

circuit. Moyennant une conception appropriée, un circuit souple de ce type produit une réponse qui dépend uniquement du nombre de points de contact et de leur emplacement. Le principe est potentiellement utile pour la mise au point de matériaux intelligents, qui répondent à des signaux tactiles de façon complexe et adaptée.

MODULATION DE LA TENSION DE SURFACE

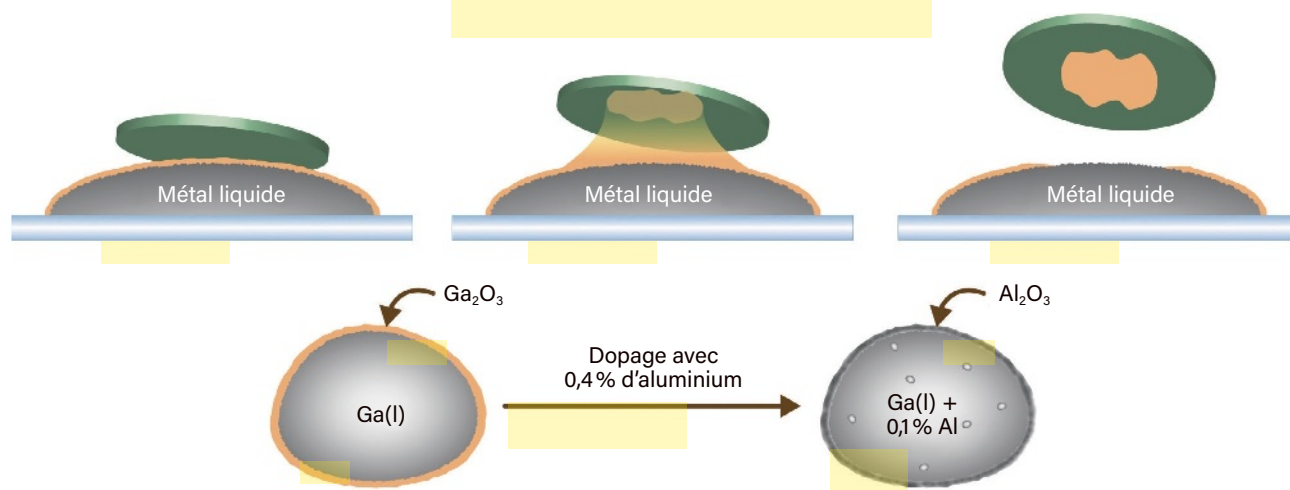
Revenons à la tension de surface exceptionnelle du gallium. Quiconque a eu la maladresse de casser un thermomètre au mercure connaît les gouttelettes sphériques de métal ainsi produites. Ces gouttelettes sont bien sphériques parce que les métaux liquides ont, en l'absence de couche oxydée, une tension de surface énorme. Et de fait, sans sa couche superficielle d'oxyde, le gallium a une tension de surface encore plus élevée que le mercure. L'oxyde peut être éliminé à l'aide d'un acide ou d'une base, mais de tels liquides sont corrosifs. En principe, on pourrait empêcher la couche d'oxyde d'apparaître en travaillant dans un environnement dépourvu d'oxygène, mais en pratique l'oxygène est difficile à éviter.

La réduction électrochimique apporte une solution simple à mettre en œuvre pour éliminer la couche d'oxyde du gallium. En appliquant au métal un potentiel réducteur modeste, de l'ordre de -1 volt, par rapport à une contre-électrode, on peut retransformer en gallium métallique les ions Ga^{3+} de la surface oxydée, grâce à l'apport d'électrons. Quand l'oxyde disparaît, le métal forme des billes (voir la figure page ci-contre, au centre). L'oxyde se reforme spontanément dès que l'on cesse d'appliquer le potentiel.

En 2014, mon équipe a découvert un phénomène inattendu qui se produit lorsqu'on applique un potentiel positif de (par exemple) $+1$ volt à une gouttelette de gallium liquide immergée dans une solution d'hydroxyde de sodium, NaOH (solution basique) : la gouttelette s'étale alors de manière fractale (voir la figure page ci-contre). Comment un liquide dont la tension de surface est dix fois supérieure à celle de l'eau, et donc qui tend fortement à minimiser sa surface, peut-il former une fractale ?

