

III.2. 研究開発項目毎の成果

公開

III.2.1 副生ガス分離・精製用PCP基盤技術開発の成果

- 2.1.1 CO₂／窒素分離・精製用PCPの開発
- 2.1.2 メタン精製用PCPの開発
- 2.1.3 CO₂／エチレン分離用PCPの開発
- 2.1.4 PCPによる微量ガス分離材の開発

III.2.2 回収CO₂によるグリーンプロセス基盤技術開発の成果

- 2.2.1 PCP複合触媒の基盤技術開発
- 2.2.2 CO₂還元反応触媒基盤技術開発
- 2.2.3 液相法によるPCP複合触媒の開発
- 2.2.4 気相法によるPCP複合触媒の開発

1/16

公開

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発

「副生ガス高効率分離・精製プロセス
基盤技術開発」（中間評価）

CO₂／窒素分離・精製用
PCP基盤技術開発の成果
(公開)

2011年6月9日(木)

国立大学法人京都大学



III.2.1.1 CO₂／窒素分離・精製用 PCP基盤技術開発の成果

国立大学法人 京都大学

1. 基盤技術開発の成果について

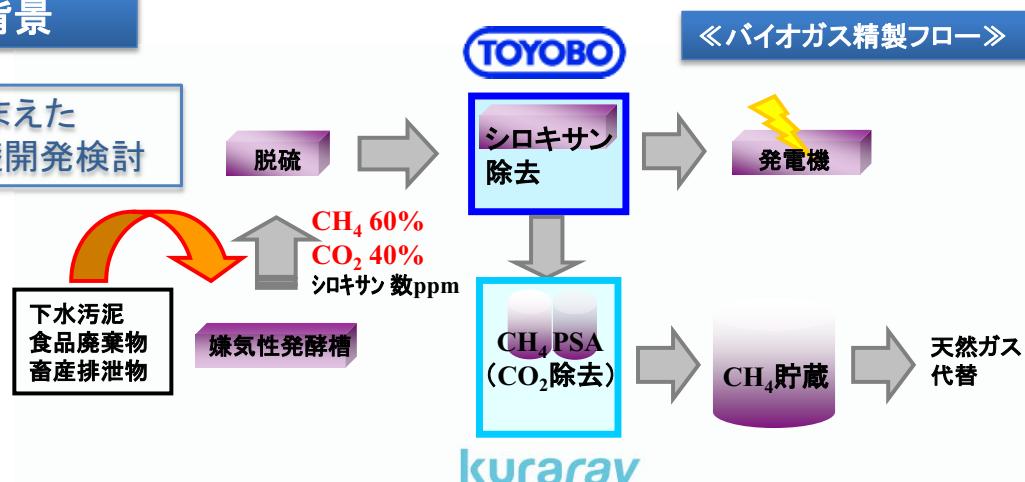
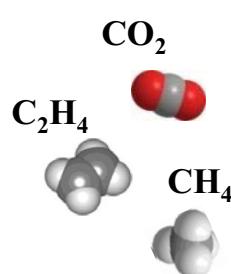
- (1) 研究の背景
- (2) 検討内容
- (3) 中間目標の達成度
- (4) 成果の意義

III.2.1.1 CO₂／窒素分離・精製用PCP基盤技術開発の成果 (2)検討内容

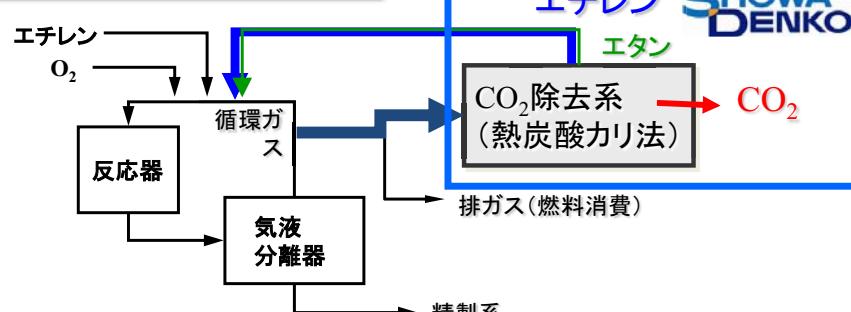
公開

(1) 研究の背景

各企業の目的を踏まえた
分離向けPCPの基礎開発検討



«酸化反応プロセス/酢酸ビニル»





(2) 検討内容

CO₂分離における目標値の達成、および
より実際のニーズに近いガス分離向けPCPの検討開発を行った

(I) ガス分離向けPCP(ガス平衡系)の基礎探索

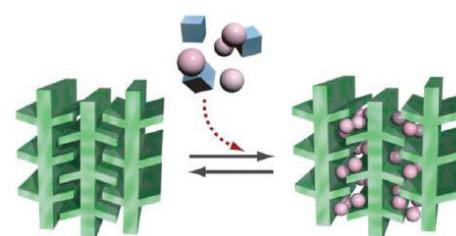
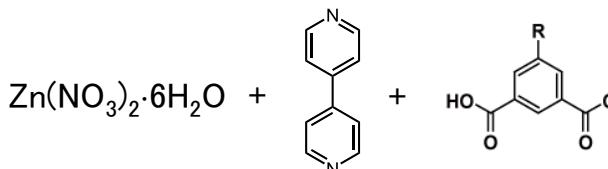
1. CO₂高分離能を有するPCP基礎構造の探索
2. 常温・常圧でCO₂を回収できるPCPの合成

(II) ガス流通系の分離評価

3. CO₂分離向けPSA法に向けたガス吸着圧力の精密制御
4. 流通系CO₂/N₂混合ガスからのCO₂分離能の好適化・評価法の確立

1. CO₂高分離能を有するPCP基礎構造の探索

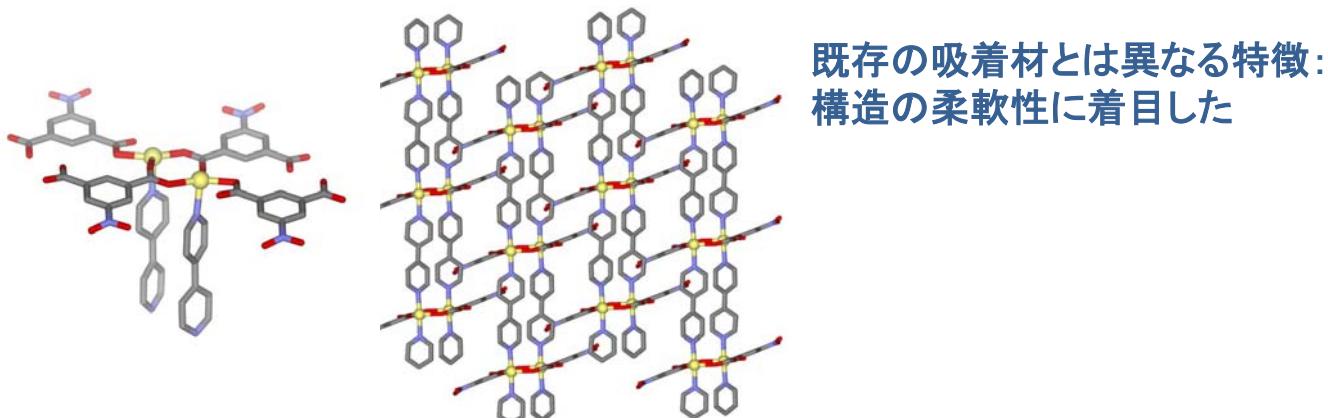
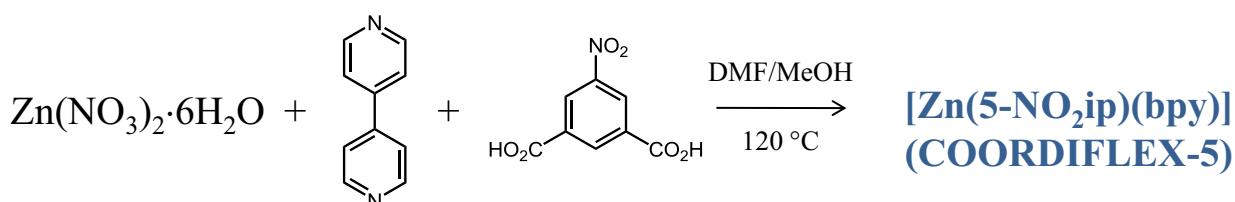
二次元レイヤー型PCP : COORDIFLEX



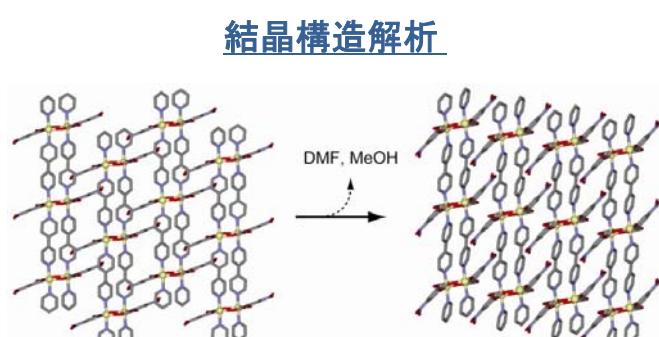
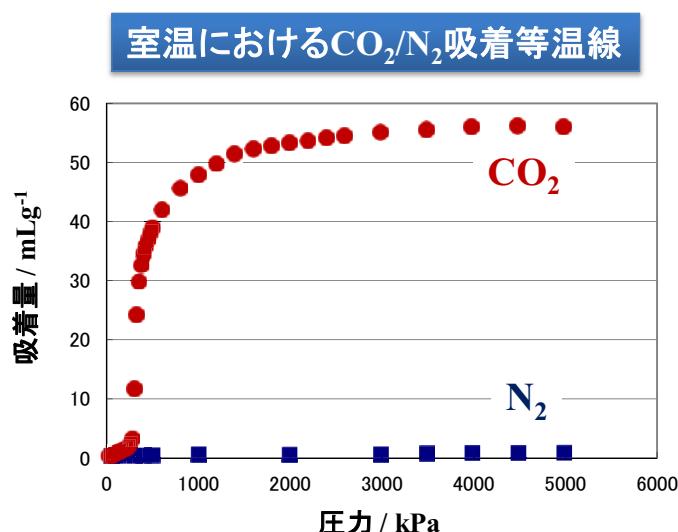
CO₂ガスに選択的分離能を示すPCPの候補構造の1stスクリーニングを行った

