

# Keramik

*Alltagsgegenstand und Hightech Werkstoff*



Vortrag im Rahmen des Anorganisch Chemischen  
Fortgeschrittenen Praktikum

gehalten von Gabriela Schäfer  
am 9.1.2004

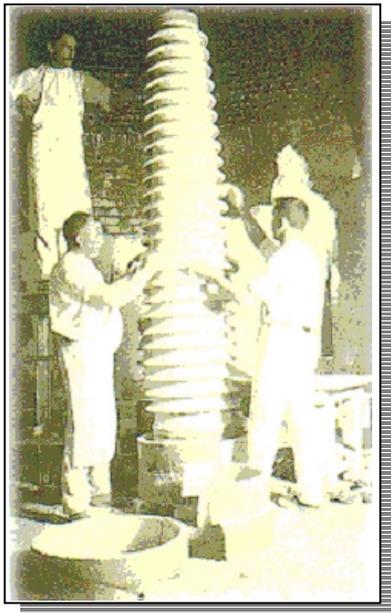
## Inhalt

Geschichte der Keramik	3
Wichtige Mineralien und Bestandteile von Keramik	4
Was versteht man unter „Keramik“	7
Schamottsteine (Tongut)	7
Porzellan (Tonzeug)	8
Bleizirkonattitanat (Oxidkeramik)	9
Siliziumcarbid (Nichtoxidkeramik)	9
Der Herstellungsprozess	10
Reaktionen beim Sintern von Porzellan	11
Neue Verfahren zur Herstellung von funktionellen Keramiken	12
Zusammenfassung	15

## **Geschichte der Keramik**

Die Geschichte der Keramik geht zurück bis in die Frühzeit unserer Kulturgeschichte. Man stellt sich vor, das die ersten Keramiken durch Zufall an den Feuerstellen der Steinzeit entstanden. Die Menschen grenzten damals ihre Feuerstellen mit Steinen ab und verschmierten die noch vorhandenen Lücken mit Lehm aus dem Fluss. Durch die Hitze des Feuers wurde der Lehm langsam bis zur Rotglut erhitzt und verwandelte sich in eine harte Substanz, der Wasser nichts mehr anhaben konnte. Nach dieser Beobachtung begannen die Menschen, Gefäße aus Lehm zu formen, zu trocknen und im Feuer zu brennen. Die ersten figürlichen Keramiken wurden vor mehr als 24 000 Jahren gefunden. In Mitteleuropa wurden vor etwa 7 000 – 8 000 Jahren erste Nutzgefäße geformt und gebrannt. Diese Steingut genannten Keramiken waren der Anfang einer Vielzahl von neuen Werkstoffen.

Die Keramikindustrie war später der stete Begleiter in der Entwicklung der Chemie und Anwendungstechnologie. So barg die Entwicklung synthetischer feuerfester keramischer



**Abbildung 1:** Isolatorherstellung  
um 1920

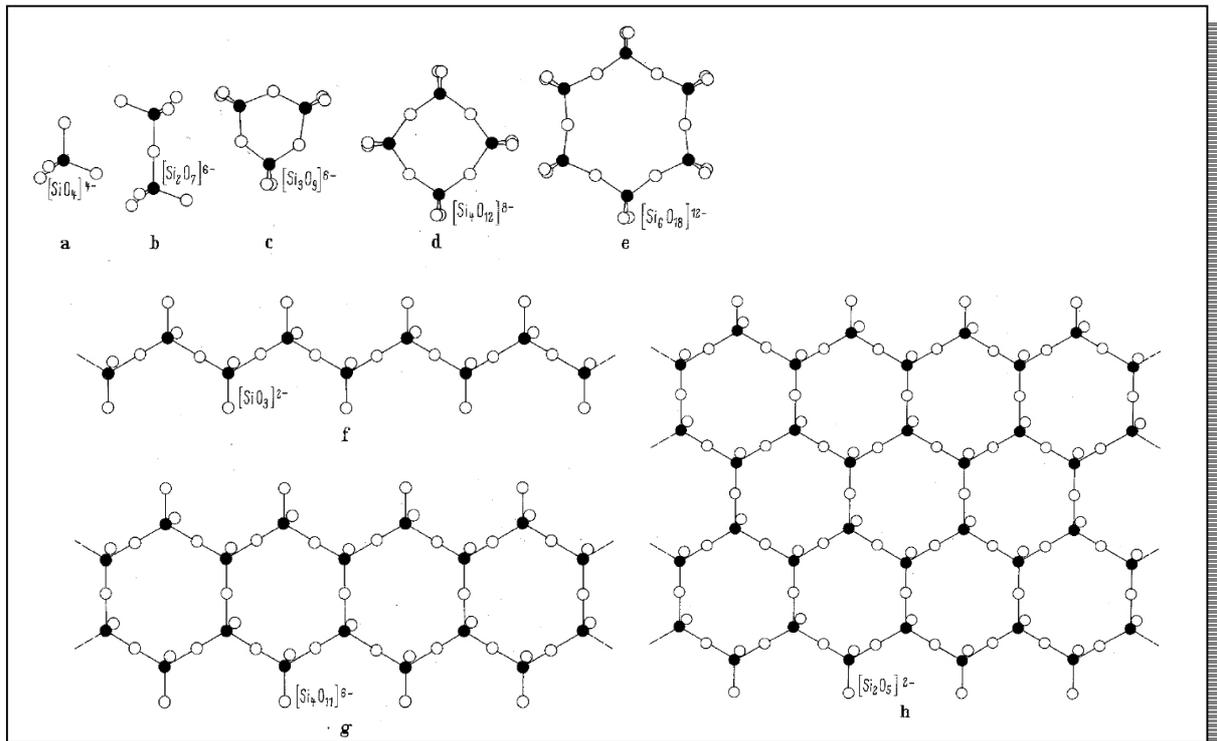
Werkstoffe im 16. Jahrhundert die Grundlage für die industrielle Revolution. Generell wurden durch säurestabile oder feuerfeste Gefäße und Öfen viele Experimente erst möglich. Später lösten keramische Isolatoren die ersten Probleme der sich entwickelnden Elektrotechnik.