L'application d'un potentiel positif active la formation d'oxyde de surface. On pourrait s'attendre à ce que la couche d'oxyde forme une croûte à la surface du métal et entrave son écoulement. Mais nous avons constaté que, au cours de l'oxydation électrochimique, les gouttelettes se comportent comme si leur tension de surface était très faible. En fait, le NaOH dissout lentement mais continûment l'oxyde, qui se dépose à la surface de la gouttelette, de telle sorte que le métal peut continuer à s'écouler malgré la formation d'oxyde. La tension de surface étant notablement abaissée par l'oxydation électrochimique, la gravité aplatit la goutte, et les petits gradients de tension superficielle entraînent des écoulements dits « de Marangoni », qui contribuent à la formation des inhabituels motifs fractals.

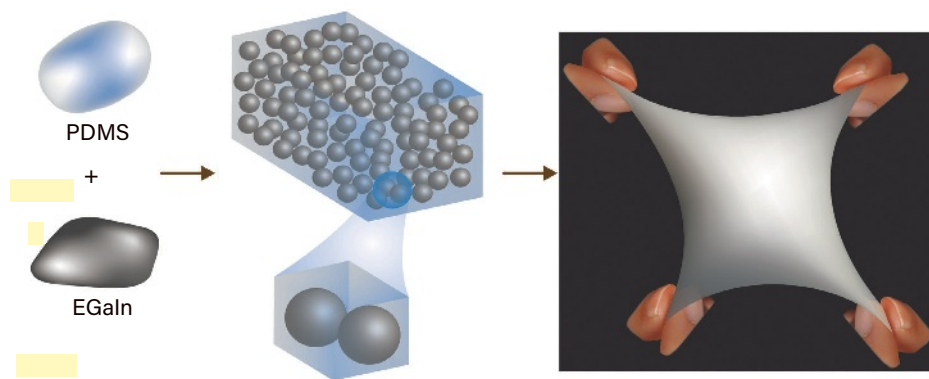
Reste à comprendre la baisse de la tension de surface. Dans le phénomène d'électrocapillarité observé sur des électrodes au mercure, la charge qui s'accumule à l'interface métal-électrolyte peut abaisser la tension superficielle d'une gouttelette de métal. Cependant, pour différentes raisons, l'électrocapillarité n'explique pas à elle seule le comportement observé avec le gallium. En particulier, le changement de tension de surface, qui passe de plus de



EXFOLIER DES COUCHES MINCES

Différentes espèces d'oxydes se forment lorsqu'un métal liquide réagit avec l'air. Ces espèces peuvent être transférées à d'autres surfaces par exfoliation (en haut). Par ce procédé, il est simple de créer des couches ultraminces d'oxyde à température ambiante. En ajoutant de petites

quantités d'un dopant réactif à du gallium liquide (en bas), on peut transformer la surface d'oxyde natif (Ga_2O_3) en une espèce chimique différente. Par exemple, en ajoutant 0,4 % d'aluminium, on obtient une surface constituée d' Al_2O_3 .



500 mN/m à près de 0, est trop grand pour être dû à l'électrocapillarité associée à un potentiel typique de 1 volt; un potentiel aussi faible ne ferait baisser la tension de surface que jusqu'à 400 mN/m environ...

EXFOLIATION DE COUCHES MINCES

En 2017, l'équipe de Kourosh Kalantar-Zadeh, de l'université de Nouvelle-Galles du Sud, en Australie, et de Torben Daeneke, de l'institut royal de technologie de Melbourne, a découvert que la mince couche d'oxyde Ga_2O_3 qui se forme sur du métal liquide peut être retirée par une technique d'exfoliation, en mettant en contact le métal liquide avec un substrat solide: le film d'oxyde adhère alors à celui-ci (voir la figure du haut page 53). Cette idée rappelle celle mise en œuvre par Andre Geim, de l'université de Manchester, pour obtenir des couches monoatomiques de graphène à partir de graphite. Cette technique est un moyen séduisant de déposer à température ambiante des couches minces d'oxyde sur des surfaces, utilisable pour transférer de minces films isolants, conducteurs ou semi-conducteurs sur des surfaces arbitraires.

