

LES PIGMENTS INORGANIQUES

Alain Demourgues

ICMCB-CNRS, 87 Avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex



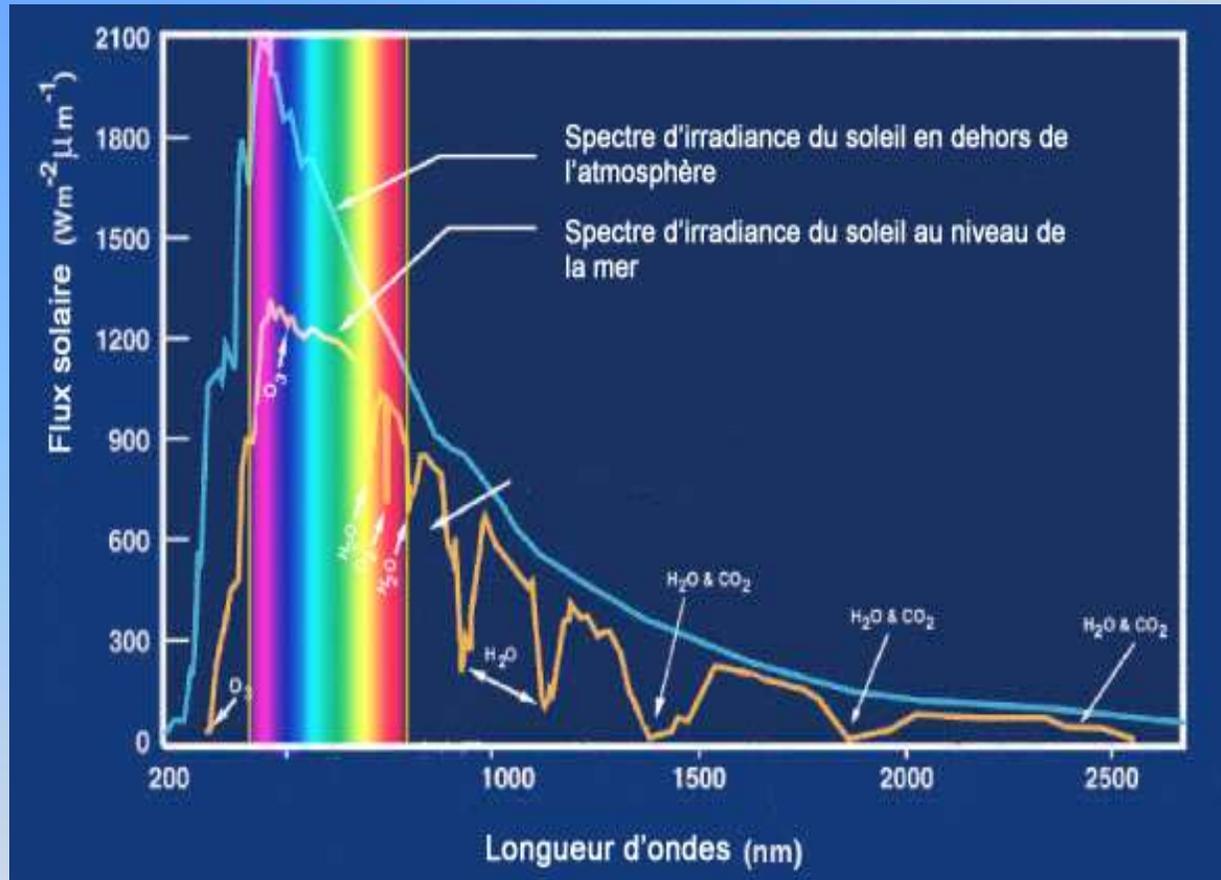


SOMMAIRE

- 1 - Pigments et interactions solaires : vue générale**
- 2 - Pigments inorganiques : diffusion $n(\lambda)$ et absorption $k(\lambda)$**
- 3 – TiO_2 : pigment blanc , anti UV et activité photocatalytique**
- 4 – CeO_2 : anti UV à faible indice de réfraction et pouvoir rédox**
- 5 - Absorption $k(\lambda)$ et chimie de l'état solide : paramètres clefs**
- 6 - Les grandes classes de composés et leurs couleurs**
- 7 - Couleur avec les éléments de transition : compétition entre les transitions**
- 8 – Un exemple d'application avec les sulfures de terres rares**
- 9 - Pigments inorganiques : thermochromisme et piezochromisme**

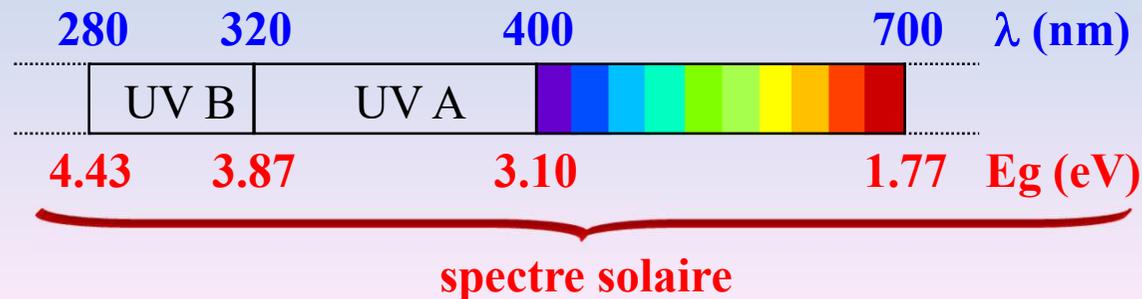


1- Spectre solaire : UV-Visible-NIR



Energies de Liaison :
C-C, C-O : 3,6 eV (350 nm)
C-N : 3,15 eV (390 nm)

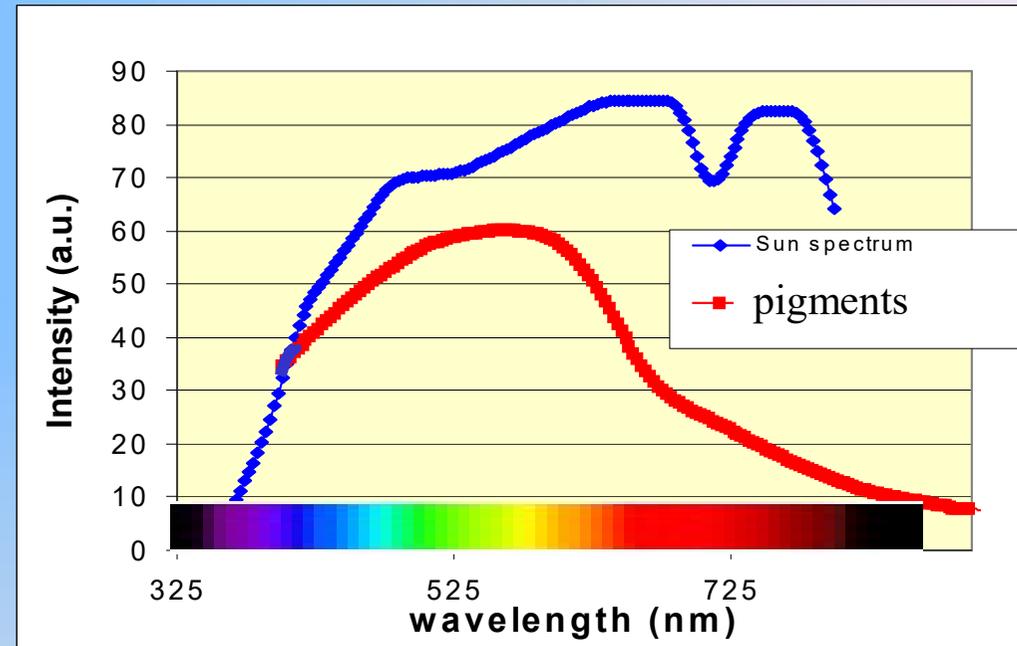
Génération de radicaux libres
UVA : 320 - 400 nm
UVB : 295 - 320 nm
UVB : 280 - 295 nm (stoppé par la couche d'ozone, O₃)
UVC : < 280 nm (stoppé par l'oxygène, O₂)





1 - Pigments inorganiques et phénomènes redox

Réactions Redox:



Pigments organiques

Saphir bleu

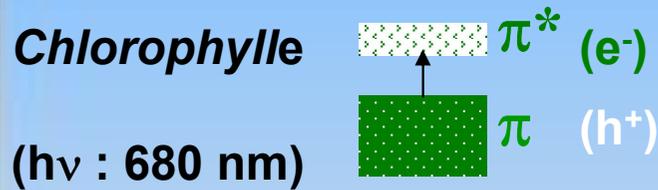
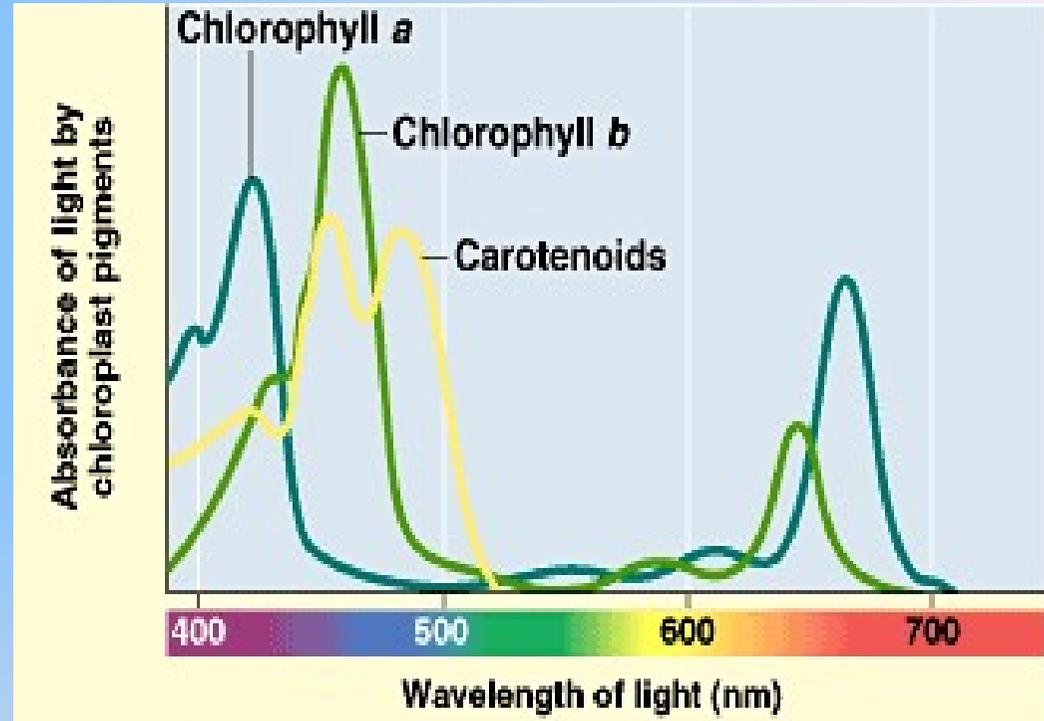
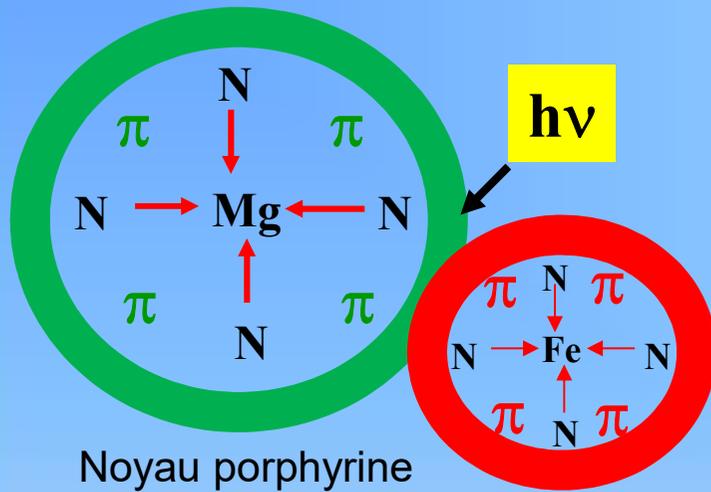
*Verres
photochromes*