In der Neuzeit hat sich der Bereich der technischen Keramik zu einem wichtigen Forschungsgebiet entwickelt. Keramik findet im Maschinenbau und in der Anwendungstechnik viele Anwendungsgebiete und wird auch im Rahmen der Biotechnologie gern als Trägermaterial für Biomoleküle verwendet. Man konnte sogar 1986 keramische Hochtemperatur Supraleiter entwickeln, deren technischer Nutzen bisher jedoch noch nicht absehbar ist.

Die Keramik hat sich von den ersten Skulpturen aus gebrannten Lehm, im Laufe von vielen Jahrtausenden, zu einem vielseitigen und wichtigen Werkstoff entwickelt der aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken ist – man hat ihn schließlich bei jeder Mahlzeit vor Augen.

## Wichtige Mineralien und Bestandteile von Keramik

Die Tonmineralien gehören zur Gruppe der Silicate, das heißt, sie enthalten in ihrer Grundstruktur den  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  Tetraeder bzw. aus diesem gebildete Strukturen. Sie sind gerade in der Erdkruste sehr häufig, so bestehen etwa drei Viertel der Erdkruste aus Silizium und Sauerstoff.



**Abbildung 2:** a Isolat, b Gruppensilicate, c-e Ringsilicate, f Kettensilicate, g Bandsilicate, h Schichtsilicate

Die wichtigste Tonerde ist das Kaolin, sie besteht hauptsächlich aus Kaolinit  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$  und ist der Hauptbestandteil der Porzellanrohmasse.

Weiterhin wichtig sind das Illit  $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})_y\{\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y\text{O}_{10}]\}$  mit  $y = 0,7-0,9$ , das teilweise statt Aluminium Eisen enthält und so die charakteristische rotbraune Farbe von Tongut bestimmt, das magnesiumhaltige Mineral Talk  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{SiO}_5]_2$  und die aluminiumhaltigen Tonminerale Halloysit  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und Montmorillonit  $\text{Na}_{0,33}\{(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\}$ .

Alle bisher genannten Minerale stellen Schichtsilicate dar, deren überschüssige Ladung durch Magnesium-, Eisen- oder Aluminiumionen ausgeglichen wird. Im Kaolinit bildet die  $\text{Si}_2\text{O}_5$ -Schicht eine Lage aus Tetraederstrukturen. Die nicht beidseitig an Silizium gebundenen Sauerstoffatome ragen alle auf eine Seite der Tetraederschicht heraus. Sie bilden zusammen

mit den Hydroxidionen eine Lage aus Oktaedern, in deren Mitte zu 2/3 Aluminiumionen sitzen.



**Abbildung 3:** Kaolin, Quarz, Feldspat

Aufgrund des ähnlichen Platzbedarfs der Tetraeder- und Oktaedereinheiten bildet der Kaolinit kleine sechseckige Plättchen aus parallel übereinander angeordneten  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$  Schichten. Besteht der Kristall nur aus wenigen Schichten, so kommen die kleinen Abweichungen im Raumbedarf zum tragen. Das Kaolinit-Plättchen rollt sich zusammen, wobei die weniger ausgedehnte Schicht der Aluminiumhaltigen Oktaeder innen liegt. Im Halloysit sind die  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$  Schichten durch Wasserschichten voneinander getrennt und rollen sich daher leicht auf. Der Halloysit ist daher aus hohlen Fibrillen aufgebaut. Erhitzt man ihn bei  $60^\circ\text{C}$  im Vakuum und entzieht so das eingelagerte Wasser, so wandelt er sich in Kaolinit um.

