



Les nano-mousses métalliques structure et élaboration

Yannick Champion

► To cite this version:

Yannick Champion. Les nano-mousses métalliques structure et élaboration. Les Techniques de l'Ingenieur, 2020. <hal-03531794>

HAL Id: hal-03531794

<https://hal.science/hal-03531794v1>

Submitted on 18 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Les nano-mousses métalliques – structure et élaboration.

Metallic nano-foams –structure and synthesis

par **Yannick CHAMPION**

Directeur de Recherches au CNRS

Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés, Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Saint Martin d'Hères, France.

Résumé (~500 - 700 signes) : Résumé du texte - Résumé du texte

Les nano-mousses métalliques sont des métaux ou alliages métalliques cellulaires présentant des taux de porosité supérieurs à 50% ainsi que la caractéristique d'avoir une ou plusieurs dimensions structurales nanométriques : longueur et/ou diamètre de ligament, taille de pores mais également taille de grains, épaisseur de parois, qui leur confèrent des propriétés nouvelles en tout cas différentes de leur grandes sœurs les mousses métalliques. Cet article présente dans un premier temps, les caractéristiques structurales des nano-mousses ainsi que les méthodes de caractérisation. Les méthodes tomographiques sont détaillées ainsi que les grandeurs que l'on peut en tirer et exploiter pour concevoir les matériaux, comprendre et optimiser leurs propriétés. Une large part est ensuite consacrée aux méthodes d'élaboration, avec la technique de la dissolution sélective d'alliage et le dépôt métallique sur un gabarit. Les principales propriétés et perspectives d'applications sont abordées.

Abstract (~500 – 700 signs) : Text abstract - Text abstract

Metallic nanofoams are cellular metals or metallic alloys with porosity rates greater than 50% as well as the characteristic of having one or more nanometric structural dimensions: length and / or diameter of ligament, pore size and also grain size, wall thickness, which give them new properties, in any case different from their elder sisters the metallic foams. This article reports on the structural characteristics of nanofoams as well as the characterization methods. Tomographic methods are detailed, as well as the quantities that can be drawn from them and used to design materials, understand and optimize their properties. A large part is then devoted to the production methods, with the technique of dealloying metallic alloy and template metallic coating. The main properties and application perspectives are discussed.

Mots-clés (~ 3-4) : nano-mousse, dissolution sélective, gabarit, porosité, ligament

Keywords (~ 3-4) : nano-foam, de-alloying, template, porosity, ligament

1 Introduction

Les mousses métalliques sont des matériaux dits cellulaires composés d'une structure ligamentaire métallique et d'air ou de gaz. Une caractéristique commune aux mousses métalliques est leur taux de porosité très élevé, moins de 50% volumique de matière. Leurs structures sont très variées : périodique comme les « nids d'abeilles », stochastique avec répartition aléatoire de la matière, partiellement organisée comme l'assemblage de sphères creuses. On distinguera également les mousses à porosité

ouverte et fermée. Les mousses métalliques sont fabriquées depuis plus d'un siècle, autour des métiers de la fonderie. Mais l'intérêt pour ces matériaux s'est accru depuis une vingtaine d'années dans le sillage des grands défis sociétaux (environnement, énergie, santé ...). Les mousses métalliques font partie désormais de la famille des matériaux architecturés où l'organisation de la matière est modélisée et contrôlée par des techniques d'assemblage comme la fabrication additive, par dispersion à l'état liquide (moussage) ... L'architecture cellulaire est conçue (*designed*) pour faire naître des propriétés ciblées, de la multifonctionnalité tout en allégeant les structures. Le développement industriel s'initie dans les domaines du transport, l'habitat, l'énergie, le médical : absorbeur de choc et de vibration, blindage, échangeur thermique, isolant phonique, support de catalyseur, électrode, prothèse.

Dans la vaste famille des mousses métalliques, les nano-mousses se distinguent ; si l'on retrouve les grandes caractéristiques énoncées précédemment, l'échelle (ou les échelles) structurale nanométrique exigera d'une part des modes d'élaborations et de caractérisation adaptés, et produira d'autre part des propriétés spécifiques à l'état nanométrique. Comparées à leurs grandes sœurs, les nano-mousses sont encore assez confidentielles mais la recherche académique est très dynamique depuis environ une dizaine d'années. On rappellera toutefois, que Raney a breveté en 1927 la fabrication de catalyseur de nickel à très forte surface spécifique. Il a ainsi posé les bases d'une des techniques majeures de fabrication de nano-mousses dont le principe est la dissolution sélective (*dealloying*) dans son cas précis d'un alliage Ni-Al-Si.

La caractéristique dominante des nano-mousses réside dans leurs dimensions structurales. La nomenclature de l'IUPAC (International union of pure and applied chemistry) fixe la taille de porosité en diamètre de pore suivant : les micropores sont plus petits que 2 nm, les mesopores sont compris entre 2 to 50 nm et les macropores sont plus grand 50nm. Il est pourtant d'usage de classer dans les matériaux nanoporeux ceux dont le diamètre des pores est compris entre 1 et 100 nm. Avec un taux de porosité supérieur à 50%, la dimension des ligaments de matière sera également dans ces ordres de grandeur. Sur ces bases dimensionnelles, les nano-mousses développent des surfaces spécifiques extrêmement élevées présentant un très fort intérêt pour les interactions et les échanges se produisant par la surface (catalyse, insertions, échanges de chaleurs, écoulement). Bien au-delà les dimensions nanométriques apportent les propriétés spécifiques de la matière métallique dans cet état : résistance mécanique, propriétés optiques avec confinement du plasmon d'électrons, magnétiques avec des mono-domaines, anisotropie aléatoire ... dont on peut attendre de fortes perspectives d'applications sur les plans structurales et fonctionnelles. Les surfaces elles même sont caractérisées par des courbures élevées, modifiant le potentiel chimique de surface et ainsi accentuant la réactivité, bien connu en catalyse.

Les nanomatériaux : toute propriété est caractérisée par une ou plusieurs longueurs d'échelle caractéristiques. Elles sont révélées dans les modèles phénoménologiques décrivant les propriétés physiques, par exemple le libre parcours des dislocations en mécanique, des électrons pour les propriétés diélectriques et optiques de métaux, l'épaisseur de paroi de domaines en magnétisme. Quand une ou plusieurs dimensions structurales, taille de grains, épaisseur de film, taille de ligament, est / sont plus faibles que la longueur d'échelle, de nouveaux comportements apparaissent. Ces dimensions sont inférieures à quelques centaines et jusqu'à quelques dizaines de nanomètres.

Les nano-mousses sont des matériaux encore nouveaux, riches en perspectives sur le plan de la recherche fondamentale. Ils ne sont plus identifiés pour une utilisation essentiellement en tant que tel, mais comme base pouvant être fonctionnalisée en surface, combinés à d'autres phases, pouvant présenter une structure hiérarchisée,

cela dans le but d'atteindre des fonctions spécifiques ou de la multifonctionnalité. Leurs propriétés, mécanique, physique et chimique, l'intégration dans des micro et nano-systèmes ouvrent des voies d'applications particulièrement prometteuses pour des domaines tels que la micro et nanoélectronique, la catalyse, les batteries, la micro et nano filtration, le traitement de l'eau, la dépollution, les capteurs, actuateurs, les implants médicaux ...

Ce document présente les structures et les principales techniques de caractérisation ainsi que les méthodes d'élaboration des différentes gammes de nano-mousses métalliques.

2 Structure et caractérisation

Les mousses sont des structures bi-continues. Les réseaux périodiques peuvent se décrire par une ou plusieurs mailles élémentaires se répétant par translations (voir la structure gyroïde ou le réseau kagome § 3 par exemple). Les nano-mousses à structure stochastique (désordonnées) dont celles élaborées par dissolution sélective sont à structure plus complexe et il sera fait appel à des grandeurs moyennes ou des distributions statistiques de grandeurs pour les décrire. Comme pour tout matériau, les caractérisations sont essentielles pour comprendre et optimiser les propriétés. En raison de leur complexité les moyens et grandeurs structurales seront illustrés dans ce paragraphe sur des nano-mousses préparées par dissolution sélectives. On distinguera comme sur la figure 1 les éléments principaux constituant la nano-mousse : les pores, les ligaments, les nœuds.

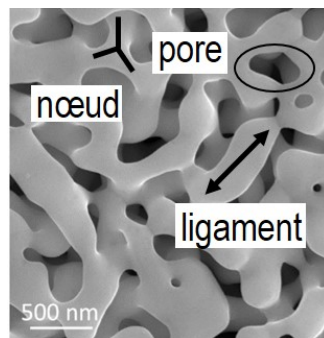


Figure 1. Principales caractéristiques topologiques d'une mousse.

Caractérisation essentielle de la nano-mousse à porosité généralement ouverte, la surface spécifique est mesurée par des techniques type BET par adsorption. Si elle est menée jusqu'à la pression de vapeur saturante, la désorption permet d'estimer la distribution des tailles de porosité. La nature des phases, la cristallinité, la taille des domaines cohérents (inférieures à la centaine de nanomètres) sont obtenues aisément par diffraction des rayons X. Les nano-mousses nécessitent en raison de leur niveau très élevée de porosité une préparation d'échantillon pour la microscopie électronique en transmission (MET) avec la mise en œuvre de la technique d'abrasion par faisceau d'ions focalisé (FIB, Ga ou plasma de Xe). La MET permettra une analyse classique microstructurale des ligaments, structure des grains, composition, cartographie d'orientation cristalline de grains, étude des défauts cristallins. Ces caractérisations sont standards ; on s'attardera plus largement sur les caractéristiques spécifiques des nano-mousses, c'est-à-dire, la structure et l'arrangement des ligaments, des nœuds et des porosités ainsi que la nature des surfaces (courbures). Les images en microscopie à balayage donnent un premier niveau d'information en particulier après la génération par un logiciel de traitement d'image d'une image binaire séparant matière et vide. La figure 2 présente deux nano-mousses d'argent obtenues après deux temps de

dissolution sélective.

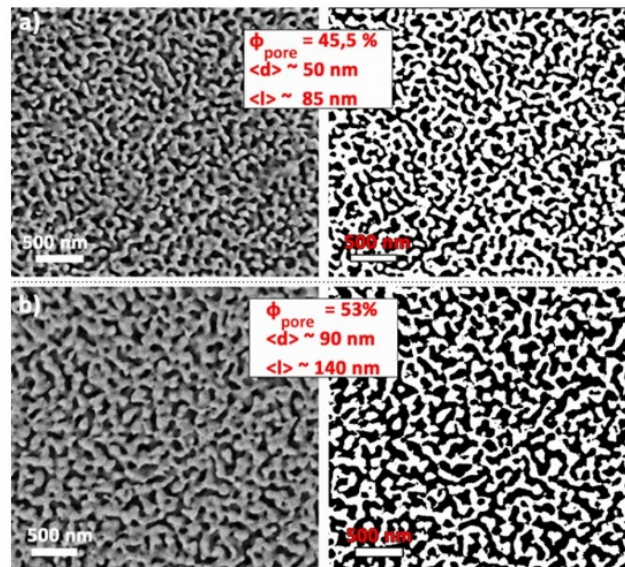


Figure 2. Nano-mousses d'argent préparé par dissolution sélective naturelle dans $\text{HNO}_3\text{-HF}$, à partir d'un alliage $\text{Ag}_{38.75}\text{Cu}_{38.75}\text{Si}_{22.5}$. a) 45 mins et b) 3h. Image de microscopie électronique à balayage électrons secondaires et après traitement pour former une image binaire. D'après [1].

L'analyse d'image par des outils maintenant standards permet d'extraire de cette image de la surface, la distribution de taille de ligaments, de taille de pores, de déduire le taux de porosité. A partir de ces analyses par exemple, le redimensionnement par un facteur correspondant ici au rapport des taux de porosité donne un bon accord entre les deux images (figure 3). Ce résultat semble montrer l'autosimilarité des structures dans le processus de formation par dissolution sélective. Nous verrons plus loin que cette propriété n'est pas évidente dans son analyse et est sujette à controverse.

