

Chế tạo và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu SnO_2 /ống nano TiO_2 trong vùng ánh sáng nhìn thấy

- Nguyễn Thị Thái Thanh
- Trần Hồng Huy
- Trần Hoài Hân
- Phạm Văn Việt
- Lê Văn Hiếu

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

- Cao Minh Thì

Trường Đại học Công nghệ TP. HCM (HUTECH)

(Bài nhận ngày 10 tháng 01 năm 2017, nhận đăng ngày 30 tháng 10 năm 2017)

TÓM TẮT

Trong bài báo này, các hạt nano SnO_2 được đính trên ống nano TiO_2 (SnO_2/TNTs) bằng phương pháp thủy nhiệt một bước nhằm tăng cường khả năng quang xúc tác của ống nano TiO_2 (TNTs). Cấu trúc và hình thái của vật liệu được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Hạt nano SnO_2 đính trên TNTs giúp làm giảm tốc độ tái hợp của cặp điện tử-lỗ trống tại bề mặt

Từ khóa: ống nano TiO_2 , SnO_2/TNTs , quang xúc tác, vật liệu tổ hợp, ánh sáng mặt trời

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, tốc độ đô thị hóa và việc xả thải của các nhà máy công nghiệp đã làm cho môi trường nước bị ô nhiễm nghiêm trọng. Vì vậy, việc nghiên cứu chế tạo các vật liệu có hoạt tính quang xúc tác nhằm ứng dụng trong lĩnh vực xử lý nước đang được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm. Ống nano TiO_2 (TNTs) với cấu trúc tứ phương được biết đến như một vật liệu có hoạt tính quang xúc tác cao và được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý nước [1, 2]. Tuy nhiên, do TNTs có độ rộng vùng cấm khá lớn, khoảng 3,8 eV ở điều kiện nhiệt độ phòng đã làm sự hấp thụ của nó chỉ xảy ra trong vùng ánh sáng tử ngoại của phổ mặt trời. Bên cạnh đó, tốc độ tái hợp nhanh của các cặp lỗ

tiếp xúc làm tăng hiệu suất quang xúc tác của vật liệu. Khảo sát khả năng quang xúc tác của vật liệu SnO_2/TNTs với các nồng độ SnO_2 khác nhau được thực hiện trên đối tượng là dung dịch xanh methylene (MB) một chất nhuộm màu trong ngành công nghiệp. Kết quả cho thấy rằng, vật liệu tổ hợp SnO_2/TNTs với hàm lượng 2 % SnO_2 đính trên TNTs cho khả năng quang xúc tác cao nhất với hiệu suất là 70 % sau 180 phút được chiếu dưới ánh sáng mặt trời.

trống và điện tử sinh quang cũng làm cản trở khả năng quang xúc tác của nó [3-5]. Do đó, nhằm tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu này, người ta thường pha tạp các kim loại như Au, Ag, Pt... [5-7], hay oxide kim loại như SnO_2 , ZnO ... [3, 4, 8].

Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng: Việc thêm vào, làm mất bớt hoặc làm tái sắp xếp các nguyên tử Ti/O trong cấu trúc có thể làm giảm độ rộng vùng cấm của vật liệu [9-11]. Ngoài ra, sự kết hợp hai loại bán dẫn có độ rộng vùng cấm tương tự sẽ giúp các điện tử dịch chuyển từ vùng dẫn của chất này sang chất khác, từ đó giúp quá trình phân tách điện tích hiệu quả hơn [7, 9, 11]. Trong số các vật liệu quang xúc tác được tạo thành từ cặp bán dẫn, hệ vật liệu

