

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.182

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОПОРИСТЫХ  
ТИТАНОСИЛИКАТОВ МЕТОДОМ ФИЗИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ АЗОТА

© 2020 г. Т. Ф. Кузнецова<sup>1, \*, \*\*</sup>, А. И. Иванец<sup>1</sup>, Ю. Д. Савка<sup>1</sup>, Л. В. Кульбицкая<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072 Беларусь

\*e-mail: kouzn@igic.bas-net.by

\*\*e-mail: tatyana.fk@gmail.com

Поступила в редакцию 12.07.2018 г.

После доработки 04.08.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Мезопористые титаносиликатные структуры, синтезированные золь–гель-методом с использованием цетилпиридиниевого темплата при разных соотношениях Ti/Si, характеризуются высокими значениями удельной поверхности  $A_{\text{вст}} \approx 800 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $A_{\text{ext}} \approx 900\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , а также свойственной мезопористому молекулярному сити МСМ-41 формой изотерм физической адсорбции азота с подъемом адсорбционной ветви и участком обратимой капиллярной конденсации при относительном давлении  $0.21 < p/p_0 < 0.42$ . Рост значений Ti/Si и pH приводит к снижению дисперсности и площади поверхности образцов. ФТ ИК-спектры подтверждают присутствие титана(IV) в силикатном каркасе. Внедрение титана(IV) влияет на морфологию титаносиликатных образцов и снижает упорядоченность цилиндрических мезопор, присущую МСМ-41.

DOI: 10.31857/S0044185620010143

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени получены существенные количественные и качественные результаты в области синтеза высоко упорядоченных нанопористых материалов с регулируемыми структурными и функциональными свойствами, определяющими их применение в адсорбции, сепарации, катализе, хранении газа и доставке лекарственных средств [1–4]. Очевидны успехи в синтезе и структурной характеристике микро-мезопористых материалов, мезопористых цеолитов, материалов с порами 1–2 нм типа MOF, содержащих *d*-металлы, и иерархически организованных пористых систем со стабильной связностью микропор, мезопор и макропор, обеспечивающих удовлетворительный транспорт реагентов [5–8]. Одна из первых попыток включения в цеолитный каркас *d*-металлов, особенно привлекательных для каталитических целей, сделана авторами [9], сообщившими о гидротермальном синтезе эффективных титаносиликатных катализаторов селективного окисления, обладающих цеолитными свойствами. В теории и прикладной сфере адекватным отражением достигнутого прогресса служит оптимизация физико-химических свойств нанопористых материалов путем всесторонней характеристики их текстуры (пористой структуры), включающей анализ размеров пор,

площади поверхности, пористости и распределения пор по размерам [1, 10–13]. Наиболее подходящим для этой цели и достаточно теоретически обоснованным является метод низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Используемые в нем в последнее время подходы основаны, в частности, на теории функционала плотности (DFT) и позволяют описывать адсорбцию в порах на молекулярном уровне, что способствует более точному расчету размера и распределения пор по размеру [1, 12].

Настоящая работа посвящена изучению физической адсорбции азота цеолитоподобными мезопористыми титаносиликатными структурами, получаемыми в мягких условиях, без гидротермальной обработки, путем золь–гель-синтеза на темплате при разных значениях соотношения Ti/Si и pH. Формально не являясь цеолитами, определяемыми как микропористые кристаллические алюмосиликаты, данные вещества отличаются друг от друга не только по составу и пористой структуре, но и по своим функциональным свойствам, что в перспективе особенно важно для целей катализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов осуществляли путем осаждения соответствующих гидроксидов на цетилпи-

ридиниевом темплате, взяв за основу способ получения металоосиликата нейтрализацией растворов, содержащих соль металла и метасиликат натрия в качестве источников гидроксидов металла и кремния(IV) [14]. В нагретый до 313 К водный раствор метасиликата натрия с массовой долей  $\text{SiO}_2$  5.5% вносили хлорид цетилпиридиния марки “ч.” в концентрации 5.0 мас. %. Для нейтрализации гидроксида натрия в раствор вводили серную кислоту концентрацией 35.0 мас. % и выдерживали смесь в течение получаса при 313 К. Затем к реакционной смеси добавляли водный раствор химически чистого сульфата титанила. После выдержки смеси в течение 30 мин при 313 К изменяли значение pH до 3, 5, 8 и 10 единиц. Все процессы осуществляли при энергичном перемешивании. Молярное соотношение Ti/Si (%) в исходных растворах составляло 15/85, 25/75, 50/50 и 85/15. Далее осадок отделяли и высушивали на воздухе. С целью катионного обмена полученный ксерогель суспендировали в 3%-м водном растворе аммонийной соли и затем дважды в растворе гидрата аммиака, после чего двукратно промывали дистиллированной водой, нагретой до 333 К, вновь подсушивали на воздухе и прокаливали 2 ч при 923 К.