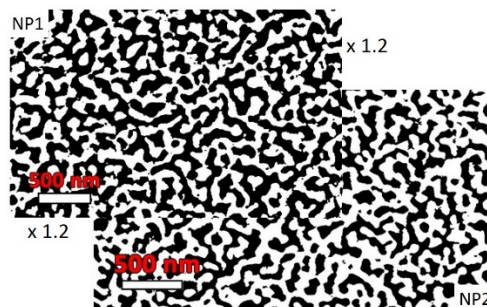


Figure 3. Évaluation visuelle de l'autosimilarité entre deux nano-mousses d'argent (figure 2) par superposition des images binaires et redimensionnement par un facteur 1,2. On observe un assez bon accord en dépit d'une légère différence de densité (d'après [1]).

La complexité structurale nécessite une caractérisation en trois dimensions des nano-mousses et la quantification avec des grandeurs pouvant être reliées aux propriétés, mais également à la conception et au dimensionnement des produits. L'essor des mousses métalliques a été notamment lié à l'amélioration des techniques de caractérisation en particulier les observations en 3 dimensions et le couplage avec des mesures physiques in situ. La tomographie aux rayons X est disponible en laboratoire avec des résolutions spatiales de l'ordre du micron [2]. Les sources synchrotron avec leur brillance permettent d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre de 0,1 micron

qui, couplée avec des temps de scan très court (20 s), permettent d'accéder à l'évolution de la matière sous sollicitations thermomécaniques [3]. Ces résolutions spatiales sont encore trop faibles pour aborder l'étude structurales 3D des nano-mousses. Il sera fait appel à des techniques alternatives comme les coupes sériées sacrificielles en abrasion par faisceau d'ions focalisé (FIB : focus ion beam), mais le traitement des données 3D se nourrit néanmoins très largement de techniques d'analyses développées pour la tomographie X. La reconstruction de l'images 3D est réalisée en utilisant des logiciels et des protocoles que l'on trouve pour la plupart en accès libre [4]. La figure 4 est un exemple de reconstruction formant une image numérique d'une nano-mousse d'or.

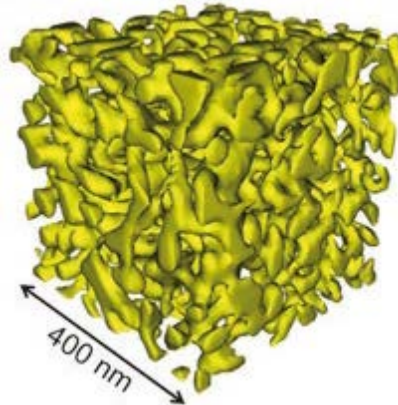


Figure 4. Image 3D obtenue par découpe sériée au faisceau d'ion localisé, d'une nano-mousse d'or élaborée par dissolution sélective de $\text{Ag}_{0,75}\text{Au}_{0,25}$ (d'après [5])

Ces images numériques 3D contiennent les informations permettant d'extraire des grandeurs locales telles que la taille et les distributions de tailles de ligaments et de pores, la densité de nœuds. Egalement, les rayons de courbures en chaque point de la surface sont déduits, il est alors possible de les visualiser et d'en représenter la densité. Les deux rayons de courbures d'une surface sont schématisés sur la figure 5. Dans l'analyse topologique, on définit la courbure par l'inverse du rayon : $\kappa_1 = 1/r_1$, $\kappa_2 = 1/r_2$, avec r_1 et r_2 les rayons de courbures d'une surface.

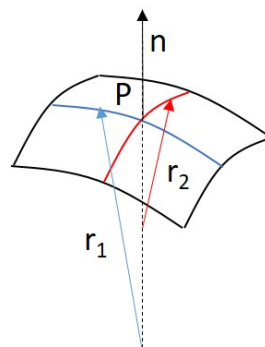


Figure 5. Représentation schématique d'un élément de surface et ses deux rayons de courbures. Les deux rayons sont positifs caractérisant une surface convexe.

De là on définit la courbure moyenne $H = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2)$ et la courbure de Gauss $K = \kappa_1 \kappa_2$. La courbure moyenne est une grandeur caractérisant des propriétés physiques liées à la forme de la surface. Par exemple la tension de surface donnée par la loi de Laplace : $\sigma = 2\gamma H$, où γ est l'énergie de surface, le potentiel chimique atomique donnée par la loi de Gibbs-Thomson : $\mu = \mu_0 + 2\gamma\Omega H$, où Ω est la volume atomique. La courbure de Gauss caractérise la nature de la surface ; par exemple pour des surfaces simples : $K=0$ pour la surface plane, $K = -\kappa_1^2$ pour une forme de selle,

$K = \kappa_1^2$ et $\kappa_1 > 0$ une sphère.

La figure 6a est la distribution des courbures κ_1 et κ_2 , normalisées par la densité volumique d'aire S_v d'une nano-nousse d'or (grandeurs adimensionnelles). On notera que l'image 3D qui a produit ce résultat a été obtenue par nano-tomographie aux rayons X synchrotron avec une résolution spatiale exceptionnelle pour une mousse à structure submicronique.

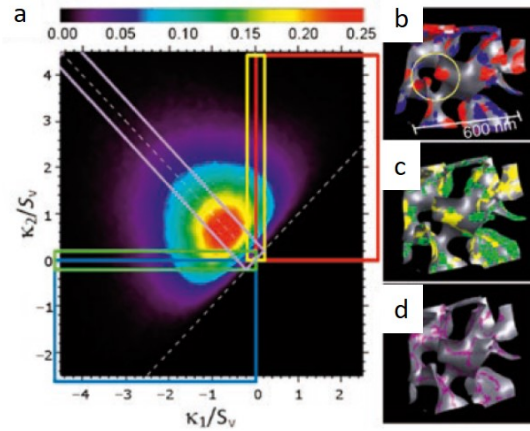


Figure 6. a) La distribution montre qu'une faible fraction de la surface est convexe, zone rouge ($\kappa_1 > 0$ et $\kappa_2 > 0$) ou concave zone bleue ($\kappa_1 < 0$ et $\kappa_2 < 0$), l'essentiel des surfaces est de nature selle ($\kappa_1 < 0$ et $\kappa_2 > 0$). On visualise directement sur un élément de matière les zones des différents types de courbures. b) rouge convexe, bleue concave. c) zone de courbure cylindrique ($\kappa_1 = 0$ et $\kappa_2 > 0$ et $\kappa_1 > 0$ et $\kappa_2 = 0$) vert et jaune. d) zone plane de courbure nulle, $\kappa_1 = 0$ et κ_2 , violet. (d'après [6])

Une autre représentation consiste en une distribution 2D d'une valeur absolue de l'intensité moyenne de la courbure en fonction du « type » de surface. Cela permet de séparer et visualiser sur un même graphe ces deux caractéristiques. On définit la courbure par la valeur quadratique moyenne,

$$C = \sqrt{\frac{\kappa_1^2 + \kappa_2^2}{2}} \text{ et le type de surface par un indice de forme, } S = \frac{2}{\pi} \arctan \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2}, \text{ avec } -1 < S < 1,$$

-1 est la surface concave, +1 convexe, 0 selle (Figure 7a). la figure 7 est une représentation suivant ces deux grandeurs.

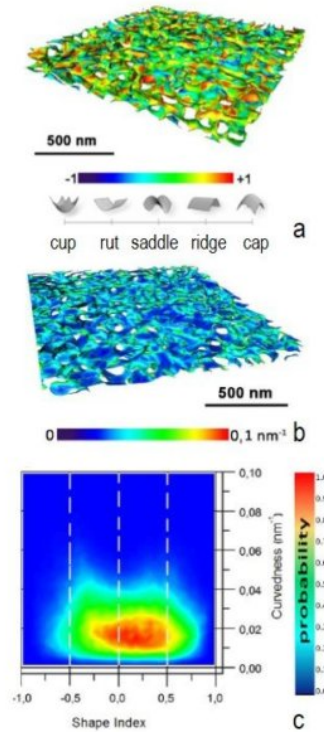


Figure 7. Image numérique reconstruite à partir d'une série d'images de microscopie à balayage, après découpe sérié au faisceau d'ion Ga focalisé (FIB). Nano-mousse d'argent préparée par dissolution sélective. a) représentation par un code de couleur du type de surface ; b) intensité en code couleur de la courbure. c) intensité de la courbure C , en fonction de l'indice de forme S (d'après [1]).

Cette représentation est une véritable carte d'identité de la nano-mousse, donnant les propriétés structurales surfacique, dont on pourra associer les propriétés physico-chimiques et mécaniques ou examiner l'évolution pour la conception.

En vue de toujours mieux comprendre et améliorer les propriétés, des chercheurs développent des analyses basées sur les propriétés topologiques d'un élément représentatif de la nano-mousse. Un des sujets majeurs et très controversé, en lien avec la conception et le contrôle des propriétés, est l'autosimilarité des structures nano-poreuses dans les processus d'évolution, en cours de dissolution sélective ou de traitement thermique. On notera en particulier les travaux du groupe de E. Lilleodden en Allemagne sur les propriétés mécaniques à petites échelles [7, 8]. L'autosimilarité peut être étudiée quantitativement avec des grandeurs adaptées qui rendent compte de la topologie indépendamment de l'échelle interne de l'objet. Une structure est auto-similaire quand l'évolution de la topologie et de la morphologie, hors échelle interne de la structure devient indépendante du temps ; les structures remises à l'échelle sont similaires. L'autosimilarité est atteinte lorsque le processus atteint un régime stationnaire, ce qui peut être long dans le cas traité ici. Il est accepté que le processus de grossissement de la microstructure, croissance des ligaments et des porosités, est contrôlé par la diffusion atomique en surface (voir § 3). Identifiant un élément représentatif de la structure, l'évolution auto-similaire au cours du temps sera telle que, par exemple pour les courbures des surfaces à deux instants donnés, $\bar{\kappa}_t = \kappa_i A(t)$ avec $A(t)$ une grandeur structurale dépendant du temps telle que le diamètre moyen de ligaments ou l'inverse de la densité de surface. Dans cette analyse, d'autres grandeurs caractérisant un objet sont particulièrement intéressantes. En topologie, le genre g est un entier qui représente le nombre de trous (ou d'anses) d'un objet. Il est défini par : $g = 1 - \frac{1}{4\pi} \int_A K dA$, où A est l'aire totale. g est sans dimension (comparé à κ_1, κ_2 par exemple) pouvant ainsi caractériser une catégorie d'objet sans considération de dimension structurale. Un grand intérêt, pour de nombreuses propriétés est que g

rend compte également de la connectivité dans l'élément de volume représentatif. Par exemple pour le comportement mécanique ou électrique, $g + 1$ est le nombre de coupes qu'il faut effectuer pour séparer un objet en 2 parties. Par exemple pour un cube ou une sphère, $g=0$ (connectivité 0) \rightarrow 1 coupe, pour un tore $g=1 \rightarrow$ 2 coupes ... Dans le cas d'un processus auto-similaire, on doit observer que $\tilde{g} = gS_v^{-3}$ avec S_v la densité volumique de surface.

