

ФАЛИКМАН Вячеслав Рувимович, академик, Российская инженерная академия;
125009, Россия, г. Москва, Газетный пер. 9, стр. 4, vfalikman@yandex.ru;

ВАЙНЕР Александр Яковлевич, д-р тех. наук, консультант, Научно-исследовательский центр
«Строительство»; 125009, Россия, г. Москва, Газетный пер. 9, стр. 4.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ТИТАНА

Разработан усовершенствованный способ получения наночастиц анатазного мезопористого TiO_2 с высокой удельной поверхностью порядка $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Показана возможность использования нанодиоксида титана в составе цементных и гипсоцементных композитов в качестве высокоэффективного фотокатализатора в процессах конверсии оксидов азота и летучих органических веществ. Рассмотрено влияние структурных параметров наночастиц и различных физико-химических факторов на фотокаталитические процессы. Установлено, что эффективность синтезированных мезопористых наночастиц TiO_2 в 1,5–1,7 раз выше, чем у коммерческого образца нанодиоксида титана.

Ключевые слова: диоксид титана, фотокаталитические свойства, цементные строительные материалы, загрязнители.

Наноразмерный диоксид титана широко используется в качестве фотокатализатора в реакциях фотохимического разложения многих органических и неорганических загрязнителей в силу своей высокой эффективности, биологической и химической инертности и относительно низкой стоимости [1–3].

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к применению цементных композитов, содержащих наночастицы диоксида титана. Строительные материалы, обладающие фотокаталитическими свойствами, позволяют заметно снизить загрязняющее воздействие окружающей среды, что особенно важно в условиях мегаполисов [4, 5]. Дальнейшие успехи в расширении их применения в значительной степени зависят от эффективности нанокатализатора в реакциях разложения основных городских загрязнителей – оксидов азота, монооксида углерода, летучих органических веществ и т.д.

К настоящему времени предложено множество различных способов повышения фотокаталитической активности наноразмерного диоксида титана [6]. В частности, недавно было показано, что повышенной активностью обладают, например, мезопористые наночастицы TiO_2 , которые характеризуются преобладанием анатазной фазы, малым размером кристаллов и высокой удельной поверхностью [7].

Поведение таких нанокатализаторов в цементных системах может иметь определенные особенности, связанные с большим объемом пор и высокой удельной поверхностью. Такое исследование, наряду с разработкой простого и удобного способа синтеза мезопористого анатазного диоксида титана, явилось целью данной работы.

Синтез наночастиц TiO_2 осуществляли, адаптируя описанные ранее методики [8, 9]. В качестве исходного титансодержащего прекурсора использовали тетраизопропилат титана (ТИП). Для замедления скорости гидролиза и последующей конденсации в реакционную смесь вводили 30% -ный водный раствор H_2O_2 . В качестве темпланта, структурообразующего и порообразующего агента был выбран цетилтриметиламмонийбромид (СТМАВr). Первоначальную реакцию золь-гель синтеза TiO_2 проводили в присутствии гидроксида тетраметиламмония.

Полученный раствор пероксититановой кислоты представлял собой прозрачную и стабильную жидкость с $\text{pH} = 7$. Далее этот раствор подвергали кристаллизации в автоклаве в гидротермальных условиях при температуре 80°C в течение 48 часов с последующим кальцинированием продукта на воздухе при температуре 500°C в течение 4 часов, что приводило к формированию TiO_2 со структурой анатаза.

Анализ наночастиц TiO_2 осуществляли в соответствии с известными методиками. Так, рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) с монохроматизированным Cu K_α – излучением. Размеры областей когерентного рассеяния анатазной и рутильной фазы определяли по формуле Шеррера [10] с использованием полуширин дифракционных отражений анатаза (101) и рутила (110).

Общую величину удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ определяли по традиционной методике термодесорбции аргона по четырем точкам сорбционного равновесия на приборе «СОРБИ-М» фирмы «МЕТА» (Россия). Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной сорбции азота при температуре 77°K на установке DigiSorb-2600 Micromeritics (США). Предварительно образцы «тренировали» в вакууме 10^{-4} Торр при температуре 200°C в течение 5 часов. Распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной ветви изотерм адсорбции азота, пользуясь классическим методом Barrett–Joyner–Halenda (ВЖН) [11].

