

## Effect of solvent and precursor on the CeO<sub>2</sub> nanoparticles fabrication

Ji-Young Ock, Jeong-Hun Son and Dong-Sik Bae<sup>†</sup>

School of Nano & Advanced Materials Eng., Changwon National Univ., Changwon 51140, Korea

(Received April 27, 2018)

(Revised May 10, 2018)

(Accepted June 8, 2018)

**Abstract** Ceria (CeO<sub>2</sub>) is a rare earth oxide, which has been widely investigated to improve the property. It is important to increase the surface area of CeO<sub>2</sub>, because high surface area of CeO<sub>2</sub> can improve the catalytic ability. CeO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by a solvothermal process. A discussion on the influence of solvent ratio and precursors on CeO<sub>2</sub> nanoparticles was performed. The size and degree of the agglomeration of the synthesized CeO<sub>2</sub> could be tuned by controlling those parameters. The average size and distribution of prepared CeO<sub>2</sub> powders was in the range of 3 to 13 nm and narrow, respectively. The XRD pattern showed that the synthesized CeO<sub>2</sub> powders were crystalline with cubic phase of CeO<sub>2</sub>. The average particle size was calculated by Scherrer equation and FE-TEM images. The morphology of the synthesized CeO<sub>2</sub> particle was objected using FE-TEM and FE-SEM. Specific surface area of the synthesized CeO<sub>2</sub> was determined using BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation.

**Key words** Solvothermal, Nanoparticle, CeO<sub>2</sub>, Precursors

## CeO<sub>2</sub> 나노 분말 합성에 미치는 용매 및 전구체의 영향

옥지영, 손정훈, 배동식<sup>†</sup>

창원대학교 신소재공학과, 창원, 51140

(2018년 4월 27일 접수)

(2018년 5월 10일 심사완료)

(2018년 6월 8일 게재확정)

**요약** Cerium oxide는 촉매의 효율을 증가하기 위해서는 비표면적이 높은 것이 필요하여 많은 연구가 되고 있다. 비표면적이 높은 세리아 나노 입자를 용매열 공정으로 합성하였다. 세리아 입자 형성에 전구체의 종류와 용매의 비율이 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 합성된 세리아의 응집 및 크기를 제어할 수 있었다. 합성된 입자의 크기는 약 3~13 nm이고, 분포는 균일하였다. 합성된 세리아의 결정상은 X-선 회절 분석결과 cubic이고, 미세구조는 투과전자현미경과 주사전자현미경으로 분석하였다. 합성된 세리아 입자의 비표면적은 BET로 측정하였다.

### 1. 서론

Cerium oxide는 특유의 물리, 화학적 성질에 의해 고체산화물 연료전지(SOFC), 산소가스센서, 자외선 흡수제(UV absorbent), 연마제 등 매우 광범위한 분야로 응용되어 사용된다[1-9]. 세리아는 주위의 산소 농도에 따라 산화/환원 작용을 하며 우수한 산소 저장 능력을 가지고 있으며, 특히 자동차의 배기 가스를 분해하여 무독성의 가스로 변환하는 촉매로써 널리 응용되고 있다[10-12]. 이 때 촉매의 활동도는 표면 면적에 의존하므로, 높은

값의 비표면적을 얻는 것이 핵심이다[13]. 나노 크기의 세리아의 경우, 벌크 상태의 분말과 비교했을 때 더 우수한 성능의 산화/환원 작용 및 OSC 성능을 가지므로 꾸준히 관심을 가지고 연구되어 왔다[14-19]. 그러나, 입자의 크기가 작아지면 입자들끼리 강한 응집 작용이 일어나므로 높은 비표면적을 얻기는 쉽지 않다[20]. 세리아 나노 입자를 합성하는 방법은 침전법, 졸겔법, 마이크로 에멀전법, 용매열 공정 등 다양한 공정이 있다[21-29]. 침전법과 졸겔법은 높은 결정성을 가지는 분말을 만들기 위해 추가적인 고온 반응 공정을 필요로 한다. 이 과정에서 입자들은 표면 에너지를 낮추기 위해 응집이 되며, 불규칙한 모양을 형성한다[30, 31]. 이를 제어하기 위해 계면활성제를 첨가하며, 계면활성제를 제거하

