

六方相纤锌矿硫化锌微球的制备及性能研究

刘鑫彤 胡小波 徐现刚*

山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250000

摘要 以谷胱甘肽(GSH)为硫源,氯化锌($ZnCl_2$)为锌源,溴化十六烷基三甲铵(CTAB)为表面活性剂,乙二胺为反应媒介,采用水热法在较低温度(160 °C)下成功地合成六方相纤锌矿硫化锌(ZnS)纳米微球。采用扫描电子显微镜观察纳米微球的形貌,利用 X 射线衍射仪分析其物相,借助荧光光谱仪和紫外分光光度计分析不同条件下合成的硫化锌纳米微球的光学性能。实验结果表明,CTAB 能够促进空心微球的形成,以 CTAB 为致孔剂能够在相对较低的温度条件下得到由纳米粒子组成的微米量级的单分散六方相纤锌矿结构的硫化锌微球。通过改变其他反应参数可以得到不同壳厚的硫化锌微球,测试其发光性能发现空心球的荧光效果明显好于实心球。

关键词 材料; 六方相纤锌矿硫化锌; 水热法; 空心微球; 光学性能

中图分类号 O647.9 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201636.0816001

Synthesis and Characterization of Hexagonal Phase Wurtzite-Type ZnS Microspheres

Liu Xintong Hu Xiaobo Xu Xiangang

State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, Shandong 250000, China

Abstract The hexagonal phase wurtzite-type ZnS microspheres are synthesized by the hydrothermal method at relatively low reaction temperature (160 °C), with glutathione (GSH) as the sulfur source, $ZnCl_2$ as the zinc source, hexadecyl trimethylammonium bromide (CTAB) as the surfactant, and ethylenediamine as the reaction medium. The morphologies of microspheres are observed by scanning electron microscope, and their phase structures are analyzed by X-ray diffraction. In addition, the optical properties of samples synthesized under different conditions are characterized by fluorescence spectrometer and ultraviolet spectrophotometer. The experimental results show that CTAB can promote the formation of hollow spheres. The monodispersed hexagonal phase wurtzite-type ZnS microspheres at micrometer scale, which are composed of nanoparticles, can be obtained at relatively low reaction temperature when CTAB is used as the porogens. The ZnS hollow microspheres with different shell thicknesses can be synthesized by changing the reaction parameters. The test results show that the fluorescence intensity of hollow microspheres is higher than that of solid microspheres.

Key words materials; hexagonal phase wurtzite-type ZnS; hydrothermal method; hollow microsphere; optical property

OCIS codes 160.4236; 160.4670; 160.4760

1 引 言

硫化锌化学式为 ZnS , 是 II-VI 族电子过剩的本征半导体材料, 光传导性好, 在可见光及红外范围内的分散度低, 具有良好的荧光效应和电致发光特性^[1]。自然界中存在闪锌矿结构的立方相硫化锌(β -ZnS)和纤锌矿结构的六方相硫化锌(α -ZnS)两种同素异构体, 二者性质大不相同^[2-3]。其对应的禁带宽度分别为 3.66 eV 和 3.8 eV, 后者是前者的高温相变体, 温度为 1020 °C 时闪锌矿可以转变为纤锌矿, 但在一般低温下很难得到

收稿日期: 2016-03-14; 收到修改稿日期: 2016-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(51321091, 11134006)

