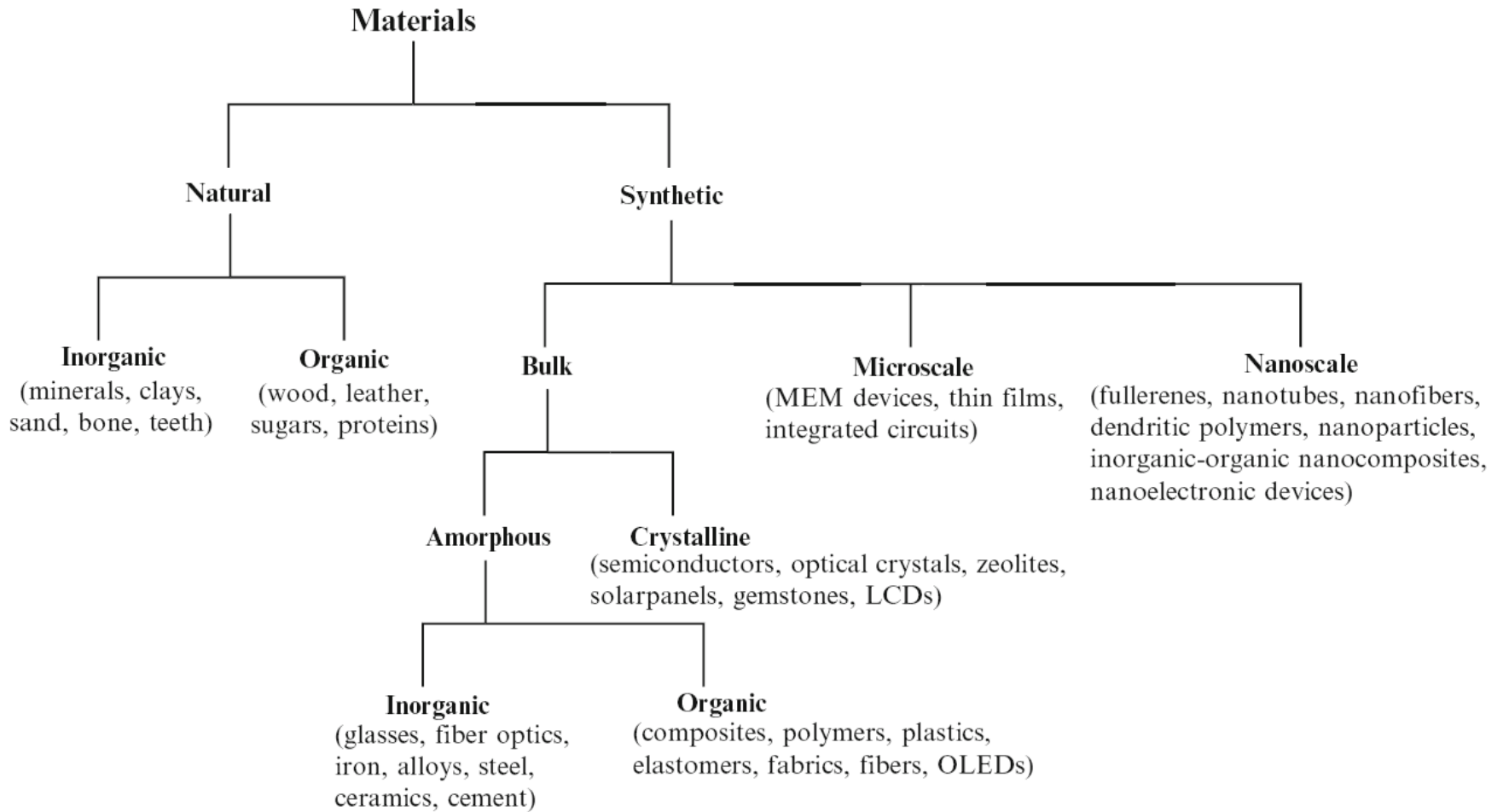


# Χημεία Υλικών

## Βιβλιογραφία

- 1. Materials Chemistry** by Bradley D. Fahlman, Second Edition, 2011, Springer
- 2. Chemistry of New Materials** by David E. Newton, 2007, Facts On File
- 3. The Physics and Chemistry of Materials** by J.I Gersten and F. W. Smith 2001, John Wiley & Sons, Inc

# Χημεία Υλικών



a



Υπάρχουν δύο λογικές για τη σύνθεση των υλικών - "top-down" και "bottom up».

**Nobel Richard Feynman (1918–88)**

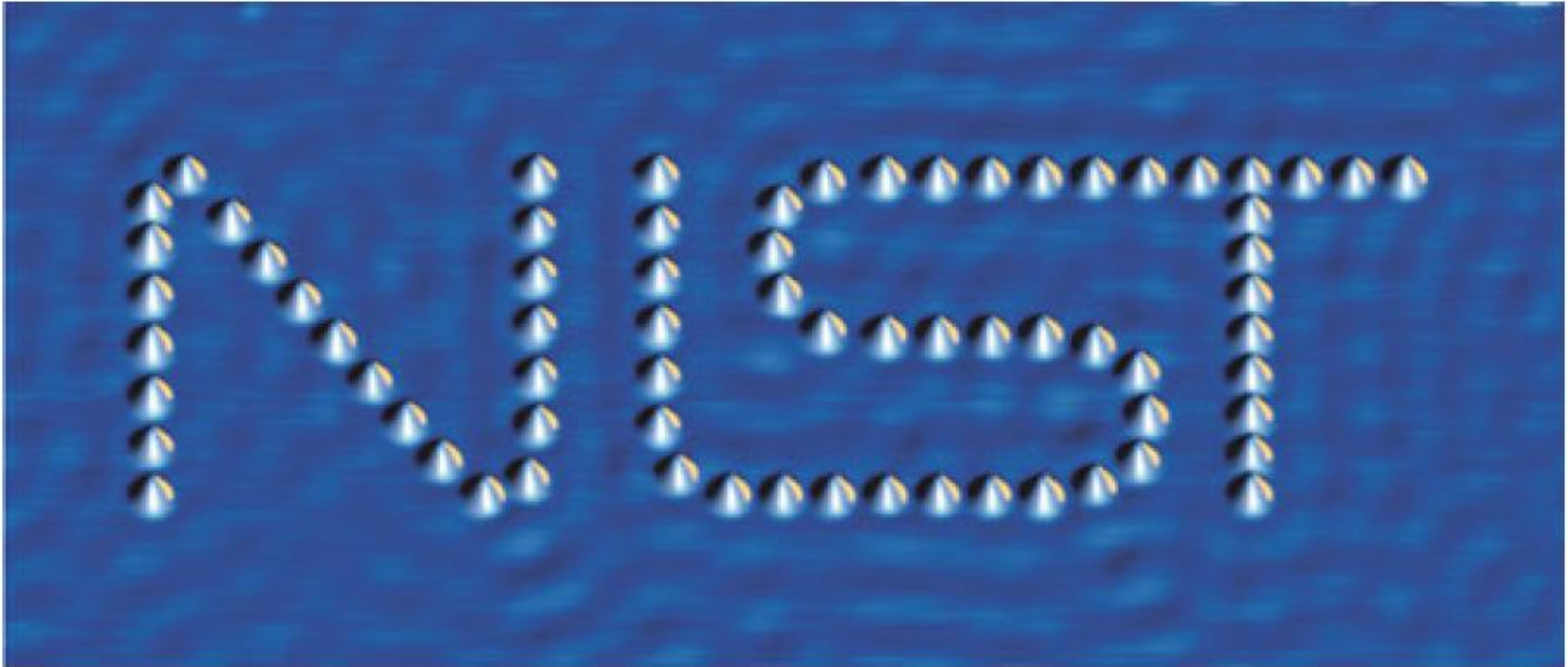
**December 1959**

**“There’s Plenty of Room at the Bottom.”**

b

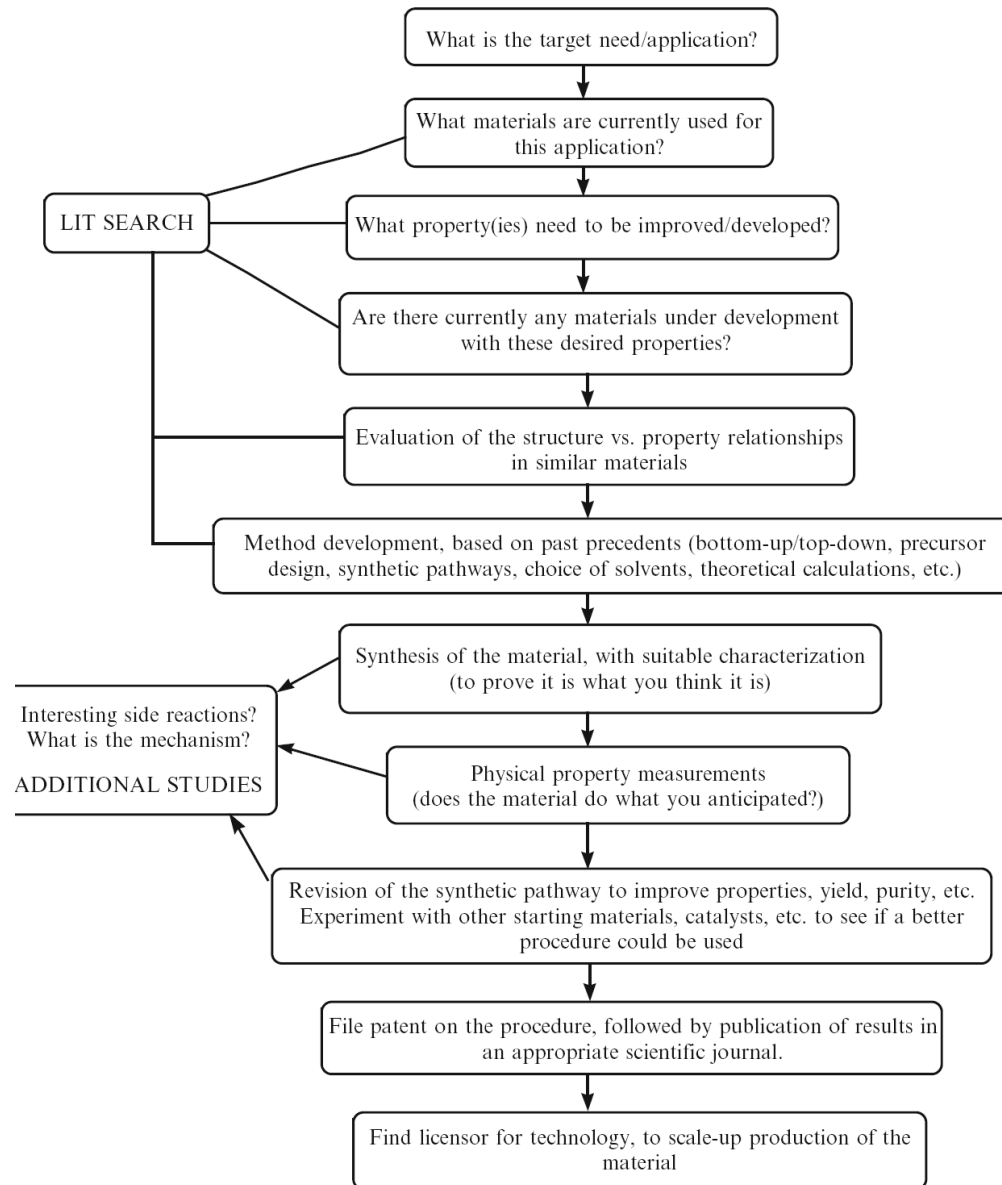


Ένα 40-nm λογότυπο για το NIST (National Institute of Standards and Technology), από άτομα Co πάνω σε μία επιφάνεια Cu(111).