3 Méthodes d'élaboration

On relève principalement deux méthodes d'élaboration de nano-mousses métalliques. La plus ancienne est la dissolution sélective (*de-alloying*), brevetée par Raney pour la synthèse de Ni catalytique [9]. La dissolution sélective a une origine bien plus anciennes ; elle était notamment employée par les peuples des Andes pour rehausser la surface des bijoux par extraction du cuivre d'alliages Au-Cu [10]. C'est pour cela que l'on trouve également le terme de *depletion gilding* (dorure par appauvrissement superficielle) pour cette technique. A l'air moderne, la dissolution sélective a surtout été examinée sous l'angle des problèmes liés à la corrosion des alliages métalliques et de la perte de tenue mécanique des pièces due aux surfaces rendues (nano) poreuses. On trouve les premiers travaux sur la structure des nano-mousses par des observations en microscopie en transmission et les premiers éléments de mécanismes de formation par Forty en 1979 [11]. L'essor des recherches sur la technique démarre avec l'article de Erlebacher et collaborateurs en 2001 sur l'évolution de la nanoporosité en cours de traitement [12]. La dissolution sélective est basée sur l'extraction par corrosion d'un ou de plusieurs éléments laissant la nano-mousse formée de éléments non corrodé. Il résulte que beaucoup de travaux concerne des nano-mousses de métaux nobles non corrodables ou proches ; la bibliographie est donc abondante sur les nano-mousses d'or [13]. On trouvera également l'argent, le palladium, le platine, le cuivre [14]. Il existe deux modes de dissolution sélective, par attaque chimique naturelle et par attaque électrochimique [15].

La seconde méthode dite méthode du *template* fait appel à des techniques plus récentes. On utilise ici des astuces de synthèse issue pour beaucoup de la nano-chimie, des nanomatériaux et de la lithographie développée en micro et nanoélectronique, pour former des architectures de matière dure (carbone) (*hard template*) soit de matière polymère et plus récemment biologique (*soft template*). On distingue en fait deux voies. La première consiste à produire un gabarit formé d'un réseau de porosités connectées qui est imprégné par le métal. Le gabarit est ensuite retiré laissant la nano-mousse métallique. Les techniques de synthèse de gabarit permettent de produire des nano-mousses de dimensions de pores jusqu'à quelques dizaines de nanomètres, avec des structures contrôlées et ordonnées [16]. La seconde voie consiste à élaborer le gabarit par synthèse contrôlée, un réseau périodique ou non de fibres enchevêtrées, de le recouvrir par un métal et enfin de retirer le matériau formant le gabarit. Cette voie produit in fine des mousses de dimensions structurales plus grossière que la précédente (dans la gamme du micron) formées de ligaments tubulaires [17]. Ces mousses trouvent néanmoins leur place parmi les nanomousses avec des dimensions de taille de grains et des épaisseurs de parois de ligaments de taille nanométrique leur conférant des propriétés nouvelles. Les différentes techniques présentent outre des différences de dimensions structurales (tailles de pores) des différences de quantité de matière accessible avec plusieurs ordres de grandeurs. On retiendra que les dimensions structurales dépendent fortement du mode d'élaboration (tableau 1).

Tableau 1. Tailles de porosité et dimensions d'échantillons suivant les méthodes d'élaboration

Méthode	Nano-mousse	Taille de porosité (nm)	dimension d'échantillon (μm)
Dissolution sélective	Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Ni	2-1000	0,1-1000
Copolymères a blocs	Ni	10-100	0,05-10
Lithographie	Au	1000-10 ⁵	100-1000
Combustion	Fe, Cu, Ag, Co	10-1500	10 ⁴ -10 ⁵
Electrodéposition	Cu	10 ⁴ -10 ⁵	100

3.1 Dissolution sélective

La dissolution sélective (*dealloying*) a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et de modélisation pour comprendre et contrôler la formation et l'évolution d'une nano-mousse dans un processus de corrosion naturelle et électrolytique. La problématique est de comprendre l'origine de la force motrice et le mécanisme d'une transformation partant d'un mélange assez souvent homogène de deux atomes, alliages A_xB_{1-x} , pour aboutir à la dissolution de B et une réorganisation à longue distance de A. Beaucoup de questions restent en suspens, dépendant des systèmes traités ; quels sont les paramètres majeurs contrôlant la cinétique de la transformation. L'autosimilarité, évoqué dans le § 2 sur la caractérisation des nano-mousses est-elle accessible lors de la croissance en cours de dissolution-reconstruction. De plus, les alliages traités ne sont pas forcément homogènes, précipités d'intermétalliques, structure eutectique, de décomposition spinodale ...

De manière schématique la dissolution peut être représentée selon la figure 8.

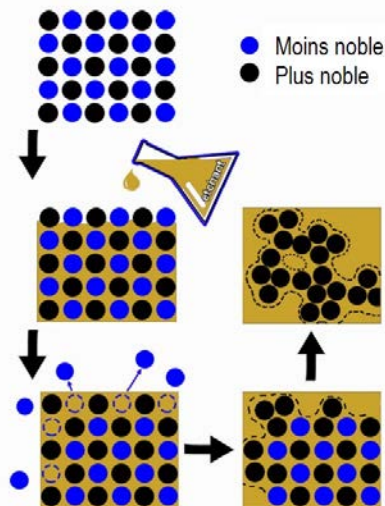


Figure 8. Représentation schématique des étapes de la dissolution sélective et de la formation d'une nano-mousse métallique (adaptée de [18]).

Même simple, ce schéma montre que la transformation requière deux exigences. La première déjà évoquée est que le mélange doit contenir un élément noble (plus noble) que le ou les autres éléments d'alliages. Les éléments moins nobles doivent pouvoir être dissous. En termes de processus de corrosion, cela signifie une différence suffisante de potentiel électrochimique standard entre les constituants. Dans le processus de dissolution, cet aspect sera quantifié par le potentiel critique de dissolution [19, 20], qui est la valeur au-delà de laquelle la dissolution se poursuit. Le potentiel critique est estimé par une expérience de voltampérométrie linéaire. Il dépend

des conditions de l'expérience, vitesse de balayage, nature de l'électrolyte et composition de l'alliage. En particulier le potentiel critique sera d'autant plus élevé que l'alliage est riche en élément noble. Il est noté que la position du potentiel critique sur la courbe n'est pas clairement définie et il est arbitrairement fixé pour une valeur de densité de courant de 1 mA/cm². En raison de l'importance des conditions expérimentales, le potentiel critique devrait être estimé pour chaque système et conditions expérimentales.

La seconde exigence est due la transformation (l'attaque chimique) qui intervient par la surface. Cela demande donc que la composition de l'alliage soit telle que le métal qui se dissout soit continuellement accessible par l'électrolyte. On définit la limite de séparation (*parting limit*) qui est la composition critique au-delà de laquelle le métal noble est seul présent en surface après les tous premiers instants de dissolution produisant ainsi une passivation. La composition critique peut être estimée en supposant la percolation, dans l'alliage de l'élément le moins noble. Reprenant le binaire A_xB_{1-x} homogène (A le métal noble), la percolation signifie que la probabilité de trouver des continuités en élément B d'un bout à l'autre de la matière est non nulle (figure 9 a) non percolation de B (rouge) b), percolation).

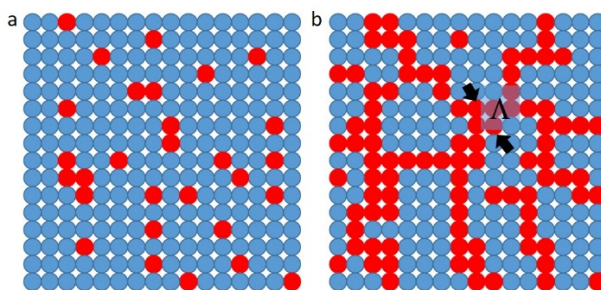


Figure 9. Représentation 2D d'un alliage binaire cubique simple (a) non percolé en B (b) percolé en B. Λ est la taille moyenne du chemin de percolation. Le taux de percolation et la dimension Λ sont des paramètres contrôlant la structuration de la nano-mousse lors de sa formation par dissolution de B.

On définit le seuil de percolation p_c , qui est la fraction d'atomes B à partir de laquelle il y a percolation. La valeur de p_c dépend de la structure cristalline de l'alliage. Pour une structure cubique à faces centrées $p_c = 0,198$; pour la cubique centrée $p_c = 0,256$; pour une structure diamant cubique $p_c = 0,43$.

Bien que pour toutes ces structures $p_c < 0,5$, la limite de séparation observée expérimentalement est toujours supérieure à cette valeur. Par exemple, dans le cas du binaire Au-Ag pour lequel on attend 20%, la limite de séparation est supérieure à 60% de Ag. Pour expliquer cet écart, il est suggéré que la dissolution n'est possible que s'il y a en surface au contact de l'électrolyte plusieurs atomes d'Ag voisins. Ici intervient la grandeur Λ définie comme la taille moyenne du chemin de percolation qui doit donc être suffisante (plusieurs distances interatomiques de l'atome B) pour que la dissolution soit effective. Si ce paramètre intervient dans le mécanisme de dissolution et donc de formation des ligaments et porosités, il montre également que si l'alliage est trop riche en élément le moins noble (Λ trop élevé), la nano-mousse sera très peu dense et présentera une très faible intégrité mécanique.

Les modèles et simulations que l'on trouve dans la littérature ne sont généralement pas complètement adaptés à tous les cas de figures mais ils apportent néanmoins des éléments de compréhension sur la formation d'une nano-mousse qui est dans tous les cas complexe [13]. Par exemple, la diffusion en volume de l'espèce la moins noble, envisagée due à un appauvrissement par dissolution est irréaliste en raison des

échelles de temps de plusieurs ordres de grandeurs différents entre les phénomènes. En pratique, il n'y a pas de formation d'un gradient de composition mais juste une discontinuité au niveau du front de dissolution. La diffusion dans l'électrolyte après dissolution de l'espèce la moins noble comme étape limitante est également irréaliste car plusieurs ordres de grandeur supérieurs à la dynamique d'autres phénomènes du processus, comme la vitesse de formation des porosités. Un contrôle par la diffusion en surface de l'espèce noble proposé par Forty [11] se heurte à une description 3D de la porosité ainsi qu'à une passivation rapide de la surface de l'alliage inévitable. Suite à ses observations en microscopie Erlebacher a développé une modélisation atomistique en Monte Carlo de la cinétique d'évolution, intégrant la diffusion des espèces, la dissolution des espèces les moins nobles et les critères de potentiel critique et de limite de séparation [21]. Il en tire un mécanisme intégrant des paramètres structuraux et une dynamique d'évolution. La figure 10 présente la formation des ligaments dans un processus similaire de la décomposition spinodale dont la cinétique est décrite par la relation de Cahn-Hilliard et une dissolution dans l'électrolyte décrite par la relation de Butler-Volmer. Ce modèle montre également l'importance de la tension superficielle (énergie de surface) dans la force motrice du phénomène. Il est conclu que la formation et la cinétique d'évolution de la nanoporosité est décrite par un phénomène d'instabilité à l'interface solide-électrolyte dû à la compétition entre la dissolution de l'espèce la moins noble et la diffusion à la surface de la plus noble.

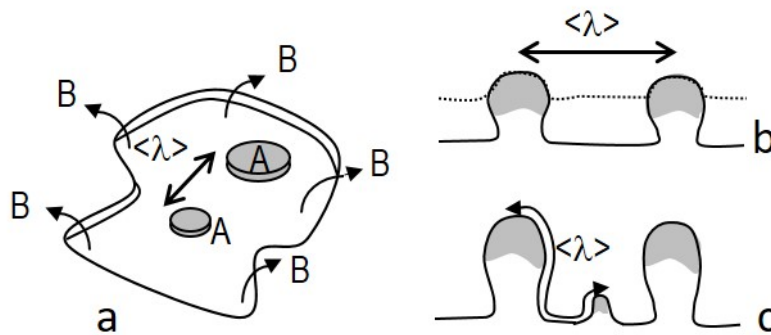


Figure 10. Schéma illustrant l'initiation et l'évolution de la porosité et des ligaments en atomes nobles (A) lors d'une dissolution sélective. (a) dissolution latérale des espèces les moins nobles (B) de la surface de l'alliage exposé à l'électrolyte. Les atomes A se concentrent dans les régions de courbure positive sous l'effet de la tension de surface, formant par grossissement des îlots. Le grossissement se poursuit par attaque de la couche suivante d'alliage. Les îlots sont séparés d'une distance moyenne à la surface $\langle \lambda \rangle$ qui est une distance caractéristique du phénomène de formation de la nano-porosité. (b) La figure illustre l'évolution par érosion des couches successives, dissolution de B et accumulation de A à la base des îlots. La ligne pointillée indique la forme de la surface avant érosion. (c) Avec l'érosion, la distance $\langle \lambda \rangle$ à la surface entre îlots augmente produisant la formation d'un nouvel îlot quand la distance $\langle \lambda \rangle$ est atteinte. C'est-à-dire quand la distance entre les deux premiers îlots initiaux est de l'ordre de $2\langle \lambda \rangle$.