↓
置換基を様々変化できる二次元レイヤー型構造

CO₂高分離能を示す柔軟なPCP構造：COORDIFLEX-5



COORDIFLEX-5のCO₂およびN₂ガス吸着特性



非常に大きな構造柔軟性を持つPCPが
高いCO₂選択性を持つことがわかった

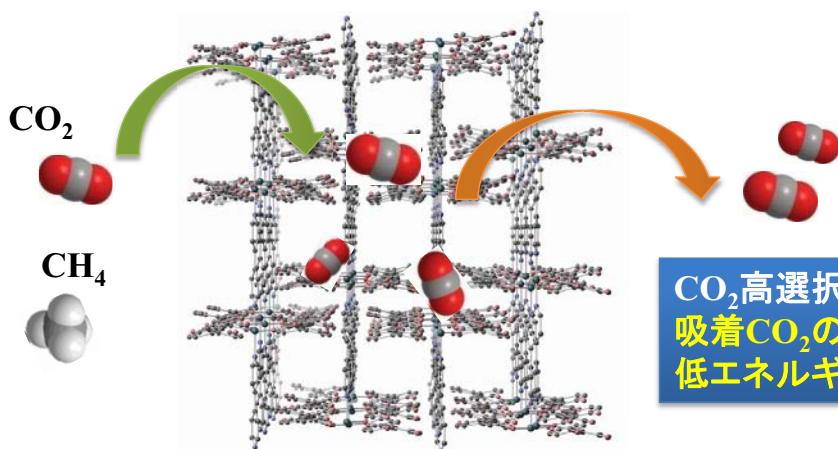
吸着ガス中のCO₂濃度：95%以上
CO₂吸着エネルギー：35 kJ/mol
(<40kJ/mol) を達成