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: dsbae7@changwon.ac.kr

기 위한 공정을 필요로 한다[14]. 용매열 공정은 계면활성제나 추가 열처리 필요 없이 상대적으로 낮은 온도에 고순도의 높은 결정성을 갖는 분말을 합성할 수 있다 [32-35]. 특히 용매열 공정은 사용되는 용매의 종류에 따라 용매의 분자 구조가 바뀌며, 형성되는 결정의 물리적인 접근을 제어하여 응집을 막을 수 있다[36, 37]. 본 연구에서는, 높은 비표면적을 갖는 세리아 나노 분말을 합성하기 위하여 전구체 종류 및 용매 비율을 제어하였다.

## 2. 실험

용매열 공정을 이용한 나노 세리아 합성 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 세리아 전구체는 각각 Cerium(III) nitrate hexahydrate[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, SIGMA-ALDRICH], Cerium(III) acetate hydrate[Ce(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, SIGMA-ALDRICH]를 사용하였다. 0.1 M의 세륨 전구체 수용액에 Ammonium hydroxide[NH<sub>4</sub>OH, 25.0~28.0 %, DAEJUNG]를 이용하여 용액의 pH를 11로 맞춘 뒤, 450 rpm에서 혼합하였다. 그리고 침전된 수용액을 원심분리기를 이용하여 분리한 다음, 이를 증류수와 에탄올이 각각 100 : 0, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75의 부피 비율로 섞인 용매에 재 분산하였다. 혼합 후 용액을 테플론 용기에 옮겨 담고 고온 반응 용기에 넣어 120°C에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 용액은 원심분리기를 이용하여 4000 rpm에서 에탄올로 5회 세척한 뒤 건조기에서 100°C로 하루 동안 건조하였다.

결정성은 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, MiniFlexII, RIGAKU)를 2θ 범위로 20~80° 범위로 측정하여 확인하였다. 측정된 값은 Scherrer 공식에 대입하여 평균 입자 크기를 계산하였다. 합성된 세리아의 형상 및 응집은 전계 방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, CZ/MIRA I LMH, TESCAN)를 이용했고, 입자의 형상 및 크기는 투과전자현미경(Field

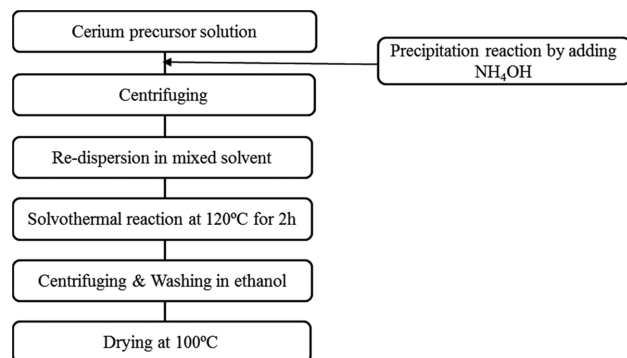


Fig. 1. Solvothermal procedure for synthesizing the CeO<sub>2</sub> nanoparticles.

Emission Transmission Electron Microscope, JEM 2100F, JEOL)을 이용하여 측정하였다. 비표면적은 비표면적 분석기(BET, Autosorb-iQ, Quantachrome Instrument)를 이용하여 관측하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 용매열 공정으로 합성된 세리아 분말의 XRD 측정 결과이다. Cerium acetate로 합성된 세리아 분말에 비해서 모든 조건에서 결정성이 낮은 것을 확인하였다. 이는 용매 내부에 잔존하는 긴 체인의 acetate에 의해 입자들끼리의 접근 및 성장이 steric hindrance에 의해 방해되어 나타난 것으로 생각된다[35]. Fig. 2(h)의 XRD 상을 보면, CeO<sub>2</sub> fluorite 상과 rutile 상이 혼재되어 나타났다. Rutile 상은 fluorite보다 불안정한 상으로, 이는 고온 반응 공정 중 용매 내부에 존재하는 acetate