*J. A. Stroscio and R. J. Celotta (NIST, Gaithersburg, MD).*

# Σχεδιασμός ενός νέου υλικού μέσω της προσέγγισης 'κριτικής σκέψης'



# Σχεδιασμός ενός νέου υλικού μέσω της προσέγγισης 'κριτική σκέψη'

- (i) Ορισμός της κοινωνικής ανάγκης, και τι είδους υλικό ζητείται.
- (ii) Πλήρης βιβλιογραφική έρευνα για να καθορίσει ποια υλικά χρησιμοποιούνται σήμερα. {(π.χ., <http://www.pubs.acs.org>) βιβλιογραφία των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας (π.χ., <http://www.delphion.com>)}
- (iii) Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οποιαδήποτε άσκηση κριτικής σκέψης θα οδηγήσει σε περισσότερα ερωτήματα από ό, τι αναμενόταν αρχικά.
- iv) μετά η νέα τεχνολογία προστατεύεται από την κατάθεση διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας, δημοσίευση σε επιστημονικά περιοδικά είναι επίσης σημαντική για την προώθηση της συνεχούς έρευνας και νέων /βελτιωμένων υλικών.

Στις κατηγορίες των υλικών που θα αναφέρουμε παρακάτω θα δίνονται με διεξοδική περιγραφή ο τρόπος που η ατομική και μοριακή δομή της υπομονάδας επηρεάζουν τις ιδιότητες και εφαρμογές του υλικού. Χωρίς μια τέτοια εκτίμηση αυτής της σχέσης, δεν θα μπορέσουμε να σχεδιάσουμε αποτελεσματικά νέα και βελτιωμένα υλικά που απαιτούνται για να βελτιώσουμε παραπέρα τον τρόπο ζωής μας.





- ❖ Βιοϋλικά
- ❖ Ημιαγωγοί
- ❖ Υπεραγωγοί
- ❖ Φωτοευαισθητοποιητές
- ❖ Μη Γραμμικά Οπτικά Υλικά
- ❖ Νανοδομημένα υλικά

Πεδίο βιοϋλικών → 78 χρόνια → βιομηχανία 12 δισεκατομμύρια δολαρίων.

Φαρμακευτική Βιομηχανία → \$ 350 δις ανά έτος με την αύξηση του κόστους για την ανάπτυξη φαρμάκων να πρέπει να περάσει στον καταναλωτή.



# Η ΑΜΟΡΦΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

## Διαδικασία Sol-Gel

Πρόδρομοι  $\rightarrow$  σύμπλοκα μετάλλων με αλκοξειδίο M (OR) x, όπου η αλκυλ- ομάδα R = (π.χ., CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>, κ.λπ.).

Η χρήση αλκοξειδίων ως προδρόμων βοηθά στην αποφυγή ανεπιθύμητων αλάτων που σχηματίζονται ως παραπροϊόντα και μπορούν να απομακρυνθούν μόνο με διαδικασίες επίπονης και επαναλαμβανόμενης πλύσης.

Η φύση του μετάλλου και των συναφών ομάδων R μπορεί να επηρεάσουν τη ταχύτητα σχηματισμού και τις ιδιότητες του τελικού υλικού οξειδίων.

Οι συνθέσεις κολλοειδούς-πηκτώματος τυπικά διεξάγονται παρουσία πολικών διαλυτών όπως αλκοόλη ή νερό, οι οποίοι διευκολύνουν τις δύο κύριες αντιδράσεις της υδρόλυσης (1) και της συμπύκνωσης (2).



# Διαδικασία Sol-Gel

Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μεταλλικά αλκοξείδια είναι ενώσεις του  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , όπως τετραμεθοξυσιλάνιο (TMOS) και τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS).

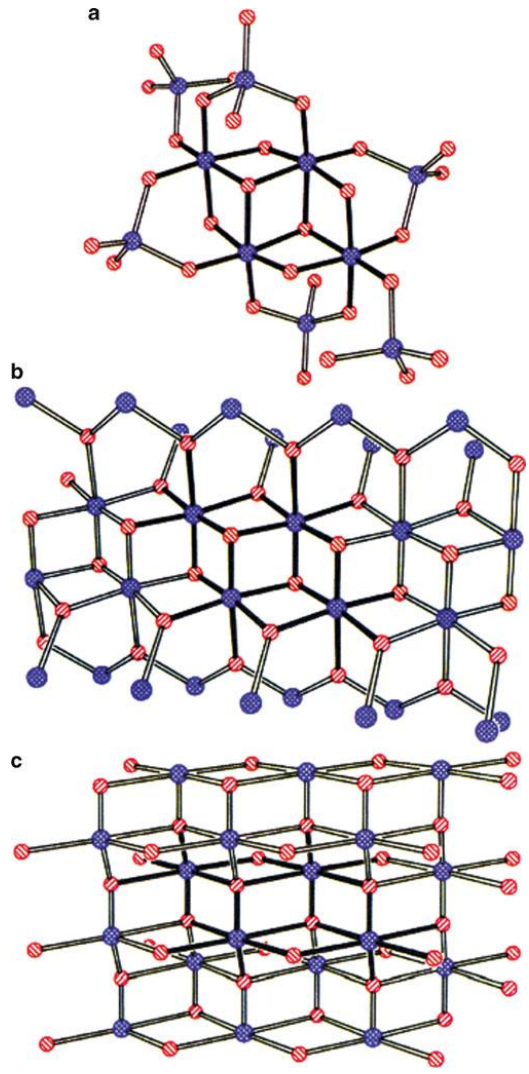
Ωστόσο, και άλλα αλκοξείδια του Al, Ti, και B χρησιμοποιούνται επίσης στη διαδικασία sol-gel και συχνά αναμιγνύονται με TEOS.

Για παράδειγμα, πυριτικά άλατα αργιλίου μπορούν να παράγονται μέσω της υδρόλυσης / συμπύκνωσης πυριτοοξειδίων (3), που προχωρούν μέσω ενός ενδιάμεσου πλέγματος Al-O-Al γνωστού ως αλουμοξάνες.



**Σχήμα 1.** Σύγκριση της δομής του πυρήνα (a) πυριτο-υποκατεστημένη γέλης αλουμοξάνης με (b) διάσπορο  $\alpha$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ , κύριο συστατικό του βωξίτη και (c) βοημίτη  $\gamma$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ . Τα άτομα αργιλίου και οξυγόνου φαίνεται σε μπλε και κόκκινο, αντίστοιχα.

Αλουμοξάνες  $\rightarrow \text{Al}(\text{O})(\text{OH})$



# ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Για ταυτόσημες σφαίρες συντονισμού των μετάλλων και συνθήκες αντίδρασης, η γενική τάξη ή δραστικότητα για ορισμένα κοινά αλκοξείδια είναι:



μεγαλύτερα και πιο ηλεκτροθετικά μέταλλα  $\longrightarrow$  σε πυρηνόφιλη προσβολή από το νερό  $\longrightarrow$  η υδρόλυση των περισσότερων αλκοξειδίων των μετάλλων είναι πολύ ταχεία, και οδηγεί στην ανεξέλεγκτη καθίζηση.

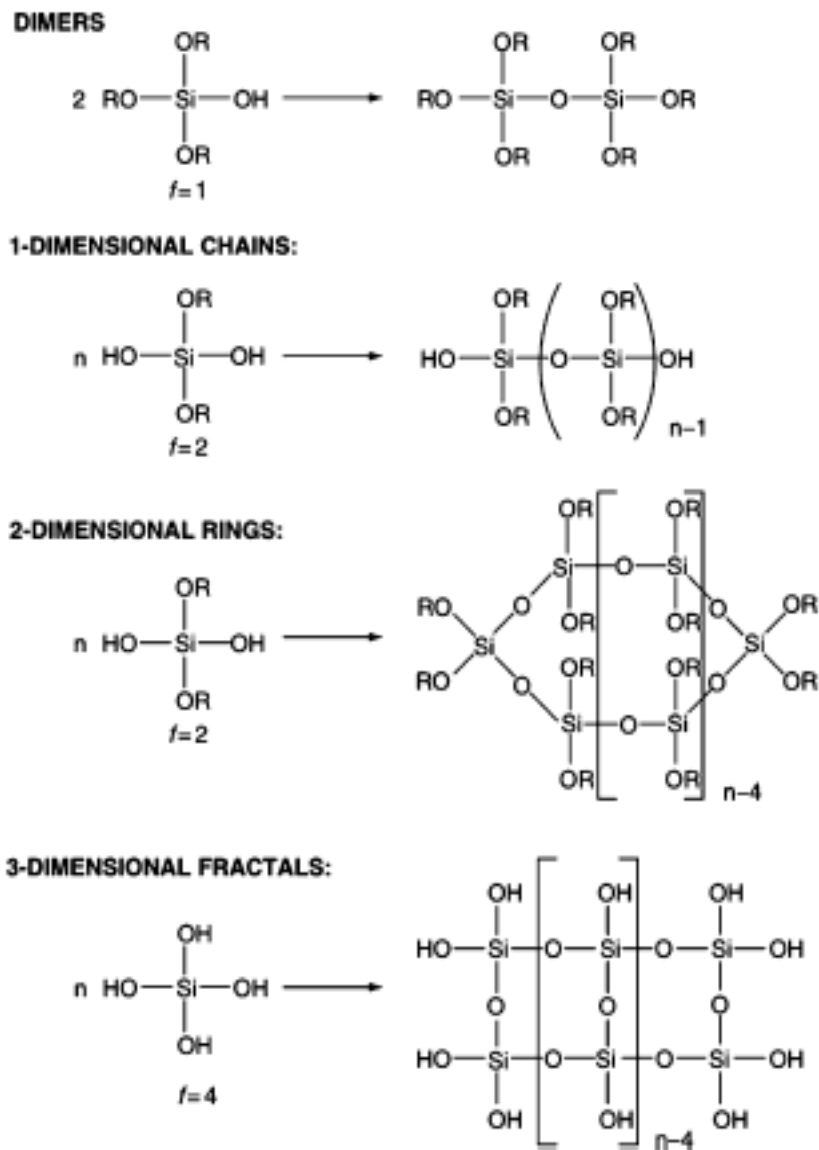
## Παράγοντες ρύθμισης ταχύτητα υδρόλυσης

■ Η αναλογία  $\text{H}_2\text{O} / \text{M(OR)}$

■ Η φύση του μεταλλικού αλκοξειδίου (π.χ., αλλάζοντας την OR ομάδα ή τον αριθμό των συμπλεγμένων μετάλλων) ( πιο ισχυρός τρόπος)

Με έλεγχο της κλιμακωτής υδρολυτικής πορείας, η οποία ρυθμίζει την απόλυτη τρισδιάστατη δομή της γέλης (Σχήμα 2).

**Σχήμα 2.** Σχέση μεταξύ της πρόδρομης πυριτόξυ- ομάδας και του ελεγχόμενου σχήματος του gel σε τρεις διαστάσεις.



# ΜΗ -ΥΔΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ



Σε πλήρη αντίθεση με άλλα μεταλλικά αλκοξειδία, η κινητική για την υδρόλυση ενώσεων του  $Si(OR)_4$  συχνά απαιτεί αρκετές ημέρες για την ολοκλήρωση.

