ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية
---

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 32601 B1

(43) Date de publication :
01.09.2011

(51) Cl. internationale :
B01J 35/00; B01J 37/03; C04B 14/30; C04B 40/00; C01G 23/00; C01G 23/047

(21) N° Dépôt :
33658

(22) Date de Dépôt :
01.03.2011

(30) Données de Priorité :
01.08.2008 IT MI2008A 001447

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2009/005572 31.07.2009

(71) Demandeur(s) :
ITALCEMENTI S.P.A., VIA GABRIELE CAMOZZI 124 I -24121 BERGAMO (IT)

(72) Inventeur(s) :
MAURIZIO ILER MARCHI ; ANCORA, Renato ; BORSA, Massimo

(74) Mandataire :
ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)

(54) Titre : **COMPOSITES CATALYTIQUES CONTENANT DU TITANE ET DU CALCAIRE EXEMPT DE DIOXYDE DE TITANE**

(57) Abrégé : Nouveau produit catalytique contenant des composés de titane avec calcaire intégré. Ce produit s'obtient en faisant réagir du calcaire avec un précurseur approprié de dioxyde de titane dans une solution basique, avec extraction du produite dans des conditions particulières, séchage et calcination.En présence de soude, ces opérations permettent d'obtenir un composite sensiblement exempt de dioxyde de titane et contenant du calcaire et du calcium titanate. Utilisé tel quel ou mélangé à d'autre composants, ce composite s'est révélé posséder une activité photocatalytique étonnamment élevée.

(مواد مركبة محفِّزة ضوئياً محتوية على تيتانيوم وحجر جيري وخالية من ثاني أكسيد التيتانيوم)

الملخـــــــص

يتعلق الاختراع الحالي بمنتج جديد محفّز ضوئياً يشتمل على مركبات تيتانيوم مدمجة مع الحجر الجيري. يتم الحصول على المنتج بتفاعل الحجر الجيري مع مادة مناسبة منتجة لثاني أكسيد التيتانيوم في محلول قاعدي، استخلاص المنتج في ظروف خاصة، وتجفيفه وتحميصه. ومن خلال العمل في وجود الصوديوم، يتم الحصول على مادة مركبة خالية إلى حد كبير من ثاني أكسيد التيتانيوم، وتحتوي على حجر جيري وتيتانات الكالسيوم. ولقد أظهرت المادة المركبة التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة، والمستخدمة كما هي أو في خليط مع مكونات أخرى، نشاطاً حفزياً ضوئياً عالياً بشكل غير متوقع.

(مواد مركبة محفّزة ضوئياً محتوية على تيتانيوم وحجر جيري وخالية من ثاني أكسيد التيتانيوم)

05 SEPT 2011

الوصف الكامل

المجال التقني

يتعلق الاختراع الحالي بمجال المواد المحفّزة ضوئياً المستخدمة في إزالة التلوث من الملوّثات البيئية، وحفظ اللون الأصلي للمنتجات المصنعة المعرضة للملوثات المذكورة، مع استخدامها بشكل خاص في مجال الأسمنت.

الخلفية التقنية

يعتبر استخدام ثاني أكسيد التيتانيوم في صورة أناتاز كمحفّز ضوئي في تركيبات الأسمنت معروفاً على نطاق واسع. ويتم استخدام التركيبات الناتجة في صنع عناصر البناء المختلفة والمنتجات المصنعة التي تتسم بخصائص تحفيز ضوئي، والتي يمكنها أن تحلل الملوثات البيئية في وجود الضوء والأكسجين. في هذه التركيبات يمكن تشتيت ثاني أكسيد التيتانيوم بكمية كبيرة مع المكونات الباقية (طلب براءة الاختراع الدولي رقم WO-A-9805601، لمقدم الطلب)؛ بشكل بديل، يتم أولاً تكوين قاعدة أسمنتية خالية من ثاني أكسيد التيتانيوم، ثم تتم تغطيتها خارجياً باستخدام ثاني أكسيد التيتانيوم، ويكون مخلوطاً اختيارياً مع مواد رابطة و/ أو مواد لاصقة من أنواع مختلفة. في كل هذه الحالات يوجد المحفّز الضوئي المحتوي على تيتانيوم في صورة خليط فيزيائي مع المكونات المعدنية لتركيبة الأسمنت. ويكون التفاعل الذي يتم في هذه الحالات من النوع الميكانيكي أو الكهروستاتيكي الضعيف، ومن ثم لا يكون هناك استمرار كاف بين المحفّز الضوئي وباقي الخليط. يمكن أن يؤدي هذا إلى مشاكل مختلفة تتعلق بالتفسير غير الكافي للمكونات المحفّزة ضوئياً وتلك التي تكون المادة الحاملة. ومع ذلك يكون التفاعل

المغلق بين المحفّز الضوئي والعناصر المعدنية للأسمنت هاماً للتأثير الحفزي الضوئي الفعال: في الحقيقة، في أنواع الأسمنت المحفّز ضوئياً من المعروف أن مكون الأسمنت يمتص تلقائياً الملوثات الجوية من خلال عملية تنطوي على الاتزان السريع والديناميكي مع البيئة (امتزاز/ مج): يتحلل الملوِّث الممتز بشكل مؤقت بواسطة المحفّز الضوئي. ومع ذلك، في المنتجات المعروفة يكون الجزء الممتز والجزء المحفّز ضوئياً متمايزين بشكل واضح : وفي هذا الموقف يمكن مج جزء من الملوِّث الممتز قبل أن يعمل المحفّز الضوئي بشكل كاف، مما يؤدي إلى مستوى غير كاف من التحفيز الضوئي.

في محاولة لتحسين درجة التفاعل بين الجزء المحفّز ضوئياً والجزء الحامل، يتم اقتراح بعض المواد يتم فيها حمل ثاني أكسيد التيتانيوم على مكونات معدنية. أحد أمثلة هذه المنتجات هو ثاني أكسيد التيتانيوم المحمول على ميتاكاولين، والموضح في طلب براءة الاختراع رقم MI2007A002387، لمقدم الطلب الحالي. ومع ذلك، على النحو المحدد أيضاً في الطلب سالف الذكر بالإشارة إلى المواد الحاملة المختلفة، تختلف تفاعلية ثاني أكسيد التيتانيوم بشكل كبير اعتماداً على المادة الحاملة، وتكون خصائص المنتج الناتج متغيرة للغاية وغير مرضية في الغالب.

ويعتبر المحفّز الضوئي عالي الأداء مرغوباً فيه بشكل خاص في حالة المواد الأسمنتية، ويتسم بتكلفة/ نسبة وزن منخفضة جداً: بالنسبة لهذه المواد، تنعكس أية زيادة في تكاليف الإنتاج مرتبطة بإضافة مواد مضافة دقيقة بشكل كبير على النسبة المذكورة، مما يؤدي إلى احتمال أن يكون المنتج النهائي غير قابل للتسويق.

بشكل خاص، تعتبر تكلفة ثاني أكسيد التيتانيوم عالية بدرجة كبيرة. لذا قد يكون من المفيد أن تكون هناك مواد مركبة خالية من ثاني أكسيد التيتانيوم، والتي تتسم مع ذلك بتأثير حفزي ضوئي أكبر من التأثير الذي يوفره ثاني أكسيد التيتانيوم.

حالياً، هناك حاجة كبيرة لم يتم الوفاء بها إلى مواد مركبة محفِّزة ضوئياً تفي بالمتطلبات سالفة الذكر.

وتتسم تيتانات الكالسيوم بخصائص الصمود للحرارة، المقاومة الكيميائية وشبه الموصلية. وتوجد في الطبيعة بصور مختلفة (على سبيل المثال بيروفسكيت) وتتسم بخليط من الأطوار التي بها نسب مختلفة بين الكالسيوم والتيتانيوم، على سبيل المثال $CaTiO_3$، $Ca_3Ti_2O_7$، $Ca_4Ti_3O_{10}$، $CaTi_4O_9$، $CaTi_2O_5$، Ca_2TiO_4، $CaTi_2O_4(OH)_2$، إلخ. ويمكن تحضيرها من خلال طريقة تتم في الحالة الجافة أو الرطبة.