CO₂の高濃度濃縮
分離吸着CO₂の温和条件下における
回収を可能とする

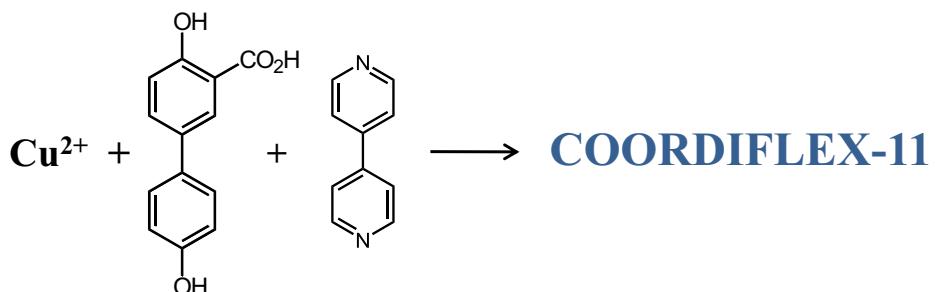
2. 常温・常圧でCO₂を回収できるPCPの合成



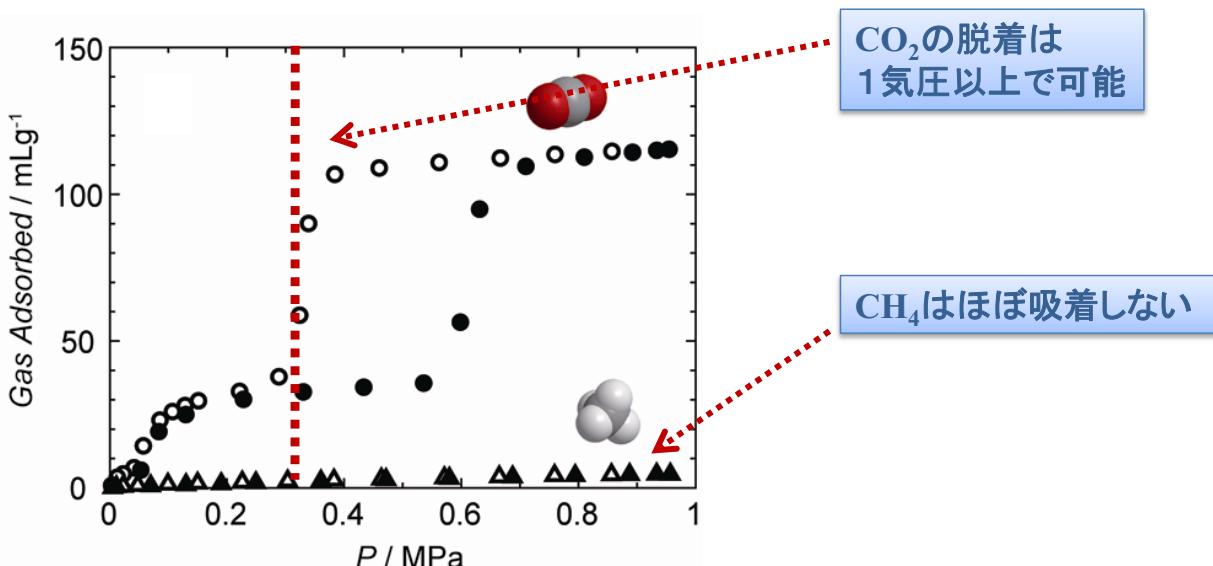
X
kuraray



CO₂高選択性のみならず、
吸着CO₂の回収が
低エネルギーで可能なPCPが必要



COORDIFLEX-11のCH₄およびCO₂ガス吸着等温線

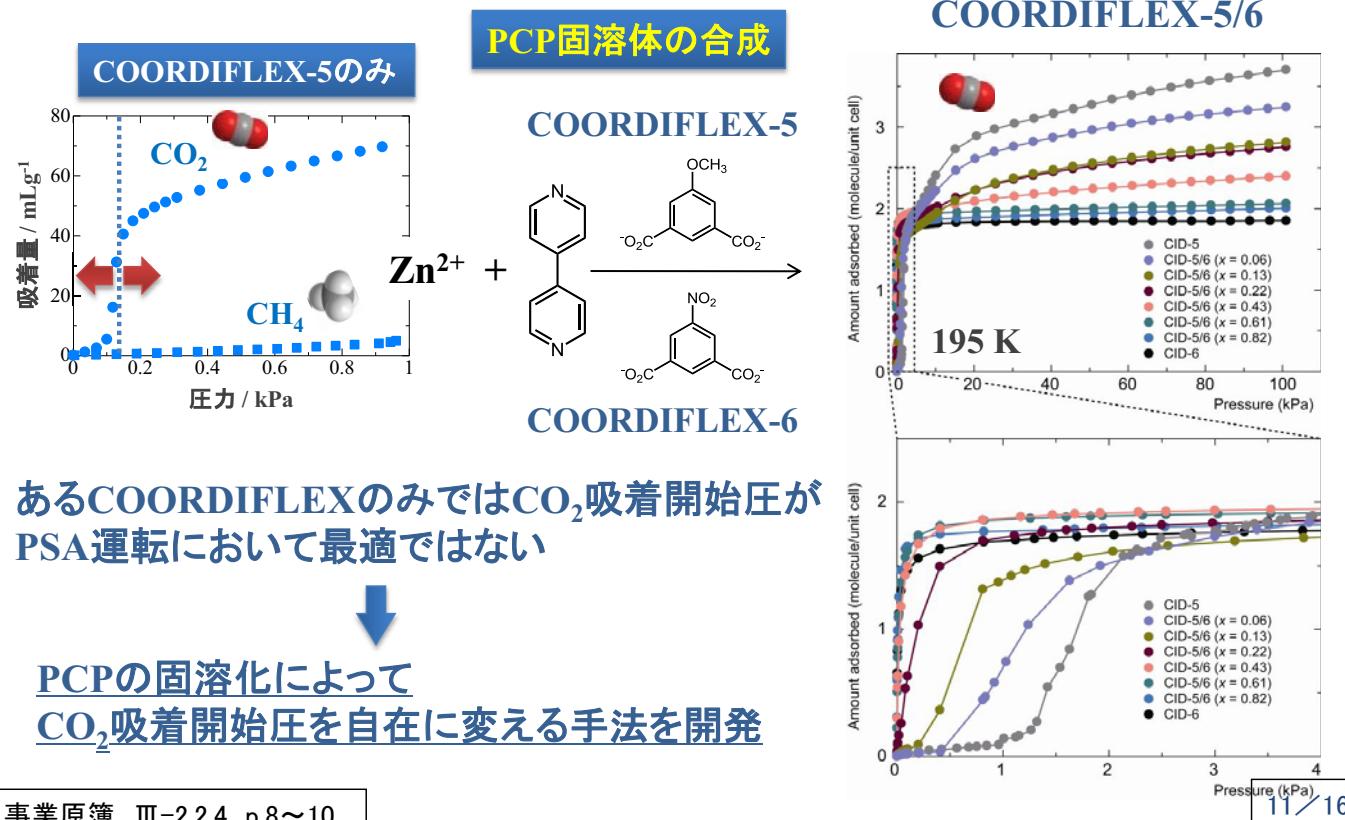


CO₂の脱着は
1気圧以上で可能

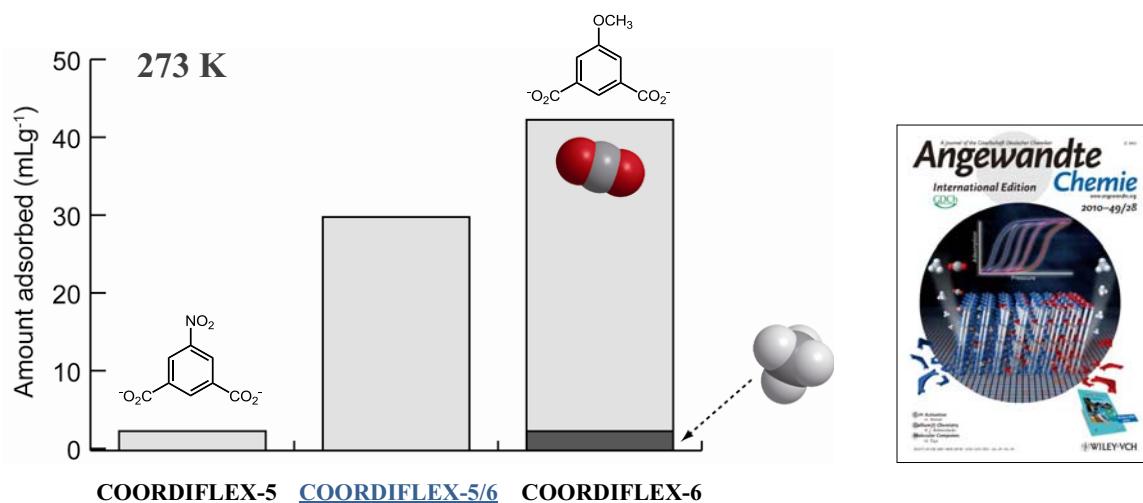
CH₄はほぼ吸着しない

→ CH₄/CO₂において高いCO₂分離能を持ち、かつ
1気圧以上でCO₂を放出できる構造柔軟性を付与した

3. CO₂分離向けPSA法に向けたガス吸着圧力の精密制御



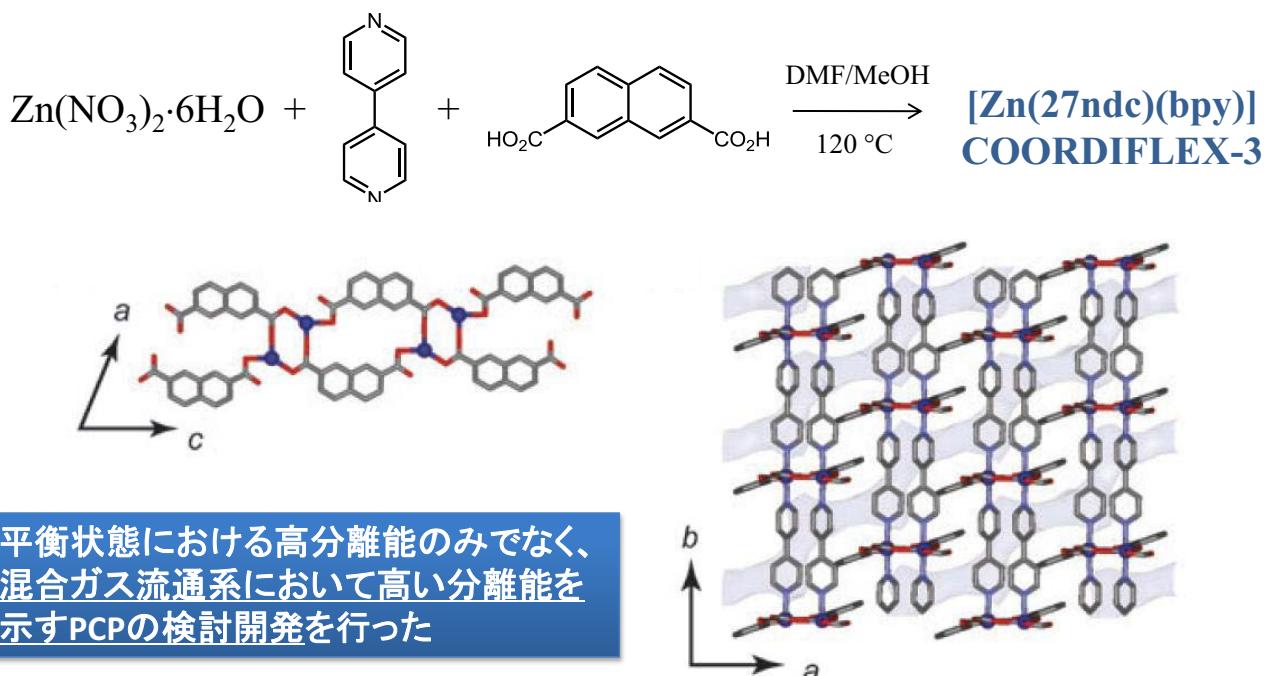
固体 COORDIFLEX-5/6 を用いたCO₂分離能の好適化



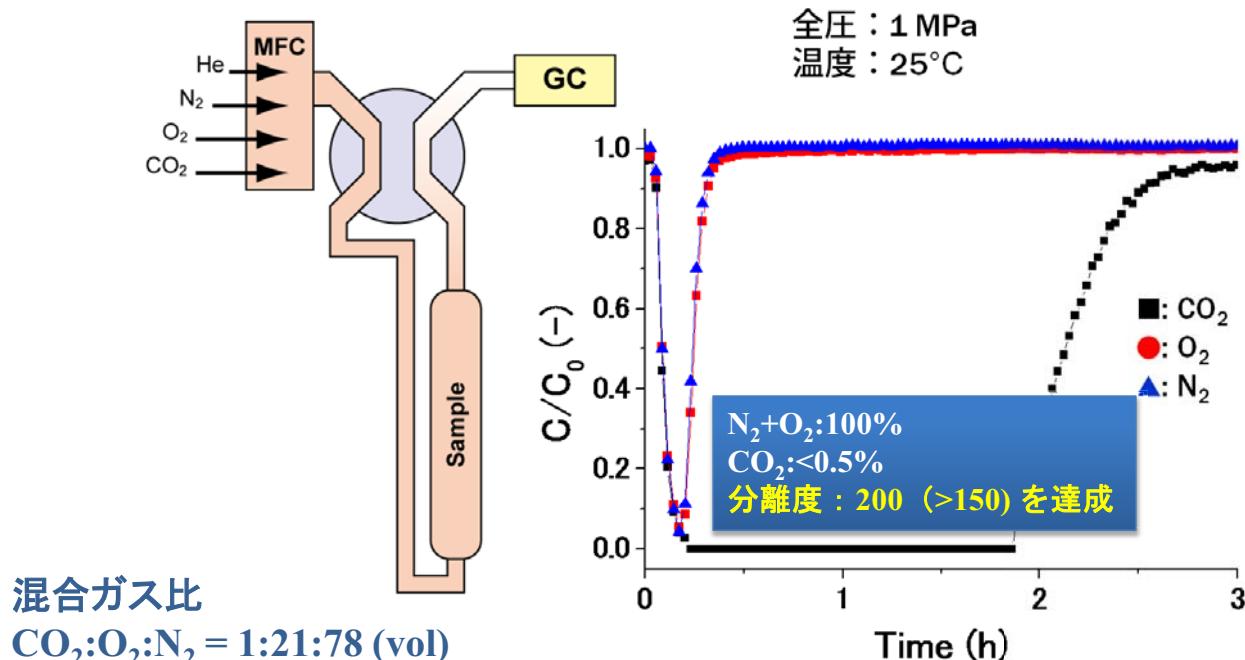
PCPの柔軟性を自在に変え、最適なCO₂分離能を付与

Horike, Inubushi, Kitagawa, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010.

5. 流通系CO₂/N₂混合ガスからのCO₂分離能の好適化・評価法の確立



COORDIFLEX-3の流通系ガス分離能評価：破過曲線測定



流通系におけるガス分離評価装置を開発するとともに
目標値を超える分離度を有するPCP開発に成功

(3) 中間目標の達成度表

研究開発項目	目標	成果	達成度
CO ₂ ／窒素分離・精製用PCP基盤技術開発の成果	吸着ガス中のCO ₂ 濃度:95%以上	CO ₂ : 56mL/g N ₂ :1.2mL/g @298K, 5MPa <u>CO₂濃度 : 97.9%</u>	○
	分離度:150以上	CO ₂ :100% N ₂ :<0.5% <u>分離度 : 200</u>	◎
	吸着熱:40 kJ/mol以下	<u>35.0 kJ/mol</u>	○

◎ 大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

(4) 成果の意義

(I) ガス分離向けPCP(ガス平衡系)の基礎探索

1. CO₂高分離能を有するPCP基礎構造の探索
2. 常温・常圧でCO₂を回収できるPCPの合成

各企業のターゲットに応じたPCP基礎検討の実施

目標値
の達成

(II) ガス流通系の分離評価

3. CO₂分離向けPSA法に向けたガス吸着圧力の精密制御
4. 流通系CO₂/N₂混合ガスからのCO₂分離能の好適化・評価法の確立

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発プログラム

「副生ガス高効率分離・精製プロセス 基盤技術開発」(中間評価)

III 2.1.2 & IV 1.1 メタン精製用PCP開発の成果と実用化 (公開)

株式会社クラレ
2011年6月9日(木)