SnO₂/TNTs được các nhà nghiên cứu quan tâm nhiều nhất. Hoạt tính quang xúc tác của cặp oxide SnO₂/TNTs phụ thuộc rất nhiều vào sự phân ly hạt tải trên hệ vật liệu này [12, 13]. SnO₂ và TNTs có độ rộng vùng cấm lần lượt là 3,6 và 3,8 eV [4], vì vậy khi kết hợp hai bán dẫn này lại với nhau, các điện tử từ vùng dẫn của TNTs sẽ di chuyển xuống vùng dẫn của SnO₂, tương tự như vậy lỗ trống sẽ di chuyển từ vùng hóa trị của SnO₂ lên vùng hóa trị của TNTs [4, 6, 14]. Sự di chuyển này làm ngăn cản sự tái hợp của cặp điện tử-lỗ trống giúp tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu [4, 6, 7]. Trong một nghiên cứu độc lập, *Xin Xu và các cộng sự* đã chỉ ra rằng SnO₂ là vật liệu bán dẫn có độ linh động điện tử cao (100–200 cm²V⁻¹s⁻¹) do đó, nó sẽ giúp việc truyền tải điện tích trở nên nhanh hơn [4, 8]. Hơn thế nữa, do đáy vùng dẫn của SnO₂ dương hơn so với TiO₂ [4, 5, 8], dẫn đến sự di chuyển của các điện tử kích thích từ vùng dẫn của TiO₂ tới SnO₂, từ đó làm cản trở quá trình tái hợp điện tử và lỗ trống, giúp hiệu suất quang xúc tác của cấu trúc dị thể này tăng lên [4-6].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu tổ hợp SnO₂/TNTs bằng phương pháp thủy nhiệt một bước, đồng thời khảo sát khả năng quang xúc tác của nó với các hàm lượng SnO₂ pha tạp khác nhau. Dung dịch xanh methylen (MB) được sử dụng như là một chất hữu cơ chỉ thị màu trong nghiên cứu này.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất và vật liệu

Hóa chất sử dụng để tổng hợp SnO₂/TNTs bao gồm: Tin (IV) chloride pentahydrate (SnCl₄.5H₂O, Trung Quốc, độ tinh khiết 99 %), hydrazine hydrate (N₂H₄.H₂O, Trung Quốc, độ tinh khiết, 99 %), bột TiO₂ thương mại (Trung Quốc), sodium hydroxide (NaOH, Trung Quốc, độ tinh khiết 96 %), chlohydric acid (HCl, Trung Quốc, nồng độ 37 %), acetone (C₃H₆O) , ethanol (C₂H₆O) và nước khử ion (DI).

Quy trình tổng hợp SnO₂/TNTs bằng phương pháp thủy nhiệt

Đầu tiên, lấy 68,6 g NaOH cho vào 157 mL nước DI, khuấy từ trong 15 phút. Sau đó 1,7 g TiO₂ thương mại được thêm vào dung dịch trên và tiếp tục khuấy từ thêm 30 phút nữa. Tiếp đó, thay đổi khối lượng SnCl₄.5H₂O và N₂H₄.H₂O để được các nồng độ tiền chất SnO₂ dính trên TNTs lần lượt 1 %, 2 %, 5 % và 15 % và tiếp tục khuấy 30 phút nữa. Sau đó, cho toàn bộ dung dịch trên vào hệ thủy nhiệt (autoclave) và được đặt ở nhiệt độ 135 °C trong 24 giờ. Mẫu sau khi thủy nhiệt được xử lý bằng acid HCl và nước DI cho đến pH bằng 7. Cuối cùng, mẫu được sấy ở 80 °C trong 5 giờ.

Các đặc trưng của vật liệu

Hình thái bề mặt và hình dạng vật liệu được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) từ máy JEM-1400. Độ kết tinh của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) từ máy Bruker D8 - Advance 5005, sử dụng bức xạ Cu K α ($\lambda = 1,5406$ Å). Khả năng quang xúc tác của vật liệu được xác định bằng máy quang phổ kế UV-Vis Hitachi U2910.

Khảo sát khả năng quang xúc tác

Lấy 0,01 g mẫu có hàm lượng SnO₂ khác nhau phân tán trong 60 mL dung dịch MB có nồng độ 20 ppm. Dung dịch này được khuấy từ trong bóng tối 1 giờ để quá trình hấp thụ và giải hấp xảy ra hoàn toàn. Sau đó, đem chiếu dưới ánh sáng của đèn giả phổ mặt trời, bằng đèn Philips có công suất 120 W. Độ hấp thụ của dung dịch được đo mỗi 10 phút chiếu đèn. Tất cả các mẫu đều được kiểm tra 3 lần và lấy giá trị trung bình của các lần đo này.