作者简介: 刘鑫彤(1991—), 女, 硕士研究生, 主要从事材料物理与化学方面的研究。E-mail: 15069090169@163.com

导师简介: 胡小波(1963—), 男, 博士, 教授, 主要从事物理学方面的研究。E-mail: xbhu@sdu.edu.cn

* 通讯联系人。E-mail: xxu2002@163.com

纤锌矿硫化锌^[4]。

Li 等^[5]用热溶剂法在 120 °C 的条件下,通过醋酸锌和硫脲的直接反应合成了直径粒度小于 3 nm 的 ZnS;Rana 等^[6]利用自由基之间的反应制备了 ZnS 介孔材料;Xu 等^[7]采用电化学沉积法,以多孔阳极氧化铝膜为模板,制备了 ZnS 纳米线阵列;Liu 等^[8]制备了六角形的 ZnS 中空纳米级和半微米级微球;Gong 等^[9]用化学气相沉积法制备出 ZnS 三足状结构;Fang 等^[10]通过控制生长基片在蓝宝石管炉中的不同位置,利用物理气相沉积法实现了从 ZnS 纳米棒到纳米线、纳米带、纳米薄片的可控生长;程成等^[11]用热溶剂法研究了 ZnS:Eu²⁺ 的气敏性;Yan 等^[12]通过水热合成法制备了 ZnS 纳米管;吴晓等^[13]通过水热法合成了立方相 ZnS 微米球。空心微球具有密度低、比表面积大、吸附性强、表面渗透性和稳定性高等特点,空心部分可容纳大量客体分子,从而产生一些奇特的基于微观封装及包裹效应的性质^[14],在药物载体材料改性、光电学^[15]、催化和色谱分析等方面有很高的应用价值,同时硫化锌微球在医学成像方面也有重要的应用前景^[16]。但关于纤锌矿六方相 ZnS 空心微球制备的研究鲜有报道。

本文以谷胱甘肽(GSH)为硫源,氯化锌(ZnCl₂)为锌源,溴化十六烷基三甲铵(CTAB)为表面活性剂,在较低温度(160 °C)下,利用水热法一步合成由纳米粒子组成的单分散六方相纤锌矿硫化锌微球,并研究了其光学性能。该方法具有制备温度低,易操控的特点;所采用的硫源谷胱甘肽广泛分布在植物和动物细胞内,在保护细胞、对抗氧化损伤、捕获消灭有毒重金属离子方面起着重要的作用^[17],与其他硫源相比具有无毒无污染的优势,以此为原料合成的 ZnS 可广泛应用于生物领域。单分散硫化锌微球的直径分布在 500~1000 nm 之间,通过改变介质浓度等反应参数可以调控硫化锌微球的结构形貌,为微米或纳米球在光学、微电子和生物材料领域的应用提供了一定的参考。

2 实 验

2.1 样品制备

采用水热法制备硫化锌纳米微球的基本过程如下^[18]:

1) 称量生化级(纯度大于 98%)谷胱甘肽 0.500 g(1.626 mmol)与氯化锌 0.074 g(0.542 mmol),将其混合后溶解在 4 个盛有 35 mL 去离子水的烧杯中,分别编号为 1,2,3,4;

2) 根据目标产物的要求,分别取分析纯乙二醇 2.5,2,5,10 mL,依次滴加到上述 4 个烧杯中,在 34 °C 恒温下用磁力搅拌器搅拌 15 min,2,3,4 号烧杯中加入 0.011 g CTAB,1 号烧杯为空白对照,在磁力搅拌器上继续搅拌 10 min;

3) 分别将混合溶液转移到容积为 50 mL 且带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应高压釜中,密封后放入烘箱,在 160 °C 下反应 10 h;

4) 反应结束后,将反应釜取出并冷却至室温,利用离心机收集所得产物,用去离子水和无水乙醇交替洗涤三次,经 60 °C 恒温干燥得到最终产物。

表 1 为合成 ZnS 样品所采用的反应条件,其中 c 为物质的量, V_E 为乙二醇体积, m 为质量。

表 1 合成 ZnS 的反应条件

Table 1 Reaction conditions for ZnS synthesis

	$c_{\text{GSH}}/c_{\text{Zn}}$	V_E/mL	m_{CTAB}/g	Temperature / °C	Time / h
ZnS-1	3:1	2.5	0	160	10
ZnS-2	3:1	2.5	0.011	160	10
ZnS-3	3:1	5	0.011	160	10
ZnS-4	3:1	10	0.011	160	10

2.2 分析与表征

采用粉末 X 射线衍射仪(D-8 X Advance,德国 Bruker 公司,德国)分析样品物相,X 射线光源为 Cu K_α 辐射(波长为 0.1542 nm),实验时扫描步长为 0.08°,衍射角 2θ 扫描范围为 10°~80°;利用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6700F,日立公司,日本)和透射电子显微镜(TEM,JEM-2010F,日立公司,日本)观察样品微观形貌;借助荧光光谱仪(PL,Hitachi F-4500,日立公司,日本)以及红外光谱仪(FT-IR,Vector-22,德国