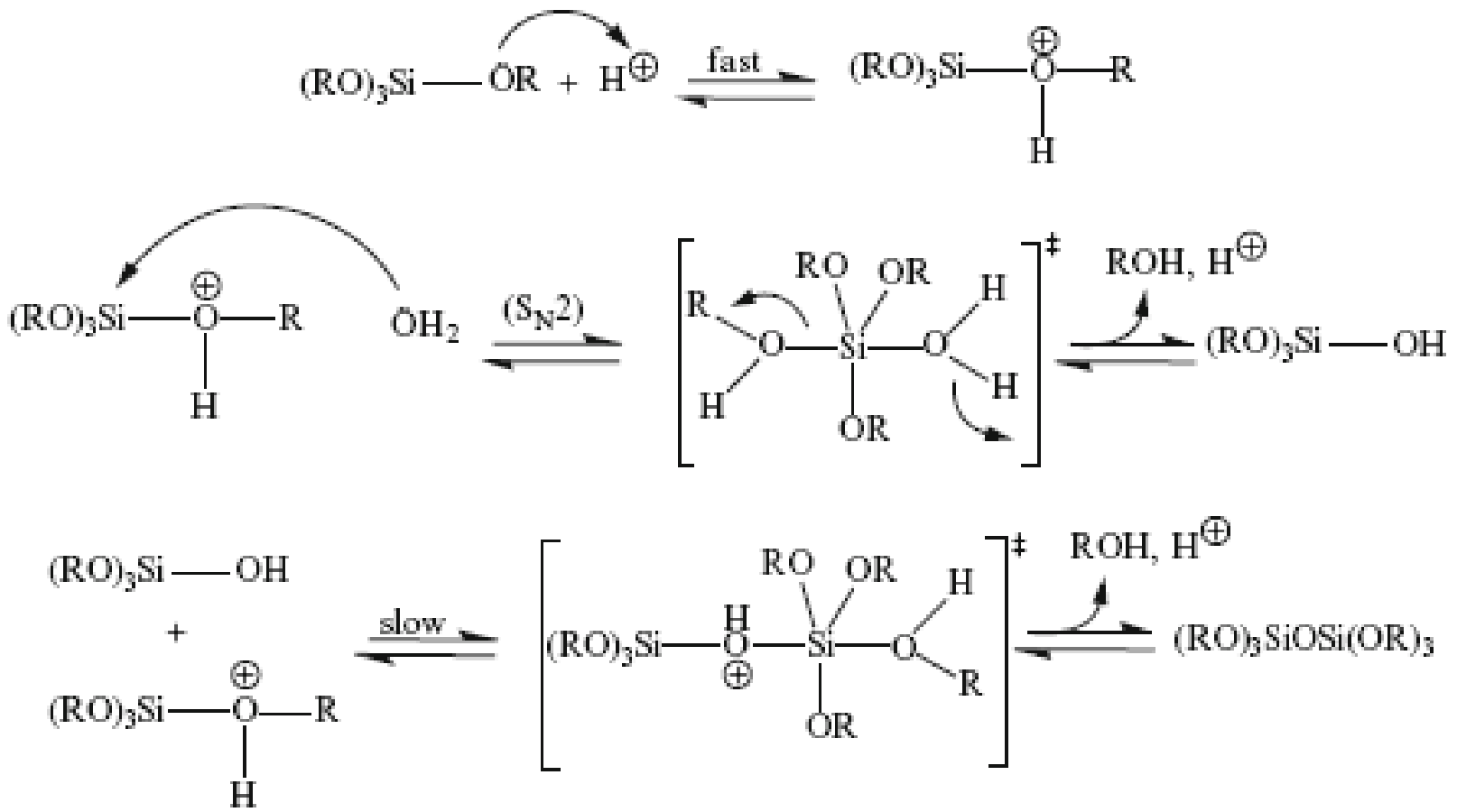
Καταλύτες οξέα (π.χ., HCl, HF) ή βάσεις (π.χ., KOH, αμίνες,  $NH_3$ )  $\longrightarrow$  τις φυσικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

οι αντιδράσεις συμπύκνωσης αρχίζουν ενώ οι υδρολυτικές διεργασίες βρίσκονται σε εξέλιξη.

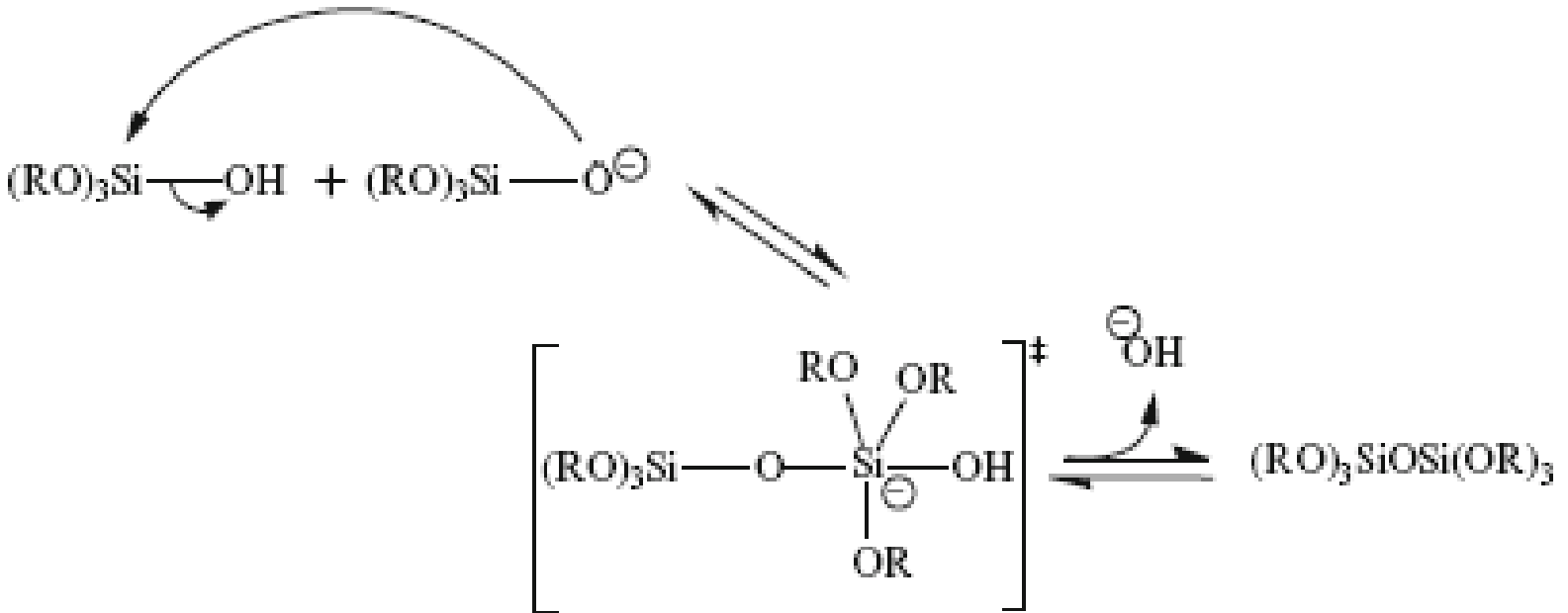
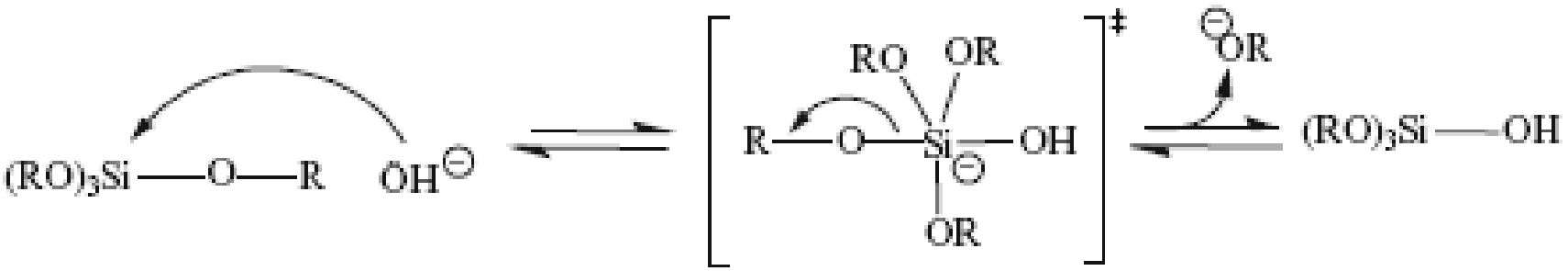


μεταβάλλοντας το pH,  $[H_2O / M(OR)_n]$ , και τον καταλύτη μπορούμε να αναγκάσουμε την ολοκλήρωση της υδρόλυσης πριν από τη συμπύκνωση.

**Σχήμα 3.** Σχηματική παράσταση μιας όξινης (καταλυόμενη) υδρόλυσης και συμπύκνωσης ενός πρόδρομου πυριτο-αλκοξειδίου.



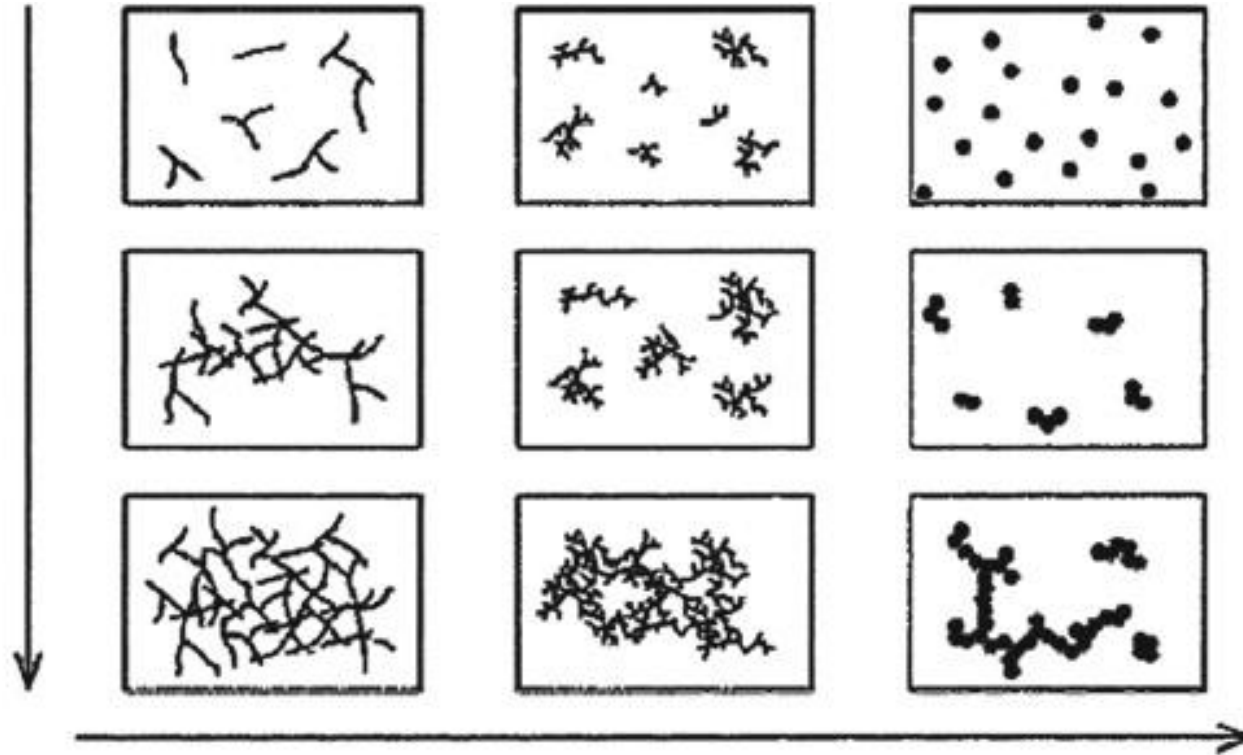
**Σχήμα 4.** Σχηματική παράσταση μιας βασικής (καταλυόμενη) υδρόλυσης και συμπύκνωσης ενός πρόδρομου πυριτο-αλκοξειδίου.