ويتم التحضير في الحالة الجافة بشكل عام من خلال تفاعل أكسيد التيتانيوم وكربونات الكالسيوم عند درجات حرارة أعلى من 1300°م. (Izv. Akad. Nauk USSR-Neorg. Mater., 11 (1975) 1622). ويمكن أن يتم التحضير في الحالة الرطبة بطرق مختلفة، على سبيل المثال بطريقة حرارية مائية من خلال تسخين معلق مائي من أوكسالات تيتانيل وجل تيتانيوم مميأ إلى 150-200°م في أوتوكلاف (T.R.N. Kutty and R. Vivekanandam, Mater. Lett, 5 (1987) 79-83). من المعروف أيضاً الحصول على تيتانات الكالسيوم من خلال فوق الأكسيد بمعالجة كلوريد كالسيوم مائي ومحلول كلوريد تيتانيوم باستخدام فوق أكسيد الهيدروجين والأمونيا، ثم تحميص الراسب الذي تم الحصول عليه. (Pfaff, *J.Eur. CeramSoc*,9,1992,293-299).

ولقد تم في بعض الأحيان وصف خلائط من الأسمنت ومركبات التيتانات. على سبيل المثال تصف براءة الاختراع اليابانية رقم JP2000226248 خلائط الأسمنت التي تتسم بلهب جيد ومقاومة للأحماض والمحتوية على مسحوق سيراميك يضم تيتانات البوتاسيوم وثاني أكسيد التيتانيوم.

الكشف عن الاختراع

تم التعرف على مادة مركبة محفّزة ضوئياً جديدة يتم فيها دمج التيتانيوم بإحكام وثبات مع معدن مستخدم حالياً في مجال الأسمنت، وهو عبارة عن الحجر الجيري. ويتم الحصول على المادة المركبة بتفاعل مادة منتجة لثاني أكسيد التيتانيوم مع الحجر الجيري في محلول قاعدي، استخلاص المنتج في ظروف خاصة، وتجفيفه وتحميص المادة الصلبة التي تم الحصول عليها. تحتوي المادة المركبة، التي تم الحصول عليها بالتشغيل في وجود الصوديوم، على حجر جيري وتيتانات الكالسيوم، وتتسم الأخيرة بطورين بلوريين كانا غير معروفين حتى الآن (ويتم وصفهما والإشارة إليهما في الطلب الحالي باسم CT2 وCT5). ولقد أظهرت المادة المركبة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة، والتي يمكن استخدامها كما هي أو في خليط مع مكونات أخرى، نشاط تحفيز ضوئي مرتفع بشكل غير متوقع.

وصف الأشكال

شكل 1: مخطط حيود للمادة المركبة STCA 02.

شكل 2: مخطط حيود للمادة المتخلفة الحمضية من المادة المركبة STCA02

شكلا 3، 4: صور في المجال المبهر TEM لبلورة كالسيت والتكتلات البلورية التي بحجم الميكرو – النانو (بمقياس رسم 0.5 ميكرو متر)

شكل 5: صور في المجال المبهر TEM للبلورات في الأطوار CT2 (hl، ll،ol، ml) وCT5 (gl، nl) (بمقياس رسم 100 نانو متر).

شكل 6: صور في المجال المبهر TEM للبلورات في الأطوار CT2 (el) وCT5 (al، bl، cl، dl) (بمقياس رسم 50 نانو متر).

شكل 7: خفض NO على ملاط CEN وفقاً لنوع المحفّز الضوئي. على هذا النحو : ملاط CEN مع أسمنت Italbianco فقط. CA-01 على هذا النحو : ملاط CEN مع أسمنت Italbianco وحجر جيري.

شكل 8: خفض NO_x بالنسبة لملاط CEN بواسطة المادة المركبة STCA06 فيما يتعلق بالأسمنت.

الوصف التفصيلي

تشتمل المادة المركبة المحفّزة ضوئياً التي تمثل هدف الاختراع على حجر جيري وتيتانات الكالسيوم؛ وتوجد الأخيرة جزئياً بالصورة المعلومة للبيروفسكيت (بكميات هامشية) وجزئياً في صورة طورين بلوريين جديدين، ويتم التعرف عليهما ووصفهما في الطلب الحالي للمرة الأولى، ويشار إليهما باسم CT2 وCT5.

لأغراض الاختراع الحالي يقصد بتيتانات الكالسيوم في الطور البلوري CT2 مركب كيميائي بلوري يحتوي على كالسيوم وتيتانيوم، بنسبة مولارية تبلغ 1: 2، له الصيغة التجريبية $CaTi_2O_5$، ويتم التعرف عليه بقمم الحيود المميِّزة : d (002) (المسافة بين المستويات)=4.959؛ d(202-210) =2.890؛ d(013) =2.762 و(310-122) d=2.138. يشار إلى هذه القمم باستخدام خلية معينية مستقيمة لها المتغيرات الشبكية التالية a: =7.1 أنجستروم، b =5.0 أنجستروم، c =9.9 أنجستروم.

ولأغراض الاختراع الحالي يقصد بتيتانات الكالسيوم في الطور البلوري CT5 مركب كيميائي بلوري يحتوي على الكالسيوم والتيتانيوم، بنسبة بلورية 1: 5، وله الصيغة التجريبية CaTi5011، ويتم التعرف عليها بواسطة قمم الحيود المميزة: (002) d =8.845؛ (023) d=4.217؛ (110) d =3.611 و(006) d =2.948. يشار إلى هذه القمم باستخدام

خلية معينية مستقيمة لها المتغيرات الشبكية التالية :a =3.8 أنجستروم، b =12.1 أنجستروم، c=17.7 أنجستروم.

ولأغراض الطلب الحالي تعتبر المتغيرات البلورية للطورين CT2 وCT5 المشار إليهما في الطلب الحالي والمطلوب حمايتهما متفاوتة في إطار حوالي ±0.5 أنجستروم لمتغيرات الخلية a، b، c، وفي إطار حوالي ± 0.05 للمسافات بين المستويات d؛ بشكل مماثل، تعتبر النسب المولارية للكالسيوم : التيتانيوم المشار إليها أعلاه متفاوتة بنسبة تبلغ حوالي ±10%.

ويتم إيضاح السمات البنيوية الدقيقة للطورين CT2 وCT5 على نطاق واسع في الجزء التجريبي.

في المواد المركبة التي يستهدفها الاختراع، تعتبر كميات تيتانات الكالسيوم في الطور CT2 وفي الطور CT5 متفاوتة على نحو كبير: ويفضل أن يكونا بكميات متساوية. وفي أحد نماذج الاختراع توجد تيتانات الكالسيوم بشكل حصري في الطور CT2 أو بشكل حصري في الطور CT5.

تمثل تيتانات الكالسيوم سالفة الذكر في الطور CT2 و/ أو CT5 في حد ذاتها نموذجاً خاصاً للاختراع الحالي.

الحجر الجيري المستخدم في تكوين المادة المركبة هو النوع المتوفر تجارياً، ويفضل أن يكون في صورة مقسمة بشكل دقيق، وهو متوفر تجارياً أيضاً (مصدر نموذجي: cava di Tinella (Fasano, Brindisi))

تتراوح مساحة السطح BET للمادة المركبة بشكل عام بين 1و150 م^2/جم، وتتراوح القيم المفضلة بين 2 و20 م^2/جم، على سبيل المثال بين 5 و10 م^2/جم.