Dans le principe, les dissolutions sélectives « naturelle » et électrochimique se décrivent par le même mécanisme. La dissolution naturelle sera préférée quand elle est possible (selon le potentiel critique) car simple de mise en œuvre. La dissolution électrochimique peut être envisagée par gain de temps dû à une accélération de la cinétique de dissolution. Toutefois, et pour cette dernière raison des auteurs rapportent que le procédé produit plus de défauts dans les nano-mousses (dislocations, macles) caractérisé par un niveau élevé de contraintes internes pouvant affecter la tenue

mécanique [22]. Les figures 2 et 4 sont des exemples de nano-mousses d'argent et d'or produites par dissolution naturelle.

En pratique, on retiendra que la structure et la composition de la nano-mousse dépendront de la composition et de la structure de l'alliage ainsi que de la nature de l'électrolyte. Pour un même alliage MnCu des taux de porosité très variables et des tailles de ligaments de 16 nm à 125 nm sont obtenus suivant que la dissolution naturelle est effectuée en milieu HCl, H₂SO₄, acide citrique, ou par dissolution électrochimique [23]. Le lecteur trouvera plusieurs exemples de nano-mousses de Au, Pd, Pt, Ag, Cu [14], de dissolution à partir de l'eutectique Al-Al₄Cu [24], à partir d'alliage multiphasés AgCuSi [25].

Des travaux récents ont montré également des différences structurales pour des nano-mousses obtenues à partir d'un alliage de même composition cristallin ou amorphe [26]. Un amorphe métallique n'est pas une structure complètement désordonnée ; il présente un certain degré d'organisation à courte distance. Néanmoins, dans l'approximation d'une distribution à peu près aléatoire d'atomes, le seuil de percolation est de l'ordre de 10% ce qui, associé à un excédent d'énergie libre lié au désordre peut expliquer les différences observées par rapport à l'alliage cristallin. Il faut retenir néanmoins que la formation d'alliage amorphe est soumise à plusieurs critères limitant le champ des possibles : alliages binaires avec eutectique profond ou alliages multiélémentaires, contenant pour certains des métalloïdes (B, Si), des critères doivent être vérifiés sur les rayons atomiques, l'enthalpies de mélanges et l'élaboration se fait par hypertrempe. Beaucoup d'alliages ne sont obtenus que sous la forme de ruban d'épaisseur inférieure à la centaine de microns. On notera des études sur la formation de nano-mousses de Cu à partir de l'amorphe base Cu-Mg-Ca [27] et l'amorphes base CuCa [18].

Nous avons traité jusqu'ici de la dissolution sélective en électrolyte aqueuse. Une contrainte forte qui en découle est que la nano-mousse sera formée d'un métal noble ou suffisamment noble, ce qui limite les possibilités de produits et d'applications. Une alternative a été proposée, basée sur la dissolution sélective par un métal liquide, ouvrant vers de nouvelles perspectives. Le premier article en 2011 [28] rapporte la formation d'une mousse submicronique de titane par dissolution du cuivre d'un alliage Ti₃₀Cu₇₀ par le magnésium liquide. Récemment, une étude approfondie rapporte le contrôle de la formation de nano-mousses d'alliages FeCo à partir de FeCoNi [29], toujours par dissolution par le magnésium. Le principe est basé sur la différence d'enthalpie de mélange entre les métaux. Le précurseur, par exemple le binaire A_xB_{1-x} est choisi tel que seul B sera dissout par le métal liquide C, c'est-à-dire que les enthalpies de mélange entre B et C d'une part et A et C d'autre part sont respectivement négative et positive. Dans le cas TiCu, ΔH_{mix} (kJ/mol) est -3 pour CuMg et 16 pour TiMg. Nous avons le même principe pour les mousses métalliques d'alliages ; dans l'exemple de FeCoNi, ΔH_{mix} (kJ/mol) est -4 pour NiMg, 3 pour CoMg et 18 pour FeMg. Par rapport à la dissolution en milieu aqueux, cette technique nécessite de travailler à haute température. Le point de fusion du Mg est modeste et assez facilement accessible (650°C), bien que le travail dans ces conditions requière des précautions en raison de la faible tension superficielle du métal et un taux d'évaporation très élevé. Dans l'exemple de FeCoNi, les auteurs abaissent la température à 530°C, au point de l'eutectique Mg_{0,9}Ca_{0,1}. On vérifie la compatibilité pour la dissolution sélective, avec ΔH_{mix} (kJ/mol) est -7 pour NiCa, 2 pour CoCa et 25 pour FeCa. Une autre différence majeure avec la dissolution en voie aqueuse, est une étape intermédiaire dans le processus de formation de la mousse métallique. En effet, il résulte de l'attaque par le métal liquide C de l'alliage homogène A_xB_{1-x}, un composite formé de la structure de la mousse A imprégnée par l'alliage CB. Ce dernier est retiré par corrosion. Dans l'exemple de TiCu et Mg, l'alliage est retiré dans de l'acide nitrique 3 mol/l.

3.2 Méthode du *template*.

3.2.1 Formation de nano-mousses par imprégnation

La figure 11 présente de manière générique les trois étapes de la fabrication d'une nano-mousse. Le gabarit poreux de l'étape 1 peut être composé de matière « dure » inorganique. Il s'agit assez souvent de carbone poreux issue de la décomposition de carbures. Ceci peut être réalisé par l'action du chlore pur sur le composé Ti_3SiC_2 produisant l'extraction de Ti et Si. Ce matériau présente des porosités de 0,6 à 2 nm. Une alternative consiste à utiliser un gabarit de matériau naturellement poreux comme la zéolithe ou de la silice mésoporeuse, de l'infiltrer avec un précurseur du carbone, puis d'effectuer une graphitisation par traitement thermique. Il est alors nécessaire de retirer le gabarit de matière inorganique par attaque chimique. La méthode est complexe avec plusieurs étapes mais les gabarits de carbone obtenus présentent des porosités parfaitement organisées de dimension de quelques nanomètres. Après métallisation le gabarit de graphite est supprimé par calcination (Figure 12).

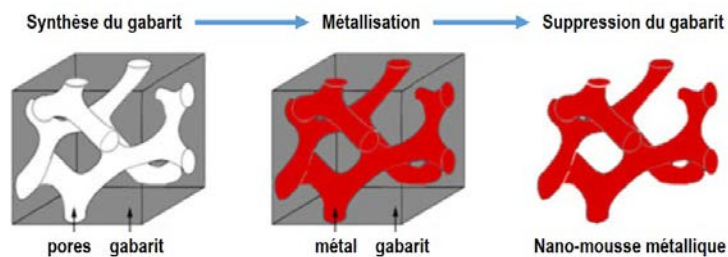


Figure 11. Les trois étapes de la formation de nano-mousse par la méthode du gabarit (adapté de [16]).

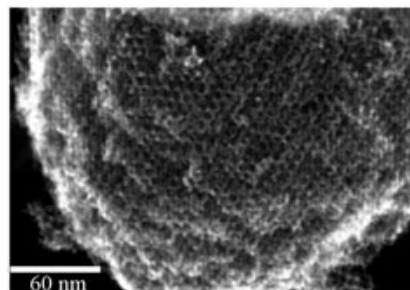


Figure 12. Gabarit de carbone nano-poreux à partir d'un gabarit de silice (adapté de [16])

La méthode phare du *template* consiste à synthétiser un gabarit dit « mou ». Les matériaux par excellence sont les copolymères à blocs [30, 31]. De manière très synthétique, le principe consiste à polymériser simultanément un mélange de deux monomères. Les polymères résultant s'auto-organisent, pouvant produire un très grand nombre de structures nanométriques ordonnées, désordonnées, à gradients et de morphologies variées (sphère, cylindre, lamelle ...) [32]. Ces états structuraux sont contrôlés par le degré de polymérisation, la fraction volumique et le paramètre caractérisant le degré d'interaction entre phases (paramètre d'interaction de Flory-Huggins). Les copolymères à blocs sont à l'origine d'un très grand nombre d'innovations dans l'industrie du plastique depuis les années 80, en raison notamment de leurs propriétés mécaniques.

Hashimoto et collaborateurs rapportent la formation et la métallisation de gabarits à structure gyroïde (figure 13) à partir de co-polymère à blocs polystyrène-polyisoprène,

après élimination du polyisoprène [33]. On trouve aujourd'hui de nombreux travaux sur le système polystyrène-poly acide lactique avec élimination sélective du poly acide lactique dans une solution de NaOH pendant plusieurs jours. Dans d'autre cas, une phase sacrificielle de polyisoprène est dégradée sélectivement par ozonolyse à température ambiante, ou le polyméthacrylate de méthyle par irradiation aux UV [16]. Le gabarit de polystyrène restant est métallisé par dépôt chimique (*electroless plating*). La nano-mousse métallique est obtenue après retrait du gabarit polymérique de polystyrène. Cette phase nécessite de grande précaution afin d'éviter la dégradation de la nano-mousse métallique. Cela peut être réalisé (i) par dissolution dans un solvant volatile comme le tétrahydrofuran (THF) pendant une vingtaine d'heures, (ii) par pyrolyse du polymère à haute température suivant la tenue de la nano-mousse métallique en température (le polystyrène nécessite environ 350°C), (iii) par érosion plasma. La technique permet l'obtention de nano-mousse structurée, contrôlable avec des dimensions structurales nanométriques. La figure 14 est un autre exemple de structure gyroïde de nano-mousse de Pt par dépôt électrolytique.

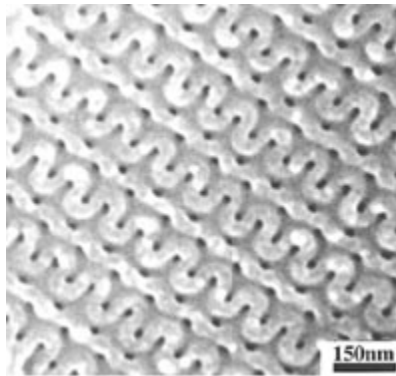


Figure 13. Template à structure gyroïde (d'après [33])

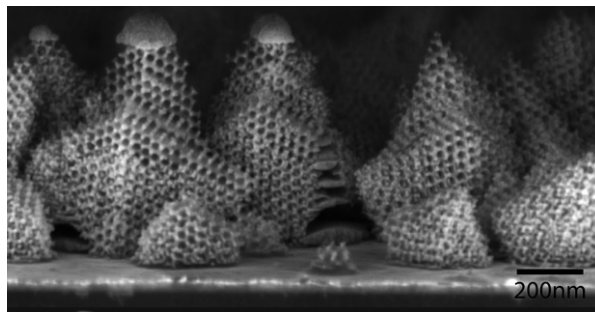


Figure 14. Nano-mousse de platine à structure gyroïde. Electro-dépôt de Pt sur un gabarit polymérique (d'après [34])

3.2.2 Formation de mousses à structure tubulaire nano-structurée par dépôts en surface.

Les mousses métalliques à structure tubulaire, dans une gamme de microstructure de taille micronique, avaient reçu un très large écho médiatique dans les années 2011-15. Ces premières mousses ont été élaborées par le laboratoire privé HRL Laboratories de Malibu en Californie (laboratoire créée en 1948 par Howard Hughes aujourd'hui la propriété de Boeing et General motors) [17]. La figure 17 révèle la prouesse scientifique et technique ; une mousse de nickel formant un réseau périodique de poutres tubulaires connectées, reposant sur une fleur de pissenlit sans la déformer. La technique de fabrication permet de contrôler ces architectures régulières avec des masses volumiques inférieures à 10 mg/cm³. Outre cette propriété, ces architectures présentent un comportement mécanique nouveau tout à fait

exceptionnel. Les propriétés sont présentées au paragraphe § 4.1.