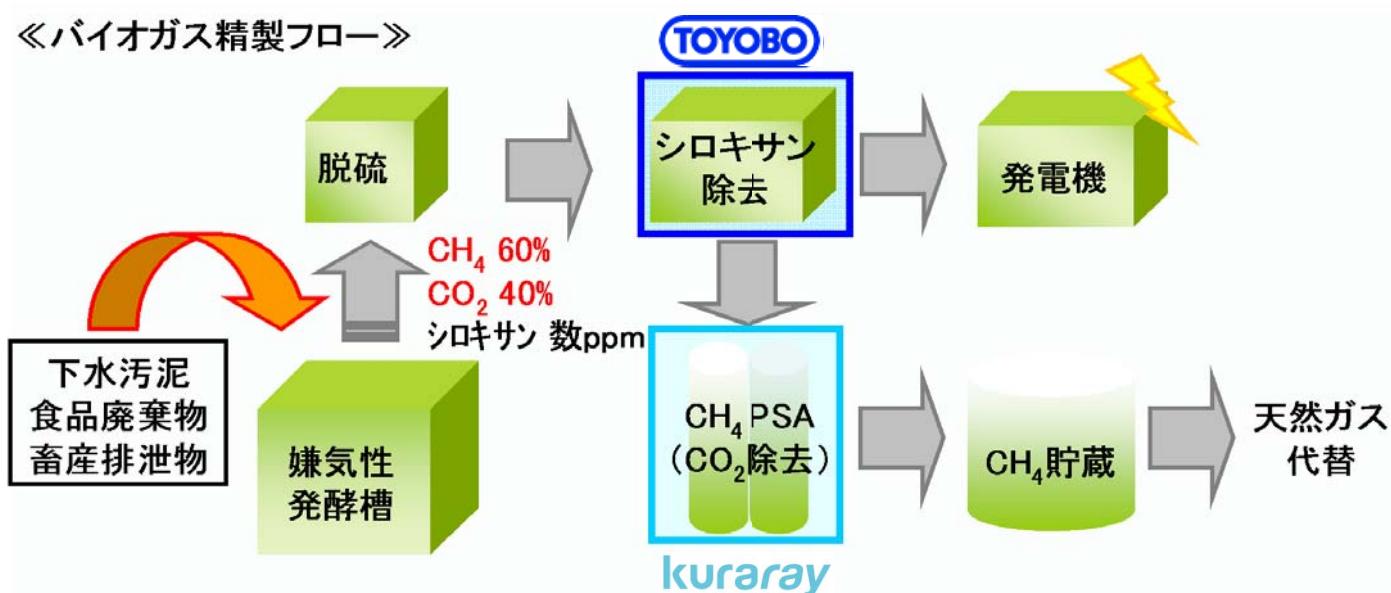
1/7

3. 研究開発成果について

本研究開発の背景

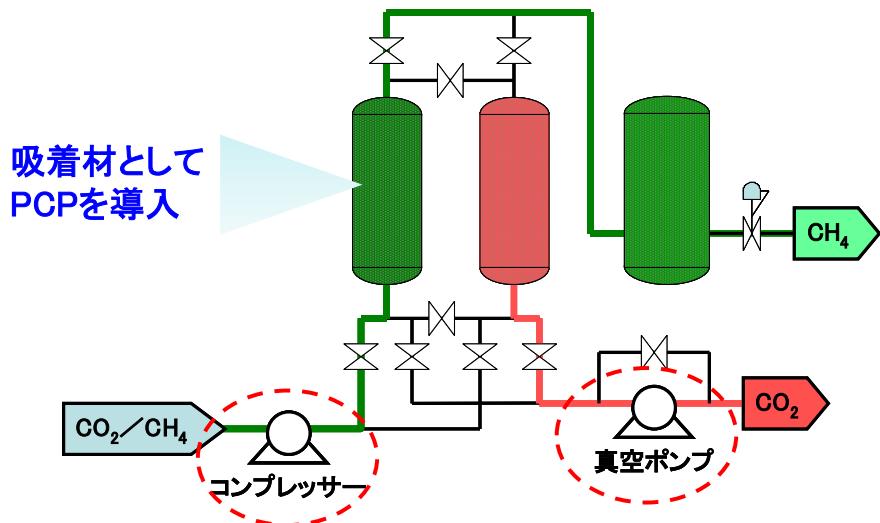
環境・エネルギー分野の新事業創出を目指しCO₂分離回収技術に注目
欧米を中心に市場が立ち上がりつつあるバイオガス精製について検討

«バイオガス精製フロー»



本研究開発の目的

メタンPSA用次世代分離吸着材の開発



分離吸着材にPCPを用いることで消費電力削減を目指す

- ・常圧での再生 → 真空ポンプ不要
- ・高いCO₂分離度 → コンプレッサー小型化
- ・圧力スイング幅狭化 → ブロワへの変更

3. 研究開発成果について

<23年度開発目標>

- ・分離度 >150
- ・吸着ガスに占めるCO₂濃度 >95%
- ・0.1~1.0MPaの圧力範囲におけるCO₂有効吸着量 >60mL/g
- ・CO₂吸着エネルギー <40kJ/mol

実証試験

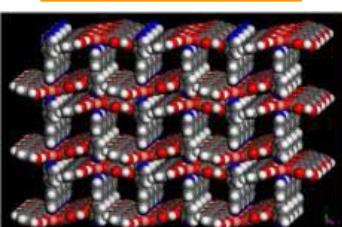


ラボPSA試験

形態付与検討



基本骨格探索



PCPの性能としての数値目標達成に向けた検討と並行して
PCPを使いこなすための技術開発も実施

平成21年度

22年度

23年度

24~25年度

3. 研究開発成果について (1) 目標の達成度

公開

開発目標		成果	達成度
高分離度の達成	①吸着ガス中のCO ₂ 濃度 95%以上	95%	○
	②分離度 150以上	655	◎
脱離の低エネルギー化	①0.1~1.0MPaにおけるCO ₂ 有効吸着量 60mL/g以上	97mL/g (@0.1~0.32MPa)	◎
	②CO ₂ 吸着エネルギー 40kJ/mol以下	28.6kJ/mol	◎

◎大幅達成 ○達成

PCPの性能としての数値目標を達成



実用化に向けた課題の抽出・解決のための技術開発に注力

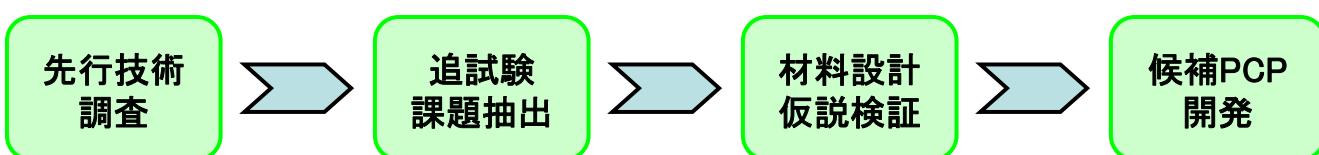
《検討項目》

- ①形態付与検討
- ②スケールアップ合成検討
- ③ラボPSA試験装置製作

3. 研究開発成果について (2) 検討内容

公開

開発の流れ



材料・情報を共有することで開発効率化@集中研

①細孔径の制御

分子篩効果による選択吸着

②細孔表面の修飾

細孔表面との相互作用による選択吸着

既存材料と同じ設計思想



PCPのコストに見合う
効果発現期待薄

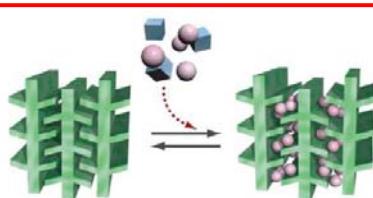
③構造柔軟性の付与

吸着開始圧の制御
有効吸着量の増加

既存材料にはない特徴



現行PSAの課題を解決？



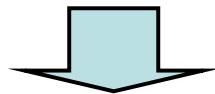
PCP独自の特徴である構造柔軟性に特化して検討

バイオガス精製は欧州を中心に市場が立ち上がりつつある状況

例:ドイツは天然ガス供給網への注入を法律化(2008年)

2030年までに天然ガスの10%を代替

(100億m³=約700万t)



「精製」ビジネスのチャンス

ビジネスモデルはガス会社・エンジニアリング会社へのPCP販売を想定

《波及効果》

本研究開発の成果をバイオガス以外のメタン濃縮回収へと展開

- ①天然ガス代替によるCO₂排出量削減(カーボン・ニュートラル)
- ②クリーン開発メカニズム(CDM)を通じたCO₂排出権の獲得

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発

「副生ガス高効率分離・精製プロセス 基盤技術開発」（中間評価）

III 2.1.3 & IV 1.2 CO₂/エチレン分離用PCP開発の成果と実用化 (公開)

昭和電工株式会社
2011年6月9日(木)



