

表面 Au 负载对 BiVO₄ 纳米多孔膜 光电化学性能的影响

田旭,高昌盛,顾琳,李玉洁,崔银龙,隋美蓉*
(徐州医科大学医学影像学院,江苏徐州 221004)

摘要:采用电化学沉积法在透明导电玻璃衬底上成功制备出高表面积的 BiVO₄ 纳米多孔光阳极,研究了表面 Au 负载对其光电化学(PEC)性能的影响。利用 SEM、UV-Vis、PEC 性能评价及电化学阻抗谱等对其进行分析。结果表明,Au 负载并未显著改变样品形貌;Au 负载有助于增强材料在可见光区的吸收;Au 负载有利于增强 BiVO₄ 光阳极的光电流,使其 1.23 V 时的光电流由 1.24 mA/cm² 增强至 2.24 mA/cm²,提高了近 1 倍;材料 PEC 性能的增强来自于固体电极/电解液界面特性的改善。同时,通过构筑光电化学电池评价样品的实际产氢性能发现,Au 负载有助于大幅提升材料的产氢性能,可由 33.2 μmol/(cm²·h) 增至 59.5 μmol/(cm²·h)。

关键词:光电化学;BiVO₄;纳米多孔膜;等离子体激发

中图分类号: O657.1;TB383.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)12-0180-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.033

Effect of surface Au loading on photoelectrochemical performance of BiVO₄ nano porous films

TIAN Xu, GAO Chang-sheng, GU Lin, LI Yu-jie, CUI Yin-long, SUI Mei-rong*

(School of Medical Imaging, Xuzhou Medical University, Xuzhou 221004, China)

Abstract: Nano porous BiVO₄ photoanodes with high surface area are successfully prepared on transparent conductive glass substrates by a facile electrochemical deposition. The effect of surface Au loading on its photoelectrochemical (PEC) performance is investigated. SEM results show that Au loading has not changed the sample morphology significantly. UV-Vis results show that Au loading is conducive to the absorption in visible light region. PEC results show that Au loading is conducive to enhance the photocurrent of BiVO₄ photoanode, which is nearly doubled from 1.24 mA·cm⁻² to 2.24 mA·cm⁻² at 1.23 V. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) reveals that the enhanced PEC performance comes from the improved interface quality of solid electrode/electrolyte. Furthermore, a PEC cell is constructed to evaluate the actual H₂ production performance. It is found that Au loading is helpful to improve the material's H₂ production performance greatly from 33.2 μmol·cm⁻²·h⁻¹ to 59.5 μmol·cm⁻²·h⁻¹.

Key words: photoelectrochemistry; BiVO₄; nano porous film; plasmon

半导体的光电化学(PEC)分解水产氢最早由日本东京大学 Fujishima 等^[1]于 1972 年在 TiO₂ 单晶体上发现。所谓光电化学就是作为固体电极的半导体材料与液体电解质间在光辐照下所发生的电化学反应,在光照条件下,固体电极中电子吸收光子能量,从基态跃迁到激发态,进而产生电荷传递。通过构建 PEC 电池实现全分解水,其包括 2 个半反应:一是发生在光阳极表面的水氧化反应;二是发生在光阴极或 Pt 对电极上的水还原反应。其中,前者需要 4 个电子参与反应,需要消耗更多的能量,因而 PEC 池产氢性能的好坏主要受制于其光阳极的

PEC 性能。迄今为止,人们相继发现 ZnO、WO₃、In₂S₃、α-Fe₂O₃、ZnIn₂S₄、BiVO₄ 等光阳极材料^[2-5]。然而,受制于带隙宽度和光生载流子扩散距离的影响,当前 PEC 池的实际太阳能产氢效率仅在 2%~3% 左右,远低于国际上公认 10% 的商业化水平。带隙过宽,难以捕获利用廉价丰富的太阳能资源,而光生载流子扩散距离短,则电荷复合损失严重。