Адсорбционные свойства образцов оценивали из изотерм низкотемпературной (77 К) физической адсорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP. Прокаленные образцы перед анализом вакуумировали при температуре 523 К и остаточном давлении  $133.3 \times 10^{-3}$  Па в течение 2 ч.

Удельную поверхность определяли однотоочечным (single point) и многотоочечным методом БЭТ ( $A_{\text{sp}}$  и  $A_{\text{BET}}$ ), площадь внешней поверхности ( $A_{\text{ext}}$ ) – сравнительным методом  $t$ -графика, а среднюю статистическую толщину  $t$  адсорбционной пленки – по уравнению Гаркинса–Юры (1):

$$t = (n/n_m)\sigma, \quad (1)$$

где  $n/n_m$  – число статистических монослоев в пленке;  $n_m$  – емкость монослоя в молях адсорбата;  $\sigma$  – толщина одного слоя, равная 0.354 нм для азота при 77 К в предположении плотнейшей гексагональной упаковки молекул в адсорбционной пленке.

Анализируемую изотерму перестраивали в  $t$ -график в виде функции  $n = f(t)$  (2):

$$n_a = b_t t + b, \quad (2)$$

где  $n_a$  – адсорбированное в равновесных условиях количество азота;  $b_t$  – тангенс угла наклона  $t$ -графика, равный  $n_m/\sigma$ ;  $b$  – отрезок, отсекаемый  $t$ -графиком на оси ординат при экстраполяции в случаях, когда изотерма не тождественна стандартной изотерме.

Площадь внешней поверхности,  $A_{\text{ext}}$ , определенная  $t$ -методом, составляет, согласно [11, 15]:

$$A_{\text{ext}} = b_t V_L, \quad (3)$$

где  $V_L$  – молярный объем азота при 77 К.

Ограниченная диффузия молекул азота препятствует их вхождению в самые узкие поры ( $D < 0.7$  нм при  $p/p_0 < 0.01$ ). Площадь поверхности микропористой составляющей, измеримой по азоту,  $A_{\text{micro}}$ , могла быть получена как разность удельной поверхности, по БЭТ, и площади внешней поверхности,  $A_{\text{ext}}$ , вычисленной  $t$ -методом, лишь при условии, что  $A_{\text{ext}} < A_{\text{BET}}$  (4):

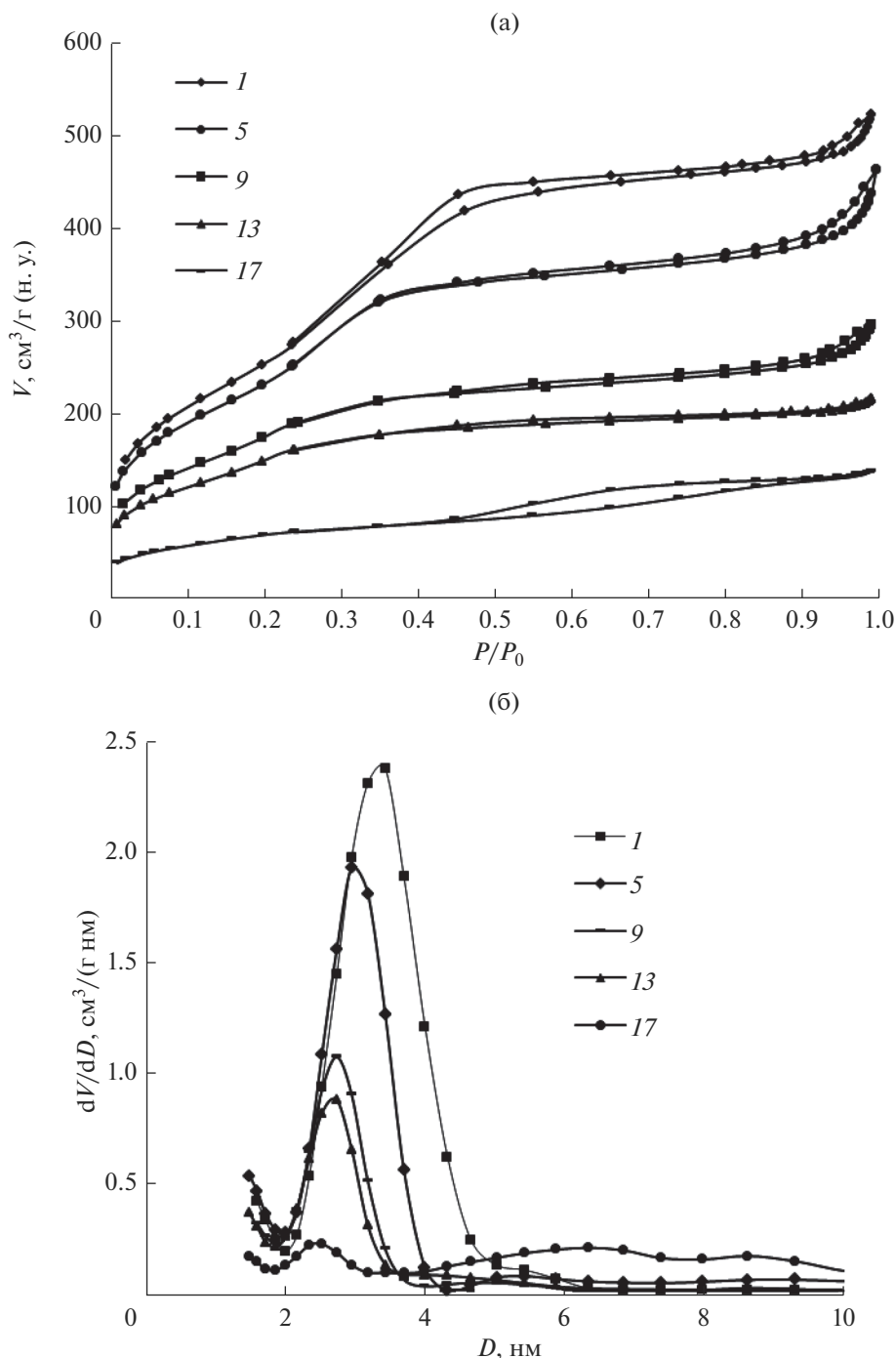
$$A_{\text{micro}} = A_{\text{BET}} - A_{\text{ext}}. \quad (4)$$