وتمثل العملية الخاصة بالحصول على المواد المركبة المبينة في الطلب الحالي جانباً آخر من الاختراع. وتشتمل بشكل عام على تفاعل الحجر الجيري ومادة منتجة لثاني أكسيد التيتانيوم في محلول قاعدي يحتوي على أيونات الصوديوم. ويمكن إضافة المواد المتفاعلة إلى المفاعل بترتيب غير مختلف؛ ويفضل ملامسة الحجر الجيري مع المحلول القاعدي ثم مع المادة المنتجة. ويفضل أن تكون المادة المنتجة المستخدمة عبارة عن كبريتات تيتانيل. ويفضل أن يكون المحلول القاعدي المحتوي على أيونات الصوديوم عبارة عن محلول NaOH مائي. في ظروف العملية يتم تحويل المادة المنتجة بشكل كامل إلى تيتانات الكالسيوم. وبشكل مفضل، تستخدم كمية من المادة المنتجة بشكل يناظر محتوى نظرياً من TiO_2 (أي محسوب مع الوضع في الاعتبار التحويل الكامل للمادة المنتجة إلى TiO_2) يبلغ حوالي 40% بالوزن بالنسبة للحجر الجيري. ويستمر التفاعل لفترة تتراوح بين 45 و90 دقيقة، عند درجة حرارة تتراوح بين 20 و80 °م. في نهاية التفاعل، يتم استخلاص المنتج الصلب الناتج من المحلول، ويتم غسيله اختيارياً، ثم يتم تجفيفه وتحميصه. ويكون الغسيل بشكل عام باستخدام الماء؛ ولابد في كل الحالات أن يكون جزئياً، حتى لا يتم بشكل كامل إزالة الصوديوم المتخلف الناتج عن المحلول القاعدي المستخدم. بشكل بديل، يمكن غسيل المادة الصلبة بشكل تام (أو يتم استخدام محلول قاعدي لا يحتوي على الصوديوم) ثم يمكن إدخال كمية كافية من الصوديوم، على سبيل المثال بتشتيت المادة الصلبة في محلول مائي مناسب ذي تركيز كاف من أيونات الصوديوم. في الحقيقة، لوحظ أنه في وجود الصوديوم (على الأقل 0.05% بالوزن، ويتم التعبير عنه بواسطة **Na_2o** بالنسبة للمنتج الجاف) لا تتحول المادة المنتجة لـ **TiO_2** إلى **TiO_2**، لكنها تؤدي حصرياً بشكل كبير إلى الحصول على تيتانات الكالسيوم؛ لذا تكون المادة المركبة خالية إلى حد كبير من ثاني أكسيد التيتانيوم. ويعني الاصطلاح "خالية إلى حد كبير من" مادة مركبة لا يوجد بها ثاني أكسيد التيتانيوم، أو يوجد بكميات لا تزيد عن 2% بالوزن. ويمكن اختبار

وجود الصوديوم في نهاية الغسيل من خلال الطرق المعروفة في المجال، على سبيل المثال من خلال اختبار اللهب، التألق الفلوري لأشعة X والامتصاص الذري، إلخ. وفي حالة اختيار عدم غسيل مادة التفاعل الصلبة، يتم ضمان وجود كميات كبيرة من الصوديوم في المنتج (المشتق من المحلول القاعدي المبدئي) في كل الحالات ولا تكون هناك حاجة إلى اختبار ذلك تحليلياً.

ويتم التحميص بشكل مفضل عند درجة حرارة تتراوح بين 300 و800 °م، على سبيل المثال بين 450 و700 °م؛ ولقد تم الحصول على مواد مركبة محفّزة ضوئياً فعالة بشكل خاص من خلال التحميص عند حوالي 650 °م.

ويفضل بشكل أقل المعالجات الحرارية التي تكون عند درجة حرارة أقل من 525 °م لأنها تحتاج إلى أوقات أطول (أكثر من 24 ساعة) لتكوين مركبات تيتانات الكالسيوم المرغوب فيها. وتكون سرعة التفاعل عند درجات حرارة تتراوح بين 550 و650 °م عالية. ويفضل تفادي درجات الحرارة الأكثر من 700 °م لأنها تسبب بداية نزع الكربون من الحجر الجيري.

ويتمثل هدف آخر للاختراع الحالي في المادة المركبة المحفّزة ضوئياً التي يتم الحصول عليها من خلال العملية الموضحة أعلاه.

من ناحية تركيبة العناصر (على النحو الذي يتم الكشف عنه بواسطة التألق الفلوري خلال أشعة X والامتصاص الذري)، يمكن أيضاً وصف المواد المركبة الواردة في الاختراع الحالي كما يلي :

الكالسيوم (ويتم التعبير عنه في صورة (CaO	20-50 %

التيتانيوم (ويتم التعبير عنه في صورة (TiO_2)	15-68%
الكبريت (ويتم التعبير عنه في صورة (SO_3)	صفر-5%
الصوديوم (ويتم التعبير عنه في صورة (Na_2O)	أكثر من 0.05 %
L.o.I. (*)	9-40 %

(*):الفاقد عند الاشتعال

أو بشكل أفضل كما يلي :

الكالسيوم (ويتم التعبير عنه في صورة (CaO	43.8 %
التيتانيوم (ويتم التعبير عنه في صورة (TiO_2)	24.3 %
الكبريت (ويتم التعبير عنه في صورة (3SO	أقل من 0.1 %
الصوديوم (ويتم التعبير عنه في صورة (Na_2O)	0.64%

(*) L.o.I.	%31.0

تشير تركيبة العناصر المبينة في الجداول إلى المادة المركبة ككل : وتشتمل هذه المادة المركبة، بالإضافة إلى تيتانات الكالسيوم، على الحجر الجيري ومواد متخلفة من المتفاعلات المستخدمة في تكوين التيتانات. بشكل خاص، يؤكد التحليل وجود كميات غير مهملة من الصوديوم في المادة المركبة، مسئولة عن التحويل الكامل للمادة المنتجة لـــ TiO_2 إلى تيتانات كالسيوم. وفي الحقيقة، فلقد لوحظ أن المواد المركبة التي يتم الحصول عليها بطريقة مماثلة، لكن مع غسيل مادة التفاعل الصلبة بعناية حتى حتى تتم إزالة كافة الكميات الهامشية من الصوديوم إلى حد كبير (ويكون الصوديوم المتخلف أقل من 0.05% بالوزن، ويتم التعبير عنه بواسطة Na_2O بالنسبة للمنتج الجاف)، تحتوي على كميات كبيرة من ثاني أكسيد التيتانيوم مخلوطاً مع تيتانات الكالسيوم: حيث يتم اشتقاق كلتا المادتين من المادة المنتجة لـــ TiO_2؛ ومن ثم تكون مجموعة المواد المركبة التي يتم الحصول عليها مزايا معينة في الاستخدام وتمثل هدف طلب براءة اختراع مؤقت مشترك.

وعلى نحو ما يتم إبرازه بواسطة ملاحظات القياس المجهري الإليكتروني المضمنة في الجزء التجريبي، تكون تيتانات الكالسيوم في المواد المركبة الحالية في صورة حبيبات بلورية يتراوح حجمها بين حوالي 10 و150 ميكرون، ومتصلة بشكل وثيق بحبيبات الحجر الجيري. لذا فهناك صلة تراكمية قوية بشكل واضح بين الجزء المحفّز ضوئياً من المادة المركبة (تيتانات الكالسيوم) ومكون المادة الحاملة المعدنية (الحجر الجيري)؛ وضمن هذه التكتلات، تكون بلورات تيتانات الكالسيوم في الطور CT2 مستديرة بشكل عام، بينما يكون لتلك التي في الطور CT5 شكل عصوي مميِّز بشكل عام.