作为一种有着可见光响应的半导体材料,BiVO₄ 有着性能稳定、不含有毒元素、带隙较窄、价带位置合适等优点,被认为是 PEC 分解水中有前景的材料。理论上可以实现 7.6 mA/cm² 的最大光电

收稿日期:2021-12-23;修回日期:2022-10-15

基金项目:江苏省大学生科研训练项目(202110313088Y)

作者简介:田旭(1999-),男,本科生,研究方向为医学影像技术,1246528765@qq.com;隋美蓉(1982-),女,博士,副教授,主要从事生物医学工程教学与科研工作,通讯联系人,smr2012@xzhmu.edu.cn。

流密度,相当于 AM 1.5G 标准太阳光照下 9.3% 的太阳能-氢转换效率^[6]。但 BiVO₄ 基光阳极的实际光电流密度却远低于其理论值,主要原因是载流子复合率高和表面水氧化动力学差,即在 PEC 水氧化过程中,大量光生载流子拥堵在光电极表面,来不及分离和转移,从而导致复合损失严重。目前主要采用 3 种方法提高 BiVO₄ 基光阳极的 PEC 性能:提高材料的表面积,有利于增强光阳极与电解液的接触,2014 年 Kim 等^[7]发明的两步电化学溶液沉积法制备出“蠕虫状”BiVO₄ 纳米多孔膜,其具有较大的表面积,目前多数课题组普遍采用这种路线制备 BiVO₄ 光阳极;掺杂 Mo、W 等元素也能有效增强 BiVO₄ 光阳极内部的载流子浓度和电导率 BiVO₄^[8-9],进而达到降低界面转移电阻、增强 PEC 性能的目的;表面沉积助催化剂也是增强 BiVO₄ 光阳极 PEC 性能的一种常用手段^[10-12],其将有助于增强光生空穴向电解液转移,增强材料的水氧化动力学特征。目前最常见的助催化剂有钴磷酸盐 (Co-Pi)、贵金属纳米颗粒 (Pt、Au、Ag 等)、羟基氧化铁 (FeOOH)、羟基氧化镍 (NiOOH) 等。

对 BiVO₄ 光阳极进行 Au 纳米颗粒修饰能够有效改善其 PEC 性能,但性能增强的机理还不清晰。为进一步探讨 Au/BiVO₄ 光阳极的工作机理,笔者采用电化学沉积法制备 BiVO₄ 纳米多孔光阳极,并对其 Au 纳米颗粒改性。采用光电流、电化学阻抗谱等多种分析方法对其性能进行综合评价,探讨 Au 负载对光生载流子分离、转移以及表面水氧化动力学的影响机理。进而以 BiVO₄ 作为光阳极构建 PEC 池,实现可见光分解水制氢,对产氢速率进行评价。

1 实验

1.1 化学试剂与仪器

五水合硝酸铋 [Bi(NO₃)₃·5H₂O]、碘化钾、对苯醌 (C₆H₄O₂)、乙醇、硝酸、乙酰丙酮氧钒 [VO(AcAc)₂]、二甲基亚砜 (C₂H₆OS)、氢氧化钠、四氯金酸 (HAuCl₄)、无水硫酸钠 (Na₂SO₄),均为 AR 级,国药集团化学试剂有限公司(上海)生产,所有的溶液均由超纯水 (Mili-Q,美国)配制。

磁力搅拌器;精密 pH 计;精密电子天平;马弗炉;烘箱;电化学工作站 (CHI660D,辰华,上海);气相色谱仪;场发射扫描电子显微镜 (SU8200, Hitachi,日本);X 射线衍射仪 (D8 Advance,