Адсорбционный и десорбционный объем пор ( $V_{\text{sp ads}}$  и  $V_{\text{sp des}}$ ) определяли методом одной точки. Кумулятивную удельную поверхность ( $A_{\text{BJH ads}}$ ,  $A_{\text{BJH des}}$ ), адсорбционный и десорбционный кумулятивный объемы ( $V_{\text{BJH ads}}$  и  $V_{\text{BJH des}}$ ) группы пор диаметром в диапазоне от 1.7 до 300 нм рассчитывали методом ВЖН (Барретта–Джойнера–Халенды). Для описания пористой структуры использовали модель DFT.

Помимо газовой адсорбции, исследование образцов проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0.15418$  нм), регистрируя в области малых углов рефлексы, характерные для упорядоченных структур типа МСМ-41. ФТ ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Tenzo-27 в области  $4000$ – $400$   $\text{cm}^{-1}$  при разрешении  $4$   $\text{cm}^{-1}$ , применяя таблетирование порошка с бромидом калия при соотношении образец/КВr =  $2/800$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

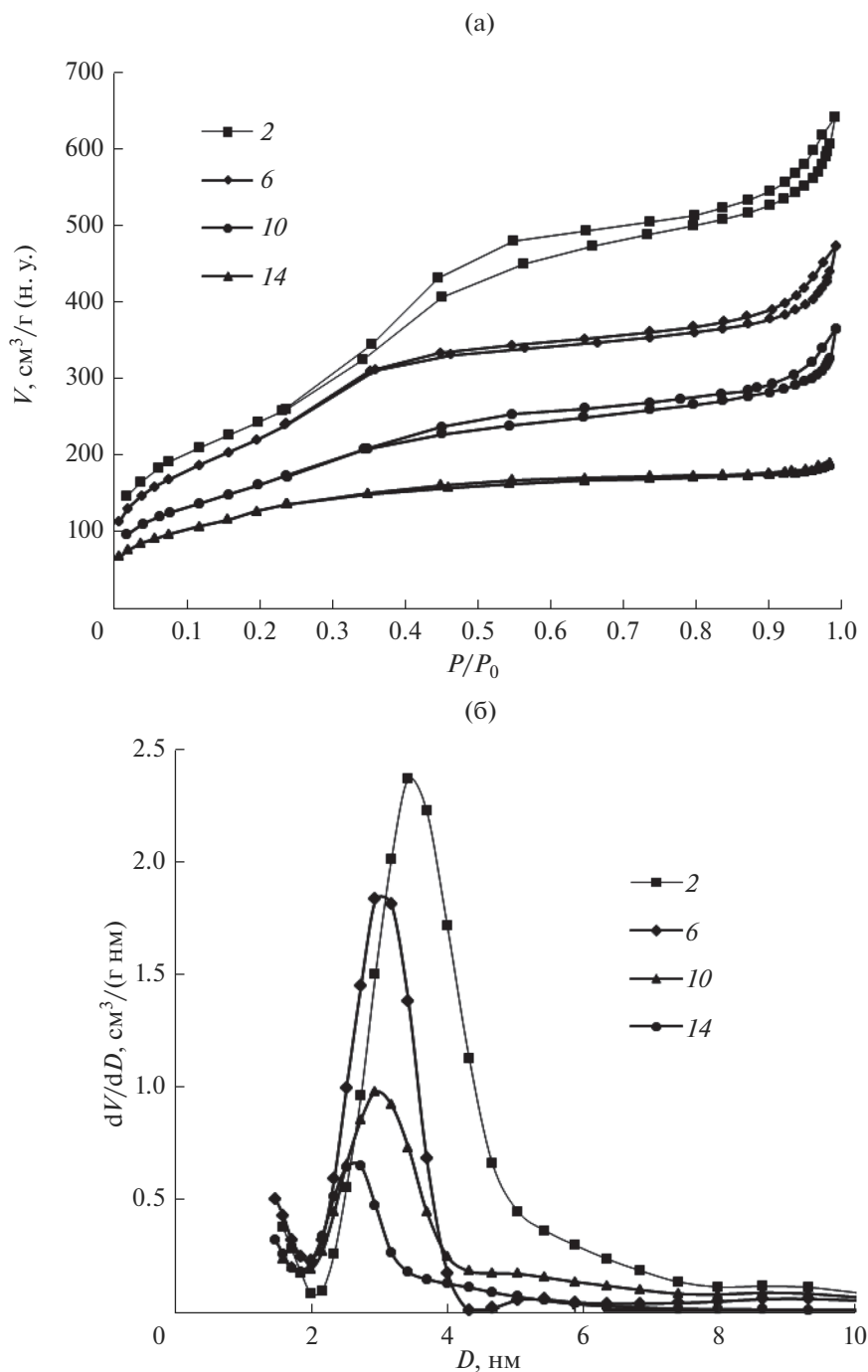
Измеренные изотермы газовой сорбции на образцах оксида кремния(IV) 1–4, титаносиликатов 5–8 (Ti/Si = 15/85) и отчасти 9–12 (Ti/Si = 25/75), представленные на рис. 1–4, имеют необычную форму. По наличию петли гистерезиса и плато, практически параллельного оси абсцисс, они являются гибридом необратимой и обратимой изотерм типов IV и I в классификации IUPAC. Видно, что при относительном давлении  $p/p_0 \approx 0.21$  на участке изотермической кривой  $0.21 < p/p_0 < 0.42$  у титаносиликатов происходит подъем адсорбции, и адсорбционные ветви отклоняются вверх, в то время как гистерезисная петля не протягивается ниже  $p/p_0 \approx 0.42$ . Подобные отклонения легко обнаруживаются и на сравнительных  $t$ -графиках. Петля гистерезиса, наблюдаемая при  $p/p_0$  выше участка обратимой капиллярной конденсации, является промежуточной между типами гистерезиса Н4 в области средних относительных давлений при  $0.42 < p/p_0 < 0.90$  и Н3 при высоких  $p/p_0 > 0.90$ . Описанные результаты согласуются с известным фактом, что петля гистерезиса не может прости-