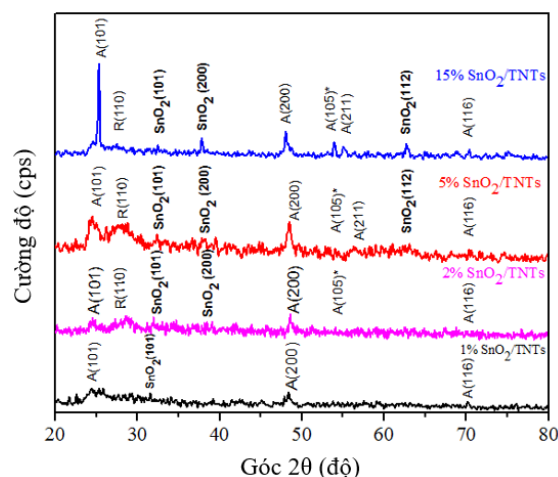
Hiệu suất quang phân hủy được tính theo công thức $\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \%$, trong đó C₀ là

cường độ hấp thụ của dung dịch sau khi đạt trạng thái cân bằng giải hấp và hấp thụ, C_t là cường độ hấp thụ tại thời điểm t.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể của vật liệu

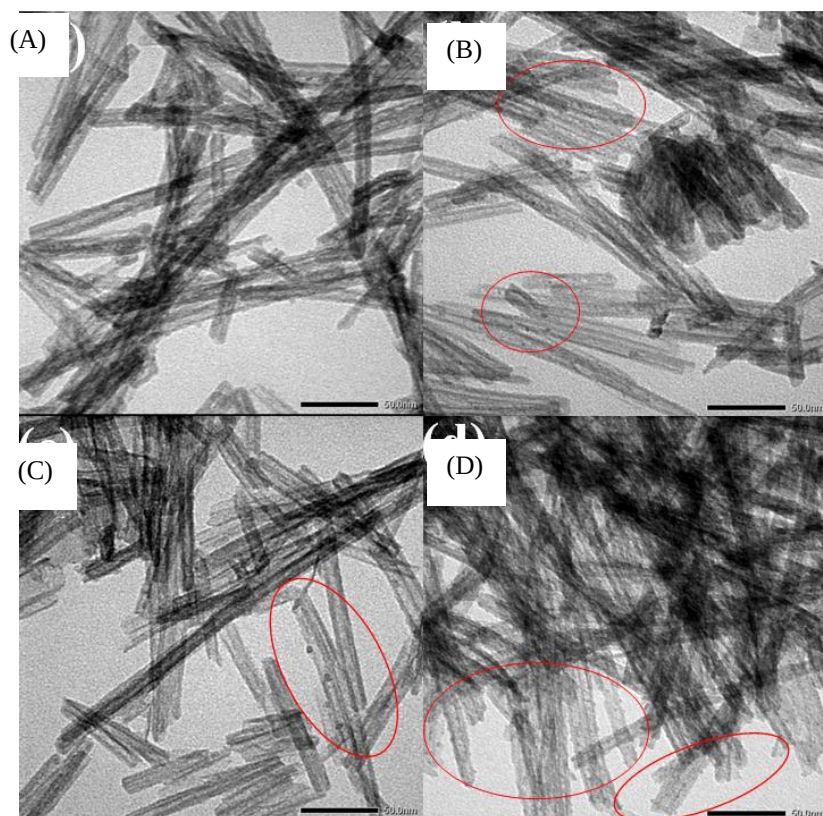
Hình 1 là giản đồ XRD của các mẫu với các nồng độ SnO_2 khác nhau. Hình 1 cho thấy với các nồng độ SnO_2 từ 1 đến 5 % có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ tại các góc nhiễu xạ 2θ lần lượt là $24,7^\circ$; $48,07^\circ$; $54,8^\circ$; $55,4^\circ$ và $63,3^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (101), (200), (105), (211) và (116) của pha anatase TNTs. Ngoài ra, còn có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ $25,75^\circ$ ứng với mặt mạng (110) của pha rutile TNTs. Bên cạnh các đỉnh nhiễu xạ kể trên, còn có sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ 2θ lần lượt tại $33,93^\circ$ và $38,00^\circ$ ứng với mặt mạng (101) và (200) của SnO_2 . Khi nồng độ SnO_2 tăng lên 15 %, ngoài các đỉnh nhiễu xạ của TNTs và SnO_2 như mẫu 5 % thì còn có sự xuất hiện thêm đỉnh nhiễu xạ mới tại $64,80^\circ$ tương ứng với các mặt mạng (112) của SnO_2 . Hơn thế nữa, cường độ các đỉnh nhiễu xạ tại (200) và (105) của SnO_2 cũng tăng lên đáng kể. Trong một nghiên cứu độc lập, theo Carmalt và các cộng sự thì khi kết hợp TiO_2 và SnO_2 , tinh thể sẽ có định hướng ưu tiên là mặt mạng (101) và (105) của TiO_2 , trong khi nếu ở cùng điều kiện mà chỉ tổng hợp TiO_2 thì mặt mạng (105) thường không xuất hiện [7]. Nhận xét này có thể cho thấy khá tương đồng với kết quả XRD trong nghiên cứu này.