BRUKER,德国);稳态瞬态荧光谱仪 (FS5,爱丁堡,英国)等。

1.2 样品制备

采用电化学沉积和热处理的方法制备纳米多孔 BiVO₄ 光阳极。首先将 3.32 g KI 溶于 50 mL 水中,用浓 HNO₃ 调节 pH 至 1.75,缓慢加入 0.97 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 搅拌 2 h 使溶液成为红色,最后缓慢滴加 20 mL 的 0.23 mol/L 对苯醌-乙醇溶液,剧烈搅拌得到前驱体溶液。采用典型的三电极电池在 FTO 基底上电沉积 10 min 得到 BiOI 预制膜,工作偏压为 -0.143 V (相对饱和甘汞电极)。然后将 0.05 g VO(AcAc)₂ 溶于 1 mL 的二甲基亚砜中,磁力搅拌至充分溶解。取 0.15 mL 的上述溶液均匀滴涂在 BiOI 膜上 (2 cm×2 cm),在马弗炉中 450℃ 热处理 2 h (升温速率为 2℃/min)。最后,在 1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 30 min,去除多余的 V₂O₅,得到纳米多孔 BiVO₄ 薄膜样品。最后,将 BiVO₄ 光电阳极作为工作电极 (WE),在 0.1 V_{SCE} 的电位下,于 HAuCl₄ 水溶液 (0.5 mmol/L) 中电沉积 150 s,得到 Au/BiVO₄ 多孔膜。

1.3 材料的结构、形貌与 PEC 性能评价

利用 X 射线衍射仪 (D8 Advance, BRUKER, 德国)、场发射扫描电子显微镜 (S-4800, Hitachi, 日本)对实验样品的形貌、结构和厚度进行表征。利用紫外-可见分光光度计 (Cary300, 瓦里安,美国)表征样品的漫反射吸收光谱,结合 Tauc 公式拟合计算其禁带宽度。利用电化学工作站 (CHI660D, 辰华,上海)进行光电化学性能测试。以 BiVO₄ 多孔膜为工作电极 (WE) (整片电极面积为 2 cm×3 cm,使中间 1 cm×1 cm 有效面积暴露,其余部分则用绝缘胶覆盖),Pt 网为对电极 (CE),饱和甘汞 (Hg/HgCl₂) 为参比电极 (RE)。在实验过程中,3 个电极均与电化学工作站相连,以 500 W 氙灯 (CHF-XM-500W, 畅拓,北京)为辐照光源,以 0.1 mol/L Na₂SO₄ 水溶液为电解液。线性扫描伏安法的扫描范围为 -1.0~1.0 V,扫描速度为 5 mV/s;电化学阻抗谱是在光照下开路条件下测定,M-S 曲线是在黑暗下频率为 1.0 kHz 时测量。

1.4 光电化学析氢性能测试

移取一定体积的 0.2 mol/L 的 Na₂SO₃ 溶液至光电化学池中,并将三电极浸没到溶液中,严格密封,用氩气将化学池中的空气排净。在 500 W Xe 灯照射 (辐照强度校准为 100 mW/cm²)、1.23 V (相对

可逆氢电极)偏压下进行析氢实验。每隔 30 min 抽取 0.5 mL 气体打入气相色谱仪中分析 H_2 产量。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

样品的 SEM 图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,所制备 $BiOI$ 样品呈鳞片状交错分布,鳞片尺寸为 $1\sim 2\ \mu m$,非单晶体,由众多细小的纳米粒子构成。从图 1(b)中可以看出,当引入过量的钒源并经热处理后, $BiOI$ 可以转化为 $BiVO_4$, $BiVO_4$ 纳米多孔膜是由粒径为 $200\sim 500\ nm$ 的纳米颗粒连接而成,该结构使得电极与电解液间有充足的接触区域,从而提供大量的活性位点,缩短了载流子的扩散路径,有利于实现较好的 PEC 性能。从图 1(c)中可以看出, $Au/BiVO_4$ 多孔膜由直径为 $200\sim 500\ nm$ 的三维疏松多孔蠕虫状的纳米粒子相互交联而成,均匀地分布在 FTO 导电玻璃上。 $BiVO_4$ 多孔膜结构疏松,有利于 Au 纳米颗粒和电解液向内部渗透。由于 Au 颗粒太小(仅约为 $20\ nm$),肉眼很难从 SEM 图像中分辨出来。