Bruker 公司,德国)分别检测产物荧光性能以及官能团。

3 分析与讨论

3.1 物相分析

图 1 所示为不同合成条件下所得 ZnS 的 X 射线衍射(XRD)图。从图中可以看出,以 GSH 和 $ZnCl_2$ 为原料,乙二胺为聚合剂,CTAB 为表面活性剂,在较低温度下($160\text{ }^\circ\text{C}$)用水热法制备的产物的衍射图有三个明显的衍射峰,对应的 2θ 分别为 28.5° 、 47.5° 、 56.7° ,与 ZnS 标准卡片(JCPDS Card No.5-566)的衍射谱完全吻合,分别对应晶面(002)、(110)、(112)。由 Jade 软件分析可知,所得产物为纤锌矿 ZnS,XRD 图中无杂峰表明样品的纯度很高且结晶度好。这说明乙二胺和 CTAB 的存在不会改变产物的物相。

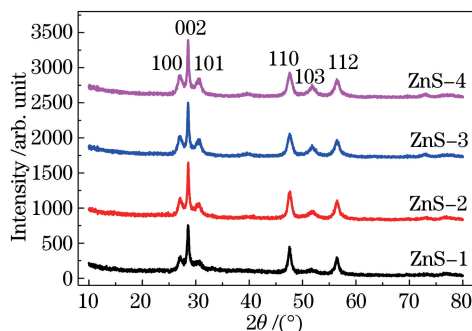


图 1 不同条件下合成 ZnS 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of ZnS samples synthesized under different conditions

3.2 形貌观察

图 2 为不同条件下合成的 ZnS 的形貌。由图 1 可知,不存在 CTAB 时产物为致密的 ZnS 球,直径约为 500 nm ,与之前文献的报道一致^[19]。乙二胺的含量保持不变,加入 CTAB 后产物的形貌发生明显变化,直径变大,由原来的 500 nm 增加到 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。同时,球不再致密而变为空心状态,并且由纳米片组装而成,这说明 CTAB 的加入使 ZnS 球的形成过程发生了明显改变。在此基础上,增加乙二胺含量,形貌再次发生变化。通过断裂口可以发现,微球由 ZnS 纳米棒组装而成,并且仍存在一定的空心。随着乙二胺含量的继续增加,ZnS 微球成为致密的、由 ZnS 纳米棒组装而成的实心球。

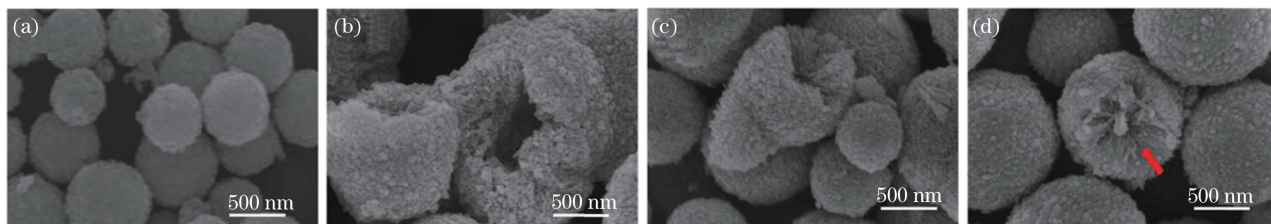


图 2 不同条件下合成 ZnS 的 SEM 图像。(a)ZnS-1; (b)ZnS-2; (c)ZnS-3; (d)ZnS-4

Fig. 2 SEM images of ZnS samples synthesized under different conditions. (a) ZnS-1; (b) ZnS-2; (c) ZnS-3; (d) ZnS-4