En effet, il est possible de transformer chimiquement les couches minces d'oxyde ainsi obtenues en d'autres espèces, par exemple du sulfure de gallium. Une autre façon de modifier la composition de l'oxyde superficiel consiste à doper la gouttelette de gallium liquide avec de petites quantités d'autres métaux avant l'exfoliation. Si la formation de l'oxyde du métal dopant est plus favorable énergétiquement, il peut se former préférentiellement au Ga_2O_3 . Par exemple, en ajoutant des traces d'aluminium au gallium, on peut produire de l'alumine (Al_2O_3) à sa surface (voir la figure du bas page 53).

Un autre intérêt des métaux liquides tels que le gallium est qu'on peut les mélanger à des polymères pour former des composites ayant des propriétés nouvelles ou renforcées. Il est bien connu qu'en ajoutant des particules solides à un polymère, on peut fortement modifier les propriétés mécaniques de celui-ci; par exemple,

Des particules stables de métaux liquides peuvent être formées en mélangeant simplement le métal en présence d'un autre liquide. Le mélange de métal liquide (eutectique de gallium et d'indium, EGaIn) dans du silicone (polydiméthylsiloxane, PDMS) crée un composite mou lorsqu'on cuit le silicone. L'ajout de particules solides à du caoutchouc le rend normalement plus raide, mais avec des particules liquides, le composite reste mou.

les fabricants de pneumatiques rigidifient les pneus en caoutchouc en adjoignant à ce matériau des particules de carbone. Mais ces mêmes particules solides permettent aussi de rendre des élastomères (des matériaux caoutchouteux) moins étirables. Par contraste, les particules de métal liquide ont très peu d'impact sur l'extensibilité du caoutchouc du fait de leur malléabilité (voir la figure ci-contre).

Cependant, selon la charge en particules et leur taille, les particules de métal liquide ont parfois des effets non négligeables sur la mécanique d'un élastomère, et la compréhension de ces effets est un domaine de recherche actif. Ainsi, l'ajout de métal liquide peut augmenter la résistance au déchirement d'un élastomère en atténuant les fissures, qui sont les endroits où les efforts se concentrent et conduisent à la défaillance.

L'ajout de particules de métal liquide peut aussi accroître la conductivité d'un matériau composite à base d'élastomère. L'étirement d'un composite caoutchouteux chargé en particules solides, des paillettes d'argent par exemple, augmente les distances entre les particules, et donc la résistance électrique et thermique du matériau. À l'inverse, l'étirement de caoutchouc chargé en particules de métal liquide entraîne l'allongement des particules qui, de sphériques, deviennent ellipsoïdales. Cela crée une anisotropie de la conductivité thermique: la capacité à conduire la chaleur croît dans le sens de l'étirement.

UN CAPTEUR DE CONTRAINTES MÉCANIQUES

En 2019, avec des collègues de l'université de Wollongong, en Australie, nous avons montré qu'en ajoutant des particules magnétiques telles que du fer à des composites de métal liquide, il est possible d'obtenir une piézoconductivité, ce qui signifie que le matériau devient plus conducteur lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique; la plupart des composites présentent au contraire une piézorésistivité. Il est possible de concevoir des capteurs mécaniques avec ce genre de matériau composite. De plus, ces systèmes chargés en particules de métal liquide auto-cicatrisent électriquement quand ils sont sectionnés, car les particules de métal coulent sur la région endommagée.

Depuis quelques années, le paysage des applications potentielles du gallium et de ses alliages liquides s'est donc considérablement enrichi. Elles reposent sur leurs propriétés inédites, que les chercheurs doivent encore explorer pour mieux les comprendre sur le plan fondamental. Avec un avenir aussi prometteur, ces matériaux devraient redorer le blason des métaux liquides, qui avait été quelque peu terni par le mercure. ■

BIBLIOGRAPHIE

G. Yun et al., **Liquid metal composites with anisotropic and unconventional piezoconductivity**, *Matter*, 2020.

K. Kalantar-Zadeh et al., **Emergence of liquid metals in nanotechnology**, *ACS Nano*, 2019.

T. Daeneke et al., **Liquid metals: Fundamentals and applications in chemistry**, *Chem. Soc. Rev.*, 2018.

M. D. Dickey, **Emerging applications of liquid metals featuring surface oxides**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014.