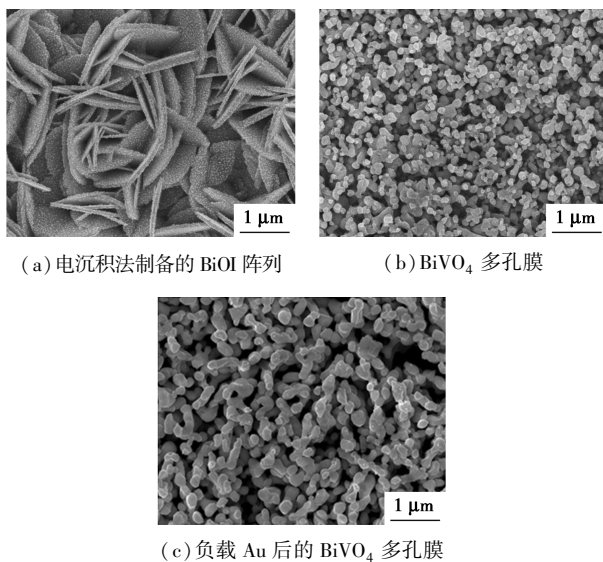


图 1 样品的 SEM 图

2.2 UV-Vis 分析

Au 颗粒改性前后纳米多孔 $BiVO_4$ 电极的 UV-Vis 光吸收谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, Au 颗粒改性能显著增强样品在可见光区域的光吸收,在 $550\ nm$ 附近出现 1 个显著的吸收峰,与表面等离子激元增强效应(SPR)有关。充分说明表面 Au 负载有利于样品对可见光的捕获,从而产生更多的光生电荷,有利于取得更好的光电催化性能。

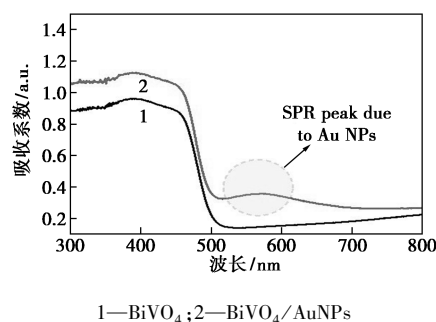
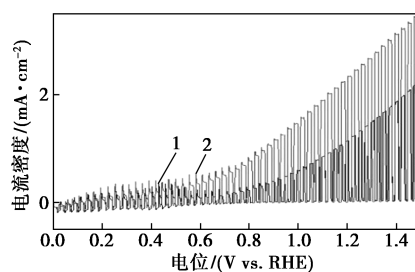


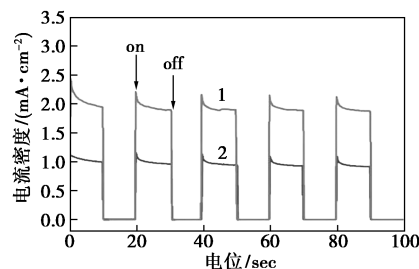
图 2 Au 颗粒改性前后的 $BiVO_4$ 多孔膜电极的 UV-Vis 吸收光谱比较

2.3 PEC 性能

$BiVO_4$ 与 $BiVO_4/Au$ 光阳极的光电流响应特性如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出, Au 颗粒改性能显著增强 $BiVO_4$ 电极的 PEC 性能,在 $1.23\ V$ (相对可逆氢电极)电位下的光电流由 $1.24\ mA/cm^2$ 增强至 $2.24\ mA/cm^2$,提高了近 1 倍。从图 3(b)中可以看出,随着光照时间的延长,光电流未出现明显衰减,表明样品有着较好的稳定性。此外,光照瞬间出现一系列光电流衰减的小尖峰,表明电极/电解液界面处存在电荷复合,部分光生电子/空穴对未及时运输而相互复合。



(a) 线性伏安曲线



(b) 恒电位下的光电流-时间响应特性曲线($1.23\ V_{RHE}$)