Man kann die Kaolinitsschichten auch formal als ein Kondensationsprodukt aus Aluminiumhydroxid und Kieselsäure betrachten:



**Abbildung 4:** Herstellung von Kaolinit aus Aluminiumhydroxid und Kieselsäure

Ein weitere wichtige Gruppe von Tonmineralen sind die „Aluminosilicate“ zu denen die Glimmer, wie Illit, aber auch die Feldspäte, Sillimanit und Mullit zählen. Ihnen gemeinsam ist das Strukturprinzip, dass Siliziumatome durch Aluminium ersetzt werden. Durch die geringere Ladung des Aluminiumions entstehen so Schichten mit negativer Ladung, die durch zwischen den Schichten eingelagerte Ionen (meist 12fach koordiniert) ausgeglichen werden.

Illit  $(K, H_3O)_y \{Al_2(OH)_2[Si_{4-y}Al_yO_{10}]\}$  mit  $y = 0,7-0,9$  bildet in den gemäßigten Breiten einen Hauptbestandteil der Tonminerale im Boden. Es trägt durch seine Fähigkeit zum Ionenaustausch maßgeblich zu den Eigenschaften dieser Böden bei.

Mullit variiert in seiner Zusammensetzung zwischen  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  und  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . Es bildet eine P6mm Raumstruktur (orthorombische Elementarzelle; Blickrichtung entlang der Achsen a,b,c; Gleitspiegelebene entlang b, Gleitspiegelebene entlang a, Schraubenachse) und ist ein Produkt, das beim Brennen von Porzellan in Form von langen Nadeln entsteht.

Sillimanit ist eine der drei möglichen Formen des polymorphen Aluminiumsilicats der Zusammensetzung  $Al_2SiO_5$  und dem Mullit strukturell verwandt. Die anderen beiden Formen sind das Kyanit und Adalusit. Im Sillimanit ist die Hälfte der Aluminium Atome oktaedrisch koordiniert und die andere Hälfte tetraedisch. Dabei darf niemals ein Aluminiumhaltiger Tetraeder mit einem weiteren dieser Art direkt verknüpft werden. Dies entspricht einem empirisch gefundenen Prinzip das auch insofern sinnvoll ist, dass eine Al-O-Al Bindung eine ungünstige Ladungsverteilung im Kristall erzeugt. Dieses Prinzip findet sich auch bei den Feldspäten

Die Feldspäte ( $M^+[AlSi_3O_8]$  bzw.  $M^{2+}[Al_2Si_2O_8]$ ) gehören zwar ebenfalls den Alumino-silikaten an, sind aber Gerüstsilikate („Tectosilicate“) und bestehen so aus einem dreidimensionalen Gerüst aus  $[SiO_4]^{4-}$  Tetraedern, in dem meist jedes vierte Si-Ion durch

Aluminiumionen ersetzt wurde.

Die dadurch entstehenden negativen Ladungen werden durch Kationen wie  $Na^+$  („Natronfeldspat“)  $K^+$  („Kalifeldspat“) oder  $Ca^{2+}$  („Kalkfeldspat“) ausgeglichen.

Natürlich gehört auch Quarz ( $SiO_2$ ) zu den wichtigen Mineralien für die Keramik Herstellung.

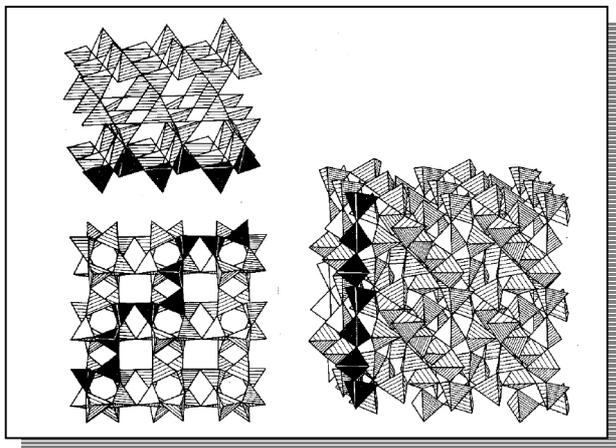


Abbildung 5: Gerüstsilikate

## Was versteht man unter „Keramik“

Unter Keramik versteht man in der Regel kristalline, thermisch und chemisch stabile nichtmetallische anorganische Festkörper, die durch Hochtemperaturprozesse gebrauchsfertig gemacht werden. Ihre Eigenschaften hängen entscheidend von ihrer Mikrostruktur ab, die durch den Herstellungsprozess bestimmt wird.

Man unterscheidet die Keramiken in *ton-* und *sonderkeramische Werkstoffe*, wobei letztere fast keine Tonmineralien enthalten. Zu den sonderkeramischen Werkstoffen zählen z.B. die *Oxidkeramik* und die *Nichtoxidkeramik*. Zusätzlich gibt es noch zwei weitere Unterscheidungskriterien, die Teilchengröße und die Porrität. Keramiken mit Gefügebestandteilen die größer als 0,2 mm sind, nennt man *grobkeramisch*, Keramiken mit entsprechend kleineren Bestandteilen *feinkeramisch*. Die Verwendung der genannten Kriterien zur Einteilung der Keramik variiert.