- Σε γενικές γραμμές, τα πλέγματα οξειδίου του πυριτίου που λαμβάνονται μέσω συνθηκών όξινης κατάλυσης αποτελούνται από γραμμικά ή τυχαία διακλαδισμένα πολυμερή.
- Αντίθετα, τα βασικώς καταλυόμενα συστήματα οδηγούν σε διακλαδισμένα clusters με πολλές διακλαδώσεις (Σχήμα 5).
- Καθώς οι αντιδράσεις συμπύκνωσης προχωρούν, το διάλυμα μεταπίπτει σε μια άκαμπτη γέλη. Δεδομένου ότι οι αντιδράσεις συμβαίνουν μέσα σε ένα υγρό αλκοολικό διαλύτη, οι αντιδράσεις συμπύκνωσης οδηγούν σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα οξειδίου  $[M - O - M]_n$  που περιέχει μόρια διαλύτη μέσα στα κενά.

**Σχήμα 5.** Σχέση της μορφολογίας συναρτήσει του pH κατά τη διαδικασία sol-gel

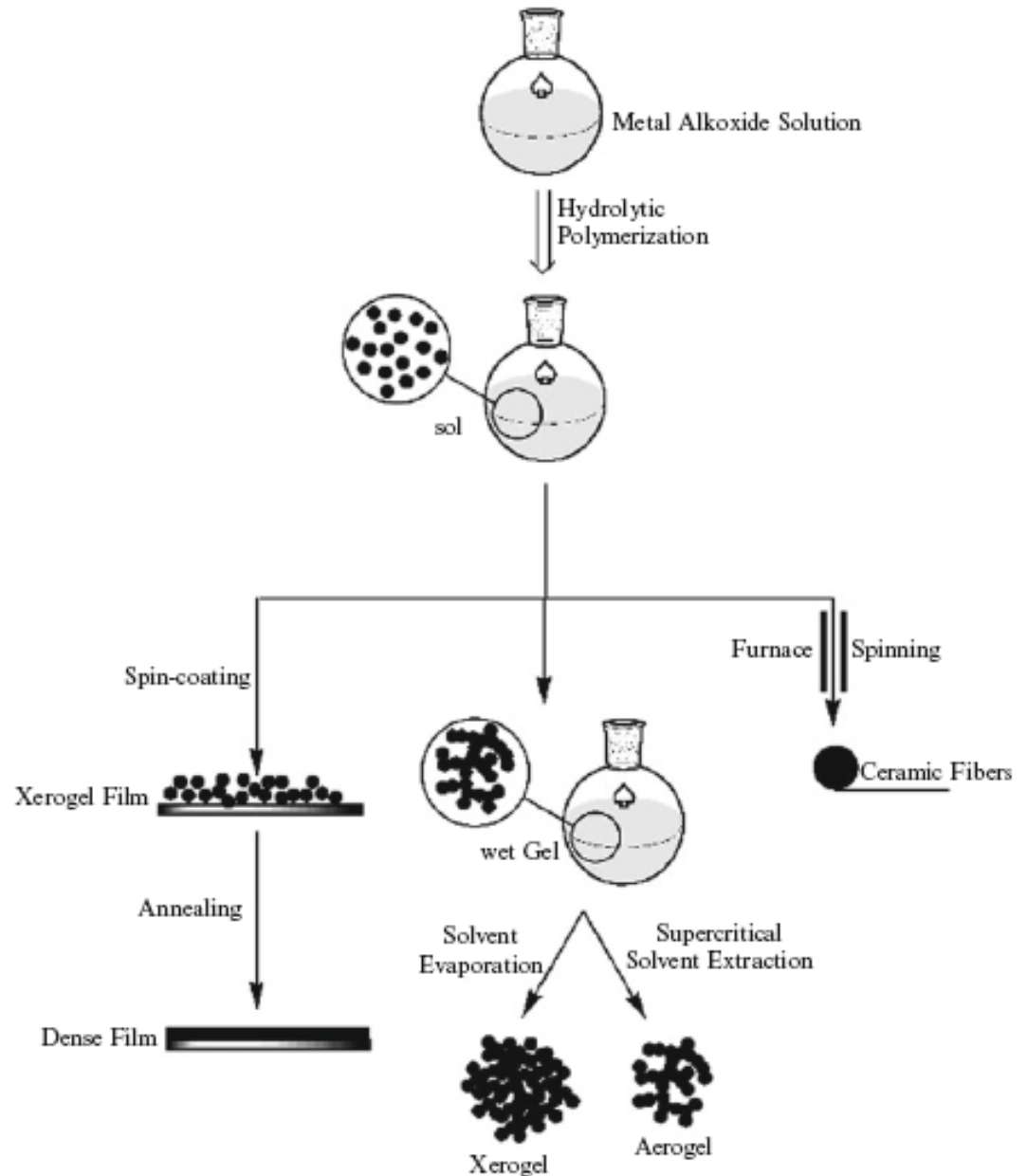


Το προϊόν στο σημείο πήξης του, ονομάζεται alkogel, αναγνωρίζοντας το παγιδευμένο διαλύτη.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο σημείο πηκτώματος, το πλέγμα -O-Si-O- εξακολουθεί να περιέχει έναν αριθμό μη αντιδράσαντος αλκοξειδίου.

Ως εκ τούτου, επαρκής χρόνος (**συνήθως 48 h+**) θα πρέπει να επιτραπεί ώστε να καταστεί δυνατή η πλήρης υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση, έτσι ώστε το πλέγμα να είναι κατάλληλα ενισχυμένο για την αποφυγή ρωγμών - μια διαδικασία αναφέρεται ως **γήρανση**.

Ανάλογα με την μετεπεξεργασία που χρησιμοποιείται για το sol, μια ευρεία ποικιλία υλικών μπορεί να συντίθεται: εξαιρετικά λεπτές σκόνες, λεπτές επιστρώσεις φιλμ, κεραμικές ίνες, ανόργανες μικροπορώδεις μεμβράνες, κεραμικά και γυαλιά, ή εξαιρετικά πορώδη υλικά (Σχήμα 5).



**Σχήμα 5.** Απεικόνιση των προϊόντων που λαμβάνονται κατά τη διαδικασία sol-gel

Αν **υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub>** χρησιμοποιηθεί για να απομακρυνθεί ο διαλύτης, ένα πολύ πορώδες, σαν αφρός διαφανές υλικό που ονομάζεται **αεροτζέλ** σχηματίζεται.

Αεροπήγματα αποτελούνται από **99,8% αέρος**, και έχουν πυκνότητα **1.9 g L<sup>1</sup>** και μια θερμική αγωγιμότητα **1,7 x10<sup>-2</sup> Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>**.

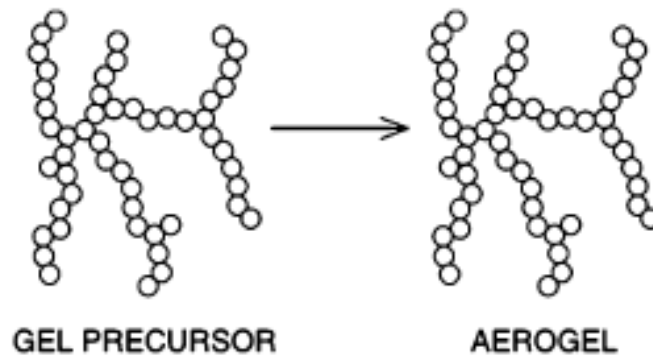
Οι ιδιότητες των αερογελών βρίσκουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται ηχομόνωση, κατάλυση, αποξήρανση, και θερμομονωτικές ιδιότητες (π.χ., παράθυρα, ψυγεία, τοίχοι). Λόγω της πολύπλοκης, διασυνδεδεμένης δομής του αεροπηκτώματος, η μονωτική ικανότητα είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από τα συνήθως χρησιμοποιούμενα fiberglass.

το **Guinness Book of World Records** αναγνωρίζει την αερογέλη ως το **καλύτερο μονωτικό υλικό** και **λιγότερο πυκνό στερεό**.

Τα aerogels διατηρούν το αρχικό σχήμα και τον όγκο της alkogel – συνήθως > 85% του αρχικού όγκου.

**xerogel** εμφανίζουν σημαντική συρρίκνωση και ρωγμές κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, ακόμη και κάτω από συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου (Σχήμα 6). Είναι σημαντικό το νερό να απομακρύνεται πριν από την ξήρανση. Αυτό επιτυγχάνεται εύκολα αν το **alkogel** ανακινηθεί σε **καθαρή αλκοόλη**. Ο χρόνος παραμονής εξαρτάται από την πάχος της γέλης. Οποιοδήποτε νερό που έχει απομείνει στο πήκτωμα δεν θα αφαιρεθεί από το υπερκρίσιμο ξηραντή, και θα οδηγήσει σε ένα πυκνό, αδιαφανές αεροτζέλ. Παρομοίως, το νερό δεν θα απομακρυνθεί τόσο εύκολα με απλή εξάτμιση όσο με την αλκοόλ. Ω εκ τούτου, γέλες που περιέχουν νερό θα οδηγήσουν σε πολύ ραγισμένες και ετερογενείς ξηροπηκτές.

**Σχήμα 6** . Σύγκριση του σχήματος τριών διαστάσεων aerogel και xerogel που σχηματίζονται από gel (πηκτή).



> 85% του αρχικού όγκου.



Απομάκρυνση  $H_2O$   $\longrightarrow$   
ανακίνηση σε καθαρή αλκοόλη

*Chem. Rev. 104 (2004) 3893*

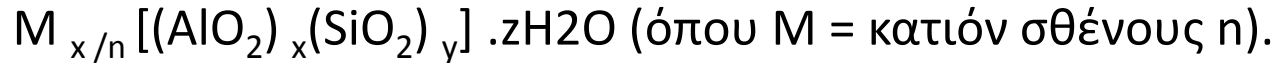
- Ανόργανα πηγματα σπάνια χρησιμοποιούνται στη πιο ξηρή κατάσταση τους.
- Η γέλη πρώτα **αφυδατώνεται** μέσω θερμικής αφαίρεσης των **επιφανειακών ομάδων -OH**, εμποδίζοντας έτσι επαναϋδάτωσή της.
- ακολουθεί **ανόπτηση** (annealing) σε υψηλή θερμοκρασία ( $T > 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), με σκοπό να μετατρέψει το άμορφο υλικό σε μία επιθυμητή κρυσταλλική φάση.
- Ως παράδειγμα για **αλουμοξάνια**, έχει δειχθεί ότι η γέλη αρχικά μετατρέπεται σε  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , καθοδόν προς υψηλότερη κρυσταλλική του μορφή,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης (ή ψήσιμο), το μέγεθος των πόρων επίσης μειώνεται και τα οργανικά τμήματα απομακρύνονται. Ως εκ τούτου, αυτό οδηγεί σε σημαντικά καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, όπως είναι επιθυμητό για πυκνά κεραμικά και γυαλιά.

- Among the various transition aluminas  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is a most important catalyst and catalyst support in the automotive and petroleum industries [\[1\]](#). Its desired textural properties, such as surface area, pore volume, and pore-size distribution, and its acid/base characteristics are mainly owed to surface chemical composition, local microstructure, and phase composition [\[1a\]](#). The microstructure and thermal/hydrothermal stability of the material strongly depend on the synthetic methods and conditions, and yet the structural elucidation has been challenging due to the chemical structure similarities of the transition aluminas [\[1b\]](#).
- The structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is traditionally considered as a cubic defect spinel type in which the oxygen atoms are arranged in a cubic close packing and Al atoms occupy the octahedral and tetrahedral sites. In space group  $Fd\bar{3}m$  this translates to oxygen being situated on position  $32e$ , and Al atoms on sites  $8a$  (tetrahedral site) and  $16d$  (octahedral site). To satisfy the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stoichiometry, deviating from the chemical formula of a spinel,  $M_3O_4$  ( $M$ =a metal or mixed metals), the Al atomic positions are not fully occupied.