1— $BiVO_4$; 2— $BiVO_4/AuNPs$

图 3 负载 Au 颗粒前后 $BiVO_4$ 多孔膜电极的光电流响应特性

负载 Au 颗粒前后纳米多孔 $BiVO_4$ 电极的 Nyquist 曲线和 M-S 特性如图 4 所示,相应的拟合结果如表 1 所示。从图 4、表 1 中可以看出, Au 颗粒

改性有助于降低界面转移电阻 R_{CT} , 从 357 Ω 降到 344 Ω 。另外, 施主浓度 N_d 也随着 Au 改性而显著增大, 由 $3.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 增至 $6.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 施主浓度提升意味着电极/电解液界面处电荷浓度的增加, 进而降低界面转移电阻。

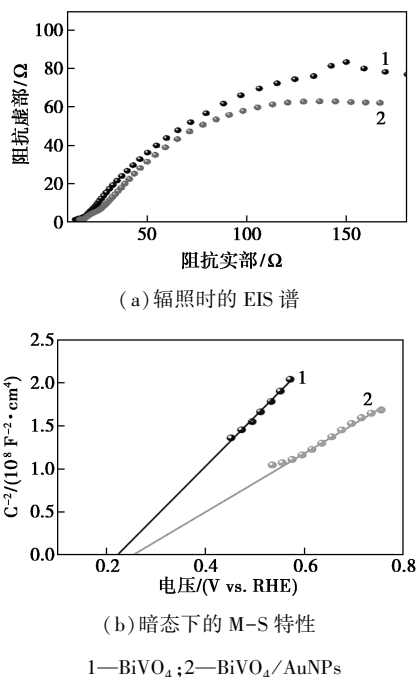


图 4 负载 Au 颗粒前后的 BiVO₄ 纳米多孔膜电极的 EIS 谱及 M-S 特性

表 1 纳米多孔膜 BiVO₄ 电极 Nyquist、M-S 特性曲线拟合数据

	R_s/Ω	R_{CT}/Ω	$\text{Slope} \times 10^8$	$N_d/10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$V_{FB}(V_{RHE})$
BiVO ₄	15	357	5.46	3.8	0.21
Au/BiVO ₄	17	344	3.47	6.0	0.25

综上所述, Au 颗粒表面改性导致 BiVO₄ 光阳极 PEC 性能增强的原因有: Au 纳米颗粒的表面等离子体效应有利于捕获可见光; Au 纳米颗粒的存在有利于积聚光生电荷, 使表面施主浓度提升, 从而有效地降低了界面转移电阻。

2.4 PEC 产氢性能

负载 Au 颗粒前后 BiVO₄ 多孔电极的光解水产氢性能及光电流变化情况如图 5 所示。从 5(a) 中可以看出, 随着光照时间的延长, 所制备样品的产 H₂ 量均随时间变化线性增加, 表明样品均有着良好的析氢稳定性。BiVO₄ 样品的实际产生 H₂ 速率为 $33.2 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, BiVO₄/Au 样品实际产生 H₂ 速率为 $59.5 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 表明 Au 颗粒改性能显

著增强 BiVO₄ 的 PEC 性能。从图 5(b) 中可以估计出样品的理论析氢速率分别为 $34.4 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 和 $60.2 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 对应 2 个样品的法拉第效率分别为 96.5% 和 98.8%, 表明不仅 PEC 池的密封性良好, 而且光生电荷得到充分利用。此外, 从图 5(b) 中还可以看到, Au 颗粒改性有助于增强 BiVO₄ 的光电流稳定性和改善 PEC 池的法拉第效率。