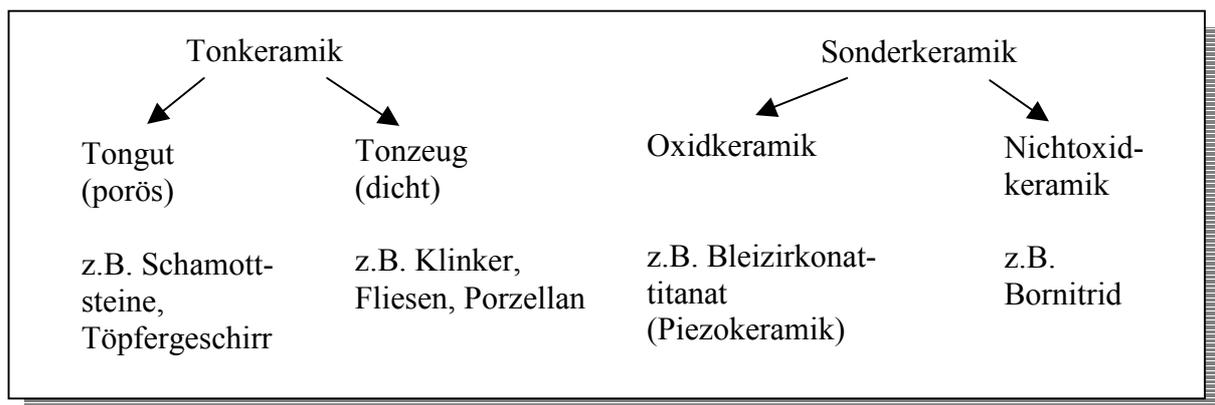


Abbildung 6: Unterteilung der Keramik

### Schamottsteine (Tongut)

Schamottsteine sind feuerfeste Erzeugnisse und müssen daher Temperaturen von bis zu 1700°C ohne Deformation ertragen können. Sie dienen meist als Auskleidung für Öfen und lassen sich aus rohem, plastischen Ton und bereits feuerfestem, stark gebranntem Ton („Schamotte“) herstellen. Ihr Erweichungspunkt liegt bei 1700 – 1750°C. Man kann ihn jedoch noch erhöhen, wenn man als Rohstoff natürliche Aluminiumsilicate wie Sillimanit ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) verwendet.

Sillimanit geht bei hohen Temperaturen in Mullit über und sorgt so für einen höheren Erweichungspunkt.

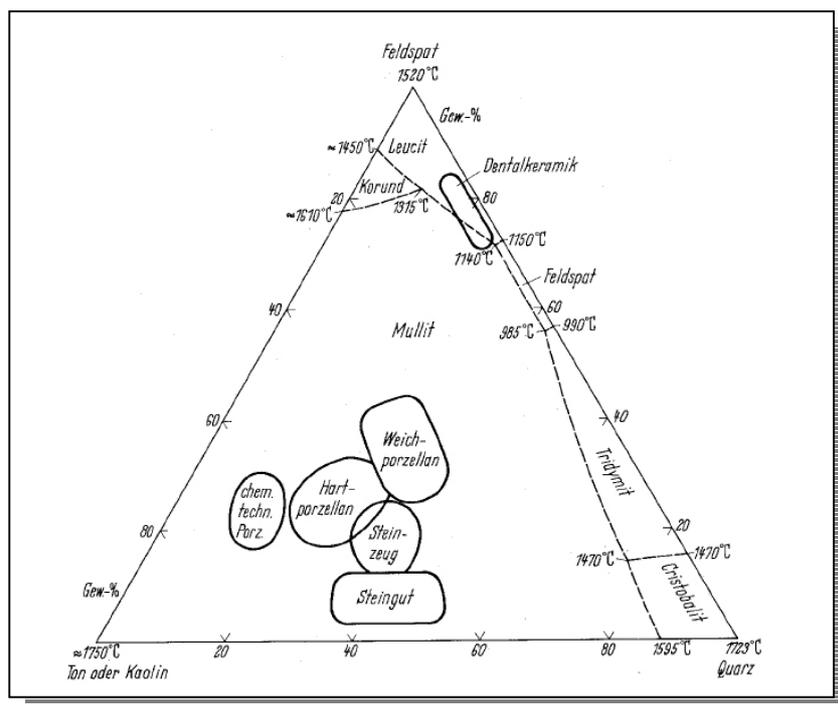


**Abbildung 7:** Umwandlung von Sillimanit in Mullit bei hohen Temperaturen

Der Stein wird jetzt erst bei über 1850°C weich.

## Porzellan (Tonzeug)

Die Rohmaterialien für die Herstellung von Porzellan sind Kaolinit, Feldspat und Quarz. Das Kaolin bildet die Tonsubstanz und sorgt für die plastische Verformbarkeit der Rohmasse, der Quarz dient als Magerungsmittel und verhindert so einen zu großen Masseunterschied zwischen Grünling und Produkt. Der Feldspat bildet schließlich das Flussmittel und erleichtert das Schmelzen der Quarzkristalle.