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции азота и кривые DFT-распределения пор образцов, полученных при pH 3, с различным значением Ti/Si: 1 – 0; 5 – 15/85; 9 – 25/75; 13 – 50/50; 17 – 85/15.

раться ниже некоторого критического значения  $p/p_0$ , зависящего от температуры и свойств адсорбтива. Для адсорбции азота при 77 К это значение  $p/p_0$  составляет  $\approx 0.42$  [11]. Эффект имеет место в узких цилиндрических порах с эффективным диаметром  $D < 3.3\text{--}4.3$  нм и вплоть до  $\approx 1.7$  нм, когда практически весь адсорбат находится под действием силового поля поверхности, меняющего

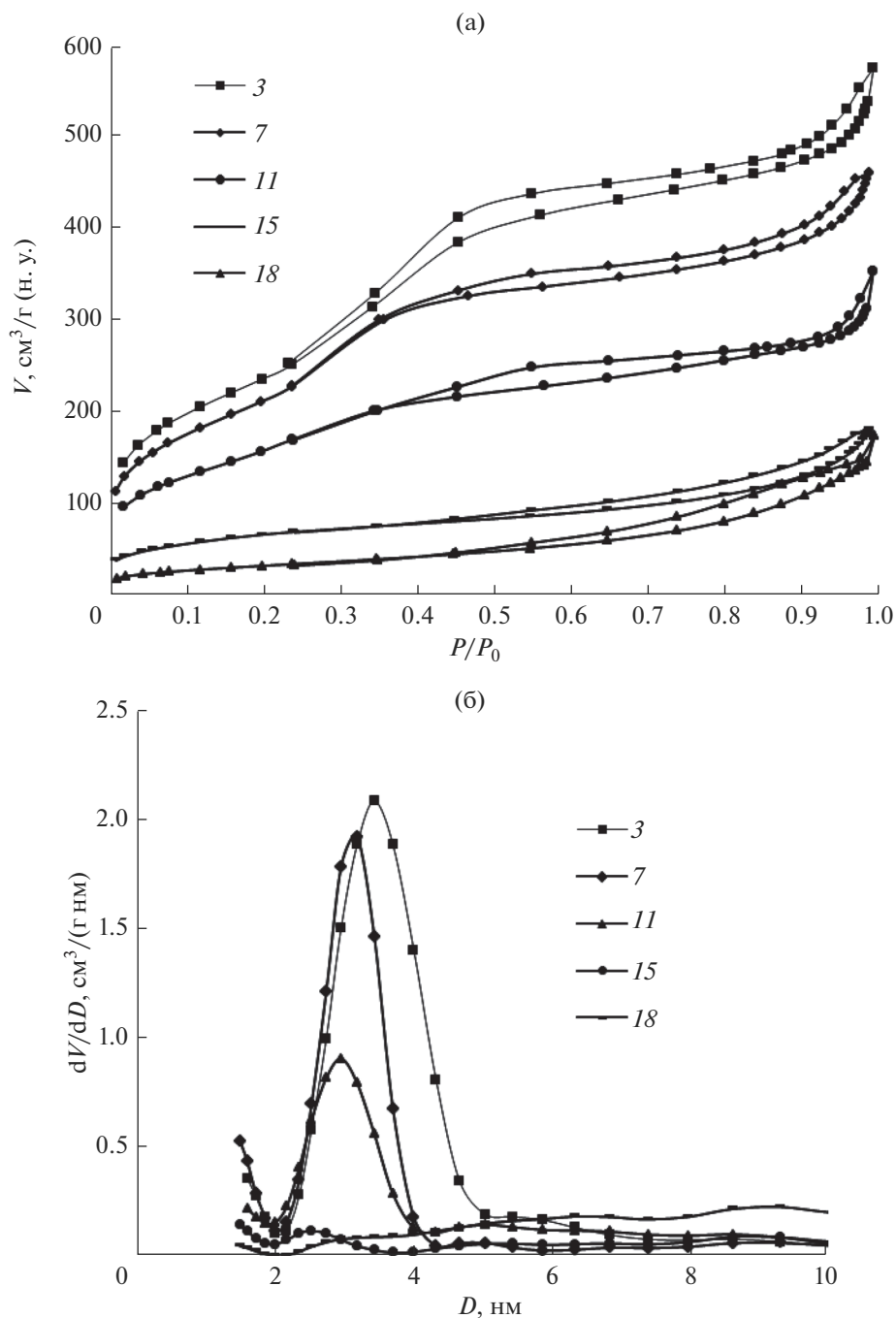
его свойства. В области  $p/p_0 \approx 0.21\text{--}0.42$ , соответствующей такому диаметру, капиллярная конденсация азота происходит обратимо [11]. Этот вывод не противоречит данным работы [16], в которой на примере модельной адсорбента MCM-41 с гексагональной упаковкой одинаковых цилиндрических мезопор изотермы аналогичной формы характеризуются как изотермы типа IV с капиллярной конденсацией, не сопровождаемой



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции азота и кривые DFT-распределения пор образцов, полученных при pH 5, с различным значением Ti/Si: 2 – 0; 6 – 15/85; 10 – 25/75; 14 – 50/50.

гистерезисом. Такая конденсация может быть вызвана блокированием цилиндрических мезопор с одного конца. С изменением состава титаносиликатов в сторону увеличения Ti/Si и с ростом значения pH, изотермы трансформируются в тип I (рис. 1–4), ступенька в области  $p/p_0 \approx 0.21-0.42$  исчезает, однако сохраняется очень узкая петля гистерезиса при  $p/p_0 > 0.42$ .