# Ζεόλιθοι

Συνθετικά *sol-gel* που είναι πολύ πορώδη υλικά ενυδατωμένα αργιλοπυριτικά ορυκτά τετραέδρων  $\text{SiO}_4^{-4}$  και  $\text{AlO}_4^{-5}$ , του γενικού τύπου



Στους ζεόλιθους  $(\text{Si} + \text{Al})/\text{O} = 0,5$ ,  $\longrightarrow$  αρνητικά φορτισμένη δομή πολυέδρου.

κατιόντα (π.χ.,  $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$  κλπ) στους κλωβούς της δομής ζεολίθου, ουδέτερο το συνολικό φορτίο.

## Οι ζεόλιθοι περιέχουν:

✚ Δραστικά οξέα κατά Brønsted (π.χ., aluminol ( $-\text{AlOH}$ ), σιλανόλη ( $-\text{SiOH}$ ), και γεφυρωτικές ομάδες  $\text{Si-O (H) -Al}$ ),

✚ οξέα κατά Lewis (π.χ., ιόντα  $\text{Al}^{3+}$ , κατιόντα εξισορρόπησης φορτίου), και

✚ βάσεις κατά Lewis (π.χ.,  $\text{O}^{-2}$ )

που έχουν σημαντικές συνέπειες σε καταλυτικές αντιδράσεις.

# Ζεόλιθοι

Ο αριθμός των οξέων κατά Brønsted αυξάνει γραμμικά με την πυκνότητα φορτίου του αντισταθμιστικού κατιόντος(ων), λόγω της μεγαλύτερης πόλωσης του προσροφημένου νερού.

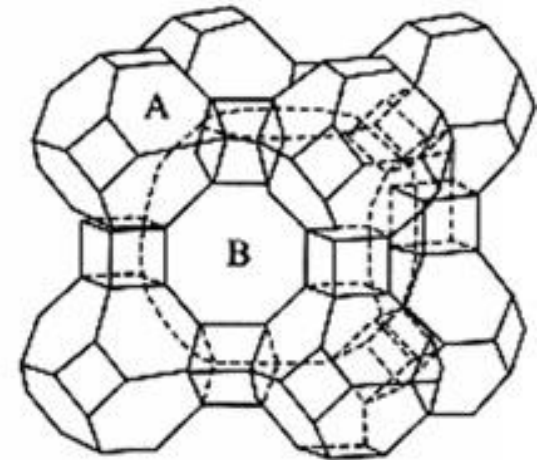
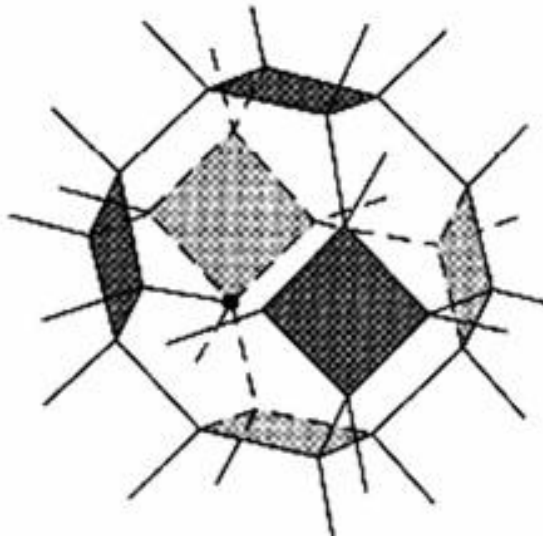
Αύξηση της οξύτητας κατά Lewis είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την αναλογία Si/Al του πλέγματος του ζεολίθου.

Υπάρχουν **48 φυσικοί ζεόλιθοι** (ακόμα και στον Άρη!), και περισσότεροι από **150 συνθετικές** ποικιλίες (Σχήμα 7).

Οι φυσικές ποικιλίες που χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον σε εφαρμογές όπως μπετόν, επεξεργασία του εδάφους («zeorponics» - π.χ., ελεγχόμενης απελευθέρωσης από λίπασμα ή θρεπτικά συστατικά, όπως  $K^+$  ή  $N_2$ )

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν μια ομοιόμορφη και ακριβή σύνθεση και δομή.

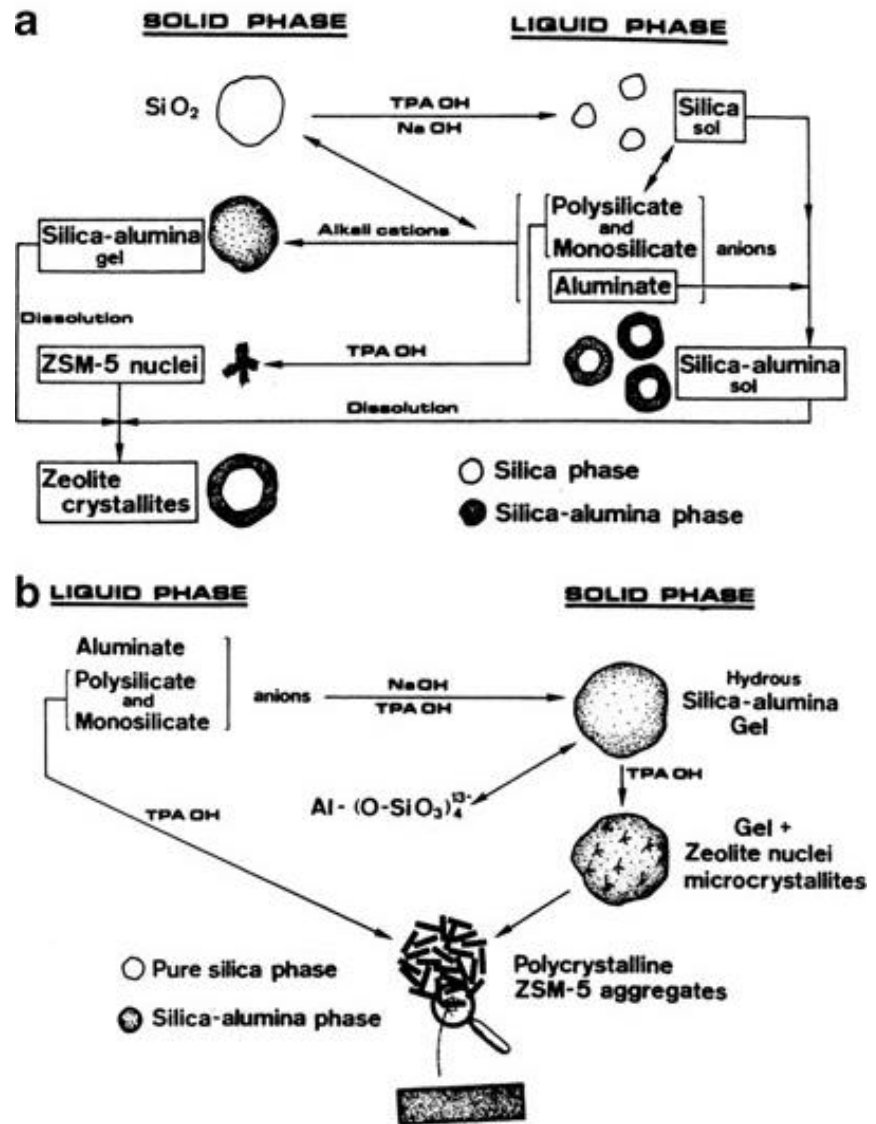
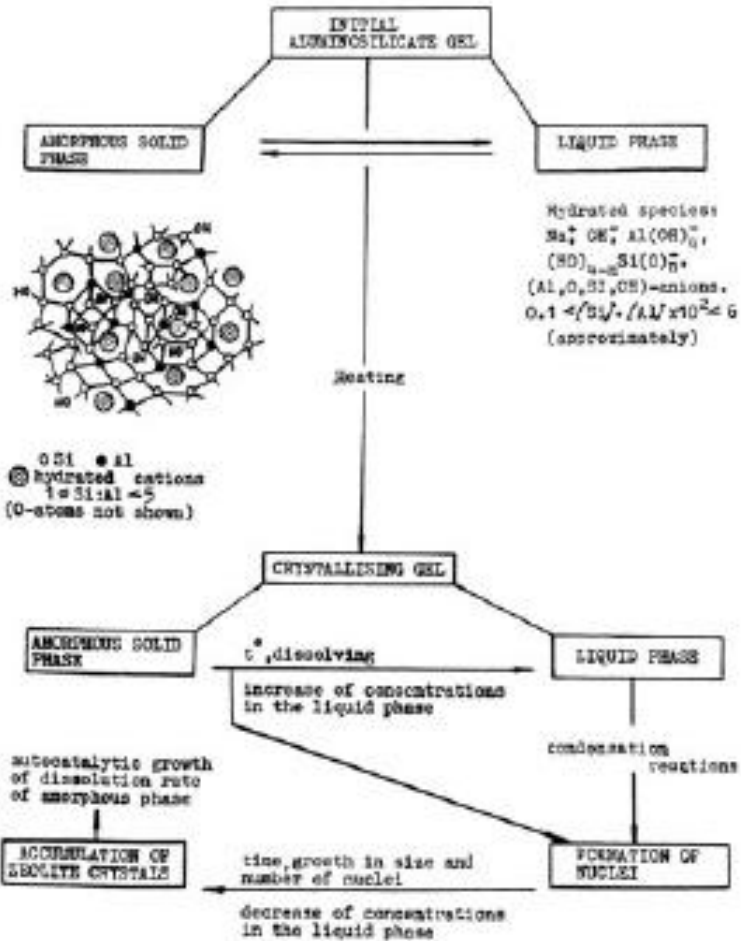
**Σχήμα 7.** Αναπαραστάσεις δομών ζεόλιθων. Μοριακή και κρυσταλλική αναπαράσταση ενός πολυέδρου (a) που σχηματίζεται από 24  $\text{SiO}_4$  τετράεδρα. Επίσης δίνεται η τριών διαστάσεων δομή του LTA, Linde A:  $[\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  που σχηματίζεται από διασταυρούμενα πολύεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  (μέγεθος πόρων:  $4.1\text{\AA}$  ).



Οι ζεόλιθοι συνήθως συντίθενται υπό υδροθερμικές συνθήκες, από αλκαλικά διαλύματα αργιλικού νατρίου και πυριτικού νατρίου σε θερμοκρασίες μεταξύ ca. 80-200C (**Σχήμα 8**). Η ζεολιθική δομή που σχηματίζεται θα ποικίλει εξαρτώμενη από τα αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται και τις πειραματικές συνθήκες (δηλαδή, θερμοκρασία, χρόνος, και pH). Ιδιαίτερα σημαντική είναι η παρουσία ενός ιόντος, το οποίο κατευθύνει την δομή 3-D του αργιλοπυριτικού πλέγματος (**Σχήμα 9**). Σε αλκαλικά μέσα χρησιμοποιείται ένα οργανικό κατιόν αμμωνίου (π.χ., προπυλαμμώνιο).