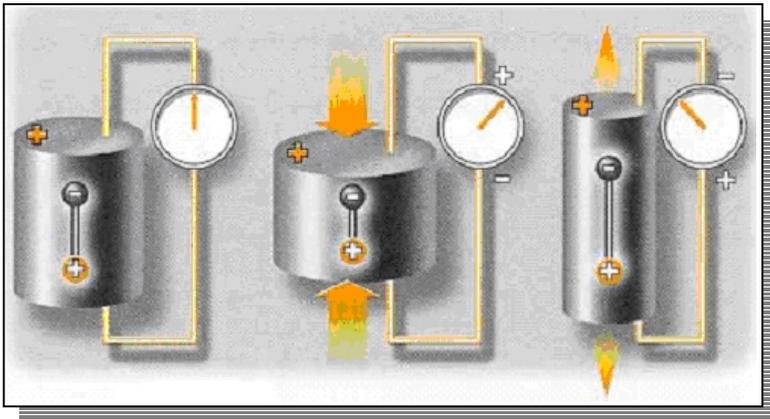
**Abbildung 8:** Phasendiagramm des Systems Kaolin, Quarz und Feldspat

Man unterscheidet Porzellan an Hand seiner Zusammensetzung in Hart- und Weichporzellan, Hartporzellan besteht aus 50% Kaolinit und je 25% Feldspat und Quarz, während Weichporzellan 25% Kaolinit, 45% Quarz und 30% Feldspat enthält. Weichporzellan kann bei deutlich niedrigeren Temperaturen (1300°C) als Hartporzellan gebrannt werden. Dadurch

wird der Einsatz vieler Farben möglich, die bei den Brenntemperaturen des Hartporzellans zerstört werden.

## Bleizirkonattitanat (Oxidkeramik)

Die wichtigsten keramischen piezoelektronischen Werkstoffe sind oxidische Mischkristall-Systeme aus Bleizirkonat und Bleititanat (PZT). Je nach Verhältnis der beiden Kristalle



**Abbildung 9:** Die piezoelektronische Keramik gibt je nach Richtung der Kraft verschiedene elektrische Ladung ab

variieren die Eigenschaften dieser Keramiken und können durch Fremdionen noch weiter verändert werden.

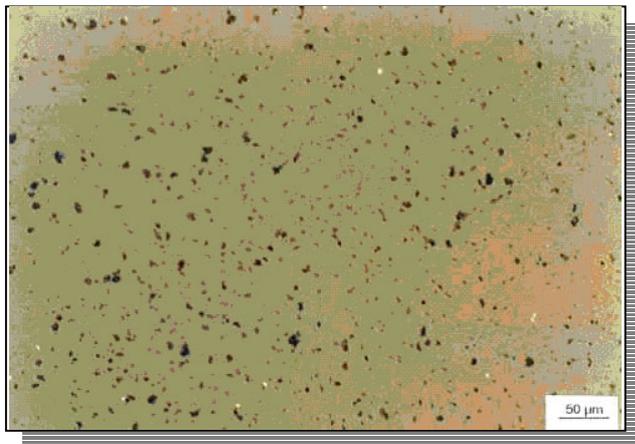
Diese Piezokeramiken sind polykristalline Ferroelektrika mit polarer Substruktur und hoher Dielektrizitätszahl. Ihre Piezoelektrizität ergibt sich aus der bevorzugten Orientierung polarer Bereiche (Domänen) im Kristall.

Natürlich sollte bei der Erwähnung der Oxidkeramik ein weiterer Vertreter nicht völlig unerwähnt bleiben. Mit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und anderen Vertretern dieser Klasse konnten Ende der achtziger Jahre erste Hochtemperatursupraleiter gefunden werden.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  hat zum Beispiel eine Sprungtemperatur von 90K.

## Siliziumcarbid (Nichtoxidkeramik)

Siliziumcarbide sind die mit Abstand wichtigsten Vertreter der Nichtoxidkeramik, sie zeichnen sich durch besondere diamantähnliche Härte, einen geringen Wärmedehnungskoeffizienten, Halbleitereigenschaften, eine große Temperaturbeständigkeit

etc. aus. Die verschiedenen Carbide unterscheiden sich durch ihre Herstellungsverfahren, wie z.B. die Variation des Drucks oder der Temperatur und Brenndauer.



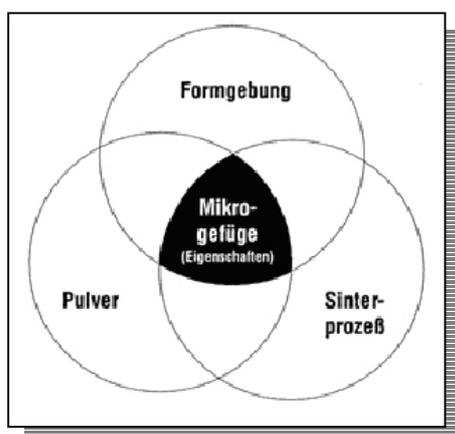
**Abbildung 10:** Feinstruktur des einfach gesinterten Siliziumcarbids

Das einfach gesinterte SiC verfügt neben den bisher genannten allgemeinen Eigenschaften der Siliziumcarbide noch über eine enorme Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen.