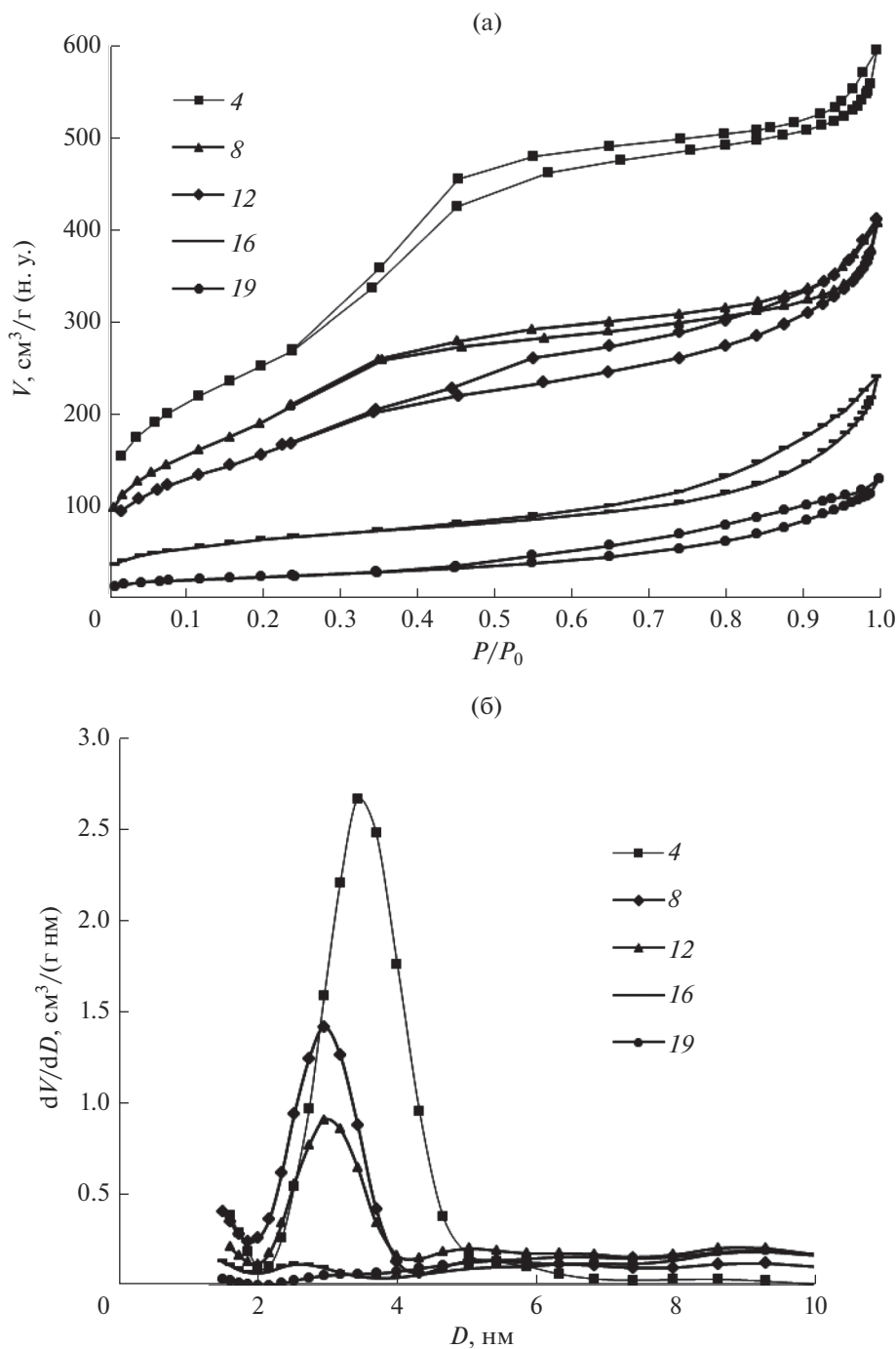
Из табл. 1 и 2 видно, что с ростом значения pH удельная поверхность образцов одинакового состава в основном падает, а размеры пор преимущественно возрастают, что особенно заметно для высоких содержаний Ti(IV). С увеличением pH в диапазоне 3–10 единиц дисперсность титаносиликатов при значениях Ti/Si, равных 85/15 и 50/50, снижается в 2.5 и 2.3 раза, а у индивидуального оксида кремния(IV) – лишь в 1.2 раза. Не-



**Рис. 3.** Изотермы адсорбции азота и кривые DFT-распределения пор образцов, полученных при pH 8, с различным значением Ti/Si: 3 – 0; 7 – 15/85; 11 – 25/75; 15 – 50/50; 18 – 85/15.

значительно,  $\approx$  в 1.2 раза, с ростом pH уменьшается внешняя площадь поверхности оксида кремния(IV). Кумулятивные свойства  $\text{SiO}_2$ ,  $V_{\text{sp ads}}$ ,  $V_{\text{sp des}}$ ,  $V_{\text{ВН ads}}$  и  $V_{\text{ВН des}}$ , несмотря на разброс данных, с повышением основности среды в целом возрастают. Объемы пор титаносиликатов,  $V_{\text{ВН ads}}$  и  $V_{\text{ВН des}}$ , с увеличением концентрации титана до эквимольного соотношения Ti/Si при фиксированном pH сначала уменьшаются, начиная от значений,

характерных для оксида кремния(IV), а затем возрастают (табл. 1, 2). Последнее происходит, по видимому, в результате формирования рыхлых, но прочных кластеров, не разрушающихся при сушке. Повышение стабильности возможно, если титан закрепляется в структуре в виде поверхностных гидроксо соединений, а после термической обработки – в виде ассоциатов катионов, связанных между собой кислородными атомами,



**Рис. 4.** Изотермы адсорбции азота и кривые DFT-распределения пор образцов, полученных при pH 10, с различным значением Ti/Si: 4 – 0; 8 – 15/85; 12 – 25/75; 16 – 50/50; 19 – 85/15.

не принадлежащими силикатному каркасу. Характер изменения размеров пор в значительной степени определяется взаимосвязью и взаимовлиянием удельных характеристик объема пор  $V$  и площади поверхности  $A$ . Это, в свою очередь, опосредствует отношения между размерами и распределениями по размерам пор и частиц и позволяет добиваться оптимального для конкрет-

ного технологического процесса значения одной из названных характеристик, пренебрегая другой.