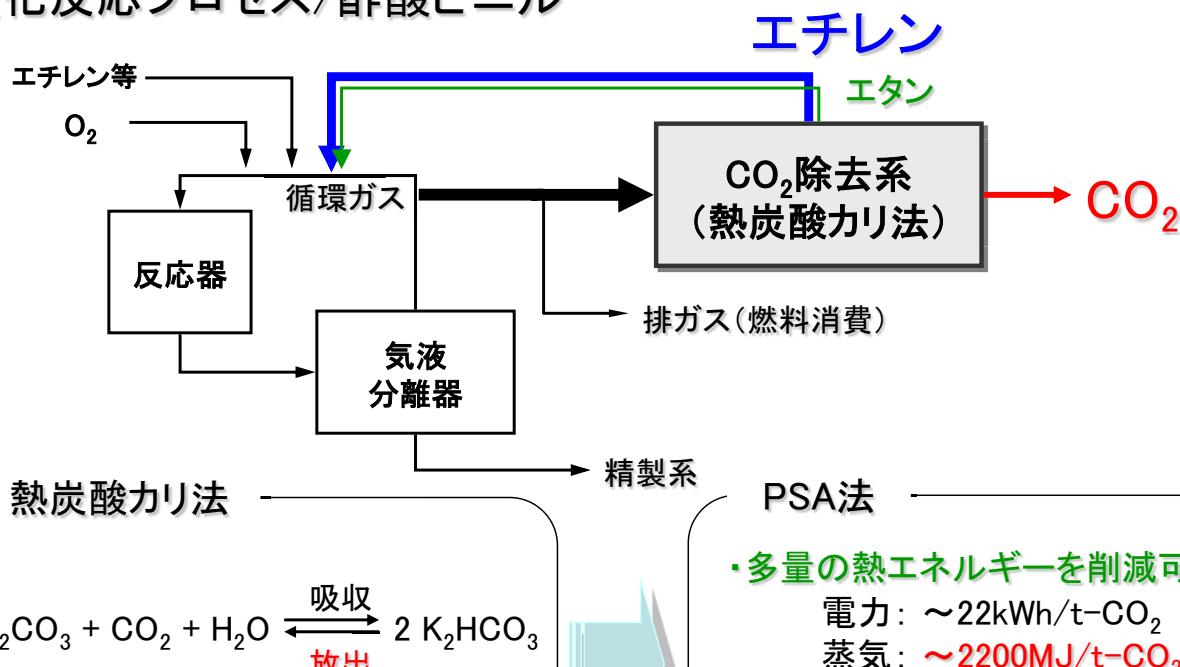
事業原簿 III 2.1.3-1

1/7

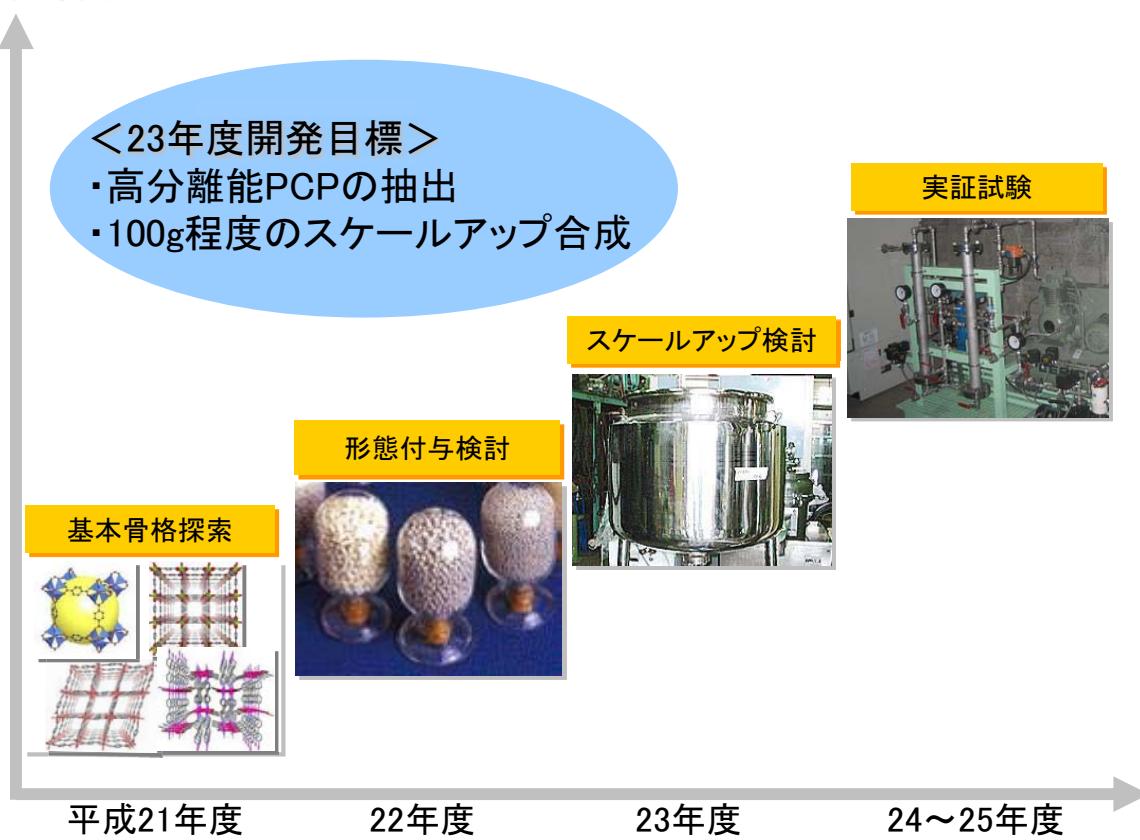
3. 研究開発成果について

公開

酸化反応プロセス/酢酸ビニル



開発目標およびスケジュール

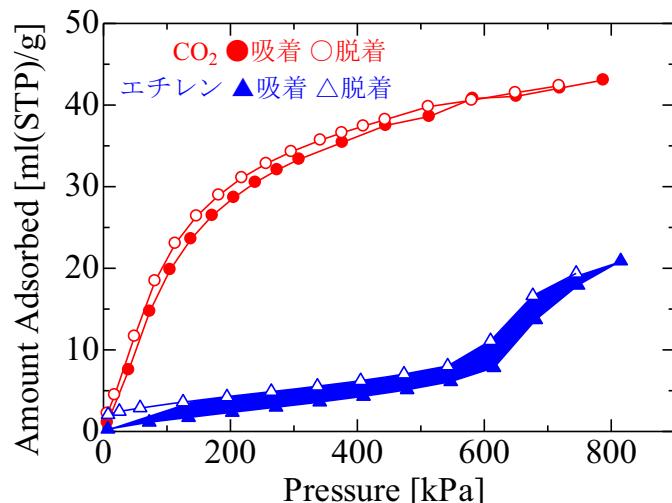


CO₂/エチレン分離用PCPの開発目標と達成状況

	目標	成果	達成度	今後の課題
1) 基本骨格探索	高分離能PCP基本骨格の抽出	目標性能を有するPCPに目処	△ 平成24年2月達成見込み	既設装置の改造により測定予定。
2) スケールアップ検討	100g程度のスケールアップ合成	・100g/バッチスケールでの実証合成 ・1kg/バッチスケールの合成環境整備	◎	1 kg/バッチスケールでの実証
3) 形態付与検討	実用化に必要な形態を付与する	成型による吸着性能への影響の把握	○	好適な形態付与方法の決定と具体的な成型方法の確立

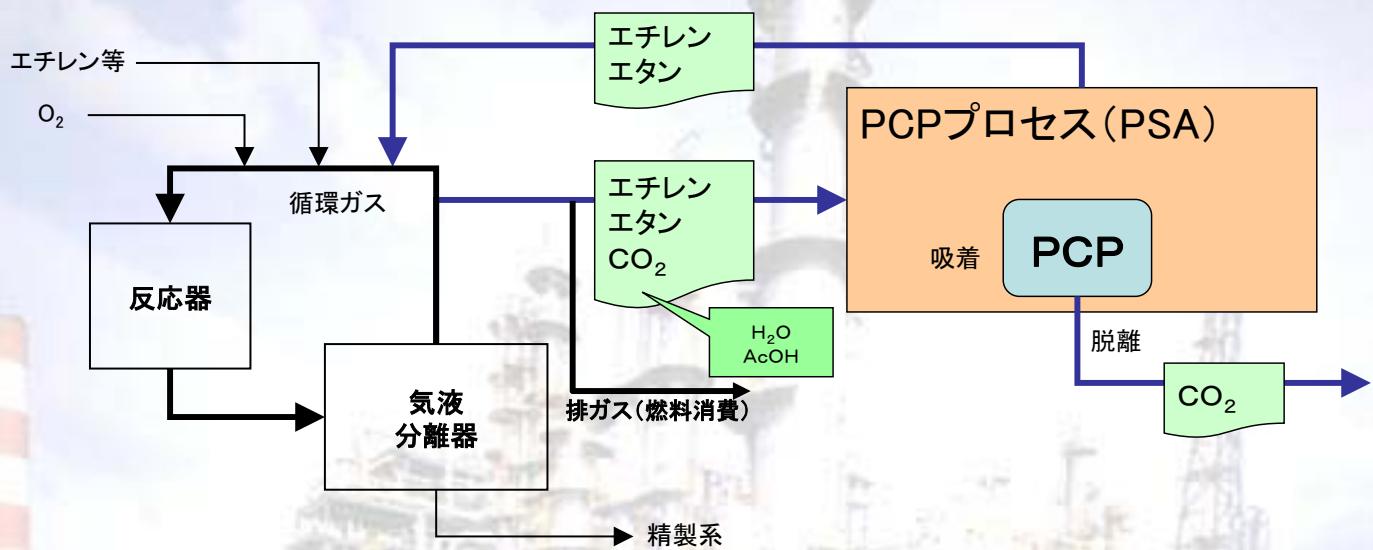
◎ 大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

開発成果

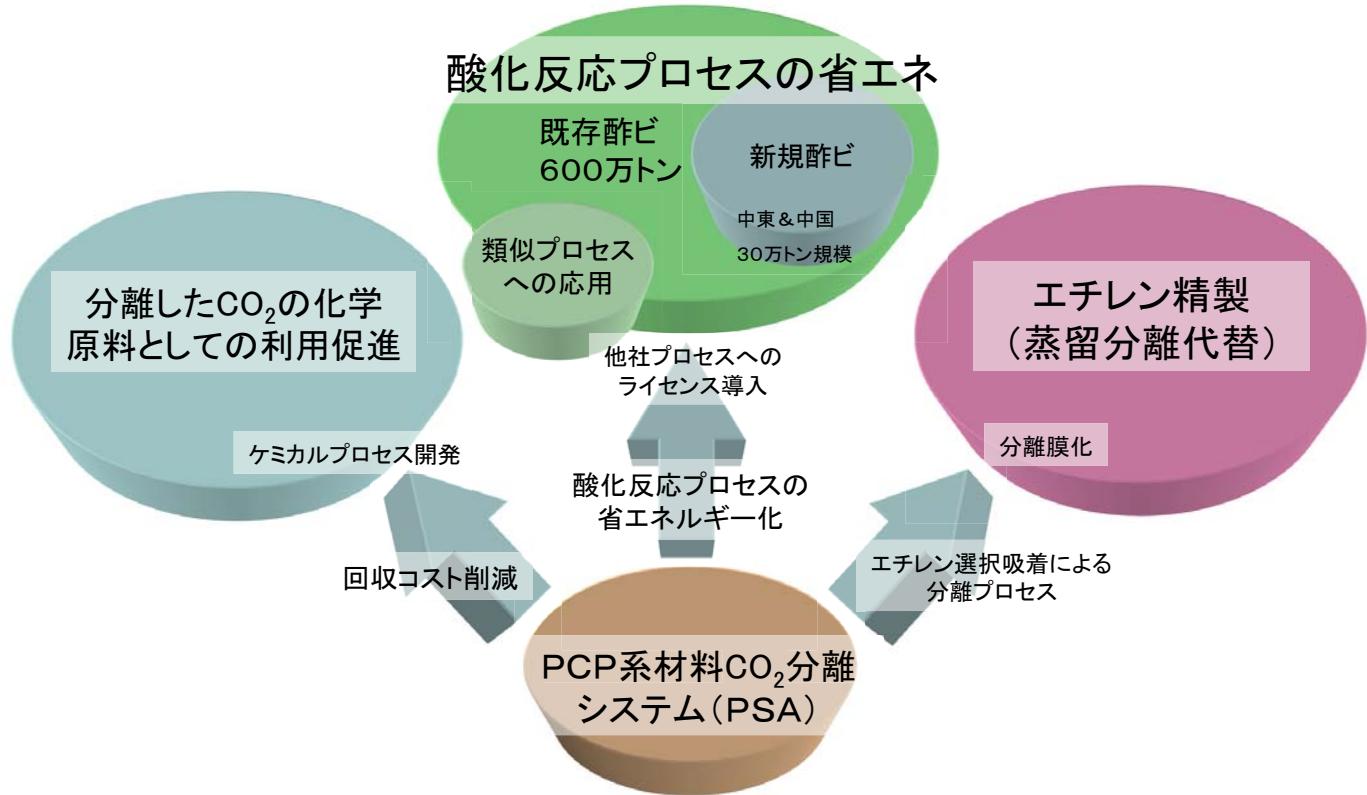
高いCO₂選択性を有するPCPの開発

形態付与の基礎検討を実施

(IV1.2) CO₂/エチレン分離用PCPの開発

自社の酸化反応プロセスのCO₂除去プロセスの省エネルギー化CO₂分除去系を熱炭酸カリ法から吸着法(PSA法)プロセスに代替して省エネルギー化する

研究開発成果の効果



グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発

「副生ガス高効率分離・精製プロセス 基盤技術開発」（中間評価）

III 2.1.4 & IV 1.3 PCPによる微量ガス分離材開発の成果と実用化 (公開)