يقدم الاختراع الحالي نموذجاً ناجحاً لمادة مركبة تكون فيها تيتانات الكالسيوم متصلة بشكل وثيق وثابت بمادة حاملة (الحجر الجيري) يمكن استخدامها في مجال الأسمنت. ويؤدي الاتصال المتبادل الوثيق بين الأجزاء المحفِّزة ضوئياً وغير المحفِّزة ضوئياً من المادة المركبة إلى قدر كبير من الاتصال بين مواضع امتصاص الملوِّثات ومواضع تحللها، مع توفير ميزة تتعلق بارتفاع كفاءة التحفيز الضوئي. ولقد تم إبراز هذه الكفاءة بواسطة اختبارات تقليل أكاسيد N (NO_x) و VOC(الهيدروكربونات العطرية)، باستخدام المادة المركبة الواردة في الاختراع كما هي، أو مضمنة بكمية كبيرة في مصفوفة أسمنتية.

من خلال الاختراع الحالي يتم الحصول على مادة مركبة متعددة الأطوار مدمجة بدرجة عالية، خالية من ثاني أكسيد التيتانيوم، وتتسم بنشاط تحفيز ضوئي مرتفع، وتعتبر مناسبة بشكل خاص لتضمينها في المصفوفات الأسمنتية.

وعلى الرغم من الافتقار إلى TiO_2، اتضح أن نشاط التحفيز الضوئي "المطلق" للمادة المركبة (ويتم التعبير عنه باستخدام كمية NO المخفضة) مماثل بشكل غير متوقع لذلك الخاص بالمنتجات المكافئة تجارياً المحتوية على أفضل محفز ضوئي معروف (ثاني أكسيد تيتانيوم الأناتاز، PC-105، Millenium). ولقد اتضح أن نشاط التحفيز الضوئي "النسبي" (والذي يتم التعبير عنه بالنسبة بين كمية NO المخفضة وإجمالي وزن التيتانيوم الموجود في المادة المركبة) أكبر من ذلك الخاص بالمواد المركبة المماثلة المحتيوة على نفس تيتانات الكالسيوم وثاني أكسيد التيتانيوم: لذا تتسم تيتانات الكالسيوم الواردة في الاختراع والمواد المركبة بنشاط تحفيز ضوئي أكبر بشكل ذاتي من ذلك الخاص بثاني أكسيد التيتانيوم، حيث تعتبر الأخيرة حتى الآن هي المحفز الضوئي المختار.

ويتمثل هدف آخر للاختراع في استخدام المادة المركبة المحفّزة ضوئياً المبينة فيما سبق كمنتج محفّز ضوئياً كما هي، أو في تحضير أنواع الأسمنت والمنتجات الأسمنتية المصنعة والتي تتمتع بنشاط تحفيز ضوئي. ويمكن أن يحتوي المنتج المصنع على المادة المركبة مشتتة بكمية كبيرة، أو على شكل طبقات على الأسطح الخارجية له، كغلاف : في الحالة الأخيرة يفضل خلط المادة المركبة المحفّزة ضوئياً مع العوامل المناسبة المساعدة على الالتصاق، وتستخدم لتعزيز التماسك المناسب بين المنتج المصنع وطبقة التغليف. وفي كل الحالات، تستخدم المادة المركبة بكميات تتيح الحصول على تركيز من المادة المركبة بكمية كبيرة يتراوح بين 1% و15 %، والأفضل بين 2 % و10 %. وتعتبر طرق التشتيت بكمية كبيرة أو التغليف الخارجي معروفة على نطاق واسع في حد ذاتها في المجال المعني.

لذا يتعلق أحد جوانب الاختراع بتركيبة محفّزة ضوئياً، بشكل خاص من نوع أسمنتي، وتشتمل على المادة المركبة المبينة أعلاه. العناصر الأخرى للتركيبة الأسمنتية هي تلك المعروفة بشكل شائع، خصوصاً : المواد الرابطة الهيدروليكية المختلفة، التكتلات الاختيارية والمواد المضافة المستخدمة في مجال الأسمنت. تمثل المواد الرابطة الهيدروليكية والتكتلات (المعرفة على سبيل المثال بالمعايير UNI ENV 197.1 وUNI 8520) منتجات معروفة على نطاق واسع في المجال. ويمكن توفير التركيبات الواردة في الاختراع في حالة مائعة، أو خلطها بالماء (لتكوين ملائط أو خرسانات، اعتماداً على حجم حبيبات التكتلات المستخدمة)، أو يمكن توفيرها في الصور المناظرة الخالية من الماء (خلائط مسبقة جافة). وتستخدم هذه التركيبات في تكوين منتجات محفّزة ضوئياً مصنعة من خلال الصب المناسب في القوالب والتقنيات المماثلة؛ وتحتوي المنتجات المصنعة الناتجة على المادة المركبة الواردة في الاختراع مشتتة فيها بكمية كبيرة. بشكل بديل، يمكن استخدامها كصيغ تغليف لمنتجات مصنعة موجودة بشكل مسبق، ويفضل أن تكون مصاغة مع مواد مناسبة مساعدة على الالتصاق.

يتم فيما يلي توضيح الاختراع ليس لأغراض تقييدية من خلال الأمثلة التالية.

الجزء التجريبي

مثال 1

تحضير المادة المركبة (STCA02)

تم تقليب 280 جم من مادة مالئة جيرية تجارية (المصدر :cava Tinella di Brindisi)، وتم تعليقها في 700 مل من محلول NaOH (200جم/ لتر في ماء مقطر)، وتم تقطير محلول مائي من 700 مل من $TiOSO_4$(100جم / لتر من TiO_2)، ليكون به محتوى نظري من TiO_2 يبلغ حوالي 20 % بالوزن.تم ترشيح المسحوق الذي تم الحصول عليه وغسيله جزئياً بماء مقطر، وذلك للاحتفاظ بجزء من الصوديوم المشتق من NaOH في المادة الصلبة. بعد ذلك تم تجفيف المسحوق عند 105 ° م في فرن مهوَّى. قبل إجراء المعالجة الحرارية للتحميص عند 650 ° م لساعتين، تم تفتيت المنتج للحصول على مسحوق.

مثال 2

بديل لتحضير المادة المركبة (STCA02)

تم تقليب 280 جم من مادة مالئة جيرية تجارية (المصدر :cava Tinella di Brindisi)، وتم تعليقها في محلول مائي 2 مولار من NH_4HCO_3 (بزيادة طفيفة بالنسبة لكبريتات التيتانيل) وتم تقطير محلول مائي من 700 مل من $TiOSO_4$ (100جم / لتر من TiO_2)، ليكون به محتوى نظري من TiO_2 يبلغ حوالي 20 % بالوزن. تم ترشيح المسحوق الذي تم الحصول عليه وغسيله بشكل تام بماء مقطر. بعد ذلك تم تجفيف المسحوق عند 105 ° م في فرن مهوَّى. وبعد ذلك تم تشتيت المنتج الصلب مرة أخرى في محلول مائي عند تركيز معلوم من NaOH

(بتركيز مناسب لإدخال الكمية المرغوب فيها من Na، ويتم التعبير عنه باستخدام Na_2O، بالنسبة للمادة الصلبة)، ويتم الرج حتى يصير المحلول جافاً تماماً. وقبل المعالجة الحرارية للتحميص عند 650° م لساعتين، تم تفتيت المنتج للحصول على مسحوق.

مثال 3

وصف البنية الدقيقة

اتضح أن المادة المركبة STCA 02 التي تم الحصول عليها في مثال 1، وبعد تعريضها للتحليل بقياس الحيود (مقياس الحيود BRUKER D8 Advance وCuKa (λ_{Cu}=1.545 أنجستروم إشعاع) عبارة عن خليط متعدد الأطوار مكون من الكالسيت، كميات هامشية من البيروفسكيت وتيتانات الكالسيوم في أطوار بلورية مختلفة. بشكل خاص، أظهرت قيم الحيود وجود سلسلة من القمم التي لا يمكن إرجاعها إلى أطوار بلورية معروفة، والتي يمكن إرجاعها إلى طورين مختلفين (CT2 وCT5) اتضح أنهما عبارة عن "مركبين" يحتويان على تيتانات كالسيوم بنسب Ca:Ti تبلغ 1 :2 و1: 5 على الترتيب (انظر شكل 1). وتتسم القمم التي يمكن نسبتها إلى الطورين بشدة متماثلة، مما يفيد أنها توجد في المادة المركبة بكميات متقاربة.