Hình 1. Giản đồ XRD của SnO_2/TNTs với nồng độ của SnO_2 là 1 %; 2 %; 5 % và 15 %

Hình thái học của vật liệu

Hình 2 thể hiện ảnh TEM của các mẫu 1 %, 2 %, 5 % và 15 % SnO_2/TNTs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt một bước. Hình 2A cho thấy TNTs được tạo thành có kích thước đồng đều, đường kính ống trung bình khoảng 10-12 nm, tuy nhiên với nồng độ 1 % SnO_2 thì chưa có sự xuất hiện hạt nano SnO_2 . Hình 2B cho thấy sự xuất hiện của các hạt nano SnO_2 đính trên TNTs với đường kính rất nhỏ và mật độ khá thấp, trong khi các hạt nano SnO_2 đã xuất hiện với kích thước lớn hơn (Hình 2C). Hình 2D cho thấy sự hình thành rất nhiều các hạt SnO_2 , kích thước trung bình của chúng khoảng 1-3 nm. Kết quả này cho thấy, khi hàm lượng SnO_2 lớn, các hạt nano SnO_2 có khả năng bám lên TNTs nhiều hơn.

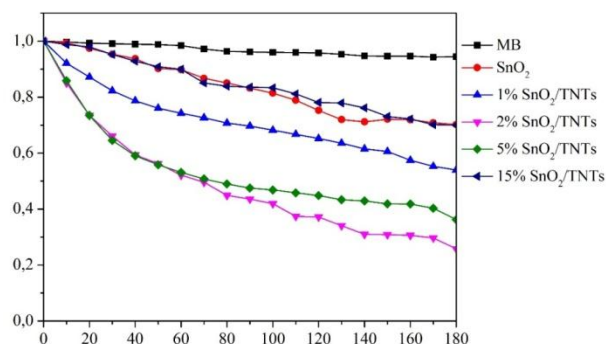


Hình 2. Ảnh TEM của các mẫu SnO_2/TNTs với nồng độ pha tạp SnO_2 lần lượt là 1 % (A), 2 % (B), 5 % (C) và 15 % (D)

Khả năng quang xúc tác của vật liệu

Hình 3 thể hiện tốc độ phân hủy của các mẫu với hàm lượng SnO_2 khác nhau. Kết quả cho thấy khi tiến hành gắn các hạt nano SnO_2 vào TNTs thì hiệu suất quang xúc tác được cải thiện đáng kể. Điều này thể hiện ở chỗ hoạt tính quang xúc tác của SnO_2/TNTs tăng dần khi hàm lượng của SnO_2 tăng từ 1 % - 2 % và giảm dần khi hàm lượng SnO_2 tăng từ 5 % - 15 %. Trong đó, hàm lượng SnO_2 tối ưu được tìm ra là 2%. Hơn thế nữa, hiệu suất quang xúc tác của mẫu 15 % SnO_2 thấp hơn rất nhiều so với TNTs. Điều này có thể giải thích là do số lượng các hạt SnO_2 hình thành nhiều và bao quanh ống TiO_2 càng dày thì ánh sáng càng khó tương tác tới bề mặt ống TiO_2 để tạo ra cặp điện tử-lỗ trống sinh quang, cũng như sự tiếp xúc bề mặt giữa ống nano TiO_2 với MB giảm, vì vậy hiệu suất quang xúc tác bị giảm [4].