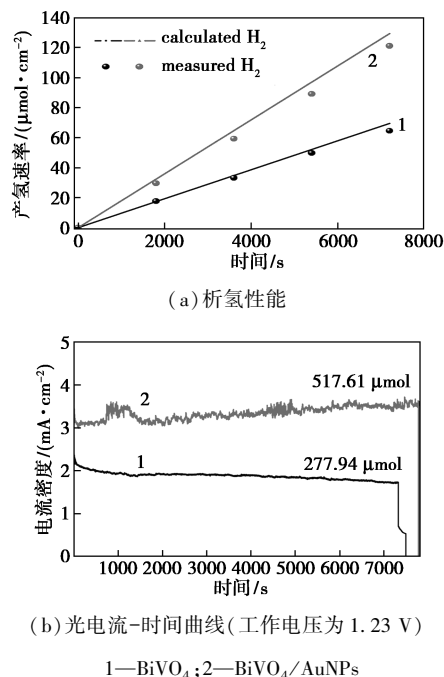


图 5 负载 Au 颗粒前后 BiVO₄ 多孔膜的析氢性能及光电流变化情况

3 结论

采用电化学沉积法制备了 BiVO₄ 纳米多孔光阳极, 并对其进行 Au 纳米颗粒改性, 研究 Au 沉积时间对 BiVO₄ 多孔电极 PEC 性能的影响, 并进行光电化学析氢性能评价。研究表明, 负载 Au 颗粒有助于增强 BiVO₄ 纳米多孔光阳极的 PEC 性能, 使其光电流由 $1.34 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 提高到 $2.46 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 主要原因在于 Au 纳米颗粒的表面等离子体效应有利于可见光吸收, 并有效降低了电极/电解液界面转移电阻。利用 BiVO₄ 作为光阳极构建 PEC 池, 实现了利用可见光分解水制氢, 在 1.23 V 电位下的析氢速率为 $33.2 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 法拉第效率达到 96.5%。经过 Au 改性后, PEC 池析氢速率可提升至 $59.5 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 产氢速率的变化趋势与光电流趋势一致。

(下转第 189 页)

(4) 此污泥调理流程完全符合污水处理厂污泥处理工艺,因此在不改动工艺流程的情况下,在原来的调理基础上进行改进,污泥脱水效率大大提高。

参考文献

- [1] 蒋波,傅佳骏,蔡伟民.污泥化学调理研究现状[J].上海化工,2007,(1):4-7.
- [2] 冀海壮,叶芬霞.高铁酸钾预处理对活性污泥脱水性能的影响[J].环境工程学报,2012,6(8):2837-2840.
- [3] 柯水洲,李海鹏,陈小龙.基于化学溶胞改善污泥脱水性能的实验研究[J].安全与环境工程,2015,22(6):35-41.
- [4] 冀海壮.高铁酸钾预处理在污泥脱水及厌氧消化中的作用[D].太原:太原理工大学,2012.
- [5] 台明青,董昆.PUWU、高铁酸钾和脱硫灰改善污泥脱水性能研究[J].南阳理工学院学报,2020,12(2):54-60.
- [6] Zhang Weijun, Cao Bingdi, Wang Dongsheng, *et al.* Variations in distribution and composition of extracellular polymeric substances (EPS) of biological sludge under potassium ferrate conditioning: Effects of pH and ferrate dosage[J].Biochemical Engineering Journal,2016,106:37-47.
- [7] 金润.碱-高铁酸钾预处理联合消化实现污泥减量化及作用机理研究[D].苏州:苏州科技大学,2019.
- [8] 罗宿星,母应丹,伍远辉.电化学联合高铁酸钾对剩余污泥的调理研究[J].遵义师范学院学报,2018,20(6):102-104.
- [9] Ye F, Ji H, Ye Y. Effect of potassium ferrate on disintegration of waste activated sludge (WAS) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 219: 158-163.
- [10] 谢玉辉,台明青,高科技,等.高铁酸钾耦合聚丙烯酰胺改善乙醇厌氧污泥脱水性能[J].南阳理工学院学报,2018,10(4):105-111.
- [11] 张彦平,张千,李一兵,等.高铁酸钾与碱耦合处理剩余污泥的实验研究[J].环境污染与防治,2018,40(4):377-382.
- [12] 刘昌庚,曾成华,伍斌,等.微波-高铁酸钾耦合调理城市剩余活性污泥[J].环境污染与防治,2018,40(2):123-127,150.
- [13] 冯银芳.高铁酸钾—超声联合对印染污泥溶胞及脱水性能的影响研究[D].广州:广东工业大学,2015.
- [14] 武辰.高铁酸钾/高铁酸钾破解剩余污泥研究[D].北京:北京林业大学,2014.
- [15] 郭宇衡.高铁酸钾对污泥的脱水减量研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [16] Lim M, Kim M. Effectiveness of potassium ferrate (K_2FeO_4) for simultaneous removal of heavy metals and natural organic matters from river water[J].Water Air Soil Pollut,2010,211:313-322.
- [17] Zhang H, Zheng L, Li Z, *et al.* One-step Ferrate(VI) treatment as a core process for alternative drinking water treatment [J]. Chemosphere, 2020, 242: 125134.
- [18] Sailo L, Pachau L, Yang J K, *et al.* Efficient use of ferrate(VI) for the remediation of wastewater contaminated with metal complexes [J]. Environmental Engineering Research, 2015, 20(1): 87-89.
- [19] 蔡灵敏,罗西子,周珉,等.CPAM及与FeCl₃联用改善污泥脱水性能的研究[J].工业水处理,2019,39(6):81-85.
- [20] 曹秉帝,张伟军,王东升,段晋明.污泥絮凝调理对絮体理化性质的影响机制研究[J].环境污染与防治,2016,38(2):29-33,39.
- [21] 胡正猛.超声促进污泥板框压滤脱水的研究[D].南京:南京工业大学,2005.
- [22] Houghton J I, Quarmby J, Stephenson T. Municipal waste-water sludge dewaterability and the presence of microbial extracellular polymer[J].Water Sci Technol,2001,44:373-379.
- [23] Higgins M J, Novak J T. Characterization of exocellular protein and its role in bioflocculation [J]. J Environ Eng, 1997, 123: 479-485. ■