تم تحديد الموضع الدقيق لقمم الطورين البلوريين الجديدين من خلال التحليل بقياس حيود العينة بعد إزالة الكالسيت بالمعالجة في HCl مخفف (1: 10) والتجفيف بعد ذلك عند 60° م (شكل 2).

يتم توضيح المسافات بين المستويات (d) الملاحظة للطورين في الجدولين التاليين، حيث تشير h، k، l إلى مؤشرات Miller، وتشير 2θ° إلى زاوية الحيود.

المسافات بين المستويات لـ $CaTi_2O_5$؛ مجموعة المسافة: $Pna2_1$: a = 7.1 أنجستروم،

b=5.0 أنجستروم، c = 9.9 أنجستروم

°2θ	d	l	k	h	°2θ	d	l	k	h	°2θ	d	l	k	h
61.87	1.50	6	0	2	48.27	1.88	4	1	2	17.87	4.96	2	0	0
61.95	1.50	1	3	2	49.35	1.85	5	1	0	19.80	4.48	1	1	0
62.09	1.49	3	3	0	50.79	1.80	3	1	3	21.66	4.10	0	1	1
62.15	1.49	3	1	4	51.11	1.79	5	1	1	23.46	3.79	1	1	1
63.61	1.46	3	3	1	51.48	1.77	0	0	4	25.08	3.55	*0	0	2
63.94	1.45	5	1	3	51.77	1.76	4	2	0	26.67	3.34	1	0	2
64.24	1.45	0	2	4	52.36	1.75	1	0	4	28.22	3.16	2	1	1
64.27	1.45	2	3	2	52.48	1.74	3	2	2	30.84	2.90	0	1	2
64.55	1.44	4	0	4	52.83	1.73	5	0	2	30.97	2.89	2	0	2
64.88	1.44	6	1	2	53.16	1.72	0	2	3	32.16	2.78	1	1	2
65.01	1.43	1	2	4	53.47	1.71	4	2	1	32.39	2.76	3	1	0
65.42	1.43	5	2	2	54.02	1.70	1	2	3	34.83	2.57	3	1	1
66.00	1.41	4	2	3	54.85	1.67	0	1	4	35.72	2.51	0	2	0

67.27	1.39	2	2	4	54.94	1.67	2	0	4	35.86	2.50	2	1	2
67.50	1.39	4	1	4	55.54	1.65	6	0	0	36.19	2.48	4	0	0
67.81	1.38	6	2	0	55.63	1.65	1	3	0	37.14	2.42	3	0	2
86.05	1.38	3	3	2	55.69	1.65	1	1	4	37.98	2.37	0	2	1
68.63	1.37	0	3	3	56.14	1.64	5	1	2	39.09	2.30	1	2	1
68.69	1.37	0	1	5	56.42	1.63	0	3	1	40.22	2.24	2	2	0
68.78	1.36	7	1	0	56.54	1.63	2	2	3	41.40	2.18	3	1	2
68.89	1.36	4	3	1	56.78	1.62	4	1	3	42.20	2.14	0	1	3
69.26	1.36	6	2	1	57.25	1.61	1	3	1	42.27	2.14	2	2	1
69.37	1.35	1	3	3	58.17	1.58	2	1	4	42.57	2.12	4	1	1
69.43	1.35	1	1	5	58.36	1.58	4	2	2	43.22	2.09	1	1	3
70.22	1.34	7	1	1	59.06	1.56	3	0	4	44.15	2.05	0	2	2
70.97	1.33	3	2	4	59.68	1.55	2	3	1	44.54	2.03	4	0	2
71.26	1.32	5	0	4	60.32	1.53	6	1	1	45.13	2.01	1	2	2
71.57	1.32	2	3	3	60.59	1.53	3	2	3	46.71	1.96	2	1	3

71.62	1.32	2	1	5	60.87	1.52	5	2	1	47.18	1.92	3	2	1
71.65	1.32	7	0	2	61.16	1.51	0	3	2	47.99	1.89	*2	2	2

* القمم فوق القمم الرئيسية للأناتاز

المسافات بين المستويات لـ $CaTi_5O_{11}$؛ مجموعة المسافة: Cmcm : a =3.8 أنجستروم، b=12.1 أنجستروم، c =17.7 أنجستروم

°2θ	d	I	k	H	°2θ	d	I	k	h	°2θ	d	I	k	h	°2θ	D	I	k	H
62.38	1.49	2	8	0	52.96	1.73	9	1	1	41.47	2.18	5	3	1	9.99	8.58	2	0	0
62.77	1.48	4	7	1	53.02	1.73	8	3	1	42.83	2.11	6	4	0	14.66	6.04	0	2	0
62.96	1.48	12	0	0	53.94	1.70	10	2	0	43.53	2.08	8	2	0	15050	5071	1	2	0
63.20	1.47	7	2	2	54.74	1.68	6	5	1	43.65	2.07	7	1	1	17.77	4.99	2	2	0
63.20	1.47	11	1	1	54.84	1.67	4	2	2	44.47	2.04	0	5	1	20.05	4.43	4	0	0
63.60	1.46	3	8	0	55.22	1.66	6	6	0	44.78	2.02	1	5	1	21.04	4.22	3	2	0
63.64	1.46	5	4	2	55.74	1.65	9	4	0	44.96	2.01	6	3	1	24.62	3.61	0	1	1
64.75	1.44	8	0	2	57.20	1.61	5	2	2	45.02	2.01	0	6	0	24.93	3.57	4	2	0
64.94	1.43	5	7	1	57.41	1.60	0	4	2	45.33	2.00	1	6	0	25.13	3.54	1	1	1
65.04	1.43	12	2	0	57.51	1.60	9	3	1	45.69	1.98	2	5	1	26.63	3.35	2	1	1

65.28	1.43	4	8	0	57.66	1.60	1	4	2	46.24	1.96	2	6	0	28.95	3.08	3	1	1
65.71	1.42	11	4	0	57.82	1.59	6	0	2	46.83	1.94	7	4	0	29.22	3.05	5	2	0
66.99	1.41	9	5	1	57.97	1.59	10	1	1	47.19	1.92	3	5	1	29.58	3.02	0	4	0
66.28	1.41	6	4	2	58.13	1.59	7	5	1	47.72	1.90	3	6	0	30.01	2.97	1	4	0
66.42	1.41	9	6	0	58.43	1.58	2	4	2	48.01	1.89	0	0	2	30.27	2.95	6	0	0
66.80	1.40	8	2	2	58.59	1.57	7	6	0	48.19	1.89	8	1	1	31.29	2.86	2	4	0
67.31	1.39	11	3	1	58.79	1.57	0	7	1	48.65	1.87	9	2	0	31.95	2.80	4	1	1
67.41	1.39	5	8	0	59.04	1.56	1	7	1	48.82	1.86	7	3	1	32.44	2.76	0	3	1
67.55	1.39	6	7	1	59.39	1.55	11	2	0	49.17	1.85	2	0	2	32.84	2.72	1	3	1
67.93	1.38	0	6	2	59.70	1.55	3	4	2	49.23	1.85	4	5	1	33.32	2.69	3	4	0
68.16	1.37	1	6	2	59.80	1.55	2	7	1	49.74	1.83	4	6	0	33.79	2.65	6	2	0
68.67	1.37	12	1	1	60.00	1.54	6	2	2	50.48	1.81	0	2	2	34.02	2.63	2	3	1
68.86	1.36	2	6	2	60.60	1.53	10	4	0	50.76	1.80	1	2	2	35.47	2.53	5	1	1
69.32	1.35	7	4	2	61.05	1.52	3	7	1	51.15	1.78	8	4	0	35.92	2.50	3	3	1
69.98	1.34	3	6	2	61.44	1.51	4	4	2	51.59	1.77	2	2	2	35.99	2.49	4	4	0