Figure 15. Structure périodique de poutre de Ni de masse volumique $0,9 \text{ mg/cm}^3$.

Image HRL Laboratories, LLC/Photo by Dan Little.

(HRL : <https://www.hrl.com/news/2011/11/17/hrl-researchers-develop-worlds-lightest-material>)

La méthode d'élaboration comprend trois étapes décrite sur la figure 16 (a, b, c). La formation du réseau polymérique formant le gabarit en 3D, se fait par une modification astucieuse du principe de photolithographie 2D. Un polymère photo sensible est irradié par une lumière UV collimatée à travers un masque. La polymérisation est une réaction thiol-ène entre un thiol et un alcène pour former un thioéther. La réaction est initiée au niveau du masque ; l'astuce est liée à la différence d'indice entre le polymère et le monomère. La polymérisation se poursuit ainsi à l'extrémité du ligament polymérisé formant un guide d'onde. La dimension des ouvertures du masque est l'incidence du rayon UV permettent de contrôler la croissance et donc l'architecture du réseau formant le gabarit. La technique permet de produire des ligaments de longueur 1 à 4 mm, de diamètre 100 à 500 μm et après métallisation, des ligaments tubulaires de paroi d'épaisseur de 100 à 500 nm. La structure est périodique avec une maille élémentaire octaédrique. Pour le travail rapporté ici, la métallisation est réalisée par une technique classique de dépôt chimique dite *electroless plating* de nickel-posphore (7% massique de P). Le dépôt est régulier avec des tailles de grains de l'ordre de 7 nm et la présence de précipité de Ni_3P . Après métallisation la structure polymérique est retirée par attaque chimique.

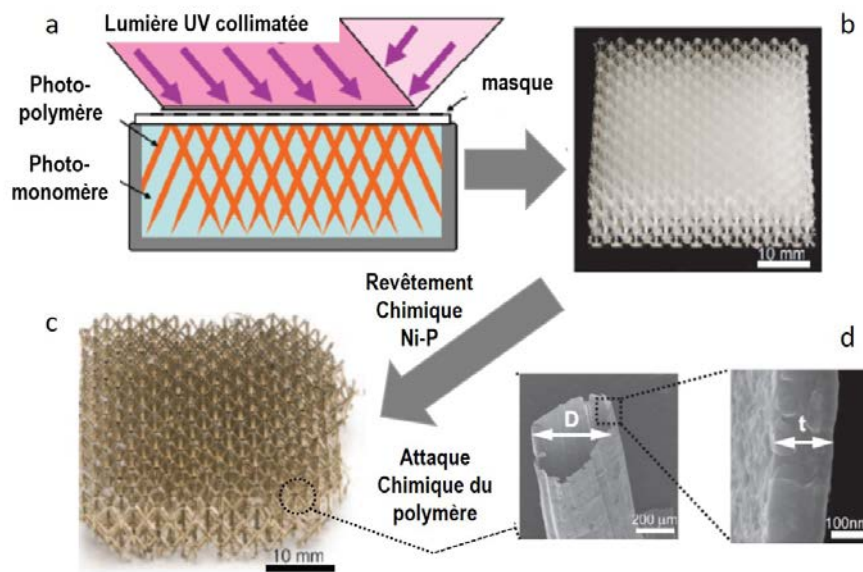


Figure 16. Etapes du procédés d'élaboration avec dépôt en surface. a) formation du gabarit b) par polymérisation de monomères photosensibles et irradiation sélective par un masque. c) mousse métallique après métallisation par dépôt chimique et

retrait du gabarit par attaque chimique. d) Structure nanométrique des ligaments tubulaire formant la structure. Adaptée de [17].

La variété des structures des réseaux des nano-mousses dans l'approche précédente est limitée car pilotée par le masque 2D. Pourtant, l'innovation apportée par ces nouveaux matériaux, beaucoup en lien avec leur comportement mécanique et une ou des propriétés fonctionnelles associées, est liée à la structure du réseau. On parle (introduit par Ashby pour les mousses [35]) de conception (*design*) d'architecture et de fonctions. Avec l'aide de la modélisation notamment, des structures sont identifiées comme pouvant répondre efficacement à des sollicitations spécifiques, comme des réseaux octaédrique, kagome ...

Réseau kagome : Le terme japonais signifie, panier de bambou (*kago*) à motif tissé (*me*). Il s'agit d'un réseau périodique 2D alternant des hexagones et des triangles. Ce type de réseau a été exploité en particulier pour comprendre le magnétisme de certaines structures présentant des frustrations. Des structures de type kagome en 3D sont intéressantes pour leur comportement mécanique.

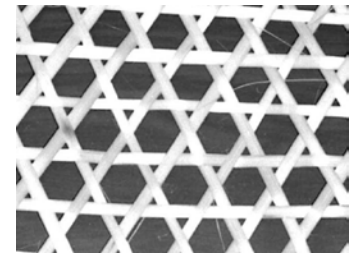


Figure adaptée de [36].

La technique dite de l'écriture laser 3D lithographique (*two-photon direct laser writing lithography*). Combine la lithographie et la fabrication additive (construction couche par couche) (figure 17). Au lieu de construire la structure 3D par apport de matière et polymérisation, la construction est réalisée par une irradiation à l'aide d'un laser focalisé et polymérisation couche par couche dans un bloc de monomères. La structure à fabriquer est conçue à l'aide d'un logiciel graphique 3D adapté (conception CAO / DAO). Le modèle est numériquement découpé en un groupe de plans 2D. Les données 2D résultantes sont ensuite utilisées pour la construction couche par couche de la structure 3D. Cette technique donne des dimensions structurales de gabarit similaire à la technique précédente avec une résolution de l'ordre de 150 nm.

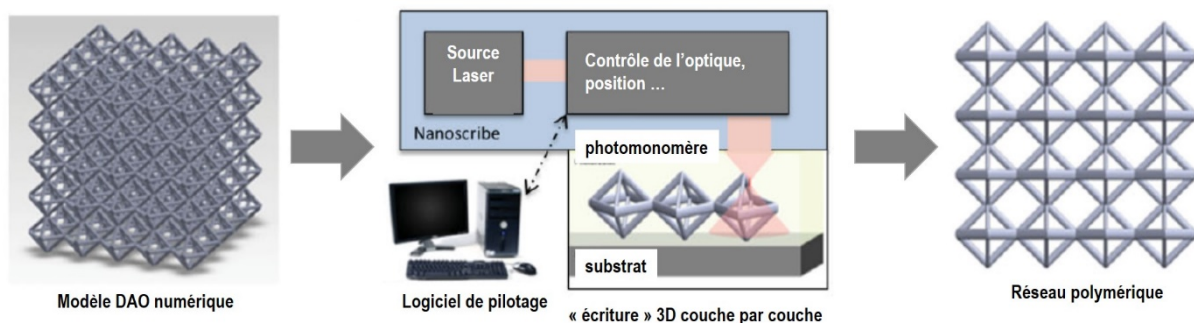


Figure 17. Fabrication d'un gabarit périodique par la méthode d'écriture laser 3D lithographique. (adaptée de [37])

Dans l'exemple tiré des travaux du groupe de Julia Greer de Caltech, la métallisation est réalisée par pulvérisation cathodique d'or et le polymère est retiré par érosion par un plasma d'oxygène (figure 18 et 19) [37]. La mousse est ainsi formée de ligaments tubulaires d'épaisseur de l'ordre de 90 ± 30 nm avec des tailles de grains de l'ordre de 20-50 nm.

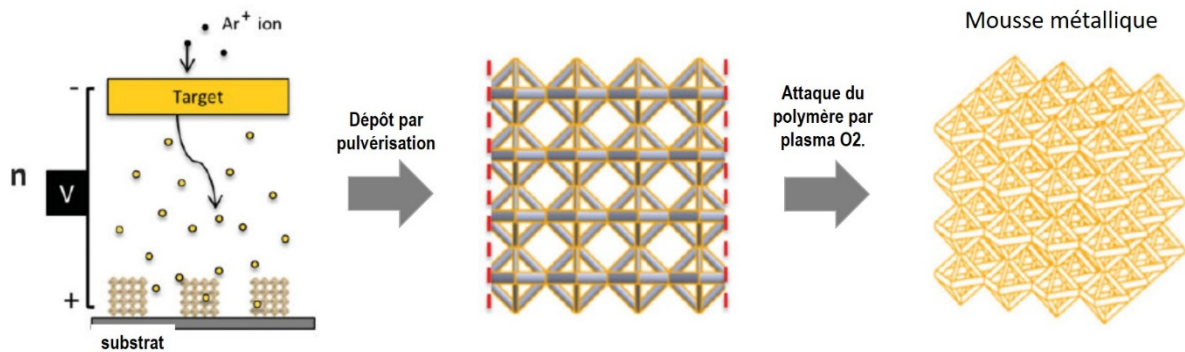


Figure 18. Métallisation par pulvérisation cathodique permettant de recouvrir le gabarit polymérique suivit d'une dégradation du polymère par plasma d'oxygène (adaptée de [37]).

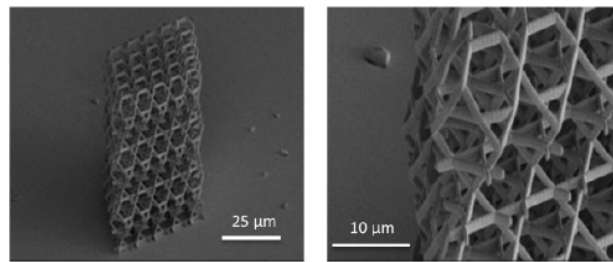


Figure 19. Réseau de type kagome formé par la technique *two-photon direct laser writing lithography*. (adaptée de [37])

Une alternative prometteuse, dans la démarche de conception de matériaux bio-inspiré, est la formation de templates naturels biologiques (*biotemplating*) (figure 20). D'une part, l'auto-organisation contrôlable par le milieu biologique et chimique, le code génétique, permet de réaliser des gabarits avec des précisions nanométriques. D'autre part, la facilité et le faible coût de réalisation sont mis en valeur, comparés aux techniques de template précédemment décrites, nécessitant des équipements sophistiqués et coûteux. Une approche consiste à utiliser le bactériophage M13, bien connu, modifiable génétiquement, comme élément de base d'auto-assemblage pour la réalisation d'un gabarit hydrogel. En dépit de la simplicité de la technique précédemment annoncée, la formation du gabarit est issue d'une série de transformation et de réactions nécessitant la culture et une expérience en biologie. Le lecteur pourra se référer aux articles [38, 39] pour plus de détails sur le sujet. La métallisation est réalisée par dépôt chimique, par réduction de sels métalliques (*electroless plating*).

Bactériophage ou phage M13 : Un bactériophage ou phage, est un virus qui infecte des bactéries. Les phages ont été mis en évidence par le Britannique Frederick Twort en 1915 et le franco-canadien Félix d'Hérelle en 1917. Ils sont utilisés pour des expériences de biologie moléculaire, par exemple comme vecteurs de clonage et pour lutter contre les infections bactériennes.