**Ουδέτεροι ζεόλιθοι** όπως  $AlPO_4$  απαιτούν τη χρησιμοποίηση **αμινών** παρά αλάτων.

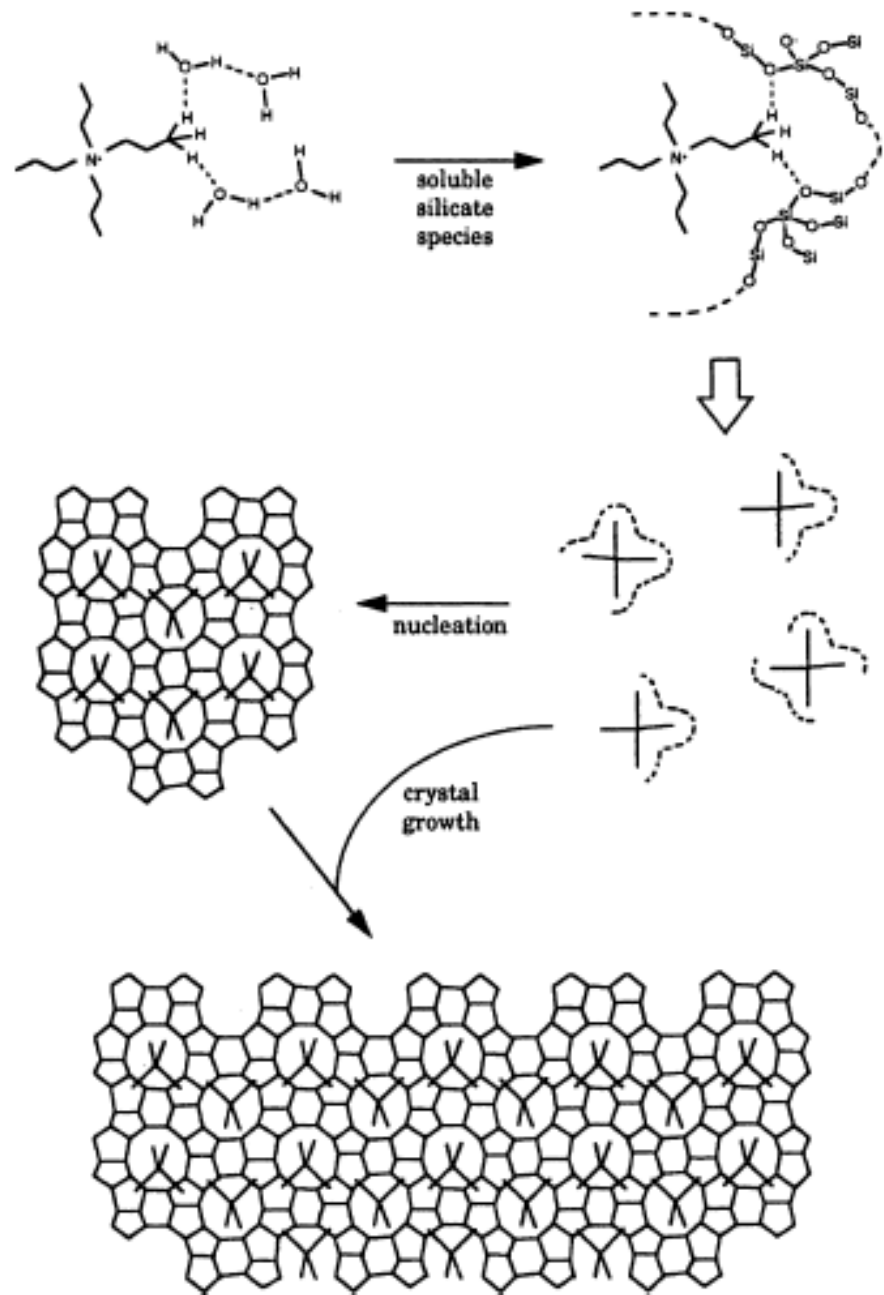
Σε όλες τις περιπτώσεις απαιτείται η **απομάκρυνση των διαλυτών** ώστε να πάρουμε πορώδη ζεολιθικά υλικά.



Σχήμα 8. Δεξιά: Σχηματική κρυστάλλωση της αλουμινοπυριτικής πηκτής (*Adv. Chem. Ser. 101 (1971) 20.*)

Αριστερά: Δύο συνθετικές πορείες για ζεολίθους ZSM-5. (*Symp. Ser. 248 (1984) 219.*)

**Σχήμα 9** . Μηχανισμός  
κατευθυνόμενης  
ανάπτυξης  
κρυστάλλου κατά τη  
σύνθεση ενός  
ζεόλιθου.



**J. Phys. Chem. 98 (1994) 4647.**

# Κεραμικά

**Κεραμικά** αναφέρονται σε μία ευρεία κατηγορία των ανόργανων υλικών τα οποία κατέχουν υψηλή σκληρότητα (κοντά στο διαμάντι στην κλίμακα Mohs) και ευθραυστότητα, αντοχή στη θερμότητα και τη διάβρωση, και είναι ηλεκτρικά / θερμικά μονωτικά.

## Κατηγορίες κεραμικών υλικών:

- ✓ οξείδια (π.χ., αλουμίνα, ζirkόνια),
- ✓ μη οξείδια (καρβίδια, βορίδια, νιτρίδια, πυριτίδια),
- ✓ σύνθετα οξείδια / μη-οξείδια.

## Σύνθεση Κεραμικών

1. sol-gel χαμηλής θερμοκρασίας
2. διαδικασία υψηλής θερμοκρασίας πολλών σταδίων

## Διαδικασία Υψηλής Θερμοκρασίας

(i) **άλεση / άλεσμα - πυριτικών / αργιλοπυριτικών ορυκτών**

(ii) **Ανάμιξη και σχηματισμός** - (πολυβινυλική αλκοόλη,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-)_n$ ,  $\longrightarrow$  πρόσφυση των κόκκων.

(iii) **Ξήρανση** – (συρρίκνωση κατά ένα συντελεστή 2-3) πράσινο πρόδρομο - (π.χ., πολυμερή οργανοπυριτικά για SiC κεραμικά ή  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Έκλυση αερίου  $\longrightarrow$  πόροι εντός του κεραμικού.

(iv) **Ψήσιμο / πυροσυσωμάτωση**



**Πορσελάνη**, αποτελείται από το ορυκτό αργίλου- καολινίτη ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), και μια ποικιλία από άλλα κρυσταλλικά και άμορφα υλικά όπως άστριοι ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  /  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  /  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), γυαλί, τέφρα, και χαλαζία. Σε θερμοκρασία ca. 1,200-1,400 °C  
→ γυαλί και ένα μεταλλικό αργιλοπυριτικό ορυκτό γνωστό ως μουλλίτης (ή porcelainite)

**Τα κεραμικά μη-οξειδίων, τυπικά συντίθενται μέσω πορειών υψηλής θερμοκρασίας.**

Π.χ. SiC (ανθρακοπυρίτιο) μπορεί να παραχθεί από την άμεση αντίδραση του πυριτικής άμμου άνθρακα σε μία ηλεκτρική κάμινο (6).



Βιομηχανικά, ένα μίγμα από 50% κ.β.  $\text{SiO}_2$ , 40% κ.β. κωκ, 7 wt % πριονίδι, και 3% κ.β. NaCl θερμαίνονται μαζί σε ca. 2,700C - γνωστή ως η **πορεία Acheson**. Ο σκοπός του άλατος είναι η απομάκρυνση ακαθαρσιών μέσω σχηματισμού **πηκτικών χλωριδίων των μετάλλων** (π.χ.,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ , κ.λπ.). Για να αποδώσει SiC εξαιρετικής κρυσταλλικότητας, η διαδικασία Lely χρησιμοποιεί την καταβύθιση του SiC σε σκόνη ή σε κομμάτια στους 2,500 °C υπό αργόν σε ατμοσφαιρική πίεση.

Μια πορεία χαμηλότερης θερμοκρασίας περιλαμβάνει την αναγωγή διχλωροδιμεθυλοσιλάνιου με Na ή κράματα Na / K σε έναν οργανικό διαλύτη (**7** και **8**):



Χλωριωμένα σιλάνια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να συνθέσουν κεραμικά του τετρανιτριδίου του πυριτίου ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), μέσω της αντίδρασης με μία αμίνη (9):



Μια πορεία που δεν περιλαμβάνει χλωριωμένες πρόδρομες ουσίες αποτελείται από ένα πρόδρομο πολυμερικό πυροσυσσωμάτωσης όπως poly(methylvinyl)silazane-  $[(\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{NH})_{0.8}(\text{CH}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2\text{NH})_{0.2}]_n$

# Εφαρμογές - βιοϋλικά

πιάτα πορσελάνης και νεροχύτες έως χρήσεις σε κοπτικά εργαλεία, ρουλεμάν με σφαιρίδια, ηλεκτρονικά (π.χ., πυκνωτές, μονωτές, ολοκληρωμένα κυκλώματα, piezoelectrics, υπεραγωγοί), επικαλύψεις (π.χ., εξαρτήματα του κινητήρα, τα τρυπάνια), φίλτρα, μεμβράνες, και υλικά υποστήριξης-μεταφοράς καταλύτη.

ετήσια παγκόσμια ζήτηση για προηγμένα κεραμικά είναι πάνω από 50 δις \$.

Μία αναδυόμενη περιοχή για τις εφαρμογές των κεραμικών είναι το πεδίο των βιοϋλικών, μια βιομηχανία \$ 12 δις.

Εξ ορισμού, ένα βιοϋλικό είναι ένα βιοσυμβατό υλικό ή συσκευή που έχει τοποθετηθεί μέσα σε ένα ζωντανό πλάσμα, προκειμένου να εκτελέσει, να αυξήσει ή να αντικαταστήσει μια φυσική λειτουργία.

## **Βιοϋλικό εντός ενός σώματος, θα πρέπει να είναι**

- μη τοξικό, βιοαδρανές

- Βιοδραστικό και

- βιοδιασπώμενο / απορροφήσιμο (δηλαδή, τελικά να αντικαθιστά ή να συνεργάζεται με έναν αυξανόμενο ιστό).

# Ερωτήματα που εγείρονται για την χρήση ενός βιοϋλικού

- (i) Οι γύρω ιστοί θα πεθάνουν εάν το υλικό είναι τοξικό?
- (ii) Ένας ινώδης ιστός ποικίλου πάχους θα σχηματισθεί εάν το υλικό είναι μη τοξικό και βιολογικά αδρανές?
- (iii) Ένας διεπιφανειακός δεσμός θα σχηματισθεί εάν το υλικό είναι μη τοξικό και βιολογικά ενεργό; Ή
- (iv) Οι γύρω ιστοί θα αντικαταστήσουν το εμφύτευμα εάν το υλικό είναι μη τοξικό και διαλυτό;

## Υποκατάσταση των οστών

- η αυτομεταμόσχευση
- η τοποθέτηση ξένων μόσχευμάτων
- συνθετικά υλικά, όπως υποκατάστατα των οστών.

Έτσι πυρίμαχα κεραμικά όπως η **αλουμίνα ( $Al_2O_3$ )** και **ζirkονία ( $ZrO_2$ )** χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής αντοχής στη φθορά, όπως **σύνδεσμοι αρθρώσεων**.