С целью оптимизации структурно-сорбционных характеристик наночастиц TiO_2 при их получении варьировали содержание темплата СТМАВr в исходных реакционных смесях. Как видно из табл. 1, контрольный образец TiO_2 -0, полученный в отсутствие темплата, характеризуется более низкими значениями удельной поверхности и объема пор. Рассчитанные по формуле Шеррера размеры кристаллитов находятся в диапазоне 6,7–7,6 нм, причем с увеличением содержания темплата СТМАВr размеры кристаллитов уменьшаются.

Следует отметить, что все синтезированные образцы, включая некальцинированные, характеризуются наличием только анатазной модификации TiO_2 , хотя кальцинированные проявляют более совершенную кристаллическую структуру. Изотермы адсорбции – десорбции азота синтезированных наночастиц TiO_2 – отвечают IV типу изотерм с петлей гистерезиса H2 по классификации IUPAC [12], что характерно для мезопористых структур.

Таблица 1

Параметры кристаллитов, поверхностей и пор наночастиц TiO_2 в зависимости от содержания СТМАВr в реакционных смесях

Маркировка образца	СТМАВr, масс.% ТТИР	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Размер пор, нм	Размер кристаллита, нм
TiO_2 -0	0	145	0,275	3,8	7,6
TiO_2 -10	10	218	0,299	4,2	6,8
TiO_2 -20	20	230	0,300	4,8	6,7
TiO_2 -30	30	267	0,298	5,1	6,4
TiO_2 -45	45	284	0,314	5,6	6,1

Для предварительной оценки фотокаталитической эффективности синтезированных образцов в сравнении с промышленным продуктом Р 25 производства компании Эвоник-Дегусса (ФРГ) использовали методику [13], основанную на разложении водного раствора красителя Родамин 6G (табл. 2). При проведении фотокаталитического разложения к 40 мл раствора красителя с концентрацией 10 мг/л добавляли 0,1 г TiO_2 . Облучение проводили полихроматическим светом от ртутной лампы Sylvania Par 38 мощностью 100 Вт. Концентрацию красителя определяли фотометрически в УФ-диапазоне на спектрометре Unicam 8700 на полосе $\lambda = 539$ нм. При этом полагали, что фотокаталитическое разложение Родамина 6G подчиняется уравнению реакции первого порядка

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt,$$

где A_0 – начальное поглощение красителя; A – поглощение красителя через время t ; k – константа скорости в уравнении первого порядка.

Скорость фоторазложения красителя Родамин 6G при использовании TiO_2 -45 почти в два раза превышает скорость его исчезновения в присутствии фотокатализатора Р 25. Так, в первом случае краситель в условиях эксперимента разлагается полностью за 18 минут, а во втором – через 40 минут.

При исследовании цементсодержащих составов с нанодиоксидом титана использовали белые цементы ряда заводов класса СЕМ I 52,5

Таблица 2

Оценка эффективности образцов TiO_2

Образец	Модификация				$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Объем пор, $V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Размер пор, нм	k, мин^{-1}
	Анализ		Рутил					
	Доля, %	Размер кристаллита, нм	Доля, %	Размер кристаллита, нм				
P 25	81	36	19	88	51	0,165	20	0,017
TiO_2 -45	100	6,1	0	–	284	0,314	5,6	0,029

по EN 197-1, в том числе заводов Аалборг (Дания), а также отечественный портландцемент класса ЦЕМ I 42,5 по ГОСТ 31108 Белгородского цементного завода с нормируемым химическим составом (ПЦ 500 Д0). Фактическая активность всех проб цемента соответствовала классу и составляла более 50 МПа при испытаниях в стандартном растворе по ГОСТ 310.4. В ряде экспериментов и составов применялся Пикалевский портландцемент ПЦ 400 Д20 по ГОСТ 31108-2003.

В составах штукатурок и красок использовали гипс и известь воздушную гидратную кальциевую порошкообразную без добавок II сорта по ГОСТ 9197.

В качестве крупного заполнителя использовался щебень из изверженных пород (гранитный) карьера «Лобское» (Республика Карелия) фракции 5–20 мм по ГОСТ 8267.