乙二胺和 CTAB 对 ZnS 微球形貌的影响可能原因如下:不存在 CTAB 时,乙二胺作为粘结剂,将形成的纳米球组装成致密的 ZnS 微球;当存在 CTAB 时,作为表面活性剂,CTAB 不仅对纳米级 ZnS 造成影响,同时也对组装过程产生一定影响。在不同的溶液体系中,CTAB 形成的临界胶束浓度不同。当乙二胺含量较低时,在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下加入的 CTAB 无法形成临界胶束^[20-21],只形成一些不规则的纳米颗粒,同时,CTAB 使得乙二胺的组装能力降低而形成空心球。随着乙二胺含量的提高,CTAB 在体系中形成胶束,进而产生长度约为 200 nm 的规则棒状 ZnS 纳米颗粒,如图 2(d)红色箭头所示。乙二胺含量的增加使得组装能力得到提高,使 ZnS 纳米棒最终组装成实心致密的 ZnS 微球。

3.3 光学性质分析

图 3 为不同样品分别在 $260, 270, 280, 290\text{ nm}$ 激发下的发射光谱,其中 λ_{ex} 为激发波长。由图可知,微纳

结构对 ZnS 的发光性能有很大影响。由图 3(a)可知,在不同的激发波长下,发射光谱基本一致,最强峰在 349 nm 处,此处的发射峰由近能带边缘(NBE)产生^[22]。394 nm 处的发射峰与 Kar 等^[22]报道的纳米带在 250 nm 激发下的发射峰一致。位于 480 nm 附近的发射峰是众所周知的 Zn 空位发射峰^[23]。

加入 CTAB 之后,如图 3(b)所示,在 350 nm 处发射峰的强度明显增加,提高了 6 倍左右,且发射峰的位置蓝移到 336 nm 附近,而在 394 nm 和 480 nm 处的发射峰强度基本没有变化。这说明 CTAB 的加入及其引起的结构变化主要对近能带边缘产生影响,使发射强度明显增加并且发生蓝移。随着乙二胺含量的增加,如图 3(c)所示,ZnS 微球的结构再次发生变化,空心度下降。与此同时,在 394 nm 处的发射强度再次增加,位置红移至 337 nm,约为只加入 2.5 ml 乙二胺样品的 12 倍。当乙二胺含量再次增加时,如图 3(d)所示,ZnS-4 微球成为完全实心状态,而此时在 350 nm 处的发射强度明显下降,同时发射峰的位置红移到 342 nm 处,与纳米颗粒组成的实心 ZnS-1 微球发射峰位置相近,但是比 ZnS-1 微球的发射强度高一倍左右。一方面,ZnS-4 的表面比 ZnS-1 更粗糙,形成的 ZnS 微球结构更松散,纳米颗粒之间形成了较多的纳米孔,纳米孔的存在使得 ZnS-4 具有更大的比表面积;另一方面,纳米孔表面的硫空位也会增强荧光强度^[24]。此外,ZnS-4 由纳米棒组装而成,纳米棒体积大于组装 ZnS-1 的纳米颗粒,这使得量子效应减弱,从而使 ZnS-4 的峰位比 ZnS-1 蓝移了 7 nm。为了更明显地比较发射峰强度的变化,单独比较了 4 组样品在 280 nm 激发下发射峰的强度,结果如图 4 所示。