**Réactions pas favorables
thermodynamiquement**

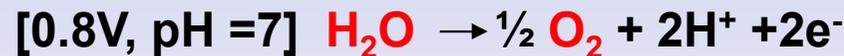
**Electrolyse ou charge
d'une batterie 'optique'**



1 - Pigments organiques et phénomènes rédox



Photosynthèse : réactions rédox complexes



Elimination CO_2 et génération O_2 (+ photolyse de H_2O) !!

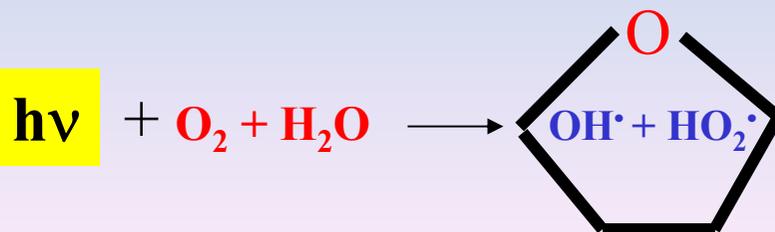
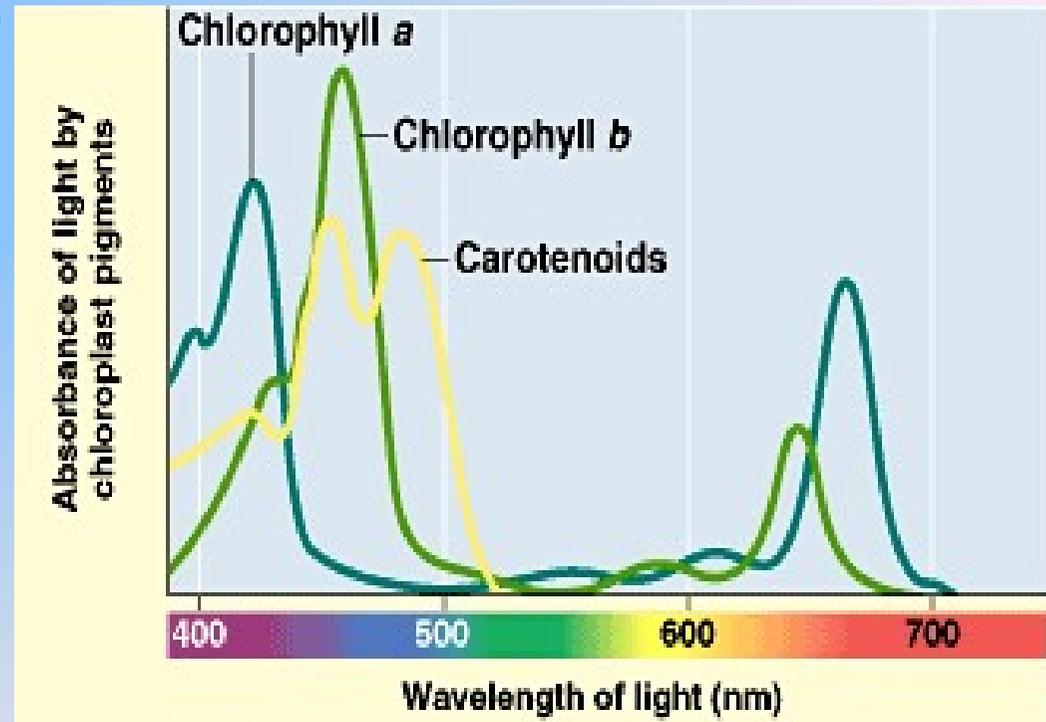
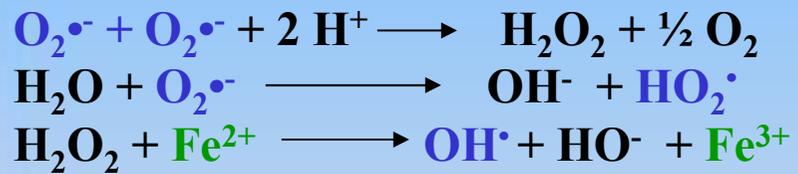


1 - Pigments organiques et phénomènes redox

Carotenoïdes

Hydrocarbones conjugués (alcènes)
avec une configuration **cis/trans**

hν



Elimination des radicaux libres !!



1 – Pigments et stabilité (durabilité)

Evolution de la couleur des pigments (durée et stabilité) : diffusion et absorption

Yeux bleus à la naissance ?

Iris = différents petits domaines et tissus cristallins

A la naissance , inhomogénéité → différents indices de réfraction

Seulement diffusion du bleu (pas de pigmentation = diffusion Rayleigh $\propto 1/\lambda^4$)

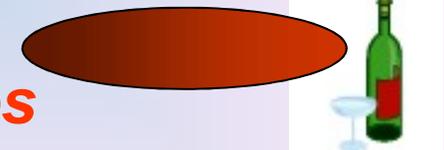
Quelques jours après → ***absorption*** formation de pigments



Couleur du vin rouge ?

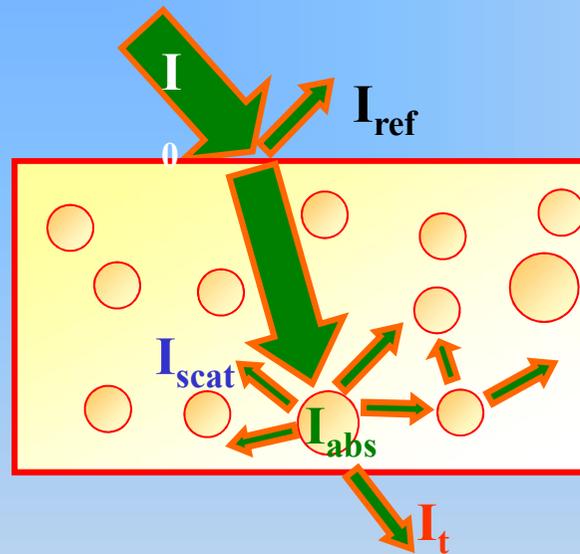
Flavonoïdes (rouge) → polymérisation (brique)

Plusieurs années → ***précipitation de polymères***





1- Interactions rayonnement - matière



~~I_{fluor}~~

$$I_o = I_{\text{ref}} + I_{\text{diff}} + I_{\text{abs}} + I_t$$

Réflexion diffuse

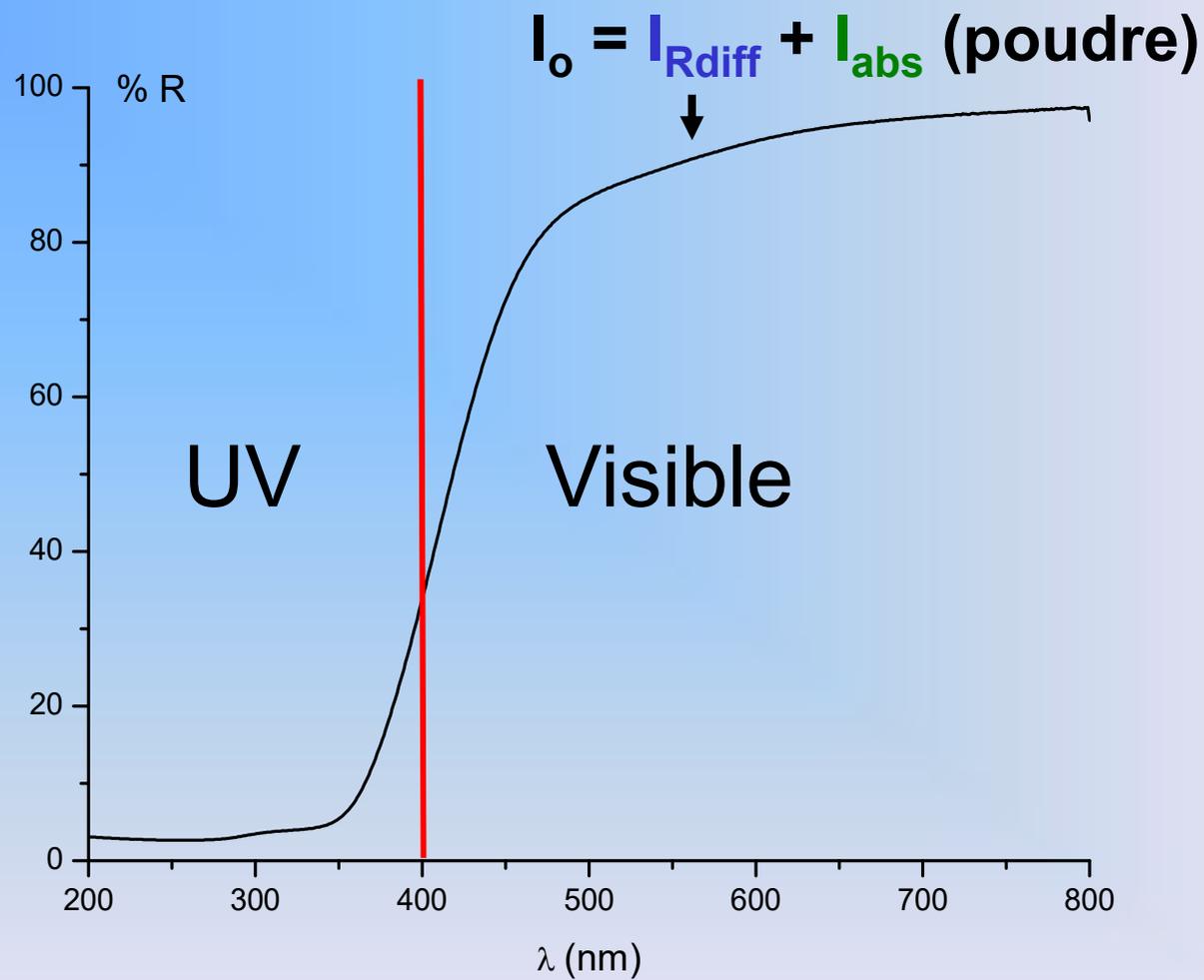
$$I_o = I_{\text{Rd}} + I_{\text{abs}} + I_t$$