В качестве мелкого заполнителя для приготовления бетона и растворов использовался кварцевый песок Мансуровского месторождения с $M_k = 2,5$ (насыпная плотность $1632 \text{ кг}/\text{м}^3$), удовлетворяющий требованиям ГОСТ 22263. В ряде составов применяли песок строительный кварцевый фракции 0,0–0,63 мм с $M_k = 1,8$.

Эффективность фотокатализаторов в цементных системах оценивали применительно к деградации оксида азота NO, а также летучих органических соединений – паров бензина и ацетона. Состав бетона назначали с учетом требований ГОСТ 27006 и ГОСТ 30459, строительных растворов – по ГОСТ 28013, сухих строительных смесей – по ГОСТ 31357. Дозировка TiO_2 , как правило, составляла 5% массы цемента.

Исследования фотопревращений NO в присутствии нанодиоксида титана проводили с учетом ISO 22197-1:2007 [14] и рекомендаций рабочей группы WG 33 ISO 206/SCN при относительной влажности воздуха 50%, температуре 25°C и скорости воздушного потока 3 л/мин, причем исходное содержание оксида азота в воздухе составляло 1 ppm, а интенсивность освещения была равна 10 Вт/м² при полихроматическом облучении с диапазоном волн 300–400 нм и максимумом испускания 365 нм. Продолжительность облучения составляла 30 мин. Контроль содержания NO в воздушной смеси определяли с использованием адаптированного газоанализатора MX6 Multi-Gas Monitor фирмы ISC (США).

Синтезированные наночастицы мезопористого TiO₂ показали значительно более высокую эффективность превращения NO по сравнению с классическим коммерческим продуктом P 25 производства Evonik Degussa GmbH, Германия (табл. 3).

Таблица 3

Сравнительная оценка фотокаталитической эффективности TiO₂ в бетонах на портландцементе при конверсии оксида азота NO

Образец TiO ₂	Время выдерживания бетона, сут	Конверсия NO, %
P 25	3	25
	7	24
	28	23
TiO ₂ -45	3	42
	7	39
	28	35

Примечательно, что эффективность фотопревращения несколько уменьшается с возрастом бетонных образцов, что, скорее всего, связано с протеканием процессов гидратации в цементной матрице. В недавней работе [15] установлено, что введение наночастиц TiO₂ со средним размером 15 нм в бетонную смесь ускоряет образование геля C–S–H, увеличивает количество Ca(OH)₂. Эти продукты блокируют активные центры на поверхности наночастиц TiO₂, а гидроксид кальция, кроме того, может вступать в химическую реакцию с диоксидом титана, уменьшая его фотокаталитическую активность. При изначально более высокой фотока-

талитической активности, образцы мезопористого TiO_2 , по-видимому, в большей степени подвержены этому влиянию, что обуславливает ее значительно более резкое падение с возрастом бетона.

Декоративные элементы из композиционных материалов для архитектурной отделки фасадов зданий, а также элементы благоустройства и малые архитектурные формы все чаще используются в практике современного строительства. Они должны отвечать замыслам архитектора и конструктивным особенностям сооружений. При этом для повышения их декоративных свойств используются, как правило, белый и цветные цементы. В этой связи интересна оценка фотокаталитической активности TiO_2 в зависимости от белизны белого цемента (табл. 4).

Таблица 4

Влияние степени белизны цемента на эффективность конверсии NO на бетонах с наночастицами TiO_2 -45 (возраст бетона – 28 суток)

№ образца	Производитель цемента	Марка цемента	Степень белизны, %	Конверсия NO, %
1	Aalborg, Дания	Aalborg White	95	52
2	Aalborg, Египет	Aalborg White	87	42
3	Cimsa, Турция	Super White Portland Cement	85,5	44
4	Щуровский цемент, Россия	ПЦБ 1 500 ДО	80	39

Как видно из таблицы, наиболее эффективно конверсия NO происходит в матрицах на белом датском цементе, отличающемся самой высокой белизной. Эффективность несколько падает на египетском и российском цементах, что, по-видимому, объясняется тем, что оба цемента «загрязнены» ионами переходных металлов – Fe^{3+} и Mn^{3+} [16].