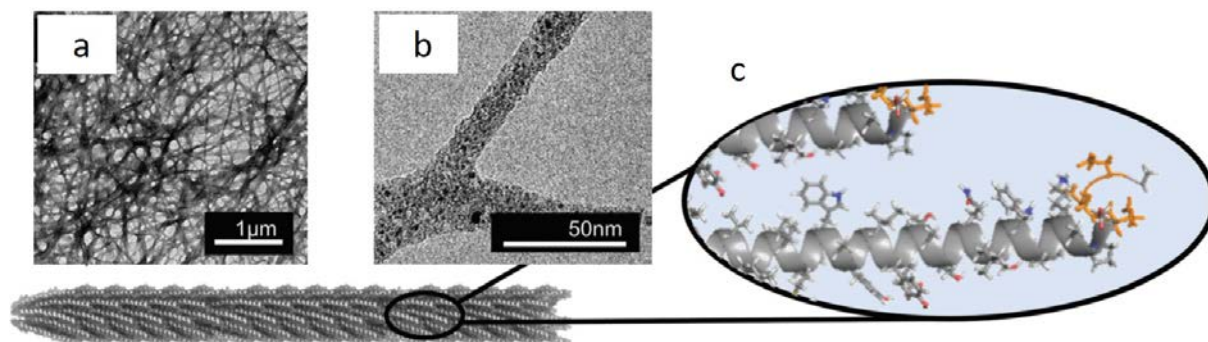


Figure 20. (a) Biotemplate et (b) détail d'un ligament métallisé au Ni. (c) Schéma d'élément de base, phage M13 et détails de fonctionnalisation par des protéines. (adaptées de [38]).

3.2.3 Autres Méthodes

Ces méthodes ont pour principe de produire des nano-mousses directement sans produit intermédiaire sacrificiel, comme dans le cas de la dissolution sélective ou d'un template.

Pour la méthode par combustion, une synthèse typique consiste à dissoudre un sel métallique dans un solvant organique et de former un colloïde par chauffage modéré. Après séchage le colloïde est calciné à l'air produisant la nano-mousse métallique (figure 21). Dans ce procédé, la taille des porosités est contrôlée par la concentration initiale de sel métallique. Taille de pores de l'ordre 150 - 300 nm et diamètre de ligament de l'ordre de 200 – 300 nm.

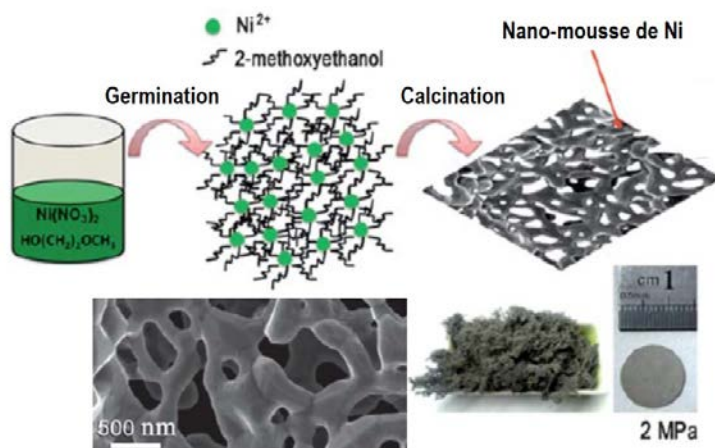


Figure 21. Exemple de synthèse par calcination. 0,05 mol de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est dissous dans 50 ml de 2-méthoxyéthanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) sous agitation pendant 30 min à température ambiante. La solution obtenue est chauffée à 80°C dans un bain d'huile et agité pendant 2 h, puis séché pour former un colloïde. Par la suite, le colloïde est chauffé à environ 120°C , il est calciné brûlé en quelques secondes à l'air pour former une nano-mousse de Ni. (adaptée de [40]).

Il est également rapporté dans la littérature la formation de nano-mousses métalliques par enchevêtrement de nano-fibres. Un grand nombre de nano-fibres métalliques (et autres composés) sont disponibles au catalogue de fournisseurs de matériaux et produit chimiques. Des laboratoires produisent également leurs nano-fibres par croissance par électrodéposition par exemple sur un gabarit poreux. Les nano-fibres sont dispersées par ultrason dans un solvant (polaire) par exemple l'éthanol. Le solvant est évaporé jusqu'à l'obtention d'un gel, qui est ensuite séché pour obtenir un

aérogel par séchage supercritique. Cette technique consiste à placer le solvant en condition de température et de pression correspondant à son point supercritique. L'intérêt de ce milieu diphasique est d'avoir des propriétés identiques pour le solvant à l'état liquide et gazeux et ainsi produire une évaporation sans l'effondrement du gel sous l'effet de la tension superficielle du liquide. Des exemples de nano-mousse par enchevêtrement de nano-fibres sont rapportés pour le Pd [41] mélange de Ag et Si [42]. Cette technique permet de fabriquer des nano-mousses composées de plusieurs métaux et autres matériaux (nano-mousses composites). De manière assez similaire, la production de nano-mousse peut être réalisée par frittage contrôlé et sous atmosphère réductrice (hydrogénée) de nano-poudres métalliques. Des nano-poudres commerciales sont également disponibles au catalogue de plusieurs fournisseurs (avec des tailles de particules inférieures à 100 nm). Le principe sera le même que pour les nano-fibres pour l'obtention d'un aérogel, ou bien l'obtention d'un milieu pulvérulent par lyophilisation, puis un traitement thermique de frittage adapté pour former des ponts entre nanoparticules et garder la porosité (stade 1 du frittage). Enfin, mais sans prétendre être exhaustif, il est rapporté la possibilité de produire des nano-mousses par électrodéposition. La méthode est dérivée des techniques de dépôts électrolytiques de traitement de surface des métaux et alliages métalliques (*electroplating*). Les auteurs de ce travail exploitent les bulles d'hydrogène se formant lors du dépôt, comme un gabarit inverse (*negative template*) pour former de la porosité avec des parois à structure dendritique nanométrique. Le temps de dépôt permet de contrôler les dimensions structurales des nano-mousses. La technique est détaillée pour la formation de nano-mousse de cuivre et d'étain (figure 22) [43].

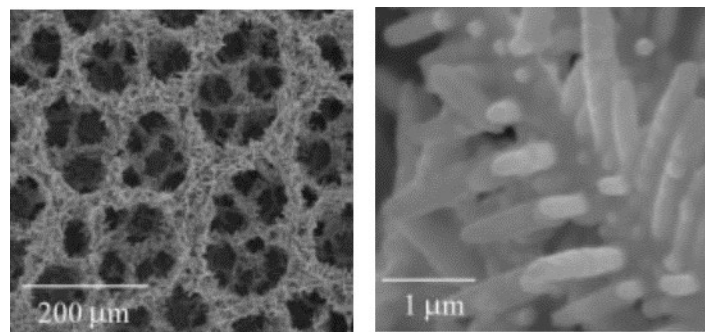


Figure 22 : Nano-mousse de cuivre préparée par électrodéposition et détail des parois (adapté de [43]).

3.2.4 Métallisation

La métallisation est une étape essentielle des méthodes du template pour former la nano-mousse. C'est aussi la possibilité quelle que soit la nano-mousse considérée de fonctionnaliser les surfaces accessibles, de les rendre inertes ou de les protéger de la dégradation par corrosion.

Une première exigence est que le procédé permette une imprégnation par l'élément de métallisation de manière homogène. L'objectif est de produire une métallisation régulière et continue dans toute la structure. La métallisation se fait par migration dans les canaux de la porosité aux échelles submicronique et nanométrique. Dans le cas particulier des gabarits polymériques, les voies liquides peuvent se heurter à des problèmes de mouillabilité, les voies gazeuses à des températures élevées. Les procédés sous pression peuvent conduire à un effondrement de la nano-mousse. Une seconde exigence toujours dans la méthode du template est qu'il existe une possibilité de retirer le gabarit sans dégradation du dépôt métallique et/ou de la structure.

La méthode la plus répandue est celle du dépôt chimique dite *electroless plating*,

mentionnée au § 3.2.2 qui consiste à imprégner la structure avec une solution contenant des ions métalliques qui seront réduits en métal par un agent réducteur dans une réaction auto-catalytique. Cette technique est industrielle pour le dépôt de nickel [44] et a été également employé pour le cuivre [45] et le fer [46]. Le dépôt électrolytique est une alternative donnant accès à des dépôts plus variés de métaux [34][47].

Un assez bon contrôle du dépôt métallique est obtenu par pulvérisation cathodique (PVD : physical vapour deposition, exemple de l'or § 3.2.2).

Les dépôts chimiques en phase vapeur proposent des perspectives intéressantes en termes de type de métallisation et de contrôle de la structure du dépôt. La CVD (*chemical vapor deposition*) va se heurter à la taille nanométrique de la porosité et un très faible taux voire absence de pénétration du gaz concentré dans la structure. Une modification du procédé a été étudiée afin de produire l'infiltration d'une mousse, connue sous le nom de CVI (*chemical vapor infiltration*) [48]. L'ALD (*atomic layer deposition*) [49], initialement une évolution de la CVD, est désormais un procédé à part entière dans les méthodes de dépôts avec ses spécificités, ses possibilités et ses performances. La technique permet d'accéder à des distances de pénétration élevées dans les matériaux poreux, bien qu'une limitation reste encore liée la dimension nanométrique des porosités. La technique est particulièrement intéressante pour la fonctionnalisation des surfaces internes [50].

4 Propriétés

4.1 Propriétés mécaniques

Aux facteurs classiquement examinés pour comprendre le comportement sous sollicitation mécanique d'un matériau - c.-à-d., les propriétés élastiques (nature de la liaison chimique), la structure cristalline et la microstructure - s'ajoutent pour les mousses les caractéristiques architecturales : structure ligamentaire, connectivité, taux de porosité, courbure des surfaces, dimensionnalité. Les évolutions de certaines propriétés ont été évaluées par Gibson et Ashby qui ont proposé des relations connues sous le nom de relations d'échelle (*scaling relations*) [51]. Si nous examinons les propriétés élastiques et la résistance mécanique (limite d'élasticité) Gibson et Ashby ont identifié pour des mousses micrométriques que les grandeurs varient suivant :

Module d'Young :

$$E_m = E_l \phi^2$$

Résistance mécanique :

$$\sigma_m = 0,3\sigma_l \phi^{3/2}$$

E_l est le module d'Young et σ_l la résistance mécanique de la matière formant les ligaments. ϕ est la fraction volumique de matière.

Pour les nano-mousses apparaît sur ces grandeurs une contribution de la dimension de la structure ligamentaire, sensible pour des tailles de ligaments de l'ordre de $10 \text{ nm} < L < 1 \text{ }\mu\text{m}$. Pour le module élastique, l'effet est lié à la variation de tension de surface sous l'effet de la sollicitation. Pour un solide, la courbure de la surface induit une contrainte tangentielle de surface, $f = \partial\gamma/\partial\varepsilon$, γ est l'énergie de surface et ε la déformation. On peut ainsi définir une grandeur représentant un excès de constante élastique, $\tau = \partial^2\gamma/\partial\varepsilon^2$ qui est positif ou négatif selon la courbure et la propriété de la surface [22].

Mameka et collaborateurs [52] ont ainsi défini un module élastique local du ligament affectant son module d'Young, avec L la longueur de ligament :

$$E_{lloc} = E_l \left(1 + \frac{8\tau}{L}\right)$$

La grandeur doit être intégrée sur l'ensemble de la structure de la nano-mousse mais on comprend bien l'origine de l'effet de taille sur l'élasticité.

Concernant la résistance mécanique, Hodge et collaborateurs [53] ont proposé un effet de type Hall-Petch sur la limite élastique d'un ligament $\sigma_l = \sigma_0 + k/L^{1/2}$, avec des constantes liées aux propriétés intrinsèques du matériau. Ils dérivent une loi sur la résistance mécanique d'une nano-mousse dépendant de la longueur des ligaments :

$$\sigma_m = 0.3(\sigma_0 + k/L^{1/2})\phi^{3/2}$$

Il est à noter que la fraction volumique de matière est définie par le rapport des masses volumiques de la mousse et de la matière constituant les ligaments : $\phi = \rho_m/\rho_l$. En raison de la connectivité et le fait qu'une fraction de ligaments soient inactifs car brisés par exemple, la fraction volumique impactée par la sollicitation est généralement plus faible que cette valeur théorique et peut être évaluée suivant [54] $\phi = \sqrt{E_m/E_l}$.