70.02	1.34	3	6	2	61.44	1.51	4	4	2	51.59	1.77	10	0	0	38.43	2.34	4	3	1
70.43	1.34	10	5	1	61.64	1.50	1	8	0	51.76	1.76	5	5	1	38.57	2.33	7	2	0
70.57	1.33	7	7	1	61.88	1.50	8	5	1	52.26	1.75	5	6	0	39.19	2.30	5	4	0
70.75	1.33	9	2	2	62.28	1.49	10	3	1	52.53	1.74	4	0	2	39.40	2.29	6	1	1
70.85	1.33	10	6	0	62.33	1.49	8	6	0	52.96	1.73	3	2	2	40.75	2.21	8	0	0

مثال 3

التحليل المجهري الدقيق

لفهم طبيعة العينة بشكل أفضل، تم إخضاع العينة كما هي والحمض المتخلف للتحليل بواسطة الفحص المجهري بإرسال الإليكترونات (TEM). أتاحت الملاحظات إرساء أن العينة مكونة من خليط من البلورات عبارة عن بضعة ميكرونات من كربونات الكالسيوم محاطة وتكتلات (حبيبات) بلورية بحجم الميكرو - النانو من تيتانات وكربونات الكالسيوم التي لها حجم يتفاوت بين 50 و300 نانو متر (انظر شكلي 3 و4).

ومن خلال التحليل الدقيق باستخدام مكشاف EDS أمكن التعرف على عائلتين من البلورات تحتويان على Ca وTi، إحداهما لها شكل مستدير مميز، والأخرى ذات شكل ممطوط (شكلي 5 و6). ولقد أتاحت التحليلات شبه الكمية التي تمت من خلال تركيز الشعاع الإليكتروني على بلورات مختلفة في الطور الأول معرفة أن نسبة Ca:Ti في هذا الطور، ويشار إليها في الطلب الحالي باستخدام CT2، تبلغ حوالي 1: 2.

ولقد تم التقاط صور عالية الدقة لبعض البلورات في هذا الطور مع تحويلات "فوريه" المناظرة، ومنها أمكن استخلاص معلومات تتعلق بمتغيرات الخلايا للطور CT2:

المعيني المستقيم :a = 7.1 أنجستروم، b= 5.0 أنجستروم، c =9.9 أنجستروم.

كانت ظروف الاستثارة الملاحظة كما يلي :

Okl k+l=2 نانو متر

(1) hhl no cond

2 hhl no cond

hOO h=2 نانو متر

OkO k=2 نانو متر (2)

بجمع الإخماد في (1) و(2) يمكن الحصول على مجموعة الحيز الممكنة Pna21 (Herman Mauguin Symbol)، بشكل مناظر لمجموعة الحيز 33 المبينة في International Tables of Crystallography, vol. A, "Space Groups Symmetry", V ed., Kluver Acad. Publ. 2002)

وقد يوجد تشوهات أحادية الميل ولا يمكن أن تستبعدها بيانات TEM التي تم الحصول عليها.

كان برنامج الكمبيوتر المستخدم للإشارة إلى هذه الأنماط بشكل متزامن هو QED (Belletti D., Calestani G., Gemmi M, Migliori A. - QED V 1.0: a software package for quantitative electron diffraction data treatment - Ultramicroscopy, 81 (2000) pp 57-65) .

في ضوء المعلومات التي تم الحصول عليها فيما يتعلق بالخلية التي لها هذا الطور الجديد أمكن تعيين بعض القمم التي لم يتم التعرف عليها في مخطط حيود العينة STCA06 للطور CT2.

ويمكن إرجاع القمم الباقية إلى طور مختلف (CT5، انظر لاحقاً).

ولقد تم تنقيح المتغيرات الخلوية للطور CT2 أيضاً من خلال تهيئة قياسات الحيود المحسوبة مع القياسات الحقيقية.

من خلال عمليات التحليل الدقيق باستخدام مكشاف EDS تم التأكيد على أن عائلة البلورات المستديرة متوافقة مع الطور CT2، والموجود في عينة المادة المركبة المحفّزة ضوئياً.

وجد أن البلورات الأخرى ذات الصورة المطوطة المميزة (شكل 9) تحتوي على Ca، Ti وكميات صغيرة من Na. يشار إلى هذا الطور البلوري الجديد، والمميز بنسبة Ca:Ti تبلغ حوالي 1: 5، باستخدام CT5. وبشكل مماثل لما تم بالنسبة لـــ CT2، تم التقاط بعض الصور عالية الدقة، مع تحويلات "فوريير" المناظرة التي أمكن من خلالها استخلاص معلومات تتعلق بالمتغيرات الخلوية.

السمة الأساسية لهذا الطور هي الدورية البالغة 17.6 أنجستروم.

من الإشارة المتزامنة لهذه الأنماط من خلال برنامج QED (Belletti et al., op.cit.) أمكن اشتقاق خلية ممكنة للمركب المعني. كانت الخلية معينية مستقيمة مركزها C :

a =3.8 (10) أنجستروم، b=12.1 (20) أنجستروم، c =17.7 (2) أنجستروم (خطأ عشري)

وقد يوجد تشوهات أحادية الميل ولا يمكن لبيانات TEM التي تم الحصول عليها استبعادها.

ظروف الإخماد الملاحظة كانت كما يلي :

hkl h+k =2 نانو متر

hkO h+k =2 نانو متر

لم يكن ممكناً تحديد Okl

hOl h,l=2 نانو متر

hOO h=2 نانو متر

OkO k=2 نانو متر

001 l =2 نانو متر

قيم الإخماد هذه متوافقة مع مجموعات الحيز الممكنة التالية : النوع C-c-: Cmc21، C2cm، Cmcm (بشكل مناظر لمجموعة الحيز 63، قارن International Tables of Crystallography, vol. A, "Space Groups Symmetry", V ed., Kluver Acad. Publ. 2002) في حالة الإخماد Okl k =2 نانو متر؛

النوع Ccc-: Ccc2، Cccm في حالة الإخماد Okl k,l =2 نانو متر.

ولقد تم أيضاً تنقيح المتغيرات الخلوية للطور CT5 من خلال تهيئة قياسات الحيود المحسوبة مع القياسات الحقيقية.

مثال 5

تحليل سطح BET النوعي والمسامية الدقيقة.

تظهر القيم المقاسة أثناء تحليل المادة المركبة المحفّزة ضوئياً الجديدة STCA 02 والمبينة في الجدول زيادة في السطح النوعي للمنتج المعالج بالحرارة (650 °م)، بالنسبة للحجر الجيري كما هو، مع زيادة في الجزء غير دقيق المسام

	BET $م^2$/جم	الحجم المسامي الدقيق $مم^2$/جم	S.S.A المسام الدقيقة $م^2$/جم	S.S.A المسام غير الدقيقة $م^2$/جم
STCA 02	5.11	0.59	1.65	3.46
CA حجر جيري	0.84	0.01	0.03	0.81

من خلال العمل عند درجات حرارة مختلفة لوحظ أيضاً أن مساحة السطح تقل مع زيادة درجة حرارة التحميص.

مثال 6

نشاط التحفيز الضوئي على الأسمنت: قياسات انخفاض NO_x.