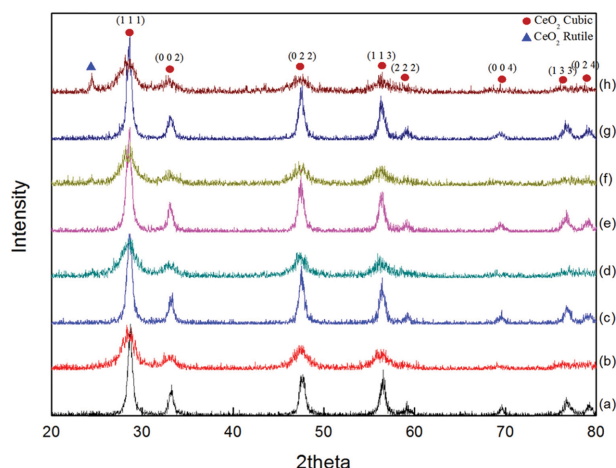


Fig. 2. XRD patterns of CeO<sub>2</sub> with different ethanol/water solutions; (a) Nitrate, ethanol 0 %, (b) Acetate, ethanol 0 %, (c) Nitrate, ethanol 25 %, (d) Acetate, ethanol 25 %, (e) Nitrate, ethanol 50 %, (f) Acetate, ethanol 50 %, (g) Nitrate, ethanol 75 % and (h) Acetate, ethanol 75 %.

Table 1

The results of different ethanol composition on particle size and surface area of CeO<sub>2</sub> particles observed by XRD and BET analysis

Cerium precursor	Condition	d <sub>XRD</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Cerium acetate hydrate	(a)	4.76	183.338
	(b)	4.80	155.494
	(c)	4.35	135.540
	(d)	3.95	132.890
Cerium nitrate hexahydrate	(e)	13.29	65.384
	(f)	11.97	71.439
	(g)	11.30	79.523
	(h)	12.13	84.649

와 에탄올 사슬 간에 유발된 상호 작용에 의해 화학적 반응성이 감소하여 불안정한  $\text{CeO}_2$  rutile 상이 나타난 것으로 관찰하였다[38-41].

Scherrer 공식을 통하여 전구체 및 용매 비율에 따른 평균 입자 크기를 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. Cerium acetate로 합성된 세리아의 평균 입자 크기는 3~4 nm로 Cerium nitrate로 합성된 세리아의 평균 입자 크기인 11~13 nm와 비교했을 때 전체적으로 아주 작은 크기의 세리아가 합성된 것을 알 수 있었다. 또한, 상대적으로 크기가 작은 Cerium acetate로 합성된 세리아의 비표면적이 전체적으로 Cerium nitrate로 합성된 세리아에 비해서 비표면적이 큰 것으로 나타났다. Cerium acetate의 경우, 용매에 물의 비율이 증가할수록 비표면적이  $132.890 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서  $183.338 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 커졌고, 이와 반대로, Cerium nitrate의 경우, 용매에 물의 비율이 증가할수록 비표면적이  $84.649 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서  $65.384 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 감소하는 경향을 확인했다.

세리아 분말의 크기 및 응집 정도를 FE-SEM을 이용해 세리아 분말을 측정하여 대략적으로 관찰하였다. 나노 크기의 아주 미세한 입자들이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. Cerium acetate로 합성한 Fig. 3(a-d)는 세리아 입자들이 입체적으로 부드럽게 뭉쳐서 커다란 구의 형태를 보이며, 용매에 에탄올 비율이 많아질수록 이러한 형상이 점점 작아지는 것을 알 수 있었다. Cerium nitrate로 합성한 Fig. 3(e-h)의 경우, Fig. 3(a-d)와 같은 입체적인 형상은 거의 보이지 않으며, 입자들끼리 약 50~100 nm 정도의 덩어리를 형성하며 단단하게 뭉쳐 있었다.