東洋紡績株式会社

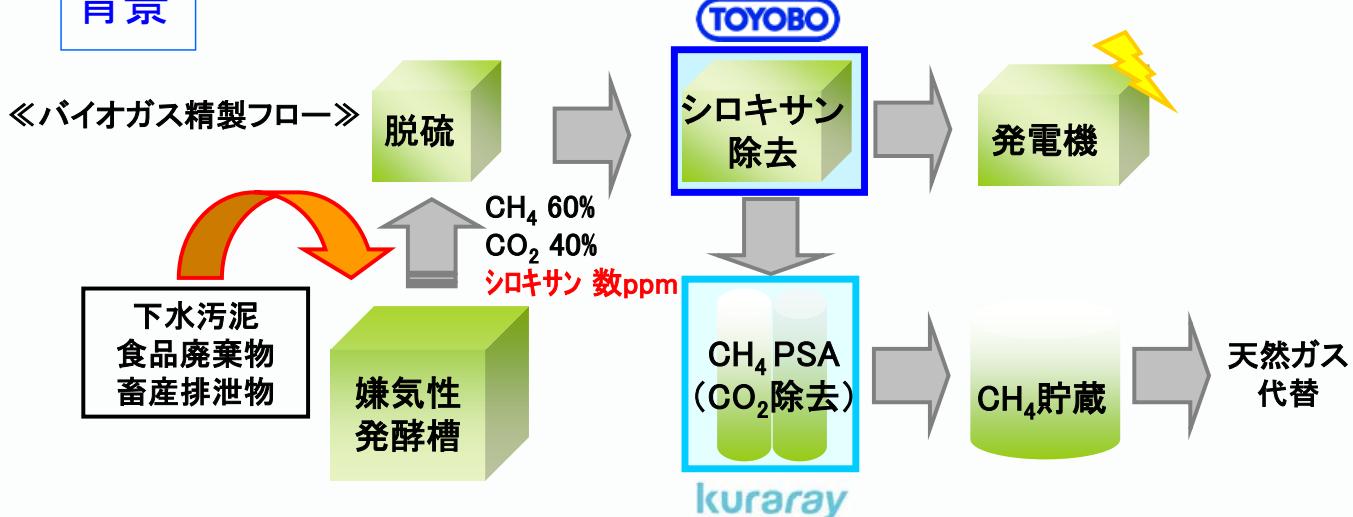
2011年6月9日(木)



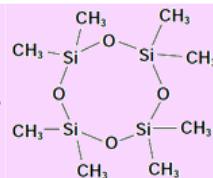
1/8

3. 研究開発成果について

背景



シロキサンD4除去の狙い
発電機、ボイラ等の発電効率
の低下を抑制



東洋紡保有の微量ガス吸着分離技術を活用し、シロキサン除去で実用化を狙う
波及効果:他の微量ガス除去用途への展開

(1)研究開発項目の目標と達成状況

開発項目	目標	成果	達成度	今後の課題
PCPによる微量ガス分離材の開発	シロキサンD4分離用活性炭Bと同等以上の除去性能を有するPCP候補を3種類程度抽出する	目標性能を満たすPCPを3種見出した	○	現状の2倍の除去性能のPCPを開発する
	数百グラム程度のスケールアップ合成を行う	スケールアップ用オートクレーブを導入し、数百グラムスケールでの合成を検討できる体制を構築した	△ (H24年2月達成予定)	数百グラムスケールでの合成を行う

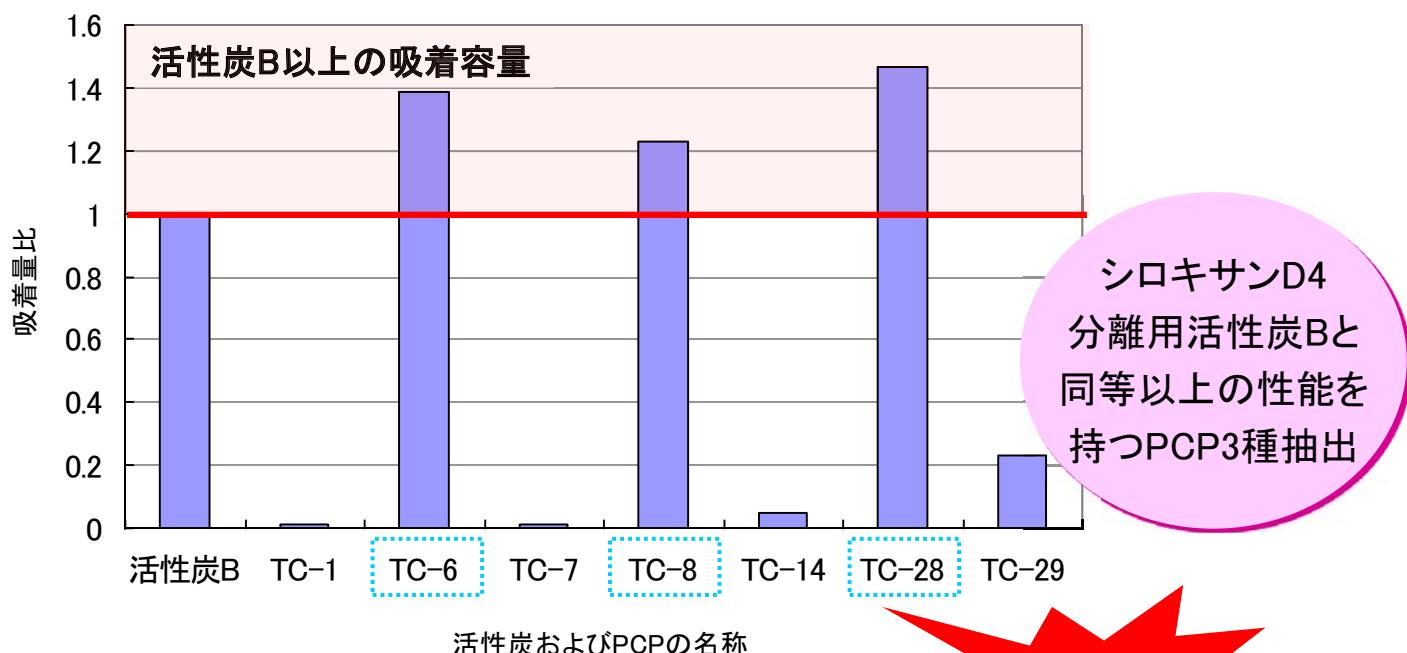
事業原簿 III.2.1.5-5/6

◎大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

3/8

(2)-1 PCPの合成とシロキサンD4吸着性能評価

設計概念に基づきPCPを合成、シロキサンD4流通系吸着性能評価



事業原簿 III.2.1.4-3/6

4/8

(2) 成果の意義

シロキサン除去PCPの開発は世界初。また、高疎水性PCPを用いることで世界最高レベルの吸着材を提供できる可能性を見出した。同様の検討により、シロキサンD4以外の微量ガス分離材へも展開が可能である。

(5) 成果の最終目標の達成可能性

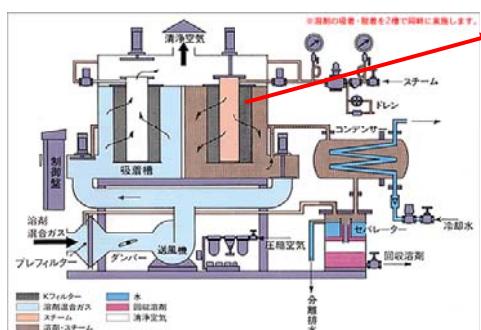
研究課題	最終目標(平成25年度末)	達成見通し
除去性能	シロキサンD4分離用活性炭Bの2倍以上の除去性能を達成する	吸着メカニズムを検証し、設計指針を明確化することで達成可能
耐久性 コスト	実用化が可能な耐久性、コストであること	安価な材料による高除去性能、高耐久化を検討することで達成可能

(1) 成果の実用化可能性、および、波及効果

東洋紡のビジネス

- ① 活性炭素纖維(ACF)の製造、販売
- ② VOC吸着脱離装置・濃縮装置・除湿機などの製造、販売
- ③ 自動車・事務機器向け脱臭フィルタの製造、販売

実用化イメージ



弊社保有技術



+

本事業の成果



バイオガス精製装置での実用化

波及効果

- ・その他VOC吸着回収装置、filtration marketへの普及
- ・CO₂排出量の大幅削減

(2) 今後の展開

パイロット設備導入

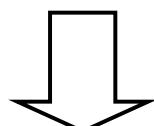
(H26～27)

試験販売から上市
(H28～)

低コスト化、拡販

年度	H26	H27	H28	H29	H30
開発段階 (パイロット設備導入)			→		
製品化段階 (実証試験等)		→			
市場出荷段階			→		

事業規模の拡大



・産業界でのバイオガス利用の拡大

・特に、エネルギー資源の乏しい日本、アジア諸国への普及

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発プログラム

「副生ガス高効率分離・精製プロセス 基盤技術開発」（中間評価）

Ⅲ2.2.1 & Ⅲ2.2.2 PCP複合触媒の基盤技術開発

(公開)