## **Der Herstellungsprozess**

Die Eigenschaften der späteren Keramik werden nicht nur durch die Auswahl der Ausgangsstoffe und passender Additive bestimmt, sondern sind auch das Ergebnis einer zielgerichteten Prozessführung beim Sintern und der Auswahl der richtigen Form.

Für die Ausgangsstoffe wählt man nach Möglichkeit natürlich vorkommende Mineralien. Das führt dazu, dass die Silikatkeramik auf Grund der Häufigkeit von Silicat-Mineralien meist die billigste Alternative darstellt. Im Gegensatz dazu sind Keramiken aus z.B. SiC meist teuer in

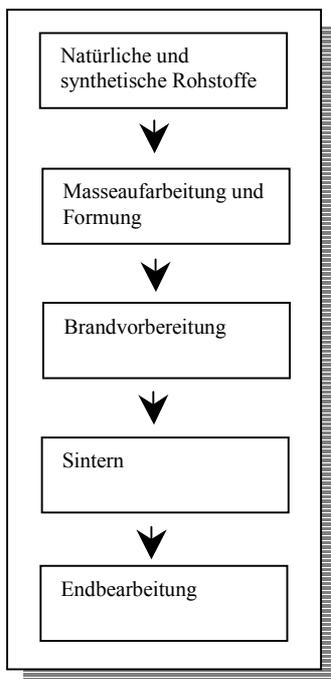


**Abbildung 10:** Einflüsse auf die Keramikeigenschaften

der Herstellung, da sie feinste, künstlich hergestellte Pulver benötigen, die bei sehr hohen (2000°C) Temperaturen gesintert werden. Zudem erfordert die Herstellung von Nichtoxidkeramiken auch noch den völligen Ausschluss von Sauerstoff.

Die gewählten Ausgangsstoffe werden dann entweder als formbare Masse verarbeitet, gegossen oder mit einem Extruder in Form gebracht. In diesem Stadium enthält der Rohling, auch „Grünling“

genannt, noch organische Additive und Wasser, die vor dem eigentlichen Brennen entfernt werden müssen, um ein Bersten des Grünlings zu vermeiden. Durch Trocknung oder Vorbrennen bei bis zu 900°C werden diese Verunreinigungen entfernt und der Grünling verliert an Masse. Der Masseverlust vom Grünling bis zum fertigen Produkt nach dem Brennen beträgt beim Porzellan z.B. 13 – 16 % und muss bei der Berechnung der Ausgangsform berücksichtigt werden.



**Abbildung 11:** Der Herstellungsprozess in Stichworten

Zwischen den Bestandteilen des Grünlings besteht vor dem Brennen nur ein geringer Zusammenhalt, die eigentliche keramische Bindung, eine Mischform aus ionischen und kovalenten Bindungen, bildet sich erst durch das Sintern (Sintern bedeutet teilweises Schmelzen). Die Vorgänge hierbei sind von Keramik zu Keramik unterschiedlich und zudem durch die Mehrstoffsysteme sehr komplex. Generell findet eine Verdichtung und Verfestigung der Produkte statt, wobei häufig ein glasartiger „Kitt“ einzelne Keramikteilchen zusammenhält. Am Beispiel des Porzellan wird später ein exemplarischer Sintervorgang genauer erläutert.

Nach dem Sintern hat man einen extrem Temperaturbeständigen und sehr harten Werkstoff gewonnen, der nur noch schwierig weiter bearbeitet werden kann. Die häufigste Form der Endbearbeitung ist das Aufbringen einer Glasur, die, wie der

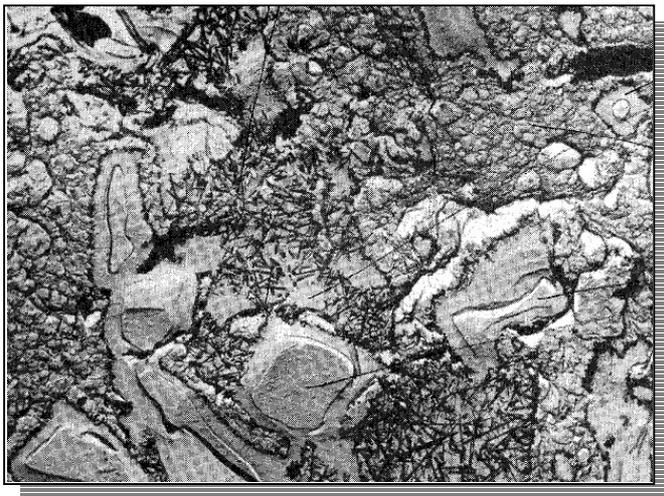
Name es schon verrät, eine dünne Glasschicht auf der Keramik darstellt. Natürlich kann dabei auch durch den Zusatz von Metalloxiden ein Dekor auf die Keramik aufgebracht werden.