Fig. 4는 각기 다른 전구체 사용 조건에서 가장 비표

면적이 큰 조건의 분말을 FE-TEM 측정한 결과로, 최종 분말의 형상 및 분산된 정도가 사용된 전구체 종류에 강하게 의존하는 것을 확인하였다. Cerium acetate로 합성한 Fig. 4(a)의 경우 3~4 nm의 크기의 세리아가 전체적으로 균일하게 분산되어 있으며 이방성의 nano-rod 상과 sphere-like 상이 혼재되어 나타나는 것을 확인했다. 용매열 반응 전의 Cerium hydroxide 합성 단계에서 Cerium hydroxide 침전물을 얻기 위한 용매의 pH가 8 이상의 염기이면 침전물이 needle-like 구조의 형태로 형성되며 최종적으로 합성되는 세리아 역시 topotactic mechanism에 의해 needle-like 구조가 나타나지만, 입자의 분해 및 재결정화하기 위한 충분한 온도를 가해질 경우 needle-like 구조는 사라지며 구형의 세리아가 합성된다. Fig. 4(a)는 Cerium acetate에서 비롯된 Steric effects에 의해 Cerium hydroxide의 분해 및 재결정화 하는 화학적 반응성을 감소시켜 nano-rod 상이 혼재하는 것으로 추측된다[42, 43]. 그러나 Cerium nitrate로 합성한 Fig. 4(c)는 polygonal, hexagonal-like 상의 상대적으로 큰 입자들이 강하게 응집되어 큰 덩어리를 형성하고 있는 것이 관찰되었다. 이로써, 사용한 전구체에 따라 합성된 세리아의 크기와 응집이 확연하게 차이 나는 것을 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

다른 종류의 전구체를 사용하여 나노 크기의 세리아를 용매열 합성하였다. 사용된 전구체의 종류에 따라 최종 생성물의 크기 및 응집에 확연한 영향을 미치는 것을 관찰하였다. Cerium acetate로 합성된 세리아는 acetate로