Approximation

$$\left\{ \begin{array}{l} I_o = I_{\text{Rd}} + I_{\text{abs}} \text{ (poudre)} \\ I_o = I_{\text{abs}} + I_t \text{ (colloïdes en suspension)} \end{array} \right.$$



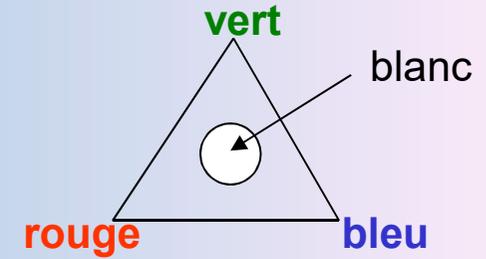
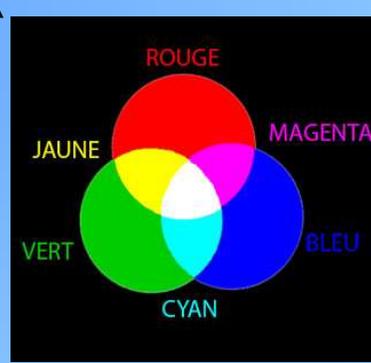
1- Réflexion diffuse sur poudre





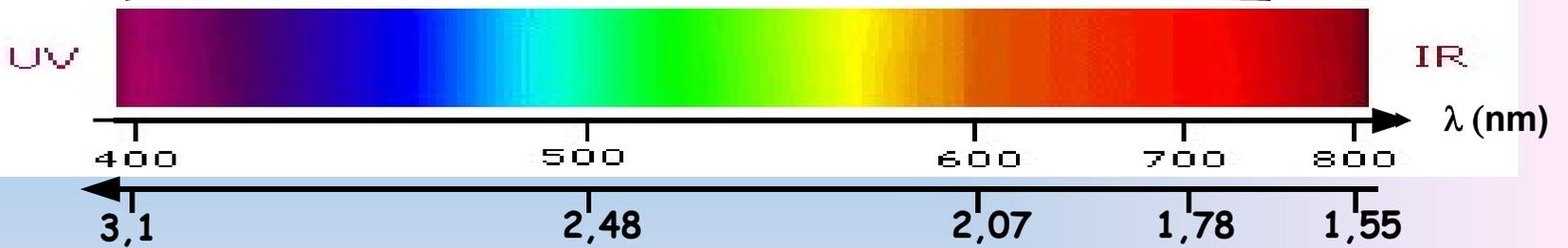
1- Spectre visible - couleur complémentaire

Sensibilité de l'oeil

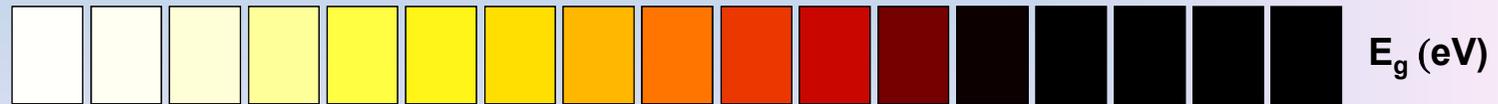


Sensibilité trichromatique

Spectre Visible

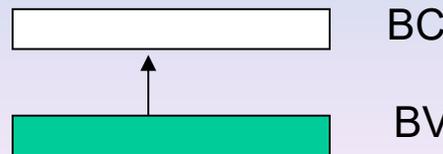


Couleur



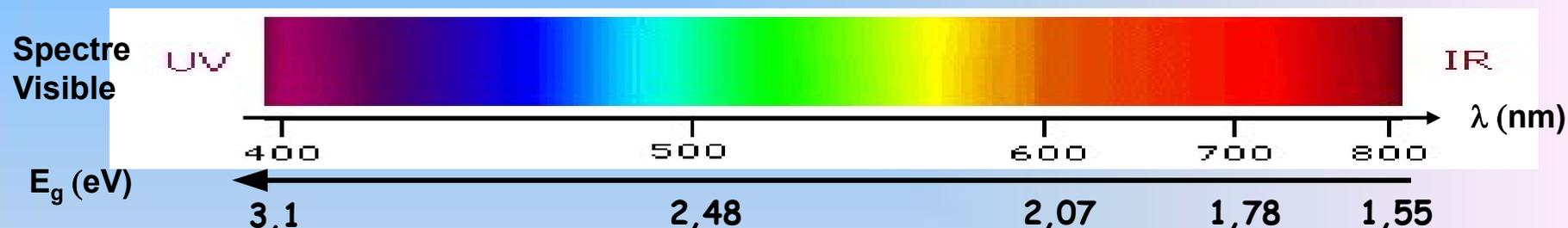
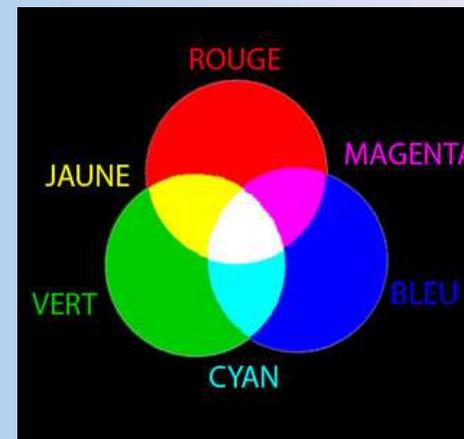
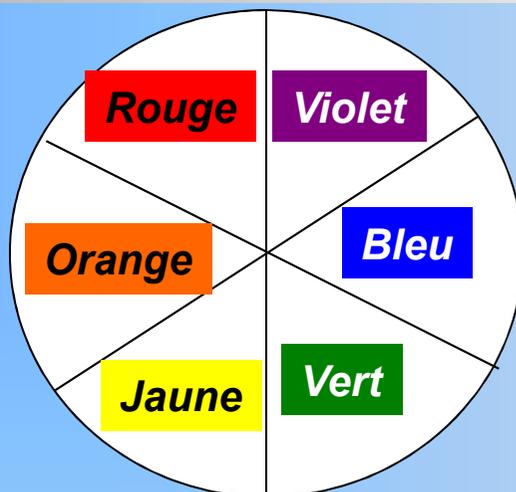
complémentaire

(semi-conducteur et gap BV-BC)





1- Spectre visible - couleur complémentaire

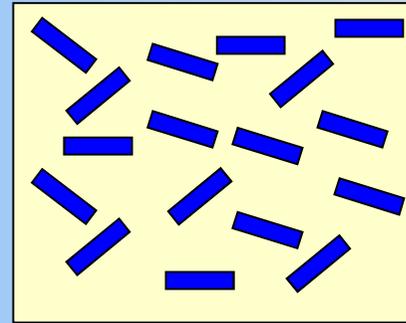


<i>Long d'onde (nm)</i>	<i>Couleur absorbée</i>	<i>Couleur complémentaire (transmise)</i>
400-435	<i>Violet</i>	<i>Jaune-Vert</i>
435-480	<i>Bleu</i>	<i>Jaune</i>
480-490	<i>Vert-Bleu</i>	<i>Orange</i>
490-500	<i>Bleu-vert</i>	<i>Rouge</i>
500-560	<i>Vert</i>	<i>Magenta</i>
560-580	<i>Jaune-vert</i>	<i>Violet</i>
580-595	<i>Jaune</i>	<i>Bleu</i>
595-605	<i>Orange</i>	<i>Vert-Bleu</i>
605-700	<i>Rouge</i>	<i>Cyan</i>

Pigments et colorants : définitions

- **Pigments** : particules organiques ou inorganiques, colorées blanches ou noires, insolubles dans le milieu d'application.
 - elles restent sous forme de particules dispersées
 - Les propriétés optiques du milieu sont induites par les caractéristiques d'**absorption** et de **diffusion** des particules.
- **Colorants** : composés solubles dans le milieu d'application
 - Pas de particules
 - Les propriétés optiques du milieu d'application ne sont induites que par les caractéristiques d'**absorption** du composé