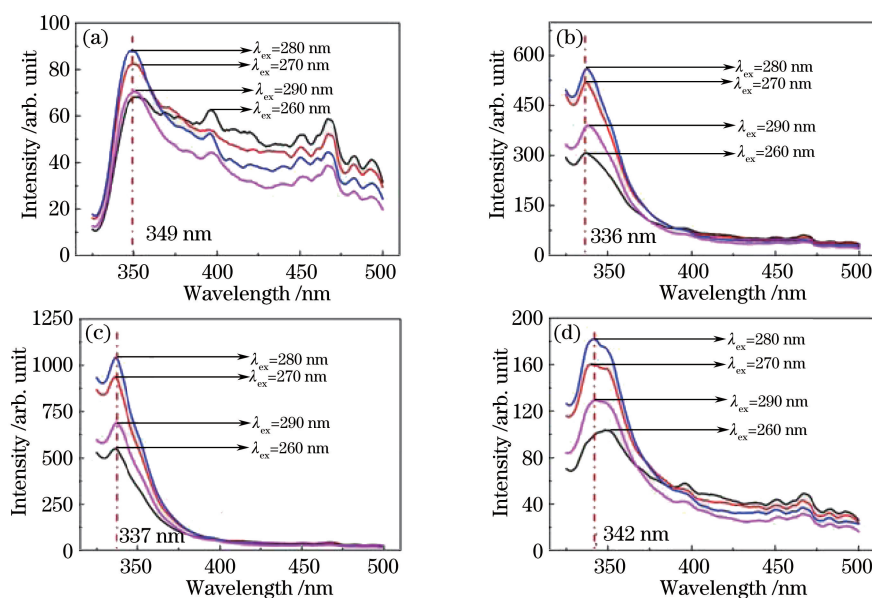


图 3 不同条件下合成的 ZnS 样品在不同激发波长下的发射光谱。(a)ZnS-1; (b)ZnS-2; (c)ZnS-3; (d)ZnS-4

Fig. 3 Emission spectra of ZnS samples synthesized under different conditions at different excitation wavelengths.

(a) ZnS-1; (b) ZnS-2; (c) ZnS-3; (d) ZnS-4

通过上述分析可以得知,空心度对近能带边缘产生影响,使 ZnS 微球的荧光性能得到提高。但并不是空心度越大越好,只有在适当的空心度下,荧光强度才能达到最大值。同时,空心度也会影响近能带边缘发射峰的位置,空心度提高,发射峰蓝移;空心度降低,发射峰红移。可以理解为空心度越高,晶格常数就越小,这导致了纳米结构的本征振动频率变大,吸收峰蓝移^[25]。此外,由 ZnS 纳米棒组装的 ZnS 微球的荧光性能比由 ZnS 纳米颗粒组装的 ZnS 微球高,且前者的晶相比后者更为一致(图 1),同时由于 CTAB 形成的胶束,棒状的 ZnS 晶体结构更为完善,体积变大,荧光强度得到提高。

图 5 所示为紫外-可见光吸收谱。ZnS-1、ZnS-3 均有两个吸收峰,其中 ZnS-1 在 345 nm 附近有一个窄的吸收峰,而 ZnS-3 的峰位红移至 355 nm 处,这与组装微球的粒径有关^[26],且 ZnS-3 的峰带明显变宽变强,这可能与 ZnS 样品的空心结构有关,即所谓的空心效应^[27]。空心效应的影响机制还有待进一步研究。

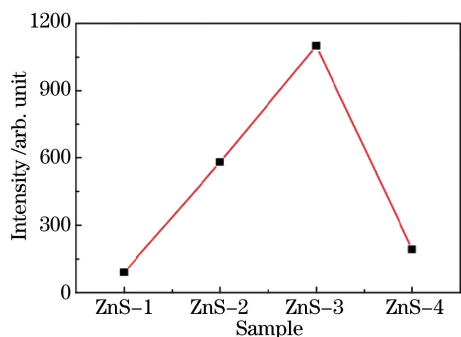


图4 不同样品在 280 nm 激发波长下的发射光谱强度

Fig. 4 Emission spectrum intensities of different samples at excitation wavelength of 280 nm

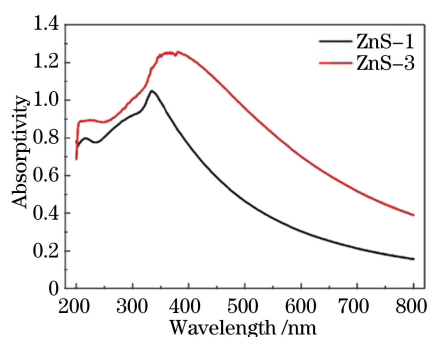


图5 不同条件下合成的 ZnS 样品的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of ZnS samples synthesized under different conditions

3.4 表面官能团分析

为了分析制备的 ZnS 表面官能团类型,测试了 4 种样品的红外光谱,如图 6 所示。由图可以看到,在 $626, 1062, 1620 \text{ cm}^{-1}$ 附近有比较明显的振动峰,这些振动峰分别对应 C-H、C-N 和 N-H^[28],这与乙二胺分子的官能团一致。这些官能团的存在可以为 ZnS 微球结合生物大分子提供基础。例如, $-\text{NH}_2$ 官能团通过共价键可以结合包含 $-\text{NH}_2$ 的生物大分子,从而使制备的 ZnS 微球在生物领域得以应用。