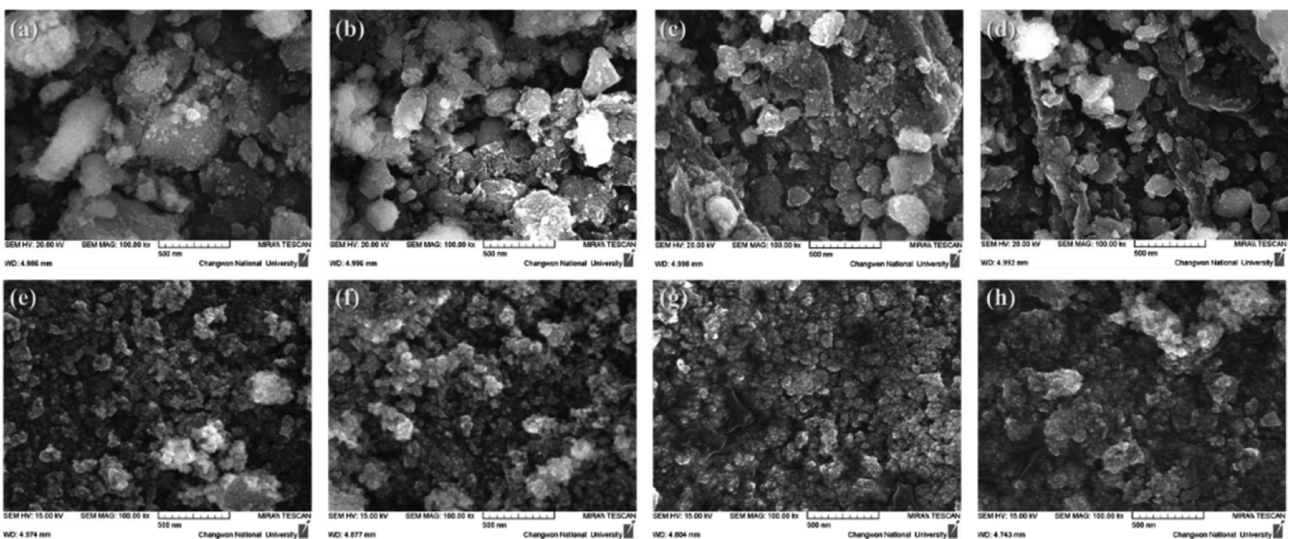


Fig. 3. FE-SEM images of  $\text{CeO}_2$  powders in different ethanol/water mixtures; (a) Acetate, ethanol 0 %, (b) Acetate, ethanol 25 %, (c) Acetate, ethanol 50 %, (d) Acetate, ethanol 75 %, (e) Nitrate, ethanol 0 %, (f) Nitrate, ethanol 25 %, (g) Nitrate, ethanol 50 % and (h) Nitrate, ethanol 75 %.

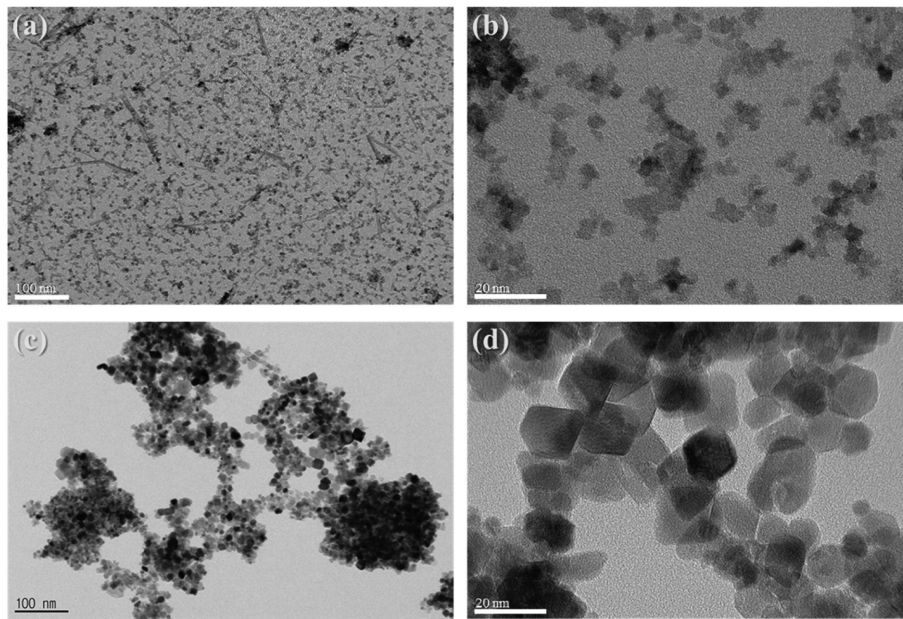


Fig. 4. FE-TEM images of the CeO<sub>2</sub> nanoparticles; Acetate, ethanol 0 % for (a) 30 k, (b) 200 k and Nitrate, ethanol 75 % for (c) 30 k, (d) 200 k.

부터 비롯된 steric effects에 의해 입자 성장 및 분말의 응집이 효과적으로 억제되었고, 따라서 최종 합성된 세리아는 평균 입자 크기 3~4 nm에 최대 183.338 m<sup>2</sup>/g의 고비표면적을 보였다. 이와 달리 같은 조건에 Cerium nitrate로 합성한 분말은 평균 입자 크기 11~13 nm에 비 표면적이 65.384 m<sup>2</sup>/g으로 확인되었다. 하지만, 용매열 공정에서 전구체의 영향에 대한 mechanism에 관한 연구는 더욱 진행될 필요가 있다.

## 감사의글

이 연구는 창원대학교 교내 연구지원비(2017-2018) 수행되었습니다.