Высокая фотокаталитическая активность синтезированных мезопористых наночастиц TiO_2 была подтверждена при разложении летучих органических веществ (ЛОВ), причем в качестве «носителя» фотокатализатора использовали штукатурные растворы и цементные краски.

В процессе измерений определяли кинетические характеристики изменения содержания загрязнителей в воздухе под влиянием фотока-

талитической реакции на поверхности образца, облучаемого «мягким» ультрафиолетом. В качестве ЛОВ-загрязнителей воздушной среды использовали бензин и ацетон. Анализировали газоздушные смеси, содержащие атмосферный воздух и пары загрязнителя при концентрации последнего 5×10^{-4} г/л. Скорость потока составляла 1,1 л/мин, относительная влажность – 64%, продолжительность фотокаталитического разложения ЛОВ в каждом эксперименте – 6 часов. «Свободная» емкость реакционной камеры – 1,3 л. Экспонирование проводили при интенсивности освещения 10 Вт/м². Температура поверхности образца – 26°C. Использовали цилиндрические образцы диаметром 15 см и высотой 5 см, покрытые цементной краской или штукатурным раствором с содержанием TiO₂-45 1,9–3,3% (рис.).

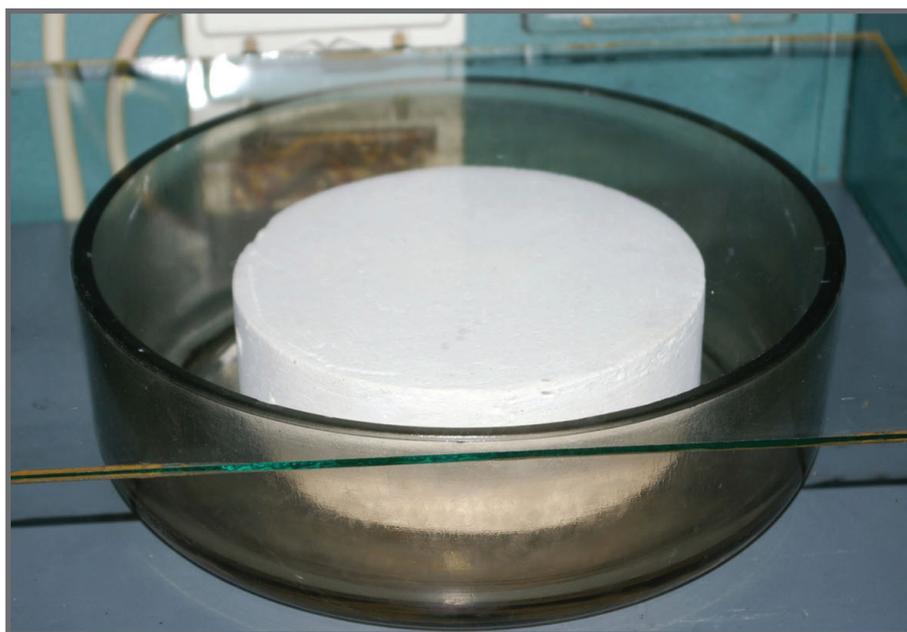


Рис. Образец, покрытый цементной краской, содержащей TiO₂-45, в боксе для испытаний

Предварительные эксперименты по оптимизации концентрации фотокатализатора в изучаемых образцах показали, что фотокаталитическая активность наночастиц TiO₂-45 растет с увеличением их содержания в цементных композитах до 3,8, после чего она стабилизируется. Так, образцы штукатурных растворов при содержании 1,9 и 3,8% на-

ночастиц TiO_2 -45 позволяют реализовать в указанных выше условиях разложение бензина на 52,3 и 63,1%, соответственно, при этом концентрация бензина в воздухе уменьшается до значений 0,73 и 0,68 ПДК, соответственно.

Фотокаталитическая активность синтезированных мезопористых наночастиц TiO_2 значительно снижается при увеличении относительной влажности воздушной среды (табл. 5). Независимо от значения относительной влажности, замена мезопористых наночастиц TiO_2 на коммерческий продукт Р 25 снижает скорость фоторазложения в 1,5–1,7 раз.