تم خلط المادة المركبة STCA02 مع الأسمنت الأبيض (Italbianco 52.5 di Rezzato) للحصول على أنواع من الأسمنت محفّزة ضوئياً على أساس نسب مئوية بالوزن من المحفّز الضوئي تتراوح بين 2.0 و8.5%. تم إجراء تحليلات انخفاض NO_x على الملائط الأسمنتية باستخدام المعيار الطبيعي للرمل CEN (وفقاً لـــ UNI 196-1) من خلال تحضير الاختبارات في أطباق Petri بقطر

8 سم ومساحة سطح تبلغ حوالي 60 سم^2. تبين النتائج التي تم الحصول عليها سلوكاً ممتازاً لهذه الأنواع من الأسمنت، حيث يكون قريباً من سلوك الأسمنت المحتوي على أناتاز تجاري (شكل 7).

ولقد أظهرت قيم الانخفاض المقاسة على ملائط CEN المحتوية على المادة المركبة STCA02 عند تركيزات مختلفة على الأسمنت قيم انخفاض NO_x جيدة بنسب تبلغ حوالي 2.5 % بالوزن. (انظر شكل 7).

يزيد النشاط الحفزي الضوئي بزيادة درجة حرارة تحميص العينة.

مثال 7

نشاط التحفيز الضوئي على الأسمنت : قياسات انخفاض VOC.

تم قياس إمكانية خفض الهيدروكربونات العطرية باستخدام المنتجات المحفِّزة ضوئياً النقية (غير المختلطة بالأسمنت) تحت الأشعة فوق البنفسجية. تم استخدام إيثيل بترين كمادة عضوية، باستخدام جهاز تدفق نمطي بالنسبة للاختبارات التي تتم على المحفزات (أكسدة إيثيل بترين في الهواء). بهذه الطريقة يتم تحديد النشاط الذاتي للمادة، بغض النظر عن ظاهرة الانتشار. تبين النتائج التي تم الحصول عليها مستوى ممتازاً لنشاط خفض المنتج. ويكون أعلى من أفضل TiO_2 تجاري (شكل 8).

عناصر الحماية

1 1- مادة مركبة محفّزة ضوئياً خالية إلى حد كبير من ثاني أكسيد التيتانيوم، حيث تشتمل
2 على حجر جيري، وتيتانات الكالسيوم في الطورين البلوريين CT2 و/ أو CT5 اللذين
3 يتميزان بقمم الحيود التالية :
4 - CT2: (002) d =4.959؛ (202-210) d =2.890؛ (013) d =2.762
5 و(122-310) d =2.138؛
6 - CT5: (002) d =8.845؛ (023) d=4.217؛ (110) d=3.611 و(006)
7 d=2.948.

1 2- المادة المركبة وفقاً لعنصر الحماية رقم 1، حيث يشار إلى القمم المذكورة من الطور
2 CT2 بخلية معينية مستقيمة لها المتغيرات الشبكية التالية : a =7.1 أنجستروم، b =5.0
3 أنجستروم، c =9.9 أنجستروم.

1 3- المادة المركبة وفقاً لعنصر الحماية رقم 1، حيث يشار إلى قمم الطور CT5 المذكورة
2 باستخدام خلية معينية مستقيمة لها المتغيرات الشبكية التالية :a =3.8 أنجستروم، b =12.1
3 أنجستروم، c =17.7 أنجستروم.

1 4- المادة المركبة وفقاً لعناصر الحماية أرقام 1-3، حيث يكون لتيتانات الكالسيوم في
2 الطور CT2 الصيغة التجريبية $CaTi_2O_5$، ويكون لتيتانات الكالسيوم في الطور CT5 الصيغة
3 التجريبية $CaTi_5O_{11}$.

1 5- المادة المركبة وفقاً لعناصر الحماية أرقام 1-4، حيث يوجد الطور CT2 بكمية مساوية
2 أو مماثلة للطور CT5.

1 6- المادة المركبة وفقاً لعناصر الحماية أرقام 1-5، حيث يكون لها سطح BET نوعي
2 يتراوح بين 1 و150 $م^2$/جم.

7- المادة المركبة وفقاً لعنصر الحماية رقم 6، حيث يكون لها سطح BET نوعي يتراوح بين 2و20 م^2/جم.

8- المادة المركبة وفقاً لعنصر الحماية رقم 7، حيث يكون لها سطح BET نوعي يتراوح بين 5 و10 م^2/جم.

9- تيتانات كالسيوم ذات نشاط تحفيز ضوئي مرتفع، حيث تتسم بوجود الطورين البلوريين CT2 و/ أو CT5، وفقاً لعناصر الحماية أرقام 1-5.

10- عملية للحصول على المادة المركبة المبينة في عناصر الحماية أرقام 1-8، حيث تشتمل على تفاعل الحجر الجيري ومادة منتجة لثاني أكسيد التيتانيوم في وجود محلول مائي قاعدي يحتوي على أيونات الصوديوم، استخلاص المنتج الصلب الذي يتم الحصول عليه بهذه الطريقة، غسيله اختيارياً، ثم تجفيفه وتحميصه، حيث :

(أ) يتم الغسيل المذكور بطريقة لا تؤدي إلى إزالة الصوديوم الموجود بشكل تام،

(أ') أو يؤدي الغسيل المذكور إلى إزالة الصوديوم الموجود بشكل تام، ويتم إكمال المنتج المراد تحميصه باستخدام مركب يحتوي على الصوديوم.

11- عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم 10، حيث يحتوي المنتج المراد تحميصه على كمية متخلفة من الصوديوم تبلغ 0.05% بالوزن على الأقل.

12- عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم 10، حيث تكون المادة المنتجة عبارة عن كبريتات تيتانيل، ويحتوي المحلول القاعدي على NaOH، ويتم تحميص المنتج الصلب عند درجة حرارة تتراوح بين 300 و800 °م

13- عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم 12، حيث يتم تحميص المنتج الصلب عند درجة حرارة تتراوح بين 450 و700 °م.

14- عملية للحصول على المادة المركبة وفقاً لعناصر الحماية أرقام 1 - 8، حيث تشتمل

على تفاعل الحجر الجيري ومادة منتجة لثاني أكسيد التيتانيوم في وجود محلول قاعدي لا يحتوي على أيونات الصوديوم، استخلاص المنتج الصلب الذي يتم الحصول عليه بهذه الطريقة، غسيله اختيارياً، تجفيفه، ثم إضافة مركب يحتوي على الصوديوم إليه، ثم تحميصه.

15- مادة مركبة محفّزة ضوئياً يمكن الحصول عليها بالعملية المبينة في عناصر الحماية أرقام 10 - 14.

16- استخدام مادة مركبة على النحو المبين في عناصر الحماية أرقام 1 – 8، في تحضير منتج مصنَّع يتسم بنشاط حفزي ضوئي.

17- الاستخدام وفقاً لعنصر الحماية رقم 16، حيث يحتوي المنتج المصنَّع على المادة المركبة مشتتة بكمية كبيرة.

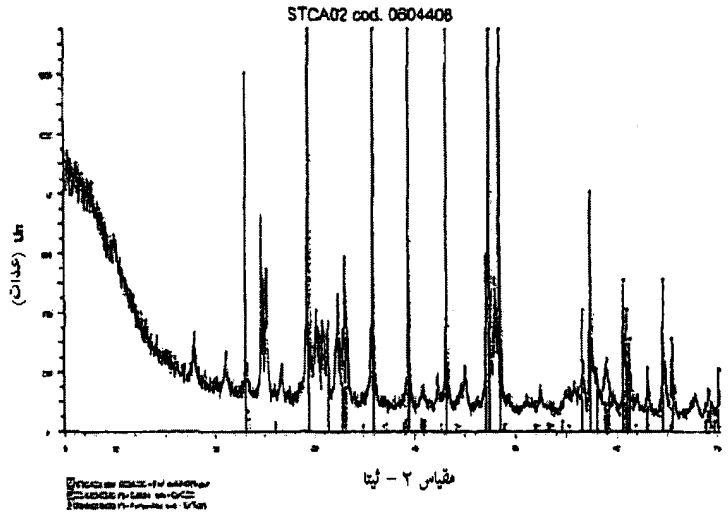
18- الاستخدام وفقاً لعنصر الحماية رقم 16، حيث يحتوي منتج التصنيع على المادة المركبة في صورة طبقات على جزء على الأقل من سطحه الخارجي، كعنصر تغليف.