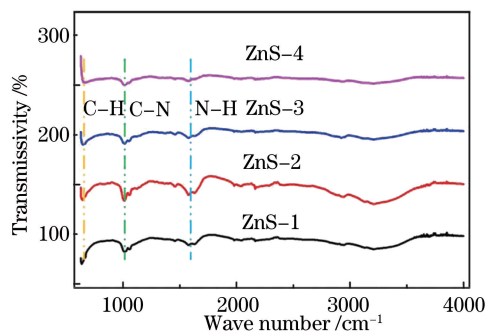


图6 不同 ZnS 样品的红外光谱

Fig. 6 Infrared spectra of different ZnS samples

4 结 论

实验采用水热法在较低温度($160 \text{ }^\circ\text{C}$)下实现了单分散自组装六方相纤锌矿结构的空心硫化锌微球的可控制备,微球直径在 $500 \sim 1000 \text{ nm}$ 范围内。采用 SEM 观测其微观形貌,并通过 PL 和紫外分光光度计研究其光学性能,通过测试可知,不同条件下合成的材料光学性能有很大差异。添加 CTAB 且当乙二胺加入量为 5 mL 时,ZnS 微球由实心变为空心,荧光效果最好,带边发生蓝移,吸收谱带明显变宽,这一特性在光电子器件方面有潜在应用,但空心效应的影响机制还有待进一步研究。

参 考 文 献

- Fendler J H. Nanoparticles and nanostructured films[M]. Xiang Jinzhong, Wu Xinghui, Transl. Beijing: Beijing Chemical Industry Press, 2003: 416.
芬德勒. 纳米粒子与纳米结构薄膜[M]. 项金钟, 吴星慧, 译. 北京: 北京化学工业出版社, 2003: 416.
- Wells A F. Structural inorganic chemistry[M]. Oxford: Oxford University Press, 2012.
- West A R. Solid state chemistry and its applications[M]. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- Zhang Dongfeng, Zhang Yahui, Guo Lin, *et al.* Synthesis of α -ZnS nanoparticles and their photoluminescence and Raman properties[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(12): 1985-1988.
张东风, 张亚辉, 郭林, 等. α -ZnS 纳米粒子的制备及其光致发光和拉曼特性[J]. 物理化学学报, 2007, 23(12): 1985-1988.