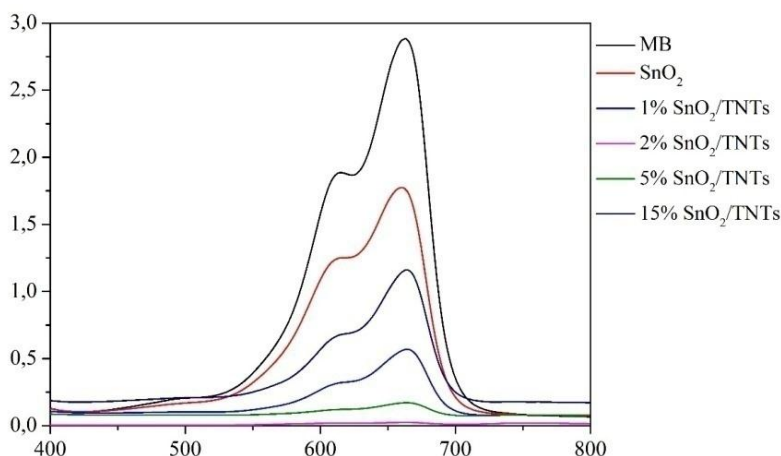
Kết quả này phù hợp với ảnh TEM trong Hình 2D, ở đó các một số các hạt SnO_2 xuất hiện dày đặc và bao quanh TNTs.



Hình 3. Tốc độ phân hủy MB của SnO_2/TNTs theo các nồng độ SnO_2 khác nhau

Hình 4 thể hiện phổ hấp thụ của dung dịch MB khi có chất xúc tác sau 180 phút chiếu ánh sáng mặt trời của các mẫu có hàm lượng pha tạp SnO_2 khác nhau. Kết quả cho thấy cường độ hấp thụ đặc trưng tại bước sóng 664 nm của dung dịch MB không có chất xúc tác sau 180 phút chiếu đèn vẫn giữ nguyên không đổi. Tuy nhiên,

với sự có mặt của các chất xúc tác SnO_2/TNTs thì cường độ đỉnh đặc trưng này giảm dần và với mẫu 2 % thì đỉnh hấp thụ này gần như biến mất. Điều này chứng tỏ rằng với mẫu 2 % SnO_2 đã phân hủy rất tốt và gần như là hoàn toàn MB sau 180 phút chiếu sáng.

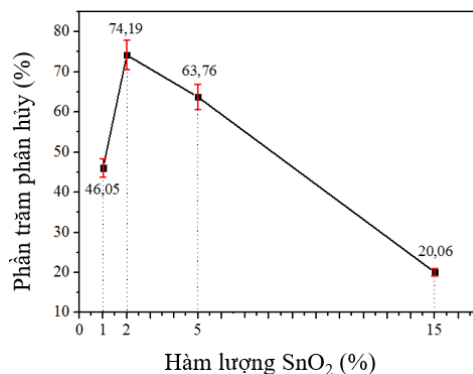


Hình 4. Phổ hấp thụ của dung dịch MB khi có các chất xúc tác sau 180 phút chiếu ánh sáng mặt trời

Hình 5 thể hiện hiệu suất quang xúc tác dưới ánh sáng mặt trời của vật liệu SnO_2/TNTs theo hàm lượng SnO_2 . Qua đồ thị cho thấy, hiệu suất quang xúc tác tăng dần từ 1 % đến 2 %, sau đó giảm dần từ 2 % đến 15 %. Mẫu 2 % SnO_2/TNTs đạt hiệu suất cao nhất (khoảng 70-75 %) và mẫu 15 % SnO_2/TNTs cho hiệu suất thấp nhất (chỉ khoảng 15-20 %).

Bảng 1 cho thấy mẫu 2 % SnO_2/TNTs được tổng hợp một bước bằng phương pháp thủy nhiệt trong nghiên cứu này có hoạt tính quang xúc tác khá mạnh, thể hiện ở việc chỉ sử dụng một lượng chất xúc tác rất nhỏ (0,01 g) đã có thể phân hủy

được trên 70 % dung dịch MB 20 ppm sau 180 phút.