Образцы 1–4 оксида Si(IV), а также титаносиликатов 5–12 составов Ti/Si = 15/85 или 25/75 демонстрируют мономодальные DFT-распределения объема пор по размерам при всех значениях pH. Форма кривых распределения и положение максимума мало зависят от значения pH. Одно-

**Таблица 1.** Влияние условий осаждения на удельную поверхность титаносиликатов

№ п/п	Ti/Si	pH	$A_{sp}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_{ext}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_{ВН ads}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_{ВН des}$ , м <sup>2</sup> /г	$R \times 10^{-4} = A_{sp}/V_{spads}$ , см <sup>-1</sup>
1	0	3	874	930	1126	867	914	0.112
2	0	5	844	888	939	993	1093	0.092
3	0	8	814	854	885	824	1005	0.099
4	0	10	875	918	943	1019	1105	0.103
5	15/85	3	798	845	1033	587	594	0.121
6	15/85	5	765	811	967	598	615	0.115
7	15/85	8	729	769	854	638	685	0.105
8	15/85	10	659	701	862	444	466	0.115
9	25/75	3	598	638	775	233	237	0.137
10	25/75	5	558	591	680	370	428	0.113
11	25/75	8	539	570	648	335	392	0.114
12	25/75	10	539	569	635	382	484	0.095
13	50/50	3	511	542	653	157	172	0.157
14	50/50	5	440	467	571	145	160	0.153
15	50/50	8	222	233	221	106	135	0.084
16	50/50	10	220	230	218	119	147	0.068
17	85/15	3	234	248	254	104	144	0.113
18	85/15	8	104	110	117	110	138	0.046
19	85/15	10	79	83	85	85	114	0.046

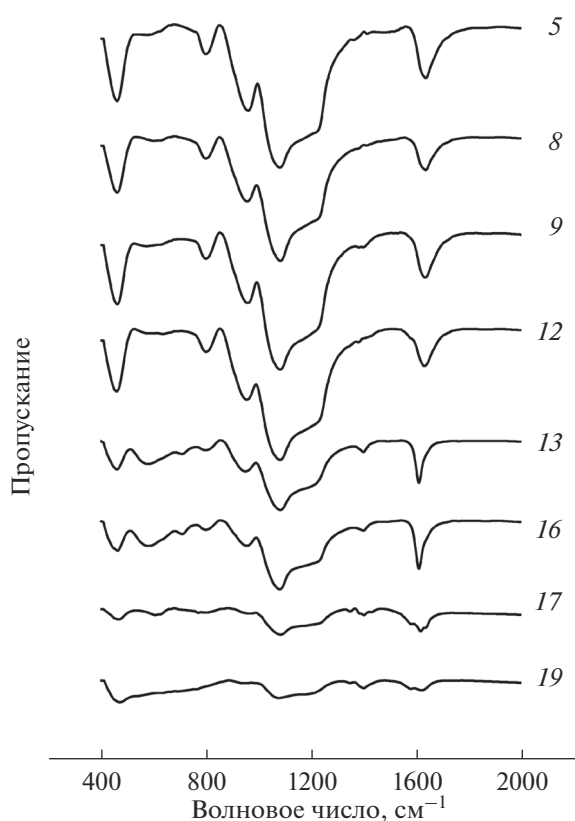
**Таблица 2.** Влияние условий осаждения на объем и размеры пор титаносиликатов

№ п/п	Ti/Si	pH	$V_{sp ads}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{sp des}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ВН ads}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ВН des}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ads}$ , нм	$D_{des}$ , нм	$D_{ВН ads}$ , нм	$D_{ВН des}$ , нм
1	0	3	0.783	0.789	0.766	0.781	3.4	3.4	3.5	3.4
2	0	5	0.922	0.956	1.109	1.098	4.1	4.3	4.5	4.0
3	0	8	0.818	0.854	0.869	1.009	3.8	4.0	4.2	4.0
4	0	10	0.851	0.880	1.054	1.047	3.7	3.8	4.1	3.8
5	15/85	3	0.658	0.634	0.583	0.584	3.1	3.2	4.0	3.9
6	15/85	5	0.666	0.698	0.625	0.631	3.3	3.4	4.2	4.1
7	15/85	8	0.691	0.642	0.662	0.662	3.6	3.6	4.0	3.9
8	15/85	10	0.574	0.598	0.503	0.510	3.4	3.4	4.5	4.4
9	25/75	3	0.438	0.442	0.267	0.270	2.7	2.8	4.6	4.5
10	25/75	5	0.495	0.524	0.461	0.491	3.3	3.5	5.0	4.6
11	25/75	8	0.473	0.498	0.435	0.461	3.3	3.5	5.2	4.7
12	25/75	10	0.570	0.600	0.548	0.595	4.0	4.2	5.7	4.9
13	50/50	3	0.325	0.324	0.155	0.162	2.4	2.4	3.9	3.8
14	50/50	5	0.287	0.287	0.147	0.154	2.5	2.5	4.1	3.8
15	50/50	8	0.265	0.269	0.224	0.239	4.5	4.6	8.5	7.1
16	50/50	10	0.323	0.345	0.325	0.334	5.6	6.0	10.9	9.2
17	85/15	3	0.207	0.206	0.149	0.168	3.3	3.3	5.7	4.7
18	85/15	8	0.219	0.228	0.275	0.272	7.9	8.3	10.0	7.9
19	85/15	10	0.173	0.180	0.204	0.202	8.3	8.6	9.6	7.1

родность распределения показывают и образцы 13 и 14 состава Ti/Si = 50/50 при значениях pH 3 и 5. У титаносиликата с Ti/Si = 85/15 при pH 3 распределения пор обнаруживают слабую полимодальность, а с ростом pH DFT-кривые уширяются, что свидетельствует об уменьшении структурообразующего эффекта и разупорядочении текстуры.