Dispersion de particules



Couleur,
Opacité
Force de teinte



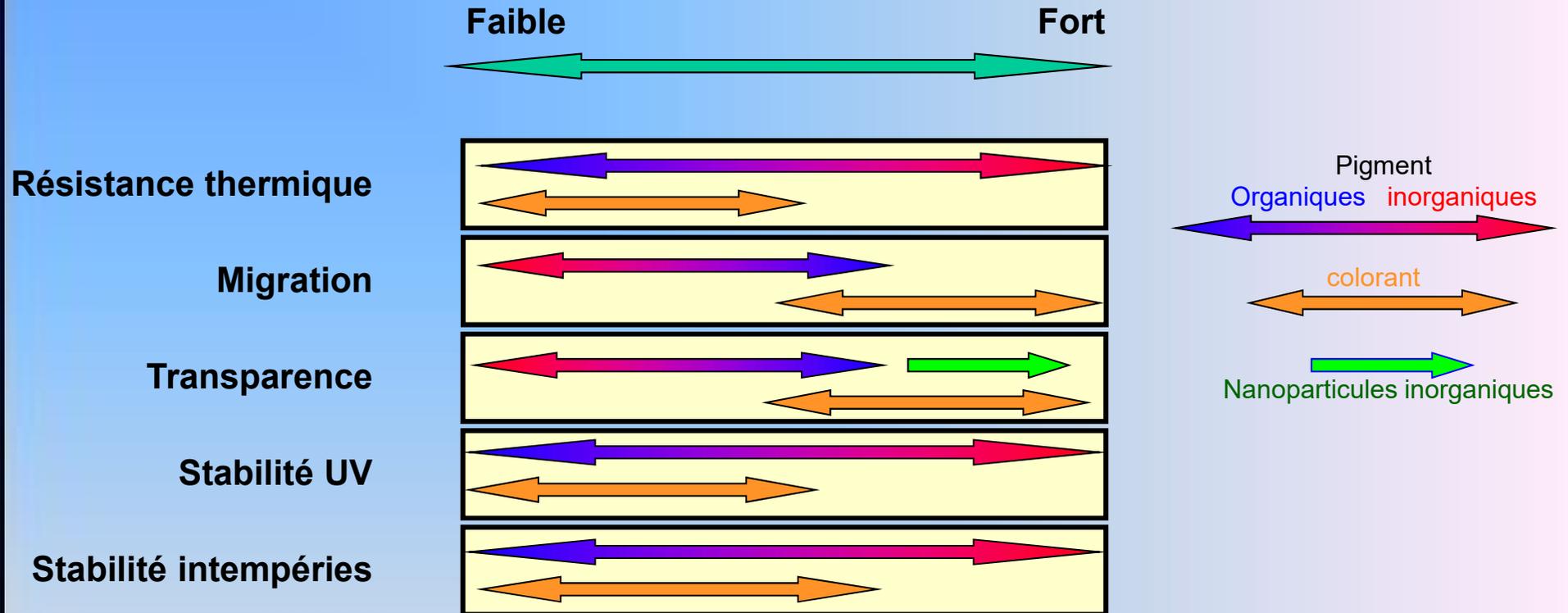
Les nanoparticules

Solubilisation



Couleur,
Transparence
Force de teinte

Pigments et colorants : avantages/inconvénients



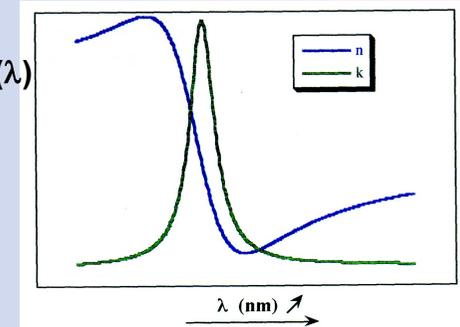
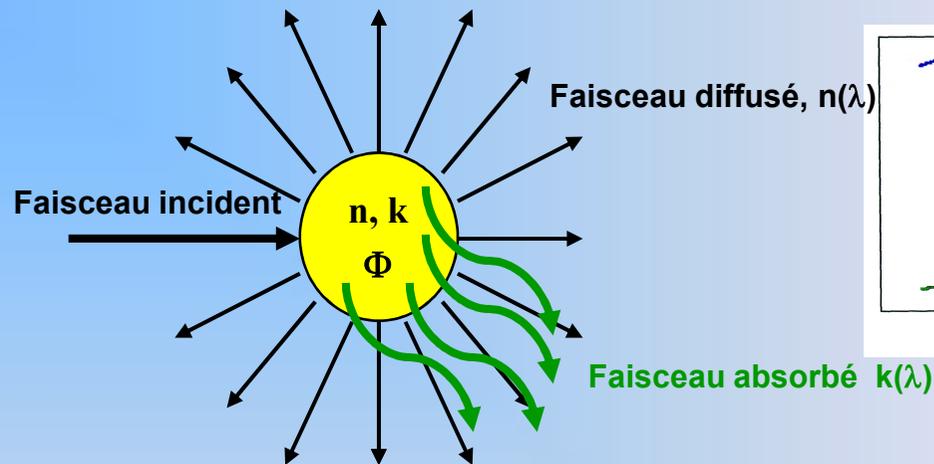
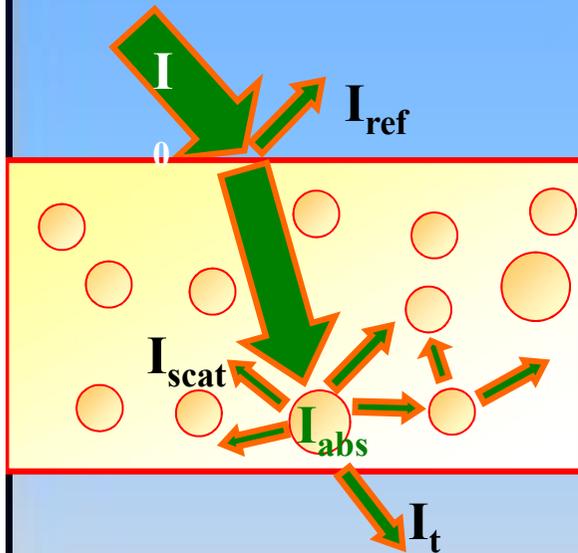
- Les points forts des pigments inorganiques : Stabilité thermique, lumière et intempéries, faible migration dans les supports
- Les nanoparticules peuvent combiner ces avantages avec la transparence des colorants



2- Pigments inorganiques : diffusion $n(\lambda)$ et absorption $k(\lambda)$

**Pigments
inorganique/organique**

- + Stabilité chimique et thermique et durabilité
- Absorption moindre



$n(\lambda) + i k(\lambda)$: indice complexe

$n(\lambda)$: indice de refraction

$k(\lambda)$: coefficient d'extinction

composition chimique et structure cristalline

Polarisabilité e- du réseau

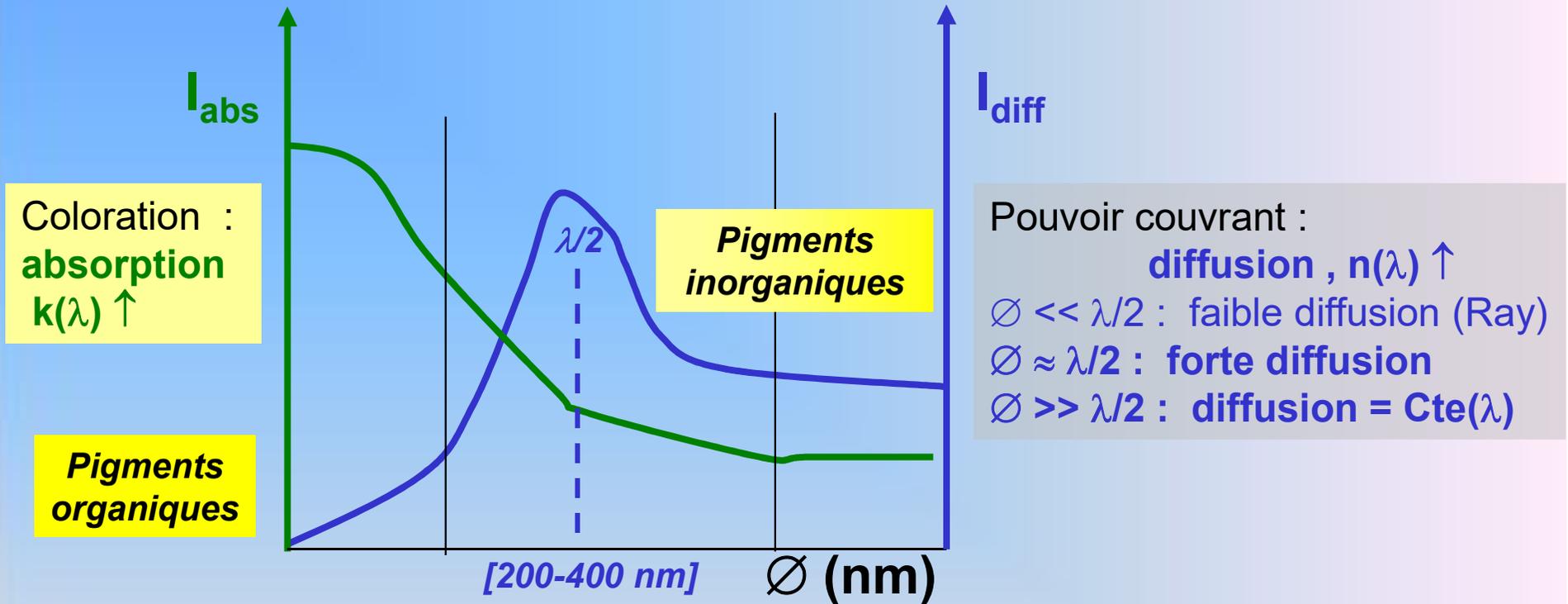
Gap optique (transitions e-)

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\mathbf{E} ; n \sim \sqrt{\epsilon_r}$$

Morphologie et tailles des particules (Φ)



2- Pigments inorganiques : influence de la taille des particules



Force de teinte \uparrow

Trouver le meilleur compromis entre \emptyset , $n(\lambda)$, $k(\lambda)$



3- TiO_2 Pigments blanc, Anti UV et activité photocatalytique

Principales applications

- Céramiques : industrie des fibres et électrocéramiques

poudre fine + limiter la porosité intragranulaire

Propriétés diélectriques (P, ϵ)
Composés dérivés de BaTiO_3

- Catalyseurs et support de catalyseurs acides
(variété anatase TiO_2)

Propriétés photocatalytiques

Poudre fine -monodisperse- :
grande surface spécifique (dépend de la température)

- Principales applications (variété rutil TiO_2)
pigment blanc (peinture, plastique, encre, papier)
→ 2/3 marché des pigments

Différentes tailles de particules fonction de l'application

Variation de la diffusion et de l'absorption avec la granulométrie

Indice de réfraction élevé



3- TiO₂ Pigments blanc, Anti UV et activité photocatalytique

- n (indice de réfraction) → diffusion (pouvoir opacifiant)

Relation de Kramers-Kronig

- k (coefficient d'extinction) → absorption

(pouvoir absorbant)

Propriétés intrinsèques (n,k) des solides cristallisés

- $I_{\text{diff}} = I_0 [2\pi/\lambda n_0]^4 [n^2 - n_0^2]^2 f(R)$ pour une particule

n_0 : indice de la matrice

$f(R)$: fonction dépendant de la taille de la particule

$$\frac{I_{\text{diff}}(\text{TiO}_2)}{I_{\text{diff}}(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 115$$
$$n = 2.7 \quad n = 1.6$$

$n \uparrow \quad I_{\text{diff}} \uparrow \quad \text{pouvoir colorant} \uparrow$

Effet de blanchiment ($\Phi > 30\text{-}40 \text{ nm}$)

Remarque : **problématique Anti UV** – formulation cosmétique- :

Absorption – **$k(\lambda)$ élevé** - (opacité) UV ↔ Transparence Visible – **$k(\lambda)$ faible** -

Le diamètre des particules est fonction de la différence $(n - n_0)$

$n \uparrow \rightarrow$ particules nanométriques

$n \downarrow \rightarrow$ taille des particules peut croître



3- TiO_2 Pigments blanc, Anti UV et activité photocatalytique

-3 variétés allotropiques :

-Rutile (la plus stable thermodynamiquement)

-Anatase (variété métastable, contient des OH ?)