Hình 5. Hiệu suất quang phân hủy dưới ánh sáng mặt trời của mẫu với hàm lượng tiền chất SnO_2 khác nhau sau 180 phút

Bảng 1. So sánh khả năng quang xúc tác của một số chất xúc tác dị thể $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ở các điều kiện khác nhau

Loại chất xúc tác	Phương pháp tổng hợp	Loại chất chỉ thị (nồng độ)	Khối lượng chất xúc tác (g)	Thể tích dung dịch chất thử (mL)	Nguồn chiếu	Thời gian chiếu (phút)	Hiệu suất phân hủy (%)	Tài liệu tham khảo
$\text{SnO}_2/\text{TN Ts}$	Hai bước: thủy nhiệt + hóa học	Nước thải dệt (~40 mg/L)	0,03	40	Trực tiếp ánh sáng mặt trời	180	100	[3]
		MB (30 mg/L)	0,03	40	Đèn UV (30W, $\lambda = 364 \text{ nm}$)	45	100	
Màng $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$	Lắng đọng hơi hóa học có sự hỗ trợ của hệ keo	Chất nhuộm Resazurin	Màng dày $\approx 7 \mu\text{m}$)		Đèn UVA (thông lượng = $3,67 \cdot 10^{14} \text{ photons}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$)	91	100	[7]
Tấm TiO_2 trên ống SnO_2	Hai bước: xử lý axit ống nano polymer và thủy nhiệt	Rhodamine B (10 mg/L)	0,05	50	Đèn Xenon (500 W, $\lambda < 420 \text{ nm}$)	60	100	[8]
TNTs/ $\text{SnO}_2\text{-Pb}$	Quá trình tiếp xúc và kích hoạt hạt $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ lên TNTs	MB (3,2 mg/L)			Đèn Xenon	180	90	[12]
$\text{SnO}_2/\text{TN Ts}$	Hai bước: Thủy nhiệt + dung nhiệt	MB (16 mg/L)	0,05	100	30 W	20	56,9	[4]
Hạt nano $\text{SnO}_2/\text{TN Ts}$	Thủy nhiệt một bước	MB (20 mg/L)	0,01	60	Đèn giả phổ mặt trời (Philips 120 W)	180	~ 70	Nghiên cứu này

KẾT LUẬN

Vật liệu tổ hợp SnO_2/TNTs đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt một bước. Kết quả cho thấy các hạt nano SnO_2 với kích thước trung bình 1-3 nm phân bố rải rác trên TNTs ở nồng độ tiền chất SnO_2 là 5 % và xuất hiện nhiều hơn, thậm chí là dày đặc khi nồng độ tăng lên 15 %. Các ống nano này có đường kính

trung bình từ 10 đến 12 nm và dài cỡ vài μm . Vật liệu SnO_2/TNTs cho thấy khả năng quang xúc tác vượt trội so với hạt nano SnO_2 thuần dưới điều kiện ánh sáng mặt trời. Kết quả khảo sát khả năng quang xúc tác trên dung dịch MB cho thấy hiệu suất quang xúc tác của mẫu với hàm lượng 2 % SnO_2/TNTs hơn 70 %.

Synthesis and survey of the photocatalytic activity of SnO₂/TiO₂ nanotubes material under visible light

- Nguyen Thi Thai Thanh
- Tran Hong Huy
- Tran Hoai Han
- Pham Van Viet
- Le Van Hieu

University of Science, VNU-HCM

- Cao Minh Thi

Ho Chi Minh City University of Technology (HUTECH)

ABSTRACT

In this paper, SnO₂ nano particles were loaded on TiO₂ nanotubes (SnO₂/TNTs) by one-step hydrothermal method with the purpose to enhance the photocatalytic ability of TiO₂ nanotubes (TNTs). Structure and morphology of the material were characterized by X-ray diffraction measurement (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). SnO₂ nano particles onto TNTs prevent the recombination of electron-hole pairs at the interface area. This contribution increased the photocatalytic efficiency of the

material. The effect of SnO₂ contents on the photocatalytic activities of the composite materials was also investigated with methylene blue that is chosen as the pollutant in industry. The results showed that SnO₂/TNTs composite materials had been successfully synthesized by one-step hydrothermal method and SnO₂/TNTs composite material with 2 % SnO₂ content loading possesses the highest photocatalytic efficiency with 70 % after 180 minutes illuminated under sunlight.