### **Reaktionen beim Sintern von Porzellan**

Erreicht man beim Brennen eine Temperatur von etwa 500-600°C, so scheidet sich das chemisch im Kaolin gebundene Wasser ab und es bildet sich Meta-Kaolin. Ab etwa 950°C beginnt dann der Feldspat im Kontakt mit dem Quarz zu schmelzen. Dadurch gelangen Alkaliionen aus dem Feldspat in die Schmelze und können bei steigender Temperatur immer mehr Quarz schmelzen. In der Schmelze steigt somit der SiO<sub>2</sub>-Anteil und wirkt so der Verflüssigung des Materials durch die starke Hitze entgegen. Dadurch fließen die Grünlinge beim Brennen nicht auseinander.

Bei etwa 1000°C geht der Meta-Kaolin in Mullit über und gibt dabei weiteres SiO<sub>2</sub> an die Schmelze ab. Die Entstehung von Mullit erinnert an die Umwandlungen von Sillimanit. Bei etwa 1350°C hält man die Temperatur eine Zeit lang konstant, so dass sich der Werkstoff verdichten kann. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Schmelze nadelförmige Mullitkristalle aus, die von einer Glasphase zusammengehalten werden. Diese Glasphase sorgt auch für die durchscheinende Transparenz dünner Porzellangefäße.

Die Mullitkristalle sorgen für die nötige Festigkeit des Porzellans.



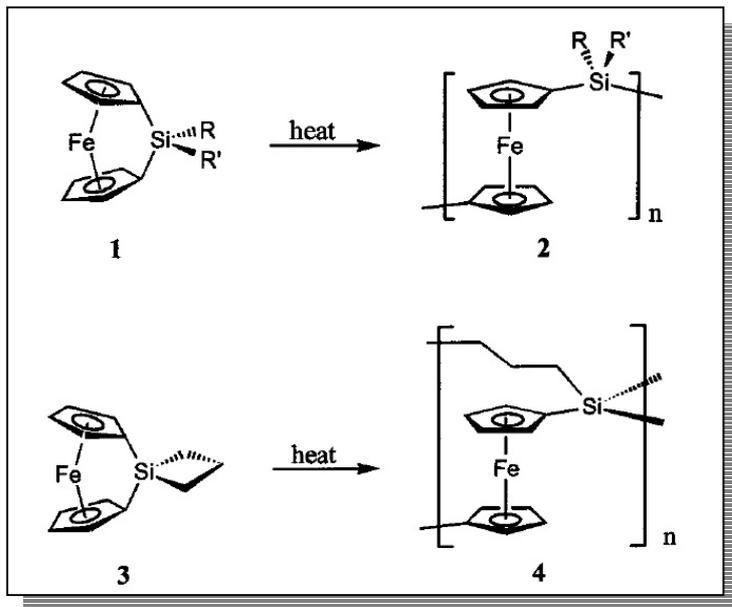
**Abbildung 12:** Feinstruktur von Porzellan

### ***Neue Verfahren zur Herstellung von funktionellen Keramiken***

Die bisher vorgestellte Methode zur Herstellung von Keramik ist zwar gut untersucht und für den Alltag praktikabel, jedoch kann man auf diesem Weg die genaue Zusammensetzung und atomare Feinstruktur der Keramiken nicht exakt voraussagen und reproduzieren. Das führt an den Punkten höchster Belastung zu Risiken.

Als Lösungsansatz wurden in den letzten Jahren Polymere als Ersatz für die Mineralpulver mit unbestimmter Korngröße und Zusammensetzung gewählt. Mit Hilfe dieser Polymere gelang es, Keramiken mit einheitlicheren Kristallen und damit besseren Eigenschaften zu erzeugen. Die Keramiken entsprachen in ihrer Form und Atomanordnung dem ursprünglichen Polymer.

Nachdem die Polymerstrategie jetzt schon gut verstanden und etabliert ist, gibt es dennoch einige Schwierigkeiten bei der Herstellung spezieller Keramiken. So konnte man bisher keine eisenhaltigen und somit magnetischen Keramiken in zufrieden stellenden Ausbeuten erhalten.



**Abbildung 13:** **1** erstes Ferrocenderivat, das für Ringöffnungspolymerisation verwendet wurde, es liefert bei der Pyrolyse aber nur schlechte Keramik-Ausbeuten; **3** neues Ausgangsmolekül, liefert dreidimensionale Polymere **4**, mit Ausbeuten von bis zu 90% Keramik

Ginzburg et. al. wählten Ferrocenderivate, um aus diesen, die auf anderem Weg schwer zu gewinnenden, eisenhaltigen Polymere zu synthetisieren.

Diese Polymere wurden bei Temperaturen zwischen 500 und 1000°C in einer Stickstoff-Atmosphäre gesintert und ergaben Keramiken mit Ausbeuten um die 90%.