ИК-спектры подтверждают присутствие титана(IV) в каркасе титаносиликатов (рис. 5). Наряду с полосами поглощения 1100, 800, 465–475 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют колебаниям связи Si–O–Si, в

спектрах локализуется полоса поглощения с частотой 960–970 см<sup>-1</sup>, которая характерна для титаносодержащих молекулярных сит. Ее обычно относят к колебаниям мостиков Si–O–Ti и считают ответственной за антисимметричные колебания связи Si–O–Ti, в которой атом титан находится в тетраэдрической координации [17]. Антисимметричные колебания связи Ti–O–Ti при тетраэдрической координации поглощают в области около 735 см<sup>-1</sup> [17].



**Рис. 5.** ФТ ИК-спектры титаносиликатов с разными значениями Ti/Si: 5 – 15/85, pH 3; 8 – 15/85, pH 10; 9 – 25/75, pH 3; 12 – 25/75, pH 10; 13 – 50/50, pH 3; 16 – 50/50, pH 10; 17 – 85/15, pH 3; 19 – 85/15, pH 10.

Анализ дифрактограмм в области малых брэгговских углов,  $2\theta < 10^\circ$ , по наиболее интенсивному рефлексу  $d_{100} = 4.1204$  нм [049-1712 в картотеке ASTM] позволяет идентифицировать в образце оксида кремния(IV) бездефектное “мезопористое молекулярное сито” МСМ-41 с гексагональной упаковкой цилиндрических мезопор. Включение титана(IV) сопровождается их разупорядочением, и рефлекс  $d_{100}$  не регистрируется. Главные пики в малоугловой области, характерные для МСМ-41, исчезают. Возможно, это происходит из-за разрушения дальнего порядка в мезопористой структуре и роста числа дефектов в гексагональной упаковке капилляров. Наименьшей кристаллическостью обладают образцы с высоким содержанием титана(IV), Ti/Si > 50/50. В этом случае после гидратации и термообработки титан остается в МСМ-41 в составе фазы оксида титана(IV) высокой дисперсности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотермы низкотемпературной сорбции азота титаносиликатами, полученными осаждением из

растворов с использованием цетилпиридиниевого темплата без последующей гидротермальной обработки, имеют свойственную мезопористому молекулярному сити МСМ-41 форму, включающую подъем адсорбции и участок обратной капиллярной конденсации при относительном давлении  $0.21 < p/p_0 < 0.42$ . Образцы характеризуются высокими значениями удельной поверхности  $A_{\text{ВЕТ}} \approx 800$  м<sup>2</sup>/г и  $A_{\text{ext}} \approx 900\text{--}1000$  м<sup>2</sup>/г. Рост Ti/Si приводит к понижению площади поверхности образцов. Включение титана в силикатный каркас МСМ-41 в изученном диапазоне значений Ti/Si влияет не только на морфологию образцов, но и разрушает упорядоченность гексагональной упаковки цилиндрических мезопор. Меньшей кристаллическостью обладают образцы с большим соотношением Ti/Si > 50/50. ФТ ИК-спектры подтверждают присутствие титана в тетраэдрической координации в каркасе титаносиликатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thommes M.* // Chem. Ing. Techn. 2010. V. 82. № 7. P. 1059.
2. *Barton T.J., Bull M., Klemperer W.G. et al.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 2633.
3. *Hartmann M.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 4577.
4. *Hartmann M., Jung D.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 844.
5. *Scheffler F., Schwieger W., Freude D. et al.* // Microp. Mesop. Mater. 2002. V. 55. P. 181.
6. *Serrano D., Aguado J., Morales G. et al.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 641.
7. *Shpeizer B.G., Bakhmutov V.I., Clearfield A.* // Micropor. Mesop. Mater. 2006. V. 90. P. 81.
8. *Shpeizer B.G., Bakhmutov V.I., Zhang P. et al.* // Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010. V. 357. P. 105.
9. *Young D.A., Linda Y.* // US Patent 3 329 481. Patented July 4, 1967.
10. *IUPAC* // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
11. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. London: Academic Press, 1982. 304 p.
12. *Neimark A., Sing K.S.W., Thommes M.* Surface Area and Porosity / Eds: Ertl G., Koezinger, Schueth H.F., Weitkamp Weinheim J.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA, 2008.
13. *Ravikovitch P.I., Neimark A.V.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 1550.
14. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Рабо Дж. Пер. с англ. Т. 1. М.: Изд-во “Мир”, 1980. С. 241.
15. *Roque-Malherbe R.M.A.* Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials. Boca Raton: CRC Press, 2007. 269 p.
16. *Branton E., Hall G., Sing K.S.W. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 2965.
17. *Boccuti M.R., Rao K.M., Zecchina A. et al.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1989. V. 49. P. 133.