## References

- [ 1 ] A.B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", *Renew Sustain Energy Rev.* 6 (2002) 433.
- [ 2 ] C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang and L. Chen, "Controlled synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods by a solvothermal method", *Nanotechnology* 16 (2005) 1454.
- [ 3 ] R. Chockalingam, V.R.W. Amarakoon and H. Giesche, "Alumina/cerium oxide nano-composite electrolyte for solid oxide fuel cell applications", *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 959.
- [ 4 ] T. Karaca, T.G. Altınçekiç and M.F. Öksüzömer, "Synthesis of nanocrystalline samarium-doped CeO<sub>2</sub> (SDC) powders as a solid electrolyte by using a simple solvothermal route", *Ceram. Int.* 36 (2010) 1101.
- [ 5 ] N. Izu, W. Shin and N. Murayama, "Fast response of resistive-type oxygen gas sensors based on nano-sized ceria powder", *Sens. Actuators. B.* 93 (2003) 449.
- [ 6 ] J.F.D. Lima, R.F. Martins, C.R. Neri and O.A. Serra, "ZnO : CeO<sub>2</sub>-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers", *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9006.
- [ 7 ] S. Yabe and T. Sato, "Cerium oxide for sunscreen cosmetics", *J. Solid State Chem.* 171 (2003) 7.
- [ 8 ] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis and P. Nikolopoulos, "Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: Regarding their application for SOFC technology", *Acta Mater.* 48 (2000) 4709.
- [ 9 ] L.M. Cook, "Chemical processes in glass polishing", *J. Non-Cryst. Solids* 120 (1990) 152.
- [ 10 ] G. Kim, "Ceria-promoted three-way catalysts for auto exhaust emission control", *Ind. Eng. Chem. Res.* 21 (1982) 267.
- [ 11 ] P.W. Park and J.S. Ledford, "Effect of crystallinity on the photoreduction of cerium oxide: A study of CeO<sub>2</sub> and Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Langmuir* 12 (1996) 1794.
- [ 12 ] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano and A. Pistone, "Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts", *Appl. Catal. B* 40 (2003) 43.
- [ 13 ] N. Phonthammachai, M. Rumruangwong, E. Gulari, A. M. Jamieson, S. Jitkarnka and S. Wongkasemjit, "Synthesis and rheological properties of mesoporous nanocrystalline CeO<sub>2</sub> via sol-gel process", *Colloids Surf., A* 247 (2004) 61.
- [ 14 ] A.V. Thorat, T. Ghoshal, P. Carolan, J.D. Holmes and M.A. Morris, "Defect chemistry and vacancy concentration of luminescent europium doped ceria nanoparticles by the solvothermal method", *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 10700.

