, TiO_2 광촉매의 반응은 온도와는 전혀 무관하게 UV만으로 활성화되고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구결과 TiO_2 분말을 suspension coating법(method B)으로 제조한 고정화 광촉매의 반응 속도가 가장 빨랐다. 산화제에 있어서는 O_2 와 H_2O 가 모두 초기에 광반응을 유발시키지만, O_2 는 반응을 촉진시키는 반면 H_2O 는 반응을 억제시키는 서로 상반된 작용을 하는 것으로 나타났다. 그리고, 고정화 광촉매의 광분해 반응에서 온도는 반응에 아무런 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며, 광반응에 사용되는 고정화 층의 길이는 약 55 μm 였으며, 효과적으로 이용되고 있는 TiO_2 층의 길이는 약 10 μm 이었다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구소의 연구비 지원에 의해 이루어진 것입니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Vorontsov, A. V., Savinov, E. N., Barannik, G. B., Troitsky, V. N. and Parmon, V. N.: *Catal. Today*, **39**, 207(1997).
2. Alberici, R. M. and Jardim, W. F.: *Appl. Catal. B: Environ.*, **14**, 55(1997).
3. Fu, X., Zeltner, W. A. and Anderson, M. A.: *Appl. Catal. B: Environ.*, **6**, 209(1995).
4. Takeda, N., Torimoto, T., Sampath, S., Kuwabata, S. and Yoneyama, H.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 9986(1995).
5. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W.: *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995).
6. Jacoby, W. A., Nimlos, M. R. and Blake, D. H.: *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1661(1994).
7. Anpo, M., Chiba, K., Tomonari, M., Coluccia, S., Che, M. and Fox, M. A.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 543(1991).
8. Nimlos, M. R., Wolfrum, E. J., Brewer, M. L., Fennell, J. A. and Binter, G.: *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3102(1996).