Transformation Anatase-Rutile : 400°C - 1200°C
fortement influencée par la nature des anions
présents dans le milieu de précipitation

- Brookite (obtenue par synthèse hydrothermale)

- Réseaux quadratiques ($\text{Ti(IV)-O [6]} = 1.93\text{-}1.99 \text{ \AA}$, $r_{\text{ion}} = 0.61 \text{ \AA}$)
densité : (Anatase) 3.9 g/cm^3 (Rutile) 4.3 g/cm^3

- Rutile : réseau hex comp $\text{O}^{2-} + \frac{1}{2}$ sites Octaédriques Ti^{4+}

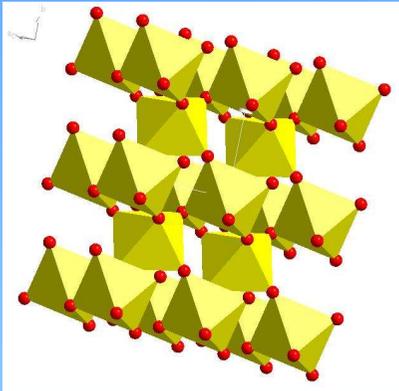
Octaèdres TiO_6 liés par des sommets et des arêtes

- Anatase : réseau cfc $\text{O}^{2-} + \frac{1}{2}$ sites Octaédriques Ti^{4+}

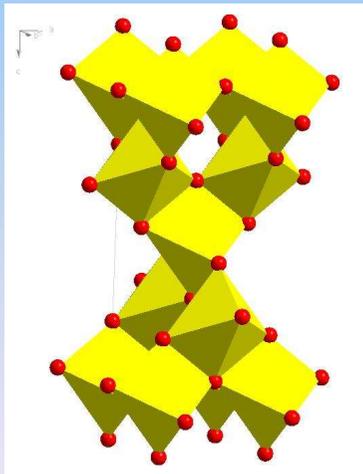
Octaèdres TiO_6 liés uniquement par des arêtes



3- Pigments anti UV : oxydes à base de Ti

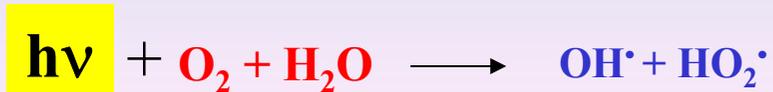
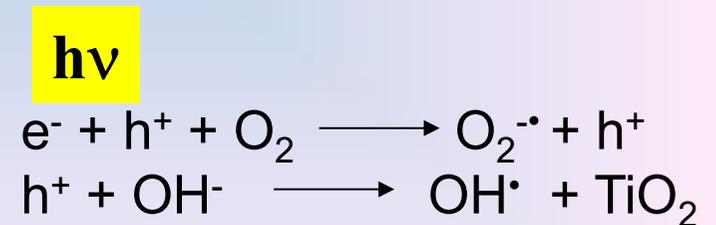
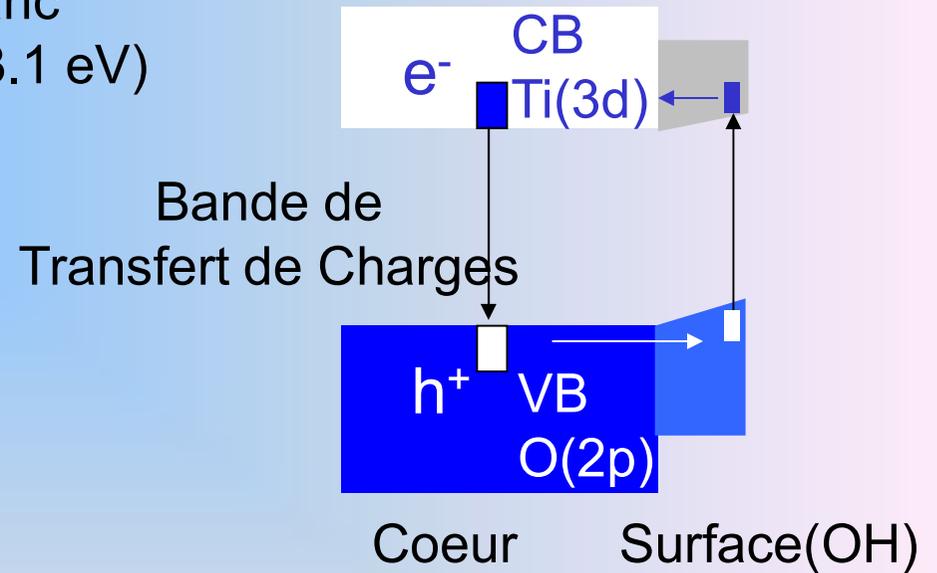


Rutile -TiO₂
 n = 2.75 , Pigment blanc
 Absorbeur UV (E_g = 3.1 eV)



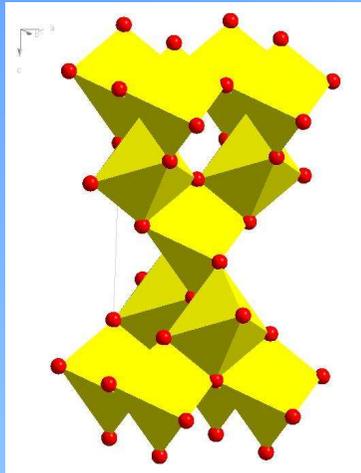
Anatase -TiO₂
 n = 2.52
 Absorbeur UV (E_g = 3.2 eV)
 Activité photocatalytique ↑

Formation de couples e⁻/h⁺
 Recombinaison 30 10⁻⁹ s
 Formation de peroxydes

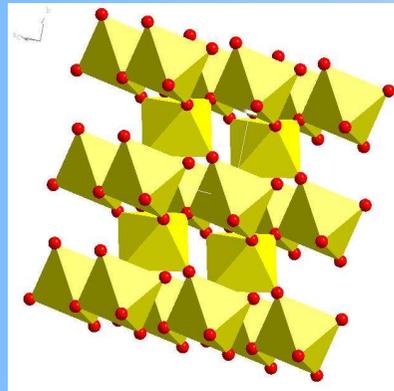




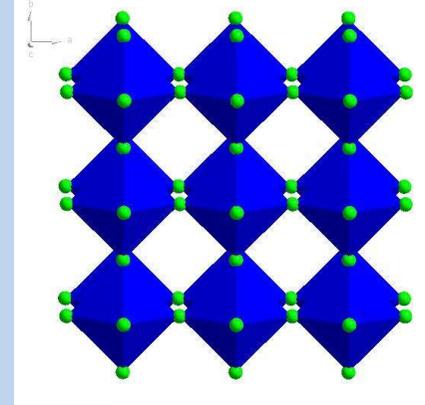
3 - Anti UV : composés à base de Ti



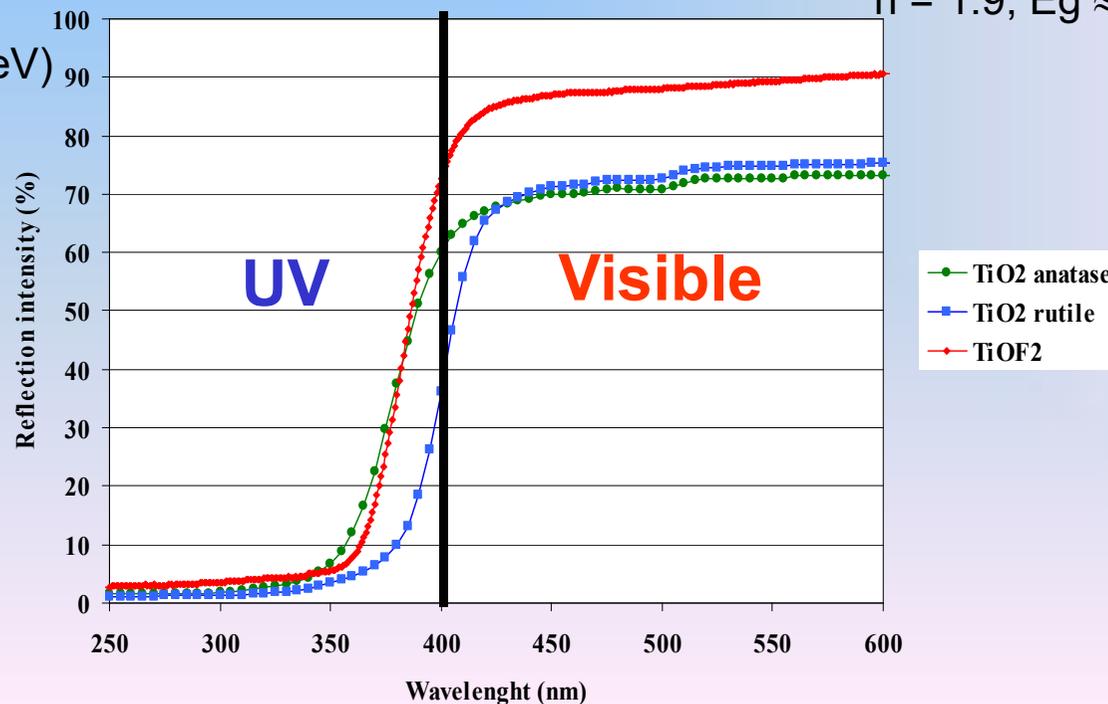
Anatase -TiO₂
Quadratique (I4₁/amd)
 $\rho = 3.91 \text{ g/cm}^{-3}$
 $n = 2.52, E_g = 3.25 \text{ eV}$