19- تركيبة أسمنتية تشتمل على المادة المركبة المحفّزة ضوئياً المبينة في عناصر الحماية أرقام 1-8، ماء، مادة رابطة هيدروليكية، وتكتلات اختيارياً.

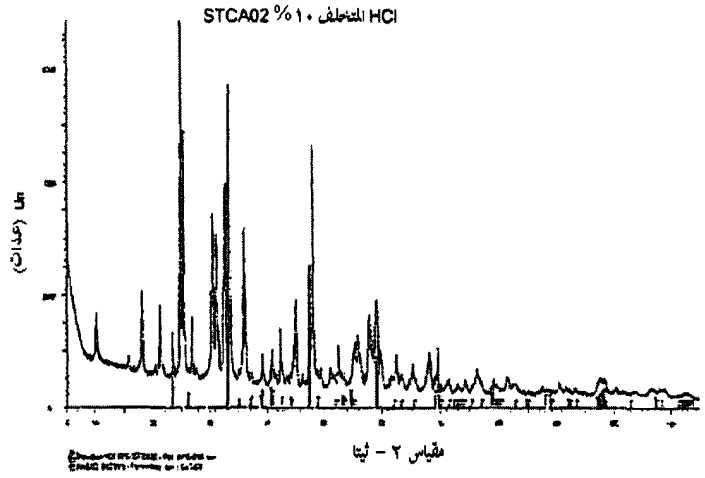
20- خليط سابق جاف يشتمل على المادة المركبة المحفّزة ضوئياً المبينة في عناصر الحماية أرقام 1-8، مادة رابطة هيدروليكية، وتكتلات اختيارياً.

21- منتج مصنَّع محفّز ضوئياً يشتمل، مشتتة بكمية كبيرة أو في صورة طبقات على سطحه، على المادة المركبة المبينة في عناصر الحماية أرقام 1-8.

شكل ١



شكل ٢

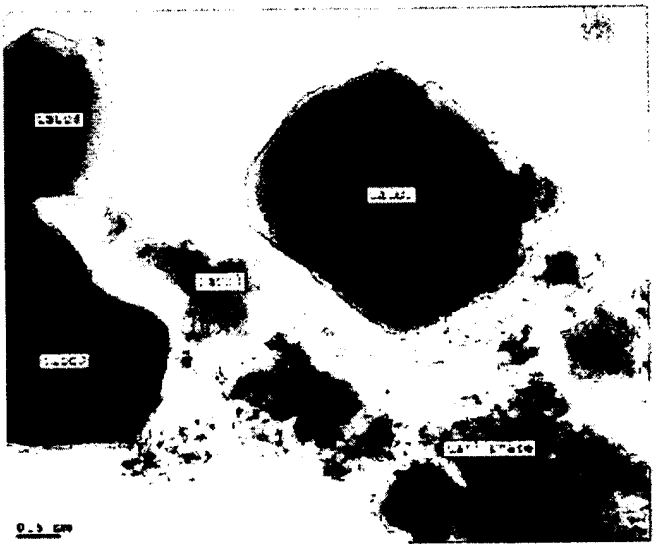


أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	4	رقم اللوحة	1
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب	سمر اللباد		

MA 32601B1

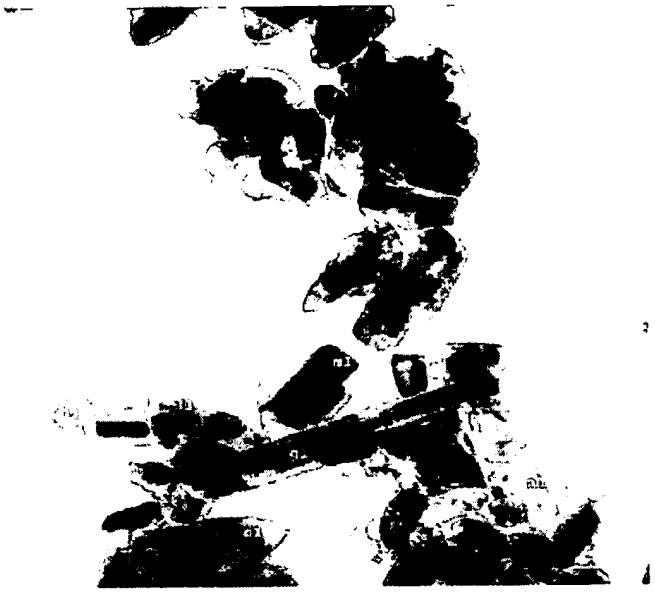
شكل ٣

شكل ٤



أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	4	رقم اللوحة	2
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب	سمر اللباد		

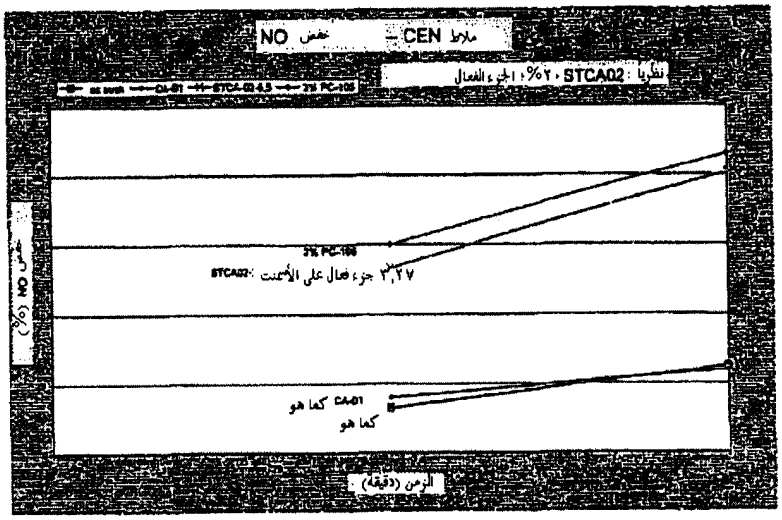
شكل ٥



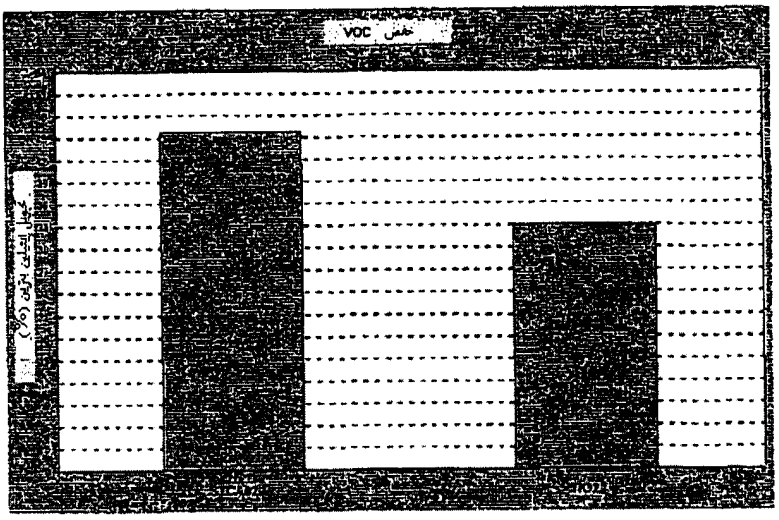
شكل ٦

أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	4	رقم اللوحة	3
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب	سمر اللباد		

شكل ٧



شكل ٨



أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	4	رقم اللوحة	4
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب	سمر اللباد		