Таблица 5

Влияние относительной влажности на фотокаталитическую активность мезопористых наночастиц TiO_2 -45 в штукатурных растворах. Содержание TiO_2 – 3,8%

Время экспонирования, час	Степень фоторазложения, %, при относительной влажности, %	
	64	95
1	0	0
2	24,74	15,43
3	47,42	31,91
4	55,67	40,43
5	63,40	52,13
6	69,07	54,79

Скорость фоторазложения бензина возрастает с ростом интенсивности экспонирования, хотя характер этой зависимости изменяется в зависимости от дозы экспонирования. Так, в диапазоне доз облучения 3,5–15 Вт/м² степень разложения бензина увеличивается нелинейно и лишь затем, в диапазоне 15–40 Вт/м², она приобретает линейный характер.

Следует подчеркнуть также, что скорость фоторазложения бензина в присутствии синтезированных мезопористых наночастиц TiO_2 зависит от целого ряда других факторов, например, концентрации загрязнителя и скорости его потока. Так, при увеличении содержания бензи-

на в газовой смеси в 2 раза степень его разложения уменьшается на 22%. Двукратное возрастание скорости потока паров бензина приводит к уменьшению степени разложения загрязнителя на 17%.

Что касается паров ацетона в воздушной среде, то гипсоцементные штукатурки, содержащие 2,2% мезопористого TiO_2 , обеспечивают за 2 часа экспозиции степень конверсии 62%, что в 1,6 раза больше, чем при использовании Р 25.

Таким образом, разработан усовершенствованный способ получения наночастиц анатазного мезопористого TiO_2 с высокой удельной поверхностью порядка $300 \text{ м}^2/\text{г}$ и впервые показана возможность его использования в составе цементных и гипсоцементных композитов в качестве высокоэффективного фотокатализатора в процессах конверсии оксидов азота и летучих органических веществ. Рассмотрено влияние структурных параметров наночастиц и различных физико-химических факторов на фотокаталитические процессы. Установлено, что эффективность синтезированных мезопористых наночастиц TiO_2 в 1,5–1,7 раз выше, чем у коммерческого образца нанодиоксида титана.

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Фотокаталитические цементные композиты, содержащие мезопористые наночастицы диоксида титана // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2014. – Том 6, № 1. – С. 14–26. URL: http://issuu.com/nanobuild/docs/nanobuild_1_2014_rus (дата обращения: __ ____).

Библиографический список:

1. Фаликман В.Р, Вайнер А.Я. Фотокаталитически активные строительные материалы с наночастицами диоксида титана – новая концепция улучшения экологии мегаполисов // Сборник докладов участников круглого стола «Вопросы применения нанотехнологий в строительстве». – М.: МГСУ, 2009. – С. 35–49.
2. Chen J., Poon C.-S. // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43, № 23, p.p. 8948–8952.
3. Bartos Peter J.M. Environmentally Active GRC: Towards Better Appearance of Concrete and a Reduction of Air-Pollution in Urban Environment // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2011. – Т.3, № 2. – С. 24–40.
4. Cassar L., Beeldens A., Pimpinelli N., Guerrini G.L. Photocatalysis of cementitious materials // International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials. 2007, p.p. 131–145.
5. Hüskén G., Hunger M., Brouwers H.J.H. // Build. Environ., 2009. V. 44, № 12, p.p. 2463–2474.
6. Chen X., Mao S.S. // Chem. Rev. 2007. V. 107, № 7, p.p. 2891–2959.
7. Peng J., Zhao D., Dai K., et al. // J Phys. Chem. B. 2005. V. 109, № 11, p.p. 4947–4952.
8. Ichinose H., Terasaki M., Katzuki H. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1996. V. 104, № 8, p.p. 715–718.
9. Cassiers K., Linssen T., Mathien M., et al. // J Phys. Chem. B. 2004. V. 108, № 12, p.p. 3713–3721.
10. Zhang Q., Gao L., Guo J. // Appl. Catal. B., 2000. V. 26, № 1, p.p. 207–215.
11. Barret E.P., Joyner L.G., Hallenda P.H. // J. Am. Chem.Soc. 1951. V.73, № 1, p.p. 373–380.
12. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solid: Principles, Methodology, and Applications. San Diego: Academic Press., 1999.
13. Beyers E., Cool P., Vansant E.F. // J Phys. Chem. B. 2005. V. 109, № 20, p.p. 10081–10086.
14. ISO 22197-1:2007 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials – Part 1: Removal of nitric oxide.
15. Nazari A., Riachi S. // Mater. Sci. And Eng. A. 2011. V. 528, № 4–5, p.p. 2085–2092.
16. Liu Z.-H., Tang X., Zhang C., Zhou G. // Chem. Lett. 2005. V. 34, № 10, p.p. 1312–1313.