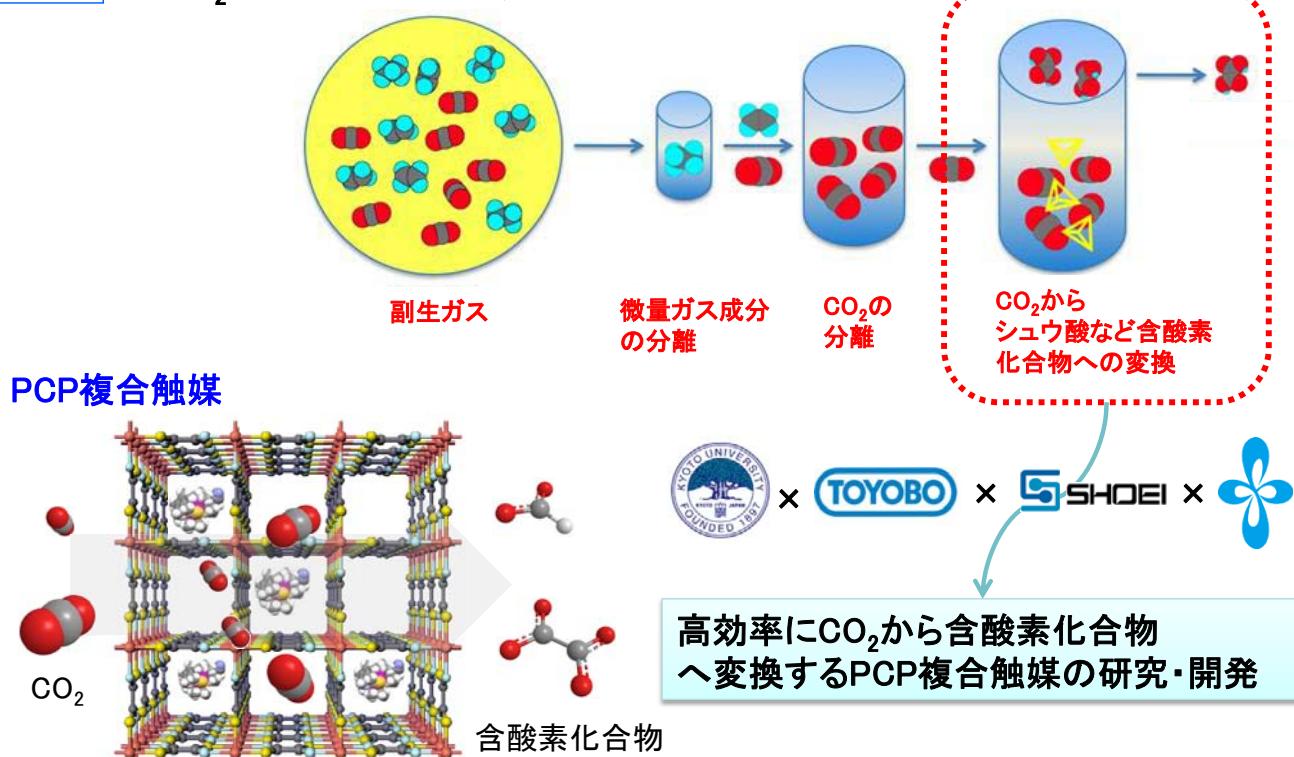
国立大学法人京都大学

2011年6月9日(木)

3. 研究開発成果について

背景

多孔性金属錯体(PCP)を利用した CO₂の高効率分離・精製プロセスの基盤技術開発

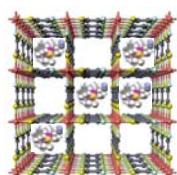


- ・ PCPの選択
- ・ PCPと触媒の複合化法の検討
- ・ PCP複合触媒の基本構造評価
- ・ PCP複合触媒の基本反応評価

複合触媒の好適化

<25年度開発目標>
CO₂からシウ酸等の
含酸素化合物
電流効率80%以上の達成

<23年度開発目標>
CO₂からシウ酸等の
含酸素化合物
電流効率60%以上の達成



平成21年度

22年度

23年度

24～25年度

事業原簿 III2.2.1-2/6

3/8

研究開発項目の中間目標と達成状況

研究開発項目	目標	成果	達成度	今後の課題
PCP-複合触媒の基盤技術開発の成果	PCPと触媒の複合化の方法論と評価系の基盤技術開発	PCPの選択、PCPと触媒の複合化法の検討、PCP複合触媒の基本構造評価、PCP複合触媒の基本反応評価を行った	○	触媒の複合化法を検討し、PCP複合触媒の好適化を行う
	CO ₂ からの選択率60%以上で、含酸素化合物を効率的に生成できるPCP複合触媒の調製(2種類)	PCP複合触媒(選択率60%以上)を1種見出した	○	選択率80%以上で合成できるPCP複合触媒の開発

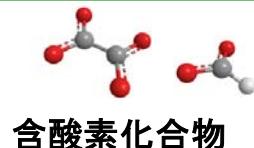
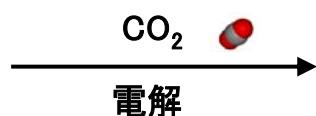
事業原簿 III2.2.1-6/6

◎ 大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

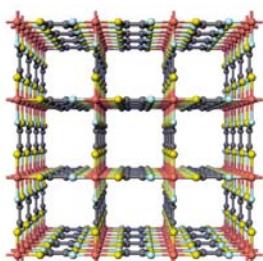
4/8

PCP複合体として用いるPCPの選定

触 媒



電解により分解しない電気化学的安定性の高いPCPを検討

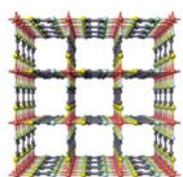


電気化学測定前後でのPCP構造を調べた結果、
PCPの構造変化の有無を確認

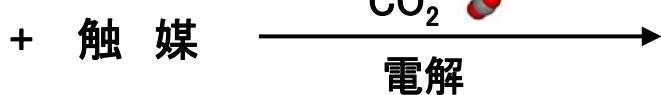
触媒との複合体として用いることが
できる候補PCPを数種類抽出

PCP複合体のCO₂還元性能

PCP

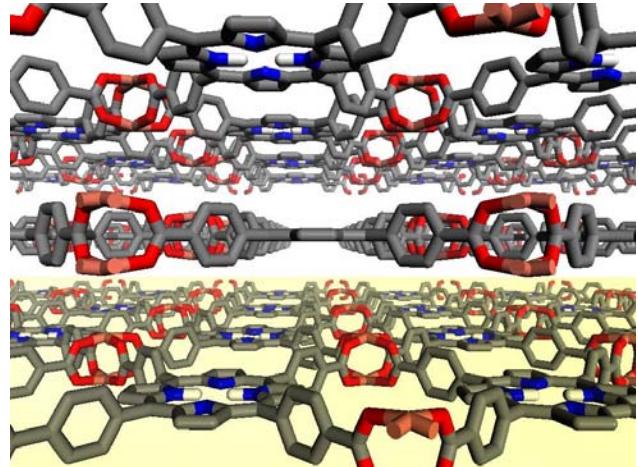
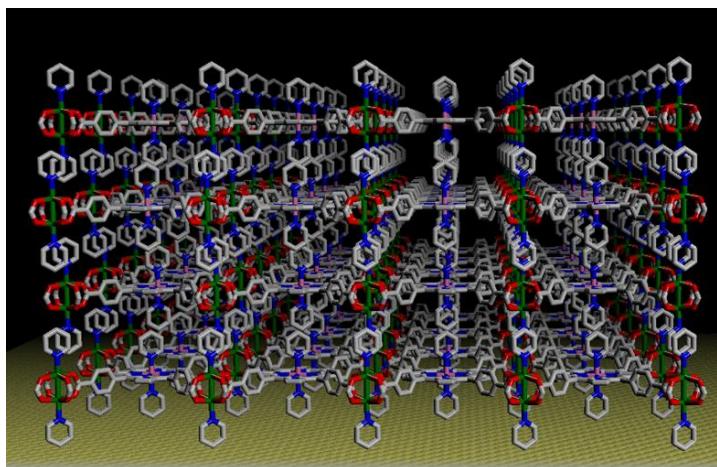


+ 触 媒



PCP複合体の触媒評価の結果、
開発目標値(電流効率60%以上)を凌ぐCO₂変換効率を達成

PCPを基板上に構築する方法論



結晶配向性PCPナノ薄膜の構築とその構造制御に成功（世界初）

基板上に構築したPCPに触媒を複合化する方法を検討する予定

成果の最終目標の達成可能性

研究開発項目	最終目標	今後の課題・対応
PCP-複合触媒の基盤技術開発の成果	CO ₂ からの選択性80%以上で、含酸素化合物を効率的に生成できるPCP複合触媒の調製	触媒の複合化法を検討し、PCP複合触媒の好適化を行うことで最終目標の達成

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発

「副生ガス高効率分離・精製プロセス 基盤技術開発」（中間評価）

III 2.2.3 & IV 2.1 液相法によるPCP複合触媒開発の成果と実用化 (公開)

東洋紡績株式会社

2011年6月9日(木)



1/8

3. 研究開発成果について

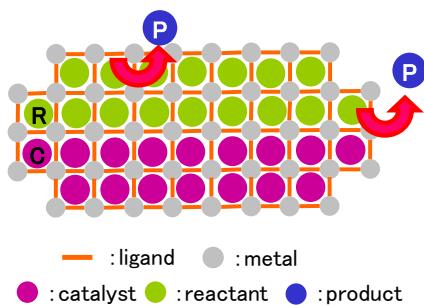
背景

東洋紡は自動車、事務機用フィルターや溶剤処理装置(VOC分解触媒担持)を製造・販売



PCPとの複合化による期待効果

- ・触媒量低減による低コスト化
- ・低温度領域での触媒活性向上による省エネ化
- ・触媒固定化による高耐久化とリサイクル性付与



CO₂からの化学変換をモデル反応として、PCPと触媒の複合体を設計・合成する基盤技術を確立する

(1)研究開発項目の目標と達成状況

開発項目	目標	成果	達成度	今後の課題
液相法によるPCP複合触媒の開発	CO ₂ からの選択率(電流効率)60%以上で合成できるPCP複合触媒を2種類程度調製する	目標性能を満たすPCP複合触媒を1種見出した	○	選択率80%以上で合成できるPCP複合触媒を開発する
	スケールアップ検討を行い、PCP複合触媒によるプロセスに関する試設計プロセスとしての要件を明らかにする	要件を2点見出した	○	スケールアップの可能性を検討する