Les nano-mousses et mousses submicroniques à structure tubulaire présentent des comportements mécaniques tout à fait remarquables, prenant en compte également leur caractéristique de masse volumique extrêmement faible. Comme cela a été détaillé dans le chapitre sur l'élaboration de ces matériaux, la structure tubulaire présente deux niveaux de nano-structuration : l'épaisseur des parois des tubes et la taille des grains. Par ailleurs, l'architecture de ces mousses peut être contrôlée au niveau de l'organisation en 3D, structure périodique et architecture spécifique, de type réseau kagome. A titre d'exemple, la structure de la figure 16, reprise sur la figure 23 issue des travaux de Schaedler [17] présente une déformation de 50% complètement réversible avec une courbe contrainte – déformation élasto-plastique « quasi-parfaite ». Le comportement est directement lié à la structure des tubes et leurs propriétés qui en découlent. Le nickel formant les tubes présente un module d'Young de $E=210$ MPa et surtout une dureté de 6 GPa, ce qui correspond environ à une limite d'élasticité de l'ordre de 2 GPa. Avec une masse volumique de 14 mg/cm^3 et donc une fraction volumique de l'ordre $1,5 \cdot 10^{-3}$, la déformation du nickel est faible et reste dans son domaine élastique, d'où la réversibilité.

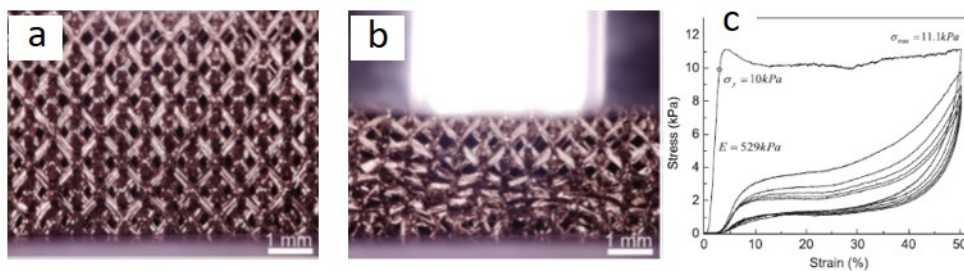


Figure 23 : Nano-mousse tubulaire de Ni (a) avant déformation (b) déformée de 50% (c) courbe contrainte – déformation.

4.2 Propriétés chimiques

La catalyse et les travaux de Raney dès 1927 font des propriétés chimiques les propriétés historiques des nano-mousses métalliques. Ces composés présentent des surfaces spécifiques très élevées, un fort taux d'accessibilité des surfaces et donc de

très fort taux de conversion en catalyse hétérogène. Il est également évoqué des temps de présence élevés des espèces chimiques dans les nano-cavités formant la mousse. Outre ces aspects structuraux, il est rappelé que suivant la loi de loi de Gibbs-Thomson le potentiel chimique local de surface est modulé par une contribution des courbures de surface (r_1, r_2) suivant, $\mu = \mu_0 + 2\gamma\Omega(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2})$, et dont on peut attendre des gradients, une réactivité accrue. Les réactions chimiques sont sensibles à la nature chimique de la surface qui pourra être modulée par la composition chimique de la nano-mousse et/ou les possibilités de fonctionnalisation de la surface.

La réactivité accrue est notable également lors du traitement thermique de la nano-mousse. Le Frittage intervient avec un très fort retrait sous l'effet des fortes tensions superficielles issues des courbures des surfaces selon la loi de Laplace : $\sigma = \gamma(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2})$. Même si les modèles sur le frittage ne sont pas directement extrapolables à l'état nanométrique, les lois prévoient à la fois un abaissement de la température et du temps de frittage avec l'intensité des courbures des surfaces.

4.3 Propriétés physiques

Pour la plupart des propriétés physiques, ces matériaux restent formés de métal et d'air dont on peut attendre des effets dues aux dimensions nanométriques mais pouvant être globalement dégradés par la présence de 50% de porosité.

Pour les propriétés magnétiques, la taille nanométrique conduira à un adoucissement (abaissement du champ coercitif du matériaux) due à une anisotropie magnétocristalline aléatoire, mais une faible aimantation et un fort champs démagnétisant. Les propriétés thermiques se heurtent à la forte conduction métallique et l'efficacité ne rivalise pas avec les isolants classiques. Il en est de même pour les propriétés électriques où la conduction classique est maintenue dans les ligaments. On notera toutefois des applications impliquant cette propriété. Au niveau acoustique, les propriétés d'absorption du son par les mousses métalliques sont intéressantes combinées à la faible densité des matériaux et leur comportement mécanique [35]. Il y a peu de travaux sur les nano-mousses plus particulièrement mais on peut attendre des gains en abaissement de masse volumique et de résistance mécanique en lien avec la nano-structuration.

On fera une mention spéciale pour les propriétés optiques qui sont liées aux propriétés diélectriques, elles-mêmes gouvernées pour les métaux par les oscillations collectives des électrons de conduction. Les propriétés de métaux nanostructurés divisés (nano-poudre et donc nano-mousses), seront différentes des métaux massifs en raison de la résonance du plasmon de surface. C'est-à-dire l'oscillation collective des électrons de conduction confinés dans un domaine métallique dont les dimensions sont plus petites que la longueur d'onde de la radiation. Ce phénomène dépendra donc également de la forme des domaines (forme des ligaments) et de la connectivité ce qui peut être caractérisé par exemple par la taille de pores. Le spectre d'extinction en fonction de la longueur d'onde de radiation dans le visible montre un maximum dont la position varie avec la taille des pores (décalage vers les longueurs d'ondes plus élevée avec la taille de pores plus grande).

5 Applications et perspectives

Les applications et les perspectives sont liées à trois principales caractéristiques des nano-mousses : leur surface spécifique élevée, leur très faible densité, leurs comportements mécaniques. La surface spécifique et la tenue mécanique permettent d'envisager une réduction notable de quantité de matière à taux d'interaction en

surface équivalent. La densité et la tenue mécanique sont exploitées pour l'allègement de petites structures. Les applications phares très étudiées se trouvent dans les domaines de la chimie et de l'énergie avec la catalyse hétérogène, l'électrocatalyse, les batteries et les supercondensateurs. Ces applications sont basées sur des échanges d'espèces chimiques aux surfaces avec un taux de résidence élevé produit par la nature nanométrique des cavités poreuses. Il est néanmoins démontré une très faible accessibilité des nano-cavités en raison de la taille nanométrique des canaux formant la nano-mousses et réduisant ainsi considérablement les performances des matériaux pour ces applications. Les recherches se tournent vers la formation de nano-mousses à structure hiérarchisée multimodale combinant nano-cavité et micro-canaux pour ainsi combiner efficacité d'échange et de transport [55].

Le taux de déformation réversible (élastique) élevé des nanomousses peut être exploité pour la fabrication d'actuateurs électromécaniques. La nano-mousse est imprégnée par un liquide conducteur ionique (e.g. de l'eau). La différence de type de conduction (électrique du métal et ionique de la solution) génère une contrainte par un effet capacitif aux interfaces produisant des déformations de quelques % [56].

La surface spécifique élevée et la réactivité permettent d'envisager des applications comme capteurs. Par exemple la détection de gaz est réalisable par le changement de résistivité électrique avec la concentration en espèce et également le changement de réponse optique (variation d'indice de réfraction). Un cas tout à fait intéressant est la diffusion Raman qui est exacerbée par la surface nanométrique produisant une augmentation très sensible de la détection et de l'analyse de molécules. Des applications sont visées pour le vivant et la santé avec des biocapteurs, des micro prothèses pour les métaux biocompatibles et des systèmes d'administration de médicaments. Dans le domaine de l'électrotechnique et de la microélectronique, le frittage à basse température des nano-mousses permettrait l'assemblage de composant en remplacement des brasures contenant des métaux toxiques comme le plomb [57].

6 Conclusion

En ajoutant la composante nanométrique aux dimensions structurales - taille de ligament, taille de grain et taille de porosité – les nano-mousses métalliques se démarquent des mousses comme une gamme de matériaux à part entière. L'élaboration des nano-mousses métalliques fait appel à des techniques qui leur sont spécifiques ; on retiendra la dissolution sélective et les méthodes du *template* (gabarit) produisant respectivement des nano-structures stochastiques et organisées. L'intérêt marqué pour ces nouveaux matériaux en termes de propriétés et d'usages est lié aux effets structuraux produits par les dimensions nanométriques : très forte surface spécifique, très faible densité et comportement mécanique.

Les nano-mousses font l'objet de nombreuses recherches sur les plans de leur élaboration et leur mise en œuvre, leur propriétés mécaniques, physique et chimiques ainsi que la mise en valeur de nouvelles fonctions et leur intégration dans des systèmes. La surface, lieu d'échange et de réaction chimique, zone de transition et de gradients, suggère avec sa forte fraction dans les nano-mousses métalliques des perspectives d'applications et d'améliorations particulièrement prometteuses dans les domaines de l'énergie donc pour l'écologie, de la chimie, de la santé et des systèmes.

Les nano-mousses métalliques – Structure et élaboration.

par Yannick CHAMPION

Directeur de Recherches au CNRS

Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés, Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Saint Martin d'Hères, France.

Sources bibliographiques

1. Champion Y, Laurent-Brocq M, Lhuissier P, Charlot F, Jorge AM, Barsuk D. - "*Understanding the Interdependence of Penetration Depth and Deformation on Nanoindentation of Nanoporous Silver*". *Metals* 9, pp.11 (2019).
2. Maire E: "X-Ray Tomography Applied to the Characterization of Highly Porous Materials". In *Annual Review of Materials Research, Vol 42. Volume 42*. Edited by Clarke DR. Palo Alto: Annual Reviews; 2012: 163-178: *Annual Review of Materials Research*].
3. Villanova J, Daudin R, Lhuissier P, Jauffres D, Lou SY, Martin CL, Laboure S, Tucoulou R, Martinez-Criado G, Salvo L. - "*Fast in situ 3D nanoimaging: a new tool for dynamic characterization in materials science*". *Materials Today* 20, pp.354-359 (2017).
4. Boulos V, Salvo L, Fristot V, Lhuissier P, Houzet D: **Investigating performance variations of an optimized GPU-ported granulometry algorithm**. In *18th International European Conference on Parallel and Distributed Computing, Rhodes Island, Greece. ; 2012*
5. Lilleodden ET, Voorhees PW. - "*On the topological, morphological, and microstructural characterization of nanoporous metals*". *Mrs Bulletin* 43, pp.20-26 (2018).
6. Chen YCK, Chu YS, Yi J, McNulty I, Shen Q, Voorhees PW, Dunand DC. - "*Morphological and topological analysis of coarsened nanoporous gold by x-ray nanotomography*". *Applied Physics Letters* 96, pp.3 (2010).
7. Ziehmer M, Hu KX, Wang K, Lilleodden ET. - "*A principle curvatures analysis of the isothermal evolution of nanoporous gold: Quantifying the characteristic length-scales*". *Acta Materialia* 120, pp.24-31 (2016).
8. Hu KX, Ziehmer M, Wang K, Lilleodden ET. - "*Nanoporous gold: 3D structural analyses of representative volumes and their implications on scaling relations of mechanical behaviour*". *Philosophical Magazine* 96, pp.3322-3335 (2016).
9. Raney M. - "*Method of producing finely-divided nickel*". US patent (1927).
10. Cesareo R, Bustamante A, Fabian J, Zambrano S, Alva W, Chero L, del Carmen Espinoza M, Rodriguez R, Seclen M, Gutierrez F, et al. - "*Evolution of Pre-Columbian Metallurgy from the North of Peru Studied with a Portable Non-invasive Equipment Using Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence*". *Journal of Materials Science and Engineering B* 1, pp.48-82 (2011).
11. Forty AJ. - "*CORROSION MICRO-MORPHOLOGY OF NOBLE-METAL ALLOYS AND DEPLETION GILDING*". *Nature* 282, pp.597-598 (1979).
12. Erlebacher J, Aziz MJ, Karma A, Dimitrov N, Sieradzki K. - "*Evolution of nanoporosity in dealloying*". *Nature* 410, pp.450-453 (2001).
13. *Nanoporous Gold: From an Ancient Technology to a High-Tech Material*. Cambridge, UK: the Royal Society of Chemistry; (2012).