Rutile -TiO₂
Quadratique(P4₂/mnm)
 $\rho = 4.32 \text{ g/cm}^{-3}$
 $n = 2.75, E_g = 3.1 \text{ eV}$



'TiOF₂' -Ti_{0.75}OH_{1.5}F_{1.5}
Cubique (Pm3m)
 $\rho = 3.08 \text{ g/cm}^{-3}$
 $n = 1.9, E_g \approx 3.2 \text{ eV}$





3 - Pigments anti UV : oxydes à base de Ti

- Potentiel d'ionisation $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} > Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$

Par réduction de $TiO_2 \rightarrow$ oxydes de Magnéli Ti_nO_{2n-1}
(formation de plans de glissement)

Comparaison avec CeO_2 (Réduction) :

simple départ d'oxygène avec conservation du réseau fluorine

**CeO_2 (caractère plus ionique) + réductible
que TiO_2 (caractère plus covalent)**

- Gap 3.08 eV [BV O(2p) \rightarrow BC Ti(3d)]

Photocatalyse (importante avec réseau anatase)

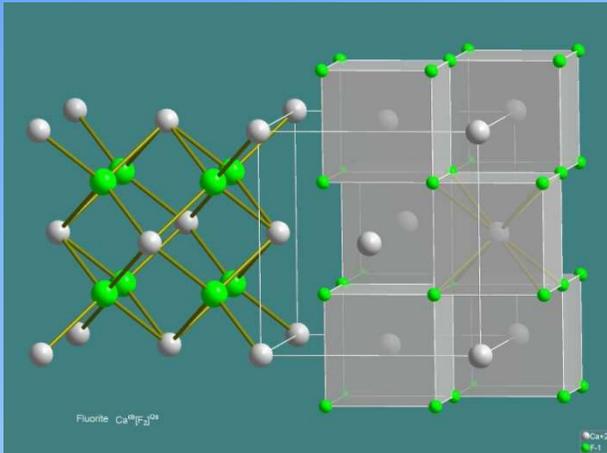
= destruction des déchets organiques (oxydation)

$h\nu \rightarrow O^-/h^+$ (BV) (oxydant puissant)



4 - Pigments à base de Ce et phénomènes rédox

Fluorine CeO_2

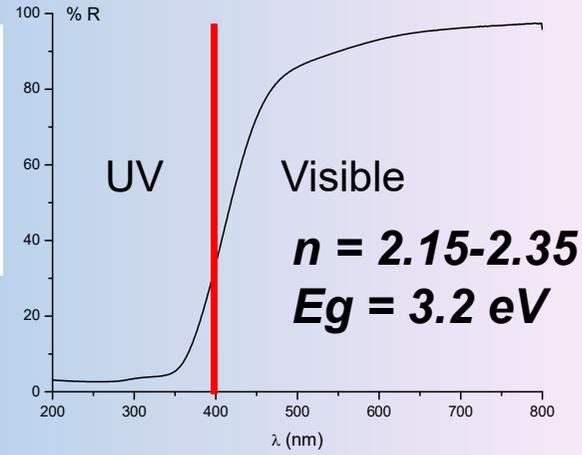


Caractère basique (ionique)
des liaisons $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$

>

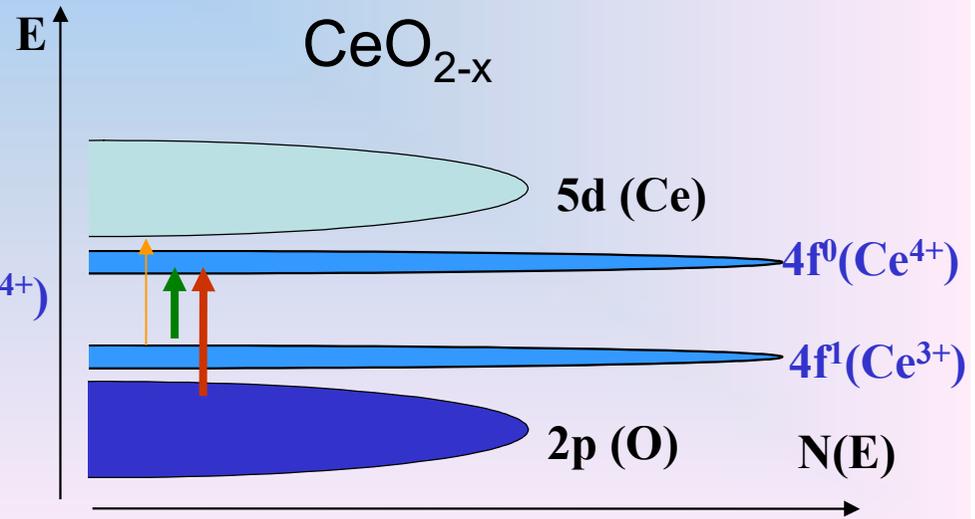
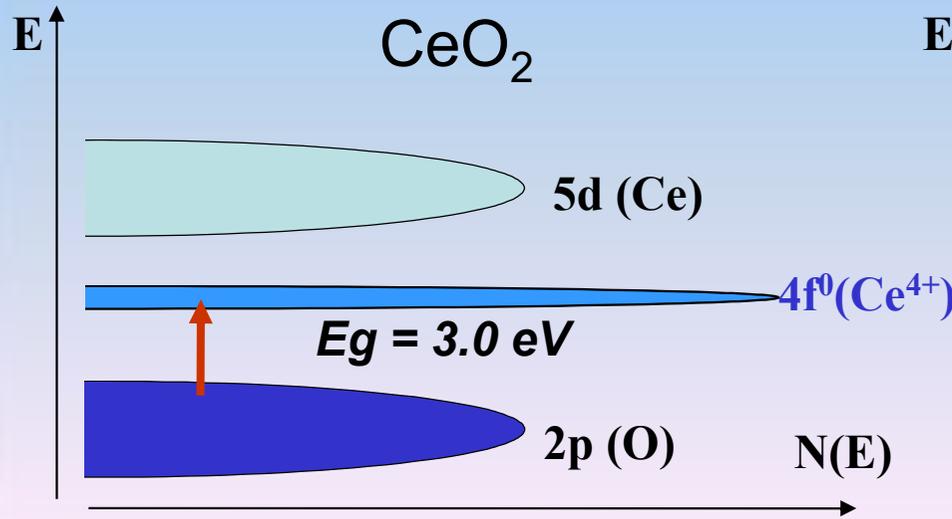
$\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ (TiO_2)

- Polarizabilité e- ↓
- Indice de réfraction ↓
- Gap optique =



Création de Ce^{3+} + lacunes O^{2-}
Réaction rédox ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $E_0 = 1,74\text{V}$, très oxydant)
Limitation des gaz à effets de serre (CO , C_xH_y , NO_2)

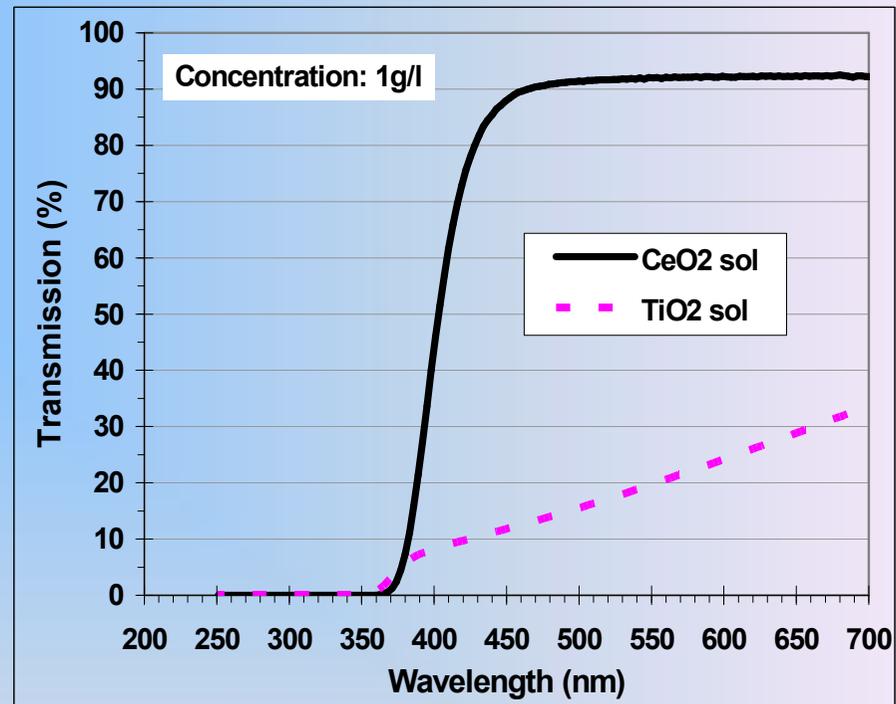
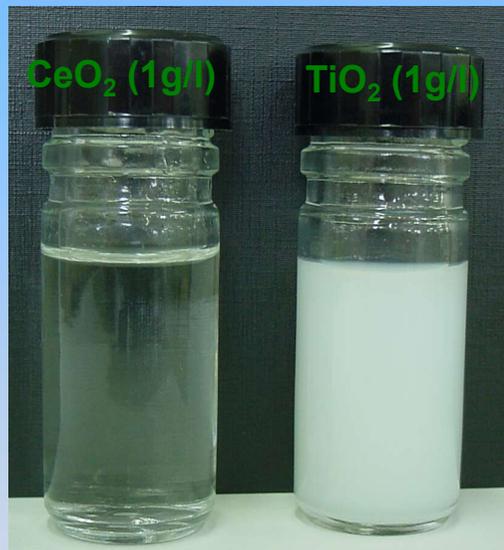
Absorbeur UV