Key words: TiO₂ nano tubes, SnO₂/TiO₂, photocatalysis, composite material, sunlight

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. N. Zhang, S. Liu, X. Fu, Y. Xu, Synthesis of M@TiO₂(M = Au, Pd, Pt) Core-shell nanocomposites with tunable photoreactivity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115,18, 9136–9145 (2011).
- [2]. R. Nadarajan, W.A.W. Bakar, R. Ali, R. Ismail, Photocatalytic degradation of 1,2-dichlorobenzene using immobilized TiO₂/SnO₂/WO₃ photocatalyst under visible light: Application of response surface methodology, *Arabian Journal of Chemistry* (2016) In Press.
- [3]. K. Rajkumar, P. Vairaselvi, P. Saravanan, V.T.P. Vinod, M. Cernik, Visible-light-driven SnO₂/TiO₂ nanotube nanocomposite for textile effluent degradation, *RSC Advances*, 5, 26, 20424–20431 (2015).
- [4]. L. Hou, C. Yuan, Y. Peng, Synthesis and photocatalytic property of SnO₂/TiO₂ nanotubes composites, *Journal Hazardous Materials*, 139, 2, 310–315 (2007).
- [5]. H. Guan, X. Wang, Y. Guo, C. Shao, X. Zhang, Y. Liu, R. Louh, Controlled synthesis of Ag-coated TiO₂ nanofibers and their enhanced effect in photocatalytic applications, *Applied Surface Science*, 280, 720–725 (2013).

- [6]. Y. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: synthesis and applications, *Chemphyschem*, 11, 13, 2698–713 (2010).
- [7]. S. Ponja, S. Sathasiva, N. Chadwick, A. Kafizas, S.M. Bawaked, A.Y. Obaid, S. Thabaiti, S.N. Basahel, I.P. Parkin, C.J. Carmalt, Aerosol assisted chemical vapour deposition of hydrophobic TiO₂-SnO₂ composite film with novel microstructure and enhanced photocatalytic activity, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 20, 6271 (2013)
- [8]. X.X. Xu, G. Yang, J. Liang, S. Ding, C. Tang, H. Jang, W. Yan, G. Yang, D. Yu, Fabrication of one-dimensional heterostructured TiO₂@SnO₂ with enhanced photocatalytic activity, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 1, 116–122 (2014).
- [9]. X. Zou, J. Liu, J. Su, F. Zuo, J. Chen, P. Feng, Facile synthesis of thermal- and photostable titania with paramagnetic oxygen vacancies for visible-light photocatalysis, *Chemistry*, 19, 8, 2866–73 (2013).
- [10]. J. Tao, T. Luttrell, M. Batzill, A two-dimensional phase of TiO₂ with a reduced bandgap, *Nature Chemistry*, 3, 4, 296–300 (2011).
- [11]. I. Justicia, P. Ordejón, G. Canto, J. L. Mozos, J. Fraxedas, G. A. Battiston, R. Gerbasi, A. Figueras, Designed self-doped titanium oxide thin films for efficient visible-light photocatalysis, *Advanced Materials*, 14, 19, 1399–1402 (2002).
- [12]. S. Chang, S. Chen, Y. Huang, Synthesis, structural correlations, and photocatalytic properties of TiO₂ nanotube/SnO₂-Pd nanoparticle heterostructures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 5, 1600–1607 (2011).
- [13]. C. Gao, X. Li, B. Lu, L. Chen, Y. Wang, F. Teng, J. Wang, Z. Zhang, X. Pan, E. Xie, A facile method to prepare SnO₂ nanotubes for use in efficient SnO₂-TiO₂ core-shell dye-sensitized solar cells, *Nanoscale*, 4, 11, 3475–81 (2012).
- [14]. S. Nasirian, H. M. Moghaddam, Polyaniline assisted by TiO₂:SnO₂ nanoparticles as a hydrogen gas sensor at environmental conditions, *Applied Surface Science*, 328, 395–404 (2015).