(上接第183页)

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] Dhamodharan P, Chen J, Manoharan C. Fabrication of in doped ZnO thin films by spray pyrolysis as photoanode in DSSCs [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 23: 100956.
- [3] Peng G, Lu H, Liu Y, *et al.* The construction of a single-crystalline SbSI nanorod array-WO₃ heterostructure photoanode for high PEC performance [J]. Chemical Communications, 2021, 57: 335-338.
- [4] Jiang F, Gunawan, Harada T, *et al.* Pt/In₂S₃/CdS/Cu₂ZnSnS₄ thin film as an efficient and stable photocathode for water reduction under sunlight radiation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(42): 13691-13697.
- [5] Lin Y, Cai H, Chen H, *et al.* One-pot synthesis of Bi₄V₂O₁₁/BiVO₄ heterostructure with enhanced photocatalytic activity for dye degradation [J]. Applied Surface Science, 2021, 544: 148921.
- [6] Wang Q, Hisatomi T, Jia Q, *et al.* Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1% [J]. Nature Materials, 2016, 15(6): 611-615.
- [7] Kim T W, Choi K S. Nanoporous BiVO₄ photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting [J]. Science, 2014, 343: 990-994.
- [8] Huang M, Bian J, Xiong W, *et al.* Low-dimensional Mo:BiVO₄ photoanodes for enhanced photoelectrochemical activity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(8): 3602-3609.
- [9] Choi J, Sudhagar P, Kim J H, *et al.* WO₃/W:BiVO₄/BiVO₄ graded photoabsorber electrode for enhanced photoelectrocatalytic solar light driven water oxidation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(6): 4648-4655.
- [10] Moniz S J A, Zhu J, Tang J. 1D Co-Pi modified BiVO₄/ZnO junction cascade for efficient photoelectrochemical water cleavage [J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(10): 1301590.
- [11] Jiang F, Gunawan, Harada T, *et al.* Pt/In₂S₃/CdS/Cu₂ZnSnS₄ thin film as an efficient and stable photocathode for water reduction under sunlight radiation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(42): 13691-13697.
- [12] Wang S C, Chen P, Bai Y, *et al.* New BiVO₄ dual photoanodes with enriched oxygen vacancies for efficient solar-driven water splitting [J]. Advanced Materials, 2018, 30(20): 1800486. ■