Cerium oxide is an excellent candidate for Coatings Technologies

Nano CeO_2 : Invisibility and efficiency

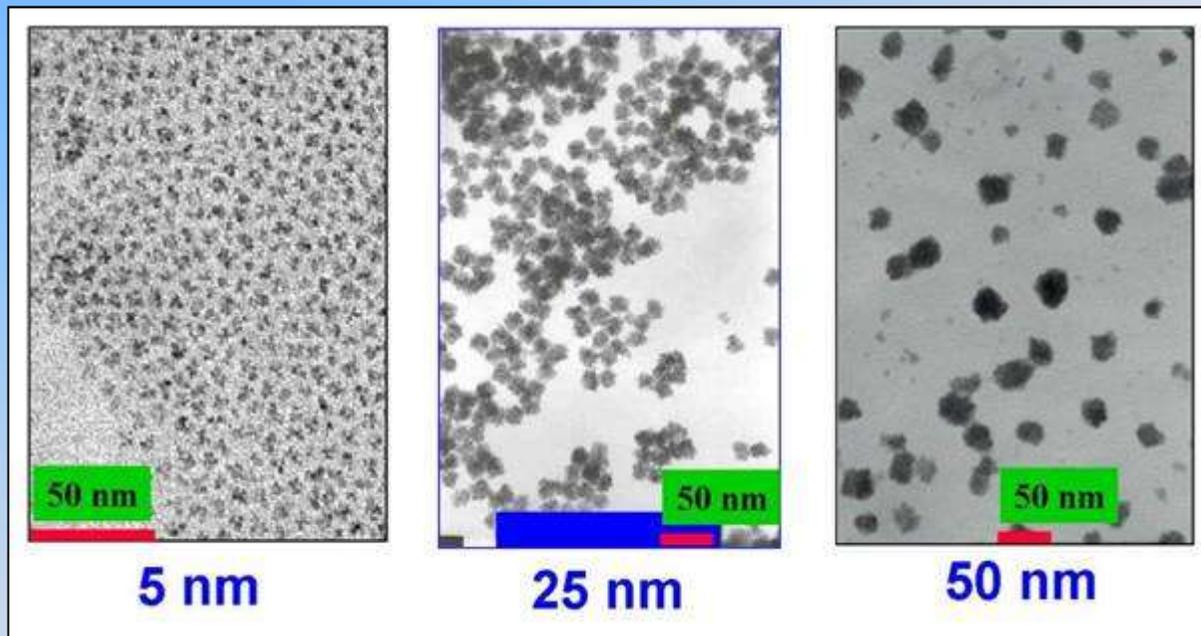
Nano CeO_2 small enough to be transparent



Better transmission in visible light

CeO_2 absorbs UV without being photoactive ...

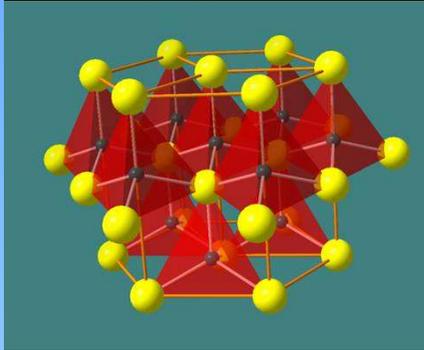
Size control: 5 to 100 nm and above



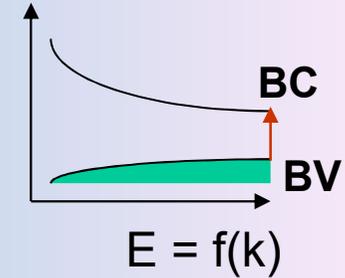
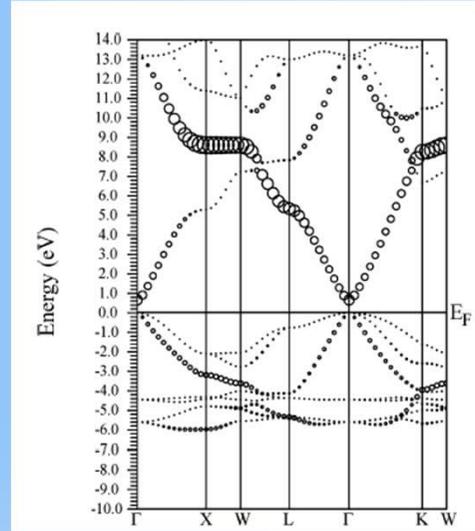
Stable suspensions below 100 nm

Powder above 100 nm

Composition / Structure Cristalline



Courbes de dispersion



**Transitions
directes ou
indirectes :
courbes de
dispersion**

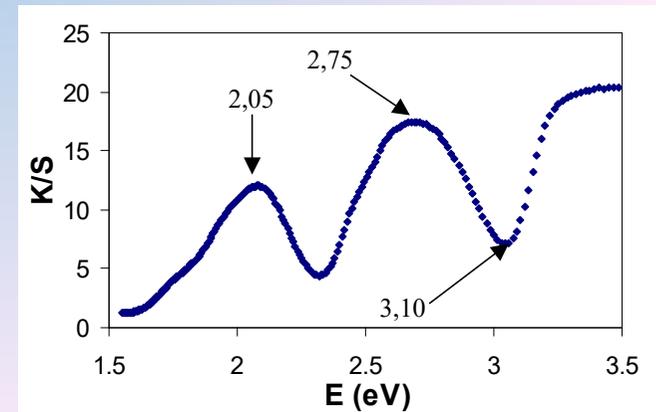
Transitions Dipolaires
Electriques

$$\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle^2 \text{ [R\`egle d'or de Fermi]}$$

R\`egles de s\`election ($\Delta S = 0$, $\Delta L = \pm 1$)
Influence de la sym\`etrie du site

Force d'oscillateur f ↗

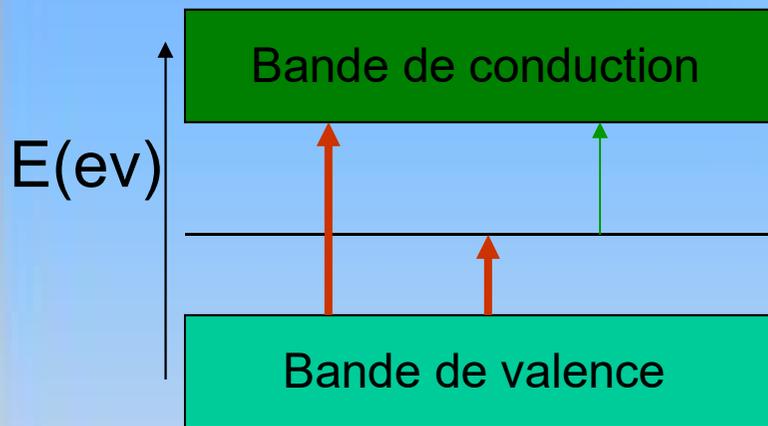
Absorbance K/S [$1/(1+AE^2)$, $\text{ArcTAN}(E)$] ↗





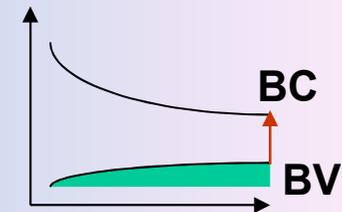
5- Quels cations et quels mécanismes pour une couleur d'origine chimique ?

Les paramètres pertinents pour la couleur (diffusion + absorption) :
 $n(\lambda)$ (indice de réfraction) : dépend de la polarisabilité du réseau
 $k(\lambda)$ (coefficient d'atténuation) : transitions électroniques dans le solide



Transfert inter-atomique (BTC, intervalence ...)
 Forte absorbance

Transfert intra-atomique (transitions d-d, f-d, f-f...)



$$E = f(k)$$

Transitions directes ou indirectes :
 courbes de dispersion

Les éléments de transition (d)

Periodic Table of Elements

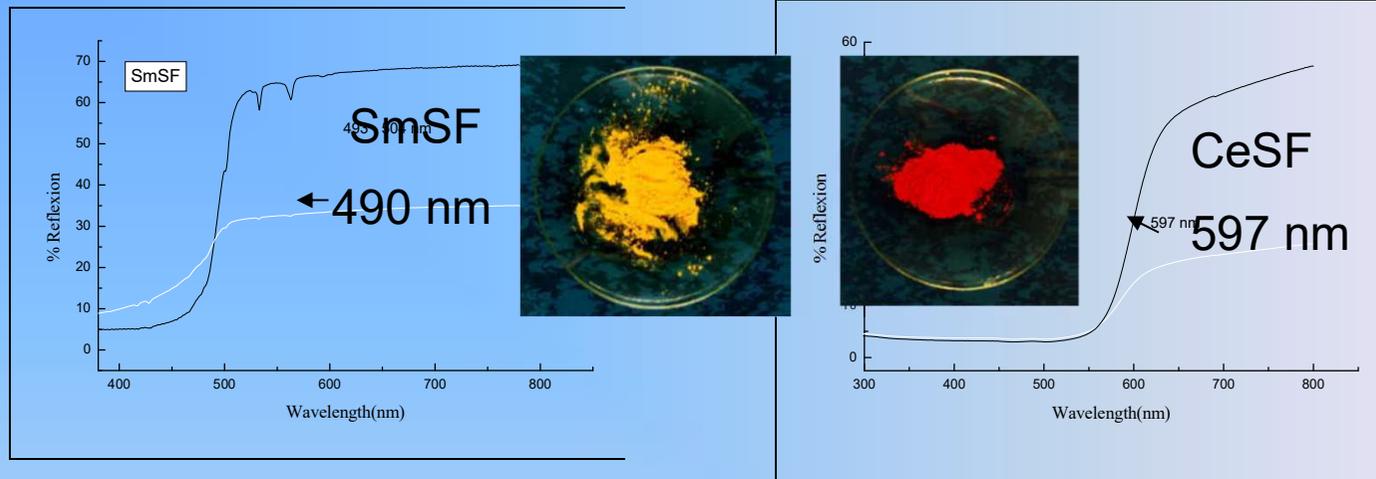
H																	He
Li	Be	Periodic Table of Elements										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Unq	Unr	Unh	Uns	Uno	Une	Uun	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Legend:
 Red: Orbitals Filling Light Metals
 Green: Orbitals Filling
 Yellow: Orbitals Filling Non-Metals
 Blue: Orbitals Filling
 Orange: Outer Orbitals Filled

Les terres rares (f)



5- Mesure de $k(\lambda)$: reflection diffuse



- Position du seuil d'absorption λ_c

- Forte variation de l'absorption sur une faible plage $\Delta\lambda$

$$\delta k(\lambda)/\delta\lambda \uparrow$$

5 – Règles de sélection ($\Delta S = 0$, $\Delta L = \pm 1$), force d'oscillateur $f \uparrow$

Transitions dipolaires électriques

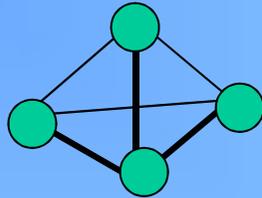
$\delta k(\lambda)/\delta \lambda \uparrow$