- 5 Li Y, Ding Y, Zhang Y, *et al.* Photophysical properties of ZnS quantum dots[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1999, 60(1): 13-15.
- 6 Rana R K, Zhang L, Yu J C, *et al.* Mesoporous structures from supramolecular assembly of *in situ* generated ZnS nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2003, 19(14): 5904-5911.
- 7 Xu X J, Fei G T, Yu W H, *et al.* Preparation and formation mechanism of ZnS semiconductor nanowires made by the electrochemical deposition method[J]. *Nanotechnology*, 2005, 17(2): 426.
- 8 Liu H J, Ni Y H, Han M, *et al.* A facile template-free route for synthesis of hollow hexagonal ZnS nano- and submicro-spheres[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(12): 2908-2912.
- 9 Gong J, Yang S, Huang H, *et al.* Experimental evidence of an octahedron nucleus in ZnS tetrapods[J]. *Small*, 2006, 2(6): 732-735.
- 10 Fang X S, Ye C H, Zhang L D, *et al.* Temperature-controlled catalytic growth of ZnS nanostructures by the evaporation of ZnS nanopowders[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(1): 63-68.
- 11 Cheng Cheng, Wu Ziqi. Photoluminescence spectra of the CdSe/ZnS quantum dot doped polymethylmethacrylate material [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(9): 0906003.
程 成, 吴兹起. CdSe/ZnS 量子点掺杂聚甲基丙烯酸甲酯材料的光致荧光光谱[J]. *光学学报*, 2013, 33(9): 0906003.
- 12 Yan C L, Xue D F. Conversion of ZnO nanorod arrays into ZnO/ZnS nanocable and ZnS nanotube arrays via an *in situ* chemistry strategy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(51): 25850-25855.
- 13 Wu Xiao, Wang Hao. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ZnS microspheres[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(3): 453-458.
吴 晓, 汪 浩. ZnS 微米球的水热合成及光催化性能研究[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(3): 453-458.
- 14 Kubisa P. Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers[J]. *Journal of Polymer Science Part A*, 2005, 43(20): 4675-4683.
- 15 Kim Y, Kim S J, Cho S P, *et al.* High-performance ultraviolet photodetectors based on solution-grown ZnS nanobelts sandwiched between graphene layers[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 1-8.
- 16 Yu J H, Kwon S H, Petrášek Z, *et al.* High-resolution three-photon biomedical imaging using doped ZnS nanocrystals [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(4): 359-366.
- 17 Schaaff T G, Knight G, Shafiqullin M N, *et al.* Isolation and selected properties of a 10.4 kDa gold: Glutathione cluster compound[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(52): 10643-10646.
- 18 Wu Q, Cao H, Zhang S, *et al.* Generation and optical properties of monodisperse wurtzite-type ZnS microspheres[J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(18): 7316-7322.
- 19 Liu Haichao, Chen Hua, Li Yaozhong, *et al.* 1-hexene hydroformylation on supported aqueous-phase catalyst of rhodium complex[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1994, 8(1): 22-28.
刘海超, 陈 华, 黎耀忠, 等. 负载水溶性铑-膦配合物催化 1-乙烯氢甲酰化反应的研究[J]. *分子催化*, 1994, 8(1): 22-28.
- 20 Zou Yaohong, Yu Weijie. The influence of temperature, NaCl and ethanol on CMC of ionic-type surfactants in aqueous solution[J]. *Journal of Changshu College*, 2003, 17(4): 45-49.
邹耀洪, 鱼维洁. 温度、氯化钠及乙醇对离子型表面活性剂临界胶束浓度的影响[J]. *常熟高专学报*, 2003, 17(4): 45-49.
- 21 Li Y J, You L P, Duan R, *et al.* Straight ZnS nanobelts with wurtzite structure synthesized by the vapour phase transport process and their crystallization and photoluminescence properties[J]. *Nanotechnology*, 2004, 15(5): 581-585.
- 22 Kar S, Chaudhuri S. Solvothermal synthesis of nanocrystalline FeS₂ with different morphologies[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 398(1-3): 22-26.
- 23 Zhang H, Zhang S Y, Zuo M, *et al.* Synthesis of ZnS nanowires and assemblies by carbothermal chemical vapor deposition and their photoluminescence[J]. *European Journal of Inorganic chemistry*, 2005, 2005(1): 47-50.
- 24 Song C X, Yang M L, Wang D B, *et al.* Synthesis and optical properties of ZnS hollow spheres from single source precursor[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(8): 1021-1025.
- 25 Zhang Rui, Zhu Yabin, Bi Yu, *et al.* Fabrication and its optical properties of ordered ZnO nanoparticle arrays[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(6): 0630003.
张 锐, 朱亚彬, 毕 玉, 等. 有序 ZnO 纳米阵列的制备及其光学特性[J]. *光学学报*, 2014, 34(6): 0630003.
- 26 Cheng Cheng, Di Shitao. Determination of nonlinear dependence between absorption and dispersion of CdSe/ZnS quantum dots doped in ultraviolet glue[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(6): 0612009.

- 程 成, 翟诗滔. 紫外胶基底中 CdSe/ZnS 量子点的吸收与色散非线性关系的确定 [J]. 光学学报, 2014, 34(6): 0612009.
- 27 Panda S K, Chaudhuri S. Chelating ligand-mediated synthesis of hollow ZnS microspheres and its optical properties [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 313(1): 338-344.
- 28 Mohamed M E. Synthesis and spectroscopic characterization of l-aspartic acid complexes with metals of the lanthanides family [J]. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 2013, 6: 91-115.