14. Zhang ZH, Wang Y, Qi Z, Zhang WH, Qin JY, Frenzel J. - "*Generalized Fabrication of Nanoporous Metals (Au, Pd, Pt, Ag, and Cu) through Chemical Dealloying*". Journal of Physical Chemistry C 113, pp.12629-12636 (2009).
15. Steyskal EM, Seidl M, Graf M, Wurschum R. - "*Dealloying progress during nanoporous structure evolution analyzed by in situ resistometry*". Physical Chemistry Chemical Physics 19, pp.29880-29885 (2017).
16. Rebbeccchi TA, Chen Y. - "*Template-based fabrication of nanoporous metals*". Journal of Materials Research 33, pp.2-15 (2018).
17. Schaedler TA, Jacobsen AJ, Torrents A, Sorensen AE, Lian J, Greer JR, Valdevit L, Carter WB. - "*Ultralight Metallic Microlattices*". Science 334, pp.962-965 (2011).
18. Barsuk D: **Metallurgical design of new nanoporous structure**. Université Grenoble Alpes, PhD IMEP2; 2016.
19. Sieradzki K, Dimitrov N, Movrin D, McCall C, Vasiljevic N, Erlebacher J. - "*The dealloying critical potential*". Journal of the Electrochemical Society 149, pp.B370-B377 (2002).
20. Pickering HW. - "*CHARACTERISTIC FEATURES OF ALLOY POLARIZATION CURVES*". Corrosion Science 23, pp.1107-& (1983).
21. Erlebacher J. - "*An atomistic description of dealloying - Porosity evolution, the critical potential, and rate-limiting behavior*". Journal of the Electrochemical Society 151, pp.C614-C626 (2004).
22. Weissmuller J, Newman RC, Jin HJ, Hodge AM, Kysar JW. - "*Nanoporous Metals by Alloy Corrosion: Formation and Mechanical Properties*". Mrs Bulletin 34, pp.577-586 (2009).
23. Hayes JR, Hodge AM, Biener J, Hamza AV, Sieradzki K. - "*Monolithic nanoporous copper by dealloying Mn-Cu*". Journal of Materials Research 21, pp.2611-2616 (2006).
24. Vargas-Martinez J, Estela-Garcia JE, Suarez OM, Vega CA. - "*Fabrication of a Porous Metal via Selective Phase Dissolution in Al-Cu Alloys*". Metals 8, pp.17 (2018).
25. Barsuk D, Zadick A, Chatenet M, Georgarakis K, Panagiotopoulos NT, Champion Y, Jorge AM. - "*Nanoporous silver for electrocatalysis application in alkaline fuel cells*". Materials & Design 111, pp.528-536 (2016).
26. Paschalidou EM: **De-alloying Studies of Au-base Metallic Glasses: Nanoporous Structures for Electrocatalysis**. Università degli Studi di Torino, Doctoral School of Sciences and Innovative Technologies; 2016.
27. Ben Mbarek W, Pineda E, Escoda L, Sunol JJ, Khitouni M. - "*Dealloying of Cu-Mg-Ca Alloys*". Metals 8, pp.13 (2018).
28. Wada T, Yubuta K, Inoue A, Kato H. - "*Dealloying by metallic melt*". Materials Letters 65, pp.1076-1078 (2011).
29. Joo SH, Wada T, Kato H. - "*Development of porous FeCo by liquid metal dealloying: Evolution of porous morphology and effect of interaction between ligaments and melt*". Materials & Design 180, pp.15 (2019).
30. Feng HB, Lu XY, Wang WY, Kang NG, Mays JW. - "*Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications*". Polymers 9, pp.31 (2017).
31. Vukovic I, ten Brinke G, Loos K. - "*Block copolymer template-directed synthesis of well-ordered metallic nanostructures*". Polymer 54, pp.2591-2605 (2013).
32. Darling SB. - "*Directing the self-assembly of block copolymers*". Progress in Polymer Science 32, pp.1152-1204 (2007).
33. Hashimoto T, Tsutsumi K, Funaki Y. - "*Nanoprocessing based on bicontinuous microdomains of block copolymers: Nanochannels coated with metals*". Langmuir 13, pp.6869-6872 (1997).
34. Crossland EJW, Ludwigs S, Hillmyer MA, Steiner U. - "*Control of gyroid forming block copolymer templates: effects of an electric field and surface topography*". Soft Matter 6, pp.670-676 (2010).
35. Ashby MF, Evans AG, Fleck NA, Gibson LJ, J.W. H, H.N.G. W: *Metal foams: a design guide*. Boston: Butterworth Heinemann; (2000).
36. Mekata M. - "*Kagome: The story of the basketweave lattice*". Physics Today 56, pp.12-13 (2003).
37. Montemayor LC, Meza LR, Greer JR. - "*Design and Fabrication of Hollow Rigid Nanolattices via Two-Photon Lithography*". Advanced Engineering Materials 16, pp.184-189 (2014).

38. Ohmura JF, Burpo FJ, Lescott CJ, Ransil A, Yoon Y, Records WC, Belcher AM. - "*Highly adjustable 3D nano- architectures and chemistries via assembled 1D biological templates*". *Nanoscale* 11, pp.1091-1102 (2019).
39. Moon JS, Kim WG, Kim C, Park GT, Heo J, Yoo SY, Oh JW. - "*M13 Bacteriophage-Based Self-Assembly Structures and Their Functional Capabilities*". *Mini-Reviews in Organic Chemistry* 12, pp.271-281 (2015).
40. Fu YJ, Yang ZB, Li XW, Wang XH, Liu DQ, Hu DK, Qiao L, He DY. - "*Template-free synthesized Ni nanofoams as nanostructured current collectors for high-performance electrodes in lithium ion batteries*". *Journal of Materials Chemistry A* 1, pp.10002-10007 (2013).
41. Gilbert DA, Burks EC, Ushakov SV, Abellan P, Arslan I, Felter TE, Navrotsky A, Liu K. - "*Tunable Low Density Palladium Nanowire Foams*". *Chemistry of Materials* 29, pp.9814-9818 (2017).
42. Jung SM, Jung HY, Dresselhaus MS, Jung YJ, Kong J. - "*A facile route for 3D aerogels from nanostructured 1D and 2D materials*". *Scientific Reports* 2, pp.5 (2012).
43. Shin HC, Dong J, Liu ML. - "*Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process*". *Advanced Materials* 15, pp.1610-+ (2003).
44. Bottari P, Robin F, Parkinson R. - "*Dépôts de nickel chimique- Obtention et propriétés*". *Techniques de l'Ingénieur M1566*, (2004).
45. Paunovic m. - "*Electroless deposition of copper*". *Mod Electroplat* pp.433 (2010).
46. Dinderman MA, Dressick WJ, Kostelansky CN, Price RR, Qadri SB, Schoen PE. - "*Electroless plating of iron onto cellulose fibers*". *Chemistry of Materials* 18, pp.4361-4368 (2006).
47. Jeske M, Schultze JW, Thonissen M, Munder H. - "*ELECTRODEPOSITION OF METALS INTO POROUS SILICON*". *Thin Solid Films* 255, pp.63-66 (1995).
48. Delhaes P. - "*Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials*". *Carbon* 40, pp.641-657 (2002).
49. *Principes et applications de la technique ALD (atomic layer deposition)*. *Techniques de l'ingénieur*; (2016).
50. Tian L, Soum-Glaude A, Volpi F, Salvo L, Berthome G, Coindeau S, Mantoux A, Boichot R, Lay S, Brize V, et al. - "*Undoped TiO₂ and nitrogen-doped TiO₂ thin films deposited by atomic layer deposition on planar and architected surfaces for photovoltaic applications*". *Journal of Vacuum Science & Technology A* 33, pp.8 (2015).
51. Gibson LJ, Ashby MF: *Cellular solids: structure and properties*. Cambridge, UK: Cambridge University press; (1997).
52. Mameka N, Wang K, Markmann J, Lilleodden ET, Weissmuller J. - "*Nanoporous Gold-Testing Macro-scale Samples to Probe Small-scale Mechanical Behavior*". *Materials Research Letters* 4, pp.27-36 (2016).
53. Hodge AM, Biener J, Hayes JR, Bythrow PM, Volkert CA, Hamza AV. - "*Scaling equation for yield strength of nanoporous open-cell foams*". *Acta Materialia* 55, pp.1343-1349 (2007).
54. Jin HJ, Weissmuller J, Farkas D. - "*Mechanical response of nanoporous metals: A story of size, surface stress, and severed struts*". *Mrs Bulletin* 43, pp.35-42 (2018).
55. Juarez T, Biener J, Weissmuller J, Hodge AM. - "*Nanoporous Metals with Structural Hierarchy: A Review*". *Advanced Engineering Materials* 19, pp.23 (2017).
56. Jin HJ, Weissmuller J. - "*A Material with Electrically Tunable Strength and Flow Stress*". *Science* 332, pp.1179-1182 (2011).
57. Mohan K, Shahane N, Liu R, Smet V, Antoniou A. - "*A Review of Nanoporous Metals in Interconnects*". *Jom* 70, pp.2192-2204 (2018).

À lire également dans nos bases

Dairon J. - "*Mousses métalliques - Structures et procédés de fabrication*". [N3800], (2015).
 Gaillard Y. - "*Mousses métalliques - Propriétés*". [N3801], (2015).
 Gaillard Y. - "*Mousses métalliques - applications industrielles*". [N3802], (2015).
 Darque-Ceretti E, Aucouturier M, Felder E. - "*Dorures : mise en forme et procédés*". [N4900], (2015).

Champion Y. - "*Alliages métalliques amorphes*". [M4025] (2011).

Bottari P., Robin F., Parkinson R. "*Dépôts de nickel chimique - Obtention et propriétés*". [M1566] (2016).

Livre Blanc sous la direction de Jimenez C.: "*Principe et application de La technique ALD (atomic layer deposition)*". [42645] (2016).

Normes et standards

La nomenclature de l'IUPAC (International union of pure and applied chemistry) fixe la taille de porosité en diamètre de pore, suivant : les micropores sont plus petits que 2 nm, les mesopores sont compris entre 2 to 50 nm et les macropores sont plus grand 50nm.

Réglementation

Brevets

Annuaire

Constructeurs – Fournisseurs – Distributeurs (liste non exhaustive)

Organismes – Fédérations – Associations (liste non exhaustive)

Documentation - Formation – Séminaires (liste non exhaustive)

Laboratoires – Bureaux d'études – Écoles – Centres de recherche (liste non exhaustive)

Centre technique de la fonderie (CTIF)

<https://www.ctif.com/innovation/metaux-produits-metalliques/mousses-metalliques/>

<https://www.ctif.com/les-mousses-metalliques-par-voie-de-fonderie/>

<https://iupac.org/what-we-do/nomenclature/>

<https://l3dw.com/an-introduction-to-direct-laser-writing-dlw/>

Fournisseurs nanofibers

Ag : <http://www.BlueNanoInc.com>

Si : Aldrich (product number: 731498),

Blue Nano (SLV-NW-90), Aldrich (product number: 731498)