- [15] A.G. Macedo, S.E.M. Fernandes, A.A. Valente, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos and J. Rocha, "Catalytic performance of ceria nanorods in liquid-phase oxidations of hydrocarbons with tert-butyl hydroperoxide", *Molecules* 15 (2010) 747.
- [16] F. Zhang, S.W. Chan, J.E. Spanier, E. Apeak, Q. Jin, R.D. Robinson and I.P. Herman, "Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis", *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 127.
- [17] H.I. Chen and H.Y. Chang, "Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method", *Ceram. Int.* 31 (2005) 795.
- [18] H.C. Yao and Y.F.Y. Yao, "Cerium in automotive exhaust catalysts", *J. Catal.* 86 (1984) 254.
- [19] E. Aneggi, M. Boaro, C.D. Leitenburg, G. Dolcetti and A. Trovarelli, "Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis", *J. Alloys Compd.* 408 (2006) 1096.
- [20] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng and Y. Li, "Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes", *J. Catal.* 229 (2005) 206.
- [21] M.G. Sujana, K.K. Chattopadhyay and S. Anand, "Characterization and optical properties of nano-ceria synthesized by surfactant-mediated precipitation technique in mixed solvent system", *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7405.
- [22] S. Gnanam and V. Rajendran, "Synthesis of CeO<sub>2</sub> or  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via sol-gel process and their optical properties", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 58 (2011) 62.
- [23] C.L. Robert, J.W. Long, E.M. Lucas, K.A. Pettigrew, R.N. Stround, M.S. Doescher and D.R. Rolison, "Sol-gel-derived ceria nanoarchitectures: Synthesis, characterization, and electrical properties", *Chem. Mater.* 18 (2006) 50.
- [24] D.J. Guo and Z.H. Jing, "A novel co-precipitation method for preparation of Pt-CeO<sub>2</sub> composites on multi-walled carbon nanotubes for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources* 195 (2010) 3802.
- [25] B. Ksapabutr, E. Gulari and S. Wongkasemjit, "Sol-gel derived porous ceria powders using cerium glycolate complex as precursor", *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 318.
- [26] J. Chandradass, B. Nam and K.H. Kim, "Fine tuning of gadolinium doped ceria electrolyte nanoparticles via reverse microemulsion process", *Colloids Surf., A* 348 (2009) 130.
- [27] S.C. Kuiry, S.D. Patil, S. Deshpande and S. Seal, "Spontaneous self-assembly of cerium oxide nanoparticles to nanorods through supraaggregate formation", *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6936.
- [28] M.D.H. Alonso, A.B. Hungria, A.M. Arias, J.M. Coronado, J.C. Conesa, J. Soria and M.F. Garcia, "Confinement effects in quasi-stoichiometric CeO<sub>2</sub> nanoparticles", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 3524.
- [29] K. Yamashita, K.V. Ramanujachary and M. Greenblatt, "Hydrothermal synthesis and low temperature conduction properties of substituted ceria ceramics", *Solid State Ionics* 81 (1995) 53.
- [30] M.S. Kaliszewski and A.H. Heuer, "Alcohol interaction with zirconia powders", *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1504.
- [31] Z. Wang, Z. Quan and J. Lin, "Remarkable changes in the optical properties of CeO<sub>2</sub> nanocrystals induced by lanthanide ions doping", *Inorg. Chem.* 46 (2007) 5237.
- [32] H.G. Choi, Y.H. Jung and D.K. Kim, "Solvothermal synthesis of tungsten oxide nanorod/nanowire/nanosheet", *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1684.
- [33] W. Chengyun, Q. Yitai, X. Yi, W. Changsui, Y. Li and Z. Guiwen, "A novel method to prepare nanocrystalline (7 rim) ceria", *Mater. Sci. Eng. B* 39 (1996) 160.
- [34] J.S. Lee and S.C. Choi, "Solvent effect on synthesis of indium tin oxide nano-powders by a solvothermal process", *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 3307.
- [35] C. Wang, Z.X. Deng, G. Zhang, S. Fan and Y. Li, "Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in alcohols", *Powder Technol.* 125 (2002) 39.
- [36] S.K.N. Ayudhya, P. Tonto, O. Mekasuwandumrong, V. Pavarajarn and P. Praserttham, "Solvothermal synthesis of ZnO with various aspect ratios using organic solvents", *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 2446.
- [37] R. Si, Y.W. Zhang, L.P. You and C.H. Yan, "Self-organized monolayer of nanosized ceria colloids stabilized by poly(vinylpyrrolidone)", *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5994.
- [38] W. Ren, C. Cheng, Y. Xu, Z. Ren and Y. Zhong, "Surfactant-assisted solvothermal synthesis of single-crystalline ternary Bi-Sb-Te hexagonal nanoplates", *J. Alloys Compd.* 501 (2010) 120.
- [39] T.X.T. Sayle and D.C. Sayle, "Elastic deformation in ceria nanorods via a fluorite-to-rutile phase transition", *ACS Nano* 4 (2010) 879.
- [40] A. Gupta, A. Kumar, M.S. Hegde and U.V. Waghmare, "Structure of Ce<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> and its relation to oxygen storage property from first-principles analysis", *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 194702.
- [41] V. Shapovalov and H. Metiu, "VO<sub>x</sub> (x = 1-4) submonolayers supported on rutile TiO<sub>2</sub>(110) and CeO<sub>2</sub>(111) surfaces: The structure, the charge of the atoms, the XPS spectrum, and the equilibrium composition in the presence of oxygen", *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14179.
- [42] H.I. Chen and H.Y. Chang, "Synthesis and characterization of nanocrystalline cerium oxide powders by two-stage non-isothermal precipitation", *Solid State Comm.* 133 (2005) 593.
- [43] V.K. Ivanov, A.B. Shcherbakov and A.V. Usatenko, "Structure-sensitive properties and biomedical applications of nanodispersed cerium dioxide", *Russ. Chem. Rev.* 78 (2009) 855.