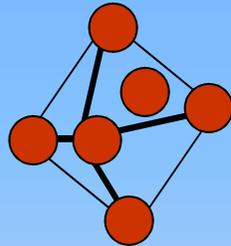
Ions	Transition	f
Ti ³⁺ , V ⁴⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	3d ---> 3d ($\Delta L = 0$)	$\Delta S \neq 0 : 10^{-8}$ $\Delta S = 0 : 10^{-4}$
Cu ⁺ , Ag ⁺	ns ---> (n-1)d	10^{-5} - 10^{-4}
In ⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺ Tl ⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺	np ---> ns	10^{-5} - 10^{-4}
Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Tm ³⁺ , Yb ³⁺	4f ---> 4f	10^{-6} - 10^{-7}
Ce ³⁺ , Eu ²⁺	5d ---> 4f	10^{-1}
Ti, V, Nb, Fe, Ce, Eu ...	Intervalence	10^{-1}
Titanate, Zirconate, Tantalate, Niobiate, Vanadate, Molybdate, Tungstate, Uranate	Transfert de charge	10^{-1}



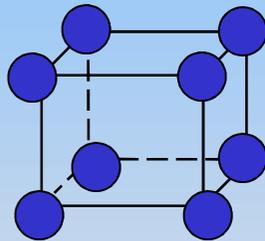
6 - Les grandes classes de composés et leurs couleurs



1- **Le motif tétraédrique** : les structures wurtzite et spinelle



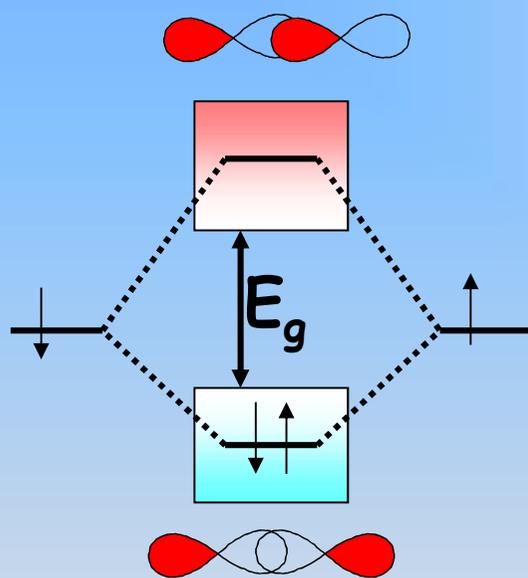
2- **Le motif octaédrique** : les réseaux corindon, rutile et perovskite



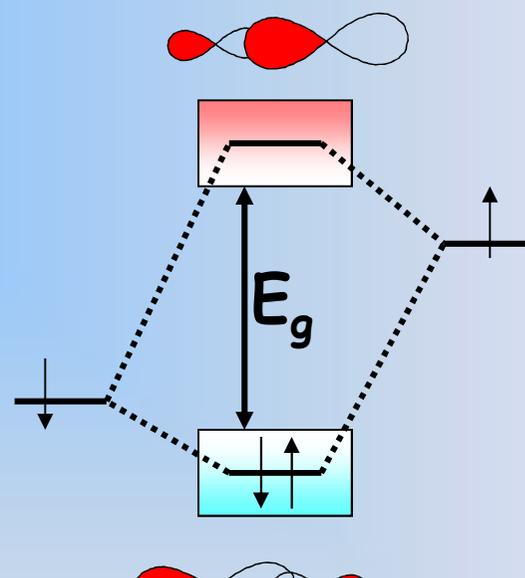
3- **le motif cubique** : la structure fluorine

Variation de l'indice de réfraction **$n(\lambda)$ (diffusion)**
et coefficient d'atténuation **$k(\lambda)$ (absorption)**
dans une même série

La différence d'électronégativité (ionicté de la liaison) et le gap optique



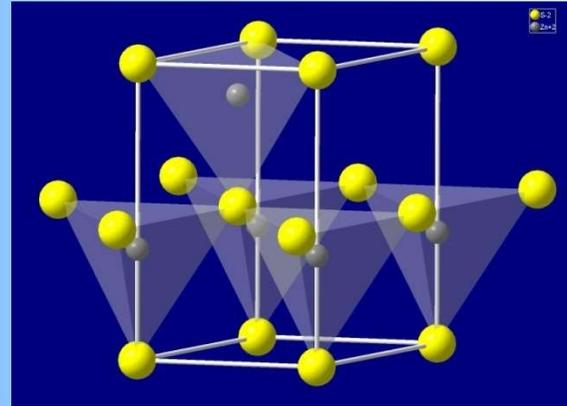
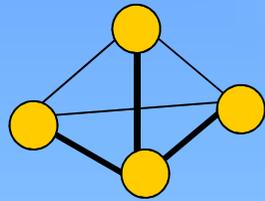
La liaison covalente



La liaison ionique

$\Delta\chi \nearrow \longrightarrow E_g \nearrow$

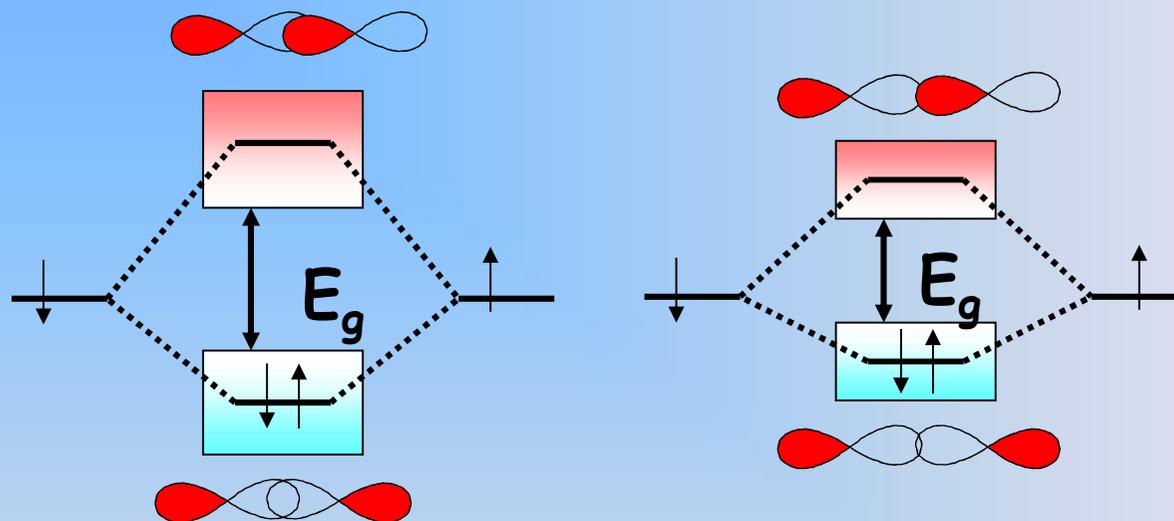
La différence d'électronégativité (ionicité de la liaison) et le gap optique : cas des sulfures



	d^{10}		E_g (eV)	$n(500 \text{ nm})$
ZnS	Zn^{2+}	BC (d-Métal)	3,6 eV (blanc)	2,35
CdS	Cd^{2+}	BTC	2,4 eV (jaune)	2,50
HgS	Hg^{2+}	BV (S-3p)	2,0 eV (rouge)	2,70

$\Delta\chi \downarrow$
Polarisabilité $e^- \uparrow$ \rightarrow **Covalence \uparrow** \rightarrow **Gap optique \downarrow**
Indice de réfraction \uparrow

La polarisation - le paramètre de recouvrement orbitalaire et le gap optique

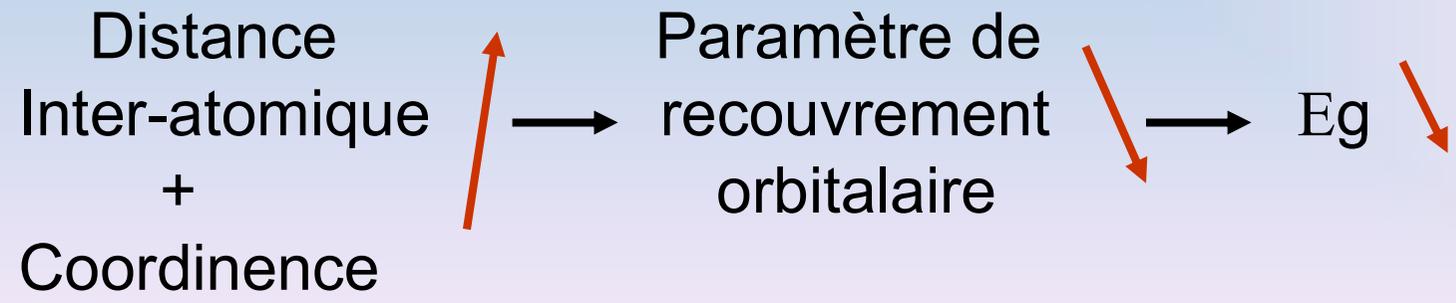
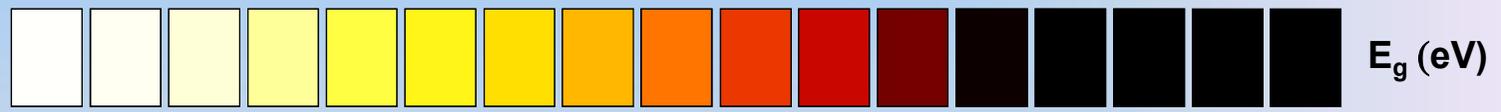
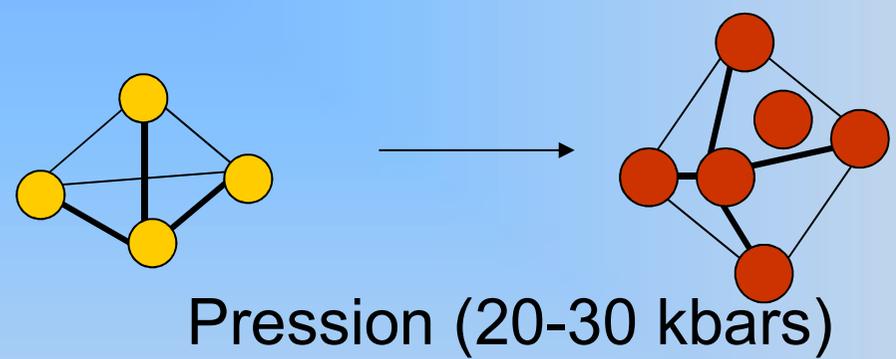


Distance Inter-atomique \nearrow \longrightarrow **Paramètre de recouvrement orbitalaire** \searrow \longrightarrow **E_g** \searrow