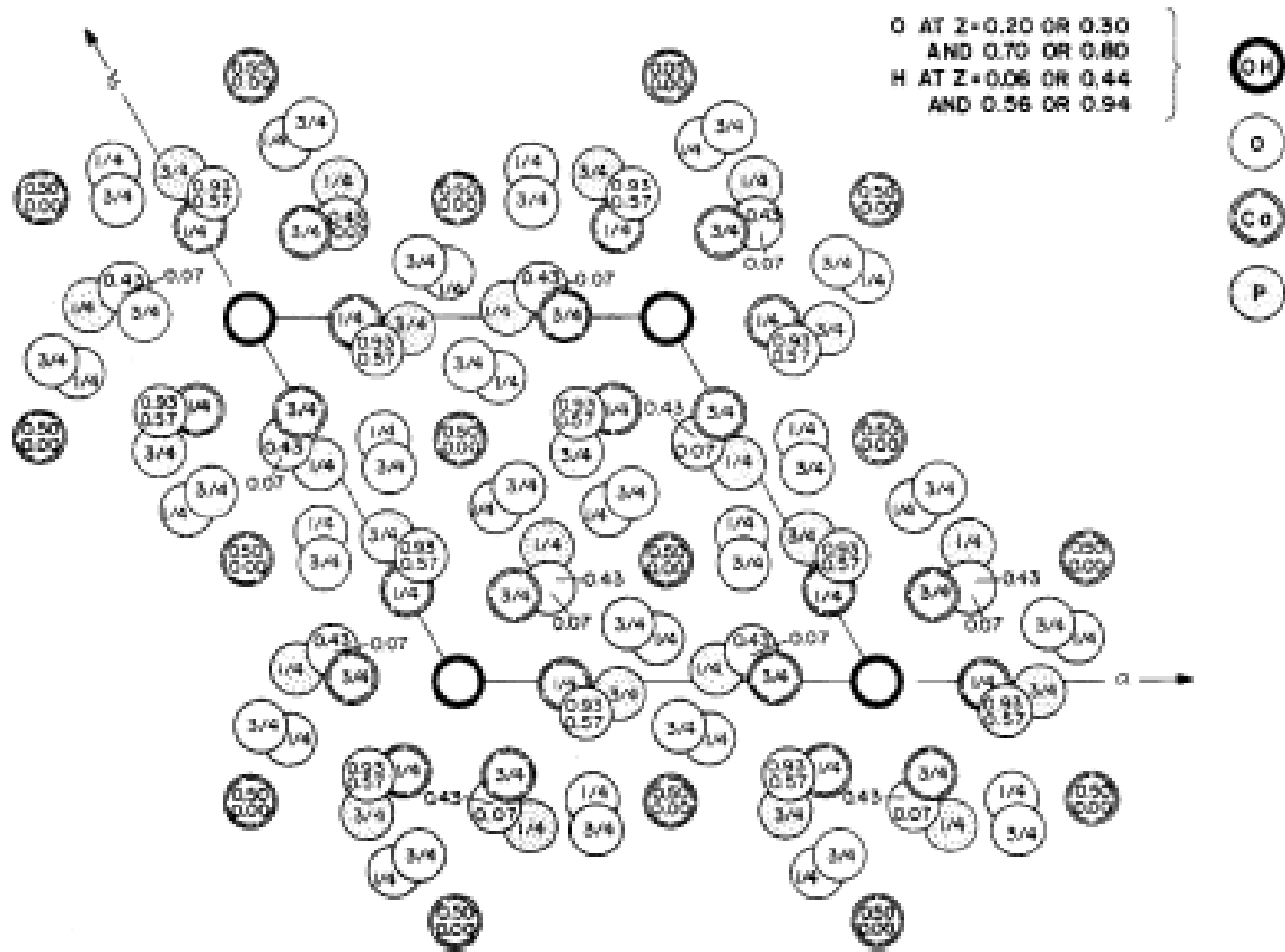
Κεραμικά βασισμένα σε **φωσφορικό/ θειικό ασβέστιο** χρησιμοποιούνται για εφαρμογές **αναγέννησης οστού**.

Το πιο κοινό συνθετικό κεραμικό μόσχευμα οστού είναι ο **υδροξυαπατίτης  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$**  (Σχήμα 10). Σε αντίθεση με άλλα φωσφορικά άλατα ασβεστίου, ο υδροξυαπατίτης είναι σταθερός υπό φυσιολογικές συνθήκες, από pH = 5.5 έως 7.2. Υδροξυαπατίτης χρησιμεύει ως οστεοαγώγιμο ικρίωμα (Σχήμα 11) και ως υλικό επικάλυψης.

Είναι ενδιαφέρον ότι η σύνθεση, η μορφολογία, και η τοποθέτηση του υδροξυαπατίτη θα επηρεάσει την ταχύτητα και την έκταση της ανάπτυξης των οστών. Δεδομένου ότι η διαδικασία απορρόφησης είναι επιφανειακή και οδηγείται από την προσρόφηση των οστεοβλαστών, η τελική διαλυτότητα ενός κεραμικού θα σχετίζεται άμεσα με την επιφάνεια του - δηλαδή, το μέγεθος των κρυστάλλων και την πυκνότητα. Επιπλέον, προσεκτικός έλεγχος των παραμέτρων επεξεργασίας είναι απαραίτητος για την πρόληψη θερμικής αποσύνθεσης του υδροξυαπατίτη σε άλλες μορφές διαλυτού φωσφορικού ασβεστίου (π.χ.,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , φωσφορικό τετραασβέστιο,  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  και  $\text{CaO}$ ), τα οποία διαλύονται πολύ γρήγορα στα υγρά του σώματος από ότι ο κρυσταλλικός υδροξυαπατίτης. Ο τελευταίος συνδυάζεται με  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  γνωστού ως Plaster of Paris για το σχηματισμό ενός πιο μακράς διάρκειας υλικού που είναι βιοσυμβατό και βιοενεργό. Συνήθως χρησιμοποιείται στην ημι-ενυδατωμένη μορφή του ενώ αν αναμιχθεί με νερό οδηγεί μέσω μιας εξώθερμης αντίδρασης στο γνωστό γύψο (12)

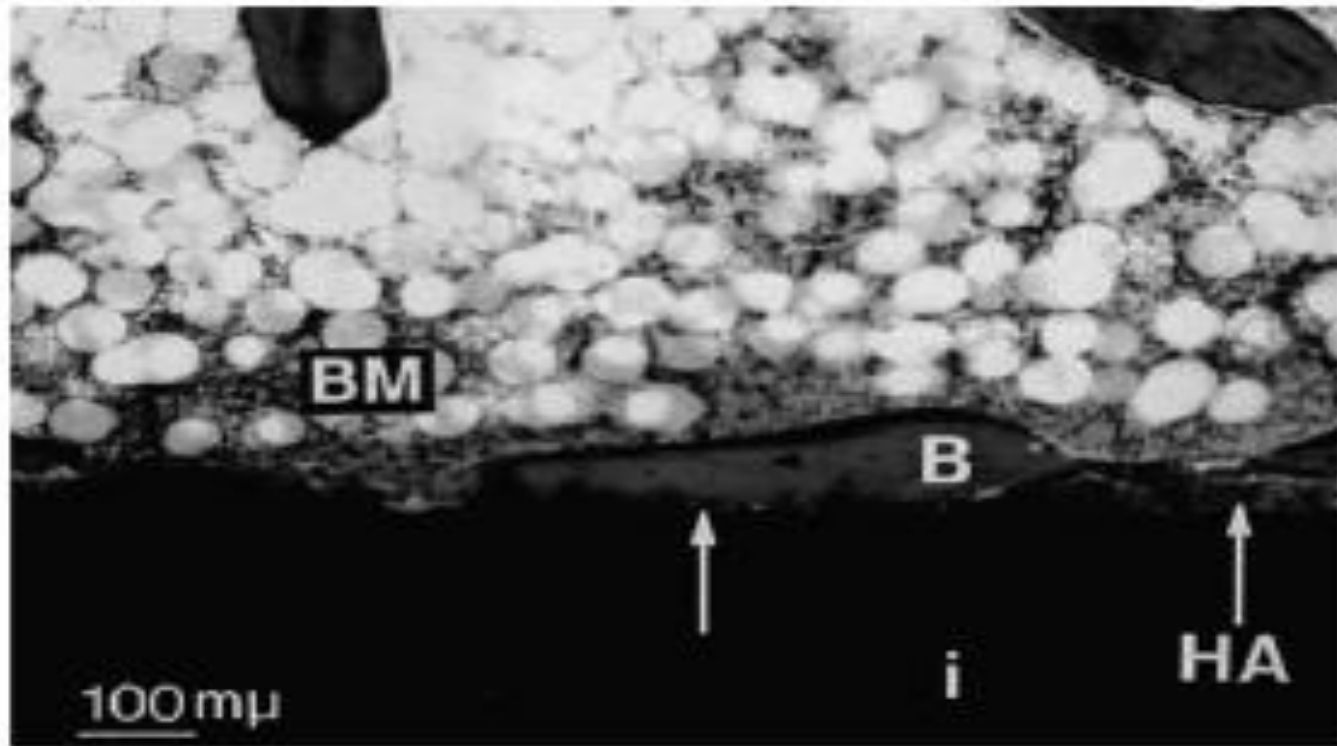


**Σχήμα 10.** Κρυσταλλική δομή του υδροξυαπατίτη, προβολή στο (x, y) επίπεδο.



*Nature, 204 (1964) 1050*

**Σχήμα 11.** Μικροφωτογραφία ενός ΗΑ-επιχρισμένου εμφυτεύματος. Περιοχές με πλήρη προσρόφηση της επικάλυψης (βέλος) καλύφθηκαν από το μυελό των οστών (BM) και την ανάπτυξη των οστών (B) .



***J. Bone, Joint Surg. 79-B (1997) 654***

British Editorial Society of Bone and Joint Surgery.



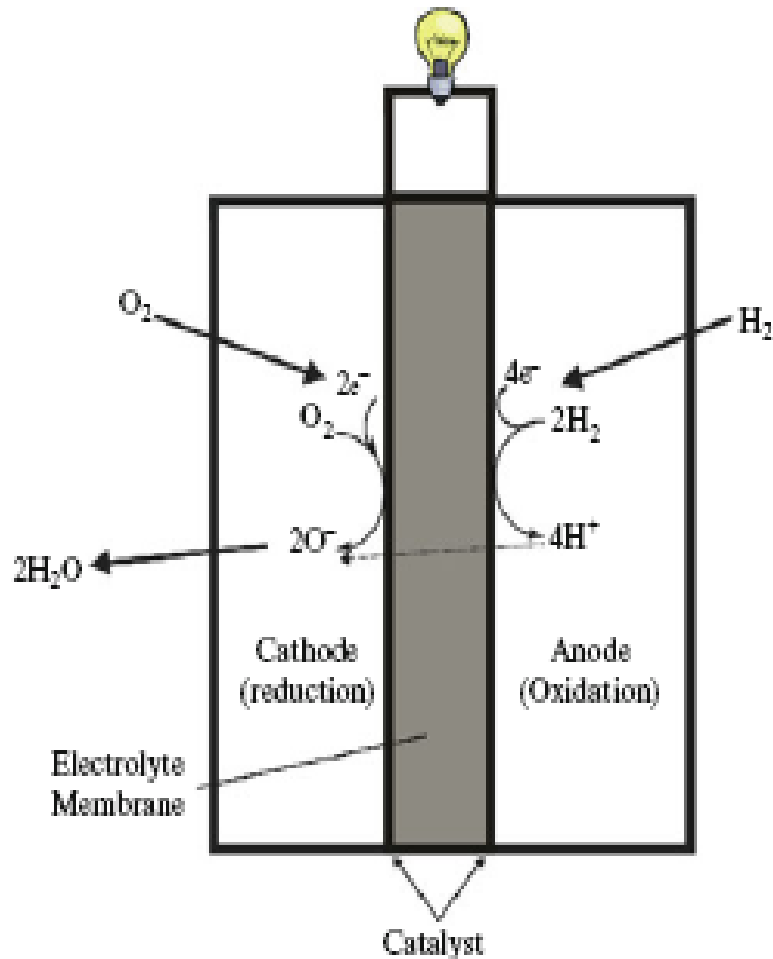
# ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Εξ ορισμού, μια *κυψέλη καυσίμου* είναι οποιαδήποτε συσκευή που παράγει ηλεκτρική ενέργεια από χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην κάθοδο (θετικά φορτισμένα) και άνοδο (αρνητικά φορτισμένα).