事業原簿 III 2.2.3-4/5

◎大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

3/8

(2)－1 PCPの合成と触媒の複合化、触媒性能評価

PCP複合触媒と触媒単体を用い、触媒性能評価を実施

CO₂からの選択率(電流効率)

PCP+触媒…中間目標値60 %以上

触媒のみ…約10 %

PCPとの複合化により、触媒活性が発現

⇒PCPの効果については解析中



事業原簿 III 2.2.3-3/5

4/8

(2) 成果の意義

PCP複合触媒を用いることで、CO₂還元を達成。この成果は**世界最高レベル**。また、PCPと複合化することで相乗効果が得られたことから、他の触媒反応へも展開が可能である。

(5) 成果の最終目標の達成可能性

研究課題	最終目標(平成25年度末)	達成見通し
CO ₂ 選択率	CO ₂ からの選択率(電流効率)80%以上で合成できるPCP複合触媒を調製する	PCPの効果を検証し、評価条件を最適化することで達成可能
スケールアップ	スケールアップの可能性を検討する	要件2点を検討することで達成可能

(1) 成果の実用化可能性、および、波及効果

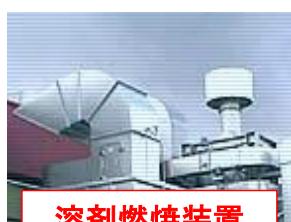
東洋紡のビジネス

- ① 活性炭素纖維(ACF)の製造、販売
- ② VOC吸着脱離装置・濃縮装置・除湿機などの製造、販売
- ③ 自動車・事務機器向け脱臭フィルタの製造、販売

+

基盤技術(成果)

- PCP系複合触媒の基盤技術
- ① 設計技術
 - ② 合成方法

VOC分解触媒への適用**実用化イメージ**

溶剤燃焼装置



脱臭フィルタ

波及効果

- ・VOC分解触媒への適用により、**低エネルギー、低コスト化**

**VOC分解触媒分野での実用化
(溶剤燃焼装置、脱臭フィルタ)**

事業原簿 IV2.1-1/1

7/8

(2) 今後の展開

基礎技術の確立

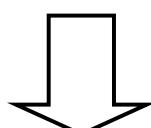
(VOC分解触媒、H26～29)

**実用化検討、実証試験**

(フィルタ化検討等、H29～31)

**上市(H32～)**

年度	H26	H27	H28	H29	H30	H31
研究段階 (VOC分解触媒)			→			
開発段階 (実用化検討)				→		
製品化段階 (実証試験等)					→	

基礎技術の実用化に成功**省エネ効果、環境に負荷の高い副生成物の削減に大きく貢献**

事業原簿 IV2.1-1/1

8/8

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発

「副生ガス高効率分離・精製プロセス 基盤技術開発」（中間評価）

III 2.2.4 & IV 2.2 気相法によるPCP複合触媒開発の成果と実用化 (公開)

昭栄化学工業株式会社

2011年6月9日(木)



事業原簿 III-2.2.4

1/7

III. 研究開発成果について (1) 本研究開発の目的

公開

昭栄化学工業の事業

独創的な技術を用いた電子部品用材料の開発・製造・販売

- ・導電ペースト
- ・抵抗ペースト
- ・各種金属粉末、酸化物
- ・ナノ金属粉末
- ・金属触媒
- など



電子部品、デバイス



電子機器

昭栄化学工業としてのニーズ

既存事業で蓄積された技術を応用した新規な機能性材料の開発と
それによる新規市場の開拓

本プロジェクトの目的

- ・PCP複合触媒の設計/開発/製造技術を構築する
- ・PCP複合触媒によるCO₂の高効率変換技術を開発し、その優位性を実証する

中間目標の達成度表

研究開発項目	目標	成果	達成度	今後の課題・対応
気相法によるPCP複合触媒の開発	①気相法によるPCP合成の実証	気相法によりPCPを合成するための基礎的な条件を見出した	◎	加速費で導入した新しい試作設備を活用して、試作/評価サイクルのスピードアップを図る
	②CO ₂ からの選択性60%以上で、含酸素化合物(シュウ酸など)を効率的に生成できるPCP複合触媒の調製(2種)	気相法によりPCP複合触媒粒子が合成できた(現在触媒能を評価中)	△ 23年度末達成見込	
	③次年度以降のスケールアップ検討の試設計プロセスの要件の解明	PCP合成に関するスケールアップに対しでは見通しがたった	○	得られたサンプルの電極触媒能評価を行い、特性面での問題点を抽出する

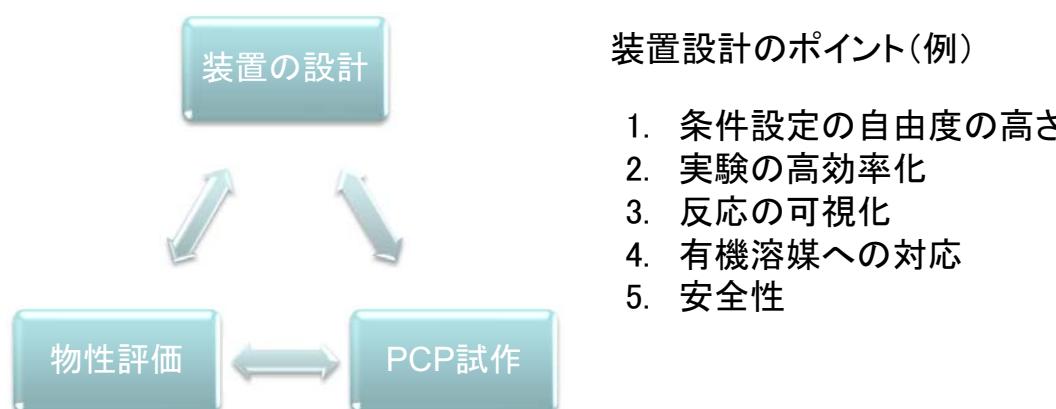
事業原簿 III-2.2.4 p.2

◎ 大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

3/7

小型反応試作機の設計開発

PCPの試作に適した小型反応試作機の設計を行い、実際に試作を繰り返しながら改良を進めた



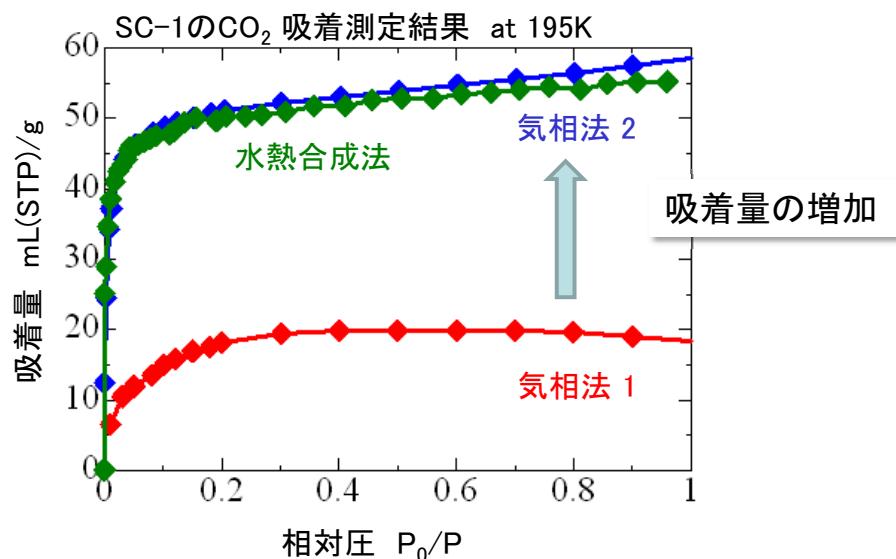
装置設計のポイント(例)

1. 条件設定の自由度の高さ
2. 実験の高効率化
3. 反応の可視化
4. 有機溶媒への対応
5. 安全性

試作機の改良を重ねることにより、多様な条件での試作検討が可能になり
CO₂を吸着するPCPの検討が可能になった

気相法によるPCPの生成可能性の検証 【PCP SC-1, SC-2】

既存PCPの耐熱性や耐溶媒性、CO₂吸着性能等を考慮して、検討するPCPを抽出
PCP SC-1, SC-2の試作に取り組んだ



反応条件を最適化することで、水熱合成法と同等のCO₂吸着量を持つPCPを
気相法を用いて合成できた(世界初)

PCP複合触媒の合成

PCP原料 + 触媒 → PCP複合触媒
(小型試作機使用)

各種分析

XRD測定
PCPの存在を確認

FT-IR測定
触媒の存在を確認

STEM/EDX分析
PCPと触媒の構成元素の存在を確認

TG-DTA測定
複合触媒においても
触媒の分解挙動を確認

↓
PCP/触媒の複合体の生成を確認

本プロジェクトにおける昭栄化学工業にとっての**実用化**は、触媒やナノ粒子などの機能性材料とPCPを複合化した**新規素材を設計/開発/製造する技術を構築すること**を指す

CO₂還元触媒の開発（本プロジェクトの目的）



チャレンジングで社会的・技術的なインパクトが大きい

気相法によるPCP複合触媒の合成技術開発（昭栄化学工業の目標）



昭栄化学工業が量産技術を有しており、独創的な技術によって製造した機能性PCP複合素材を、世界に先駆けて市場に提供できる

- ・環境/エネルギー/バイオなどへのPCPの応用研究は、海外の研究プロジェクトなどを中心に検討が始まっている
- ・昭栄化学工業が、いち早くPCP複合素材を研究用サンプルとして提供することで、日本における各分野での技術開発が加速されることを期待している。

【メモ】