FALIKMAN Vyacheslav Ruvimovich, Full member of REA,
125009, Russia, Moscow, Gazetny per. 9, bld. 4, vfalikman@yandex.ru

VAINER Alexander Yakovlevich, Doct. of Eng., Consultant, Scientific Research Center «Construction»,
125009, Russia, Moscow, Gazetny per. 9, bld. 4.

PHOTOCATALYTIC CEMENTITIOUS COMPOSITES CONTAINING MESOPOROUS TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES

The advanced method to produce nanoparticles of anatase mesoporous TiO_2 with high specific surface $300 \text{ m}^2/\text{g}$ has been developed. It was shown that titanium nanodioxide can be used in cement and gypsum composites as a highly efficient photocatalyst in the conversion processes of nitric oxide and volatile organic substances. Influence of radiation intensity, relative humidity, and concentration of contaminant and its stream speed on photocatalysis was studied. It was determined that efficiency of the composites with synthesized samples is 1,5–1,7 times higher than that of the commercial sample of the titanium nanodioxide.

Keywords: titanium dioxide, photocatalytic properties, cementitious building materials, pollutants.

References:

1. Falikman V.R., Vainer A.Y. Photocatalytic active building materials with titanium dioxide nanoparticles – a new concept to improve the ecology of megalopolises'. Proceedings of round table «The problems of application of nanotechnologies in construction». Moscow, MGSU, 2009. 120 p., pp. 35–49.
2. Chen J., Poon C.-S. Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43, № 23, pp. 8948–8952.
3. Bartos Peter J.M. Environmentally Active GRC: Towards Better Appearance of Concrete and a Reduction of Air-Pollution in Urban Environment. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal. Moscow. CNT «NanoStroitelstvo». 2011. V. 3, № 2, pp. 24–40.
4. Cassar L., Beeldens A., Pimpinelli N., Guerrini G.L. Photocatalysis of cementitious materials. International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials. 2007, pp. 131–145.
5. Hüskén G., Hunger M., Brouwers H.J.H. Build. Environ., 2009. V. 44, № 12, pp. 2463–2474.
6. Chen X., Mao S.S. Chem. Rev. 2007. V. 107, № 7, pp. 2891–2959.
7. Peng J., Zhao D., Dai K., et al. J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109, № 11, pp. 4947–4952.
8. Ichinose H., Terasaki M., Katzuki H. J. Ceram. Soc. Jpn. 1996. V. 104, № 8, pp. 715–718.
9. Cassiers K., Linssen T., Mathien M., et al. J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108, № 12, pp. 3713–3721.
10. Zhang Q., Gao L., Guo J. Appl. Catal. B., 2000. V. 26, № 1, pp. 207–215.
11. Barret E.P., Joyner L.G., Hallenda P.H. J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73, № 1, pp. 373–380.
12. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solid: Principles, Methodology, and Applications. San Diego: Academic Press., 1999.
13. Beyers E., Cool P., Vansant E.F. J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109, № 20, pp. 10081–10086.
14. ISO 22197-1:2007 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials – Part 1: Removal of nitric oxide.
15. Nazari A., Riachi S. Mater. Sci. And Eng. A. 2011. V. 528, № 4–5, pp. 2085–2092.
16. Liu Z.-H., Tang X., Zhang C., Zhou G. Chem. Lett. 2005. V. 34, № 10, pp. 1312–1313.

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Falikman V.R., Vainer A.Y. Photocatalytic Cementitious Composites Containing Mesoporous Titanium Dioxide Nanoparticles. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2014, Vol. 6, no. 1, pp. 14–26. Available at: http://issuu.com/nanobuild/docs/nanobuild_1_2014_eng (Accessed _____). (In Russian).