Οι κυψέλες καυσίμου **κατατάσσονται** συνήθως σύμφωνα με τους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται:

- ✓ αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)
- ✓ πολυμερών ηλεκτρολυτών (ή μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων) κυψελών καυσίμου (PEMFC),
- ✓ κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)
- ✓ τηγμένου ανθρακικού κυψελών καυσίμου (MCFC) και
- ✓ στερεών κυψελών καυσίμου οξειδίων (SOFC)..

# Λειτουργία Κυψέλων Καυσίμου



**Σχήμα 13.** Απεικόνιση λειτουργίας μια κυψέλης καυσίμου πολυμερούς μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Σε αυτόν τον σχεδιασμό ο ηλεκτρολύτης διευκολύνει την μεταφορά πρωτονίων μέσω της μεμβράνης του.

# Πίνακας 1. Συγκριτικά δεδομένα για διάφορους τύπους κυψέλων καυσίμου

Κυψέλη Καυσίμου	Θερμοκρασία Λειτουργίας/ °C	Απόδοση %	Ρεύμα Εξόδου (kW)
Αλκαλική	100-200	70	0.3-5
Πολυμερούς	80	40-50	50-250
Φωσφορικού Οξέος	150-200	40-80	200-11.000
Τήγματος Ανθρακικού	650	60-80	2.000+
Στερεά Οξειδία	800-1000+	0	100

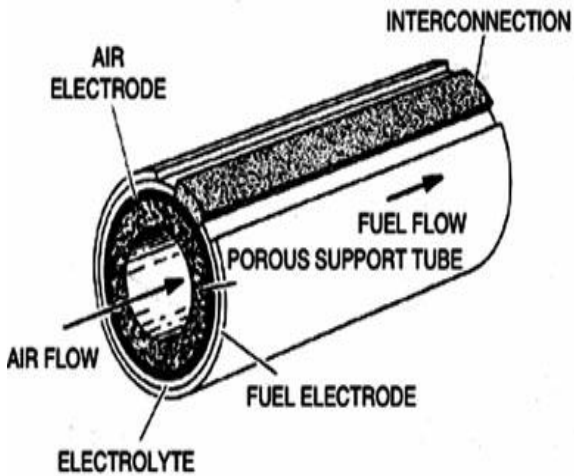
## SOFCs,

Κεραμικές κυψέλες καυσίμου είναι ίσως οι καταλληλότερες για μεγάλης κλίμακας γεννήτριες που θα μπορούσαν να παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια για ολόκληρες πόλεις. Αυτό είναι συνέπεια της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, συχνά μεγαλύτερη από 1.000°C. Εκτός από τον πρωτογενή ηλεκτρισμό που παράγεται από τα ηλεκτρόδια της κυψέλης καυσίμου, το παραπροϊόν που είναι ο ατμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να κινήσει τουρμπίνες, δημιουργώντας δευτερογενή πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα SOFC μπορούν να λειτουργήσουν με τα περισσότερα καύσιμα υδρογονανθράκων, καθώς και αέριο υδρογόνο:

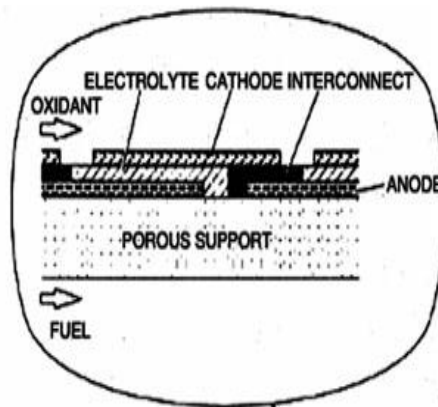


Η άνοδος αποτελείται από ένα πορώδες μίγμα καταλύτη Ni ή Co σε σταθεροποιημένη ζirkονία ( $\text{ZrO}_2$ ) με **Υτριο**. Ένα τέτοιο μίγμα μετάλλου και κεραμικού αναφέρεται ως cermet. Η ζirkονία βοηθά στην αναστολή της ανάπτυξης των κόκκων των σωματιδίων του καταλύτη του νικελίου ή κοβάλτιου και προστατεύει από θερμική διαστολή. Η κάθοδος είναι περοβσκίτης  $\text{LaMnO}_3$  ντοπαρισμένος με **Sr**. Το **Sr χρησιμοποιείται για τη μεταφορά οξυγόνου στην διεπαφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη**.

Το **Σχήμα 14** δείχνει μια ποικιλία από σχέδια κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούνται από SOFCs. Το μεμονωμένο κύτταρο καυσίμου παράγει μια χαμηλή τάση (τυπικά <1 V), ένας αριθμός από κυψέλες είναι συνδεδεμένες σε σειρά σχηματίζοντας μια συστάδα κυψέλων καυσίμου.

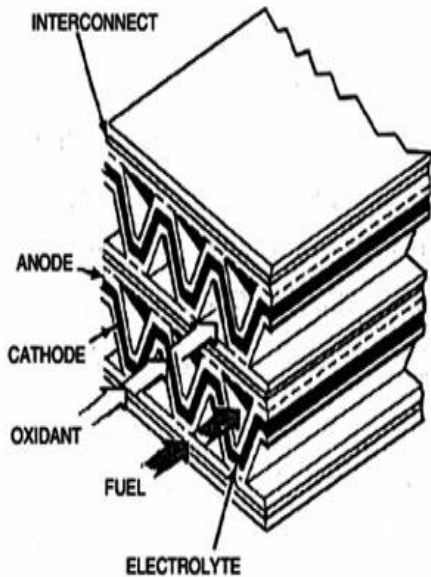


*Seal-less Tubular Design*

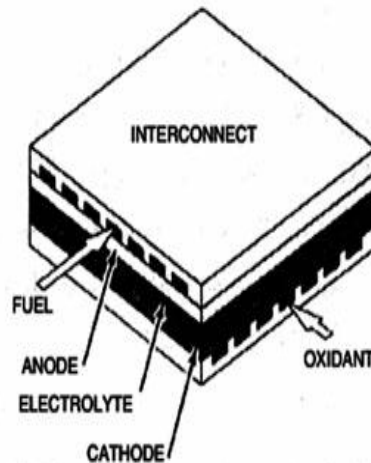


*Segmented-Cell-in-Series Design*

**Σχήμα 14.** Τύποι κυψέλων καυσίμου (SOFC).



*Monolithic Design*



*Flat-plate Design*

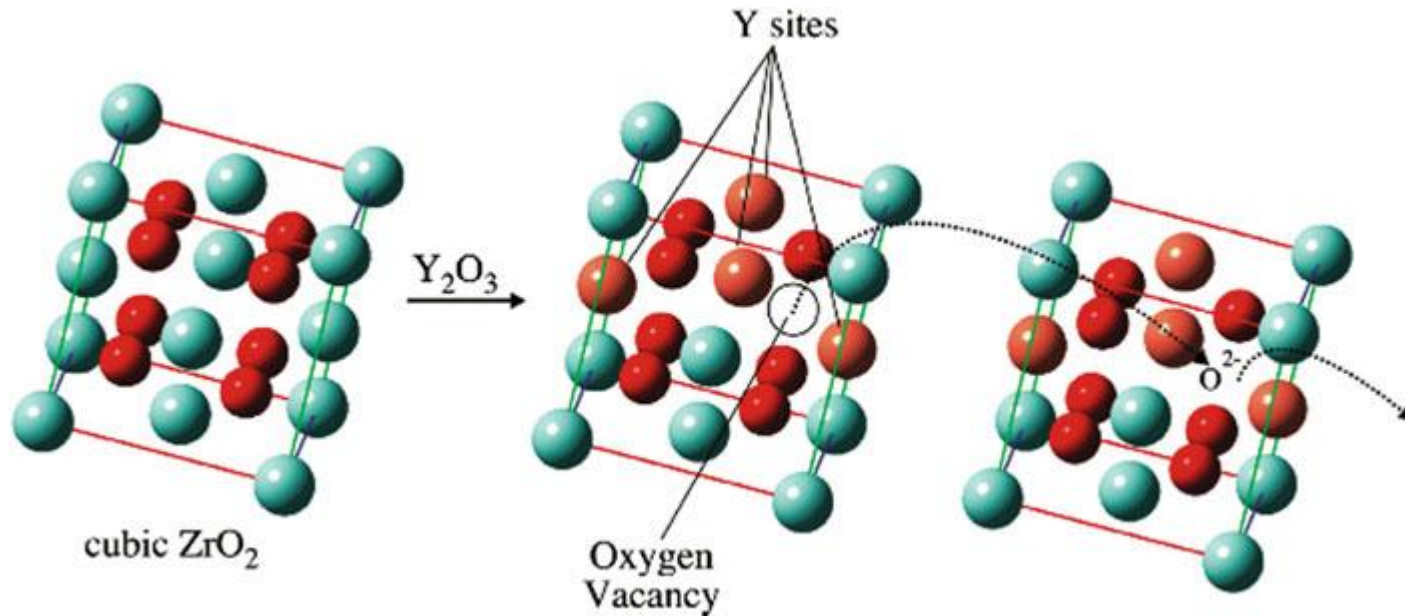
Electronic Materials Chemistry, Bernhard Pogue, H. ed., Marcel Dekker: New York. Taylor & Francis, 1996

## Ο ηλεκτρολύτης σε ένα SOFC πρέπει να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

1. οξειδίο υψηλής αγωγιμότητας
2. Σταθερότητα και τόσο στο οξειδωτικό όσο και στο αναγωγικό περιβάλλον.
3. Χημική συμβατότητα με τα άλλα συστατικά της κυψέλης
4. Υψηλή πυκνότητα για να αποφεύγεται η ανάμειξη του καυσίμου και των οξειδωτικών αερίων
5. Επιθυμητές ιδιότητες θερμικής διαστολής, για την πρόληψη πυρόλυσης (cracking) της κυψέλης καυσίμου σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ένα τέτοιο υλικό που ικανοποιεί όλες τις παραπάνω απαιτήσεις είναι σταθεροποιημένο  $ZrO_2$  με ύτριο. Σε ένα SOFC, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων οξειδίου μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Στην υψηλής θερμοκρασίας κυβική μορφή της, η ζirkονία δεν είναι σε θέση να προσεγγίσει τα ιόντα οξειδίου. Δηλαδή, δεν υπάρχουν κατάλληλες ενδιάμεσες θέσεις (πόροι) στο πλέγμα ώστε να παγιδεύσουν τα ιόντα οξειδίου.

**Σχήμα 15.** Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της κυβικά κρυσταλλωμένης ζirkονίας . Το Y σταθεροποιεί τη ζirkονία (YSZ), δημιουργώντας κατάλληλα κενά.



Ωστόσο, όταν ένα κατώτερου σθένους μεταλλικό οξείδιο χρησιμοποιηθεί όπως το Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (δηλαδή, Y<sup>3+</sup>) για να αντικαταστήσει το ZrO<sub>2</sub> (δηλαδή, Zr<sup>4+</sup>), τότε δημιουργούνται κενές θέσεις στη μοναδιαία κυψελίδα του πλέγματος (**Σχήμα 15**). Αυτή η θέση είναι ικανή να δεχθεί ένα ιόν O<sup>2-</sup> που παράγεται στην κάθοδο, και να το μεταφέρει στην άνοδο όπου μετασχηματίζεται σε H<sub>2</sub>O. Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 15**, το ιόν οξειδίου μεταφέρεται μεταξύ γειτονικών κυττάρων στη μονάδα ζirkονίας από την κάθοδο στην άνοδο. Αντίθετα, οι οπές που σχηματίζονται από το Y<sup>3+</sup> κινούνται από την άνοδο στην κάθοδο.