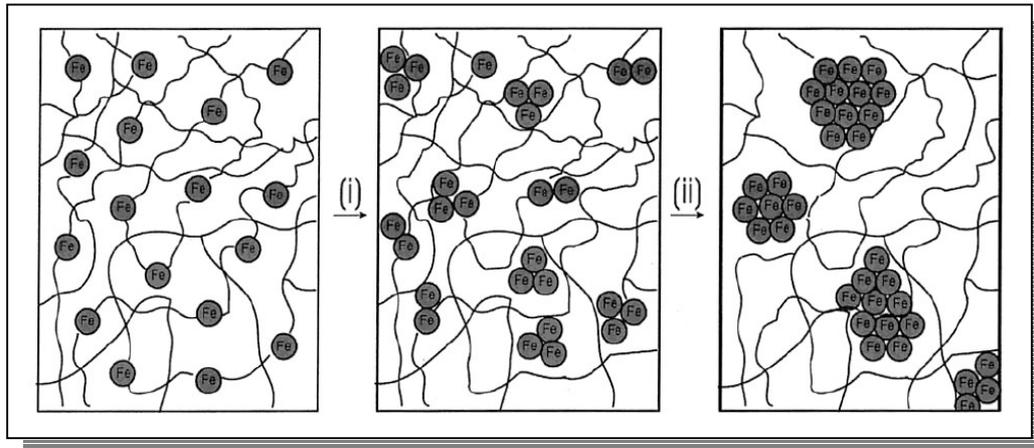


**Abbildung 14:** Polymer und Keramik (oben)

Die Keramiken enthalten eine SiC/C/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Matrix in der sich  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalle bilden. Abhängig von der Temperatur und Atmosphäre variiert die Größe der Eisenkristalle und auch die magnetischen Eigenschaften der Keramik.

So bildet sich bei 650 und 850°C superparamagnetische Keramiken während die größeren Kristalle der bei 1000°C entstandenen Keramik ein ferromagnetisches Verhalten zeigen. Unterhalb einer Temperatur von 900°C bleiben die Eisenkristalle folglich kleiner als es der

Ausdehnung eines Weiß'schen Bereichs entspricht. Damit erklärt sich dann auch der Superparamagnetismus.



**Abbildung 15:** Bildung der Eisenkristalle beim Sintern

Man nimmt an, dass das Polymer sich beim Erwärmen ausdehnt und es den Eisenatomen ermöglicht aus ihrer Koordinationssphäre heraus zu wandern. Es Gruppirt sich dann immer mehr Eisen und bildet kleine Kristalle. Bei weiterem Erhitzen beginnt sich dann das Silizium mit dem Stickstoff aus der umgebenen Atmosphäre zu verbinden und bildet so die Matrix zusammen mit dem ebenfalls entstehenden Siliziumcarbid.

Den Forschern ist es also gelungen, eine Keramik herzustellen, die sich zum einen in ihrer Struktur dem Vorgängerpolymer entspricht und zum anderen über einfach steuerbare magnetische Eigenschaften verfügt.

## **Zusammenfassung**

Keramik ist ein Werkstoff, der seit der Frühzeit der Menschheitsgeschichte, Ziel von Experimenten und Forschung ist. Von der figürlichen Darstellung von Tieren, über Geschirr und Gebrauchswaren hat sich die Keramik zu einem im Maschinenbau und in der medizinischen Technik vielseitig einsetzbaren Material entwickelt, das dennoch weiterhin nur auf Tonmineralien oder einigen wenigen Metalloxiden, -nitriten und -carbiden basiert. Die innere Struktur aus kleinen Kristallen und Glasphase sorgt für eine enorme Härte und große Hitzebeständigkeit.

Zugleich haben Forscher neue Wege zur Herstellung von Keramiken gefunden und diese ihren Bedürfnissen angepasst. Man kann Knochen und Knorpel mit speziellen Keramiken nachahmen oder Metallteile mit Keramiksichten überziehen, um sie so vor Korrosion und Verschleiß zu bewahren. Keramik dient als Filter, Isolator, Schalter und wie vor tausenden von Jahren auch immer noch als Geschirr und Kunstobjekt.



**Abbildung 16:** Terrine Pelikan - Rosenthal Kunst

## Literatur

A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **1995**, 101. Auflage.

Brevier Technische Keramik, **1998**, 1. Auflage, Verband der Keramischen Industrie.

Salmang, Scholze, *Keramik*, **1983**, 6. Auflage, Springer-Verlag.

D.T. Griffen, *Silicate Crystal Chemistry*, **1992**, Oxford University Press.

M. Ginzberg et. al., Genesis of Nanostructured, Magnetically Tunable Ceramics from the Pyrolysis of Cross-Linked Polyferrocenylsilane Networks and Formation of Shaped Macroscopic Objects and Micron Scale Patterns by Micromolding Inside Silicon Wafers, *J. Am. Soc.*, **2002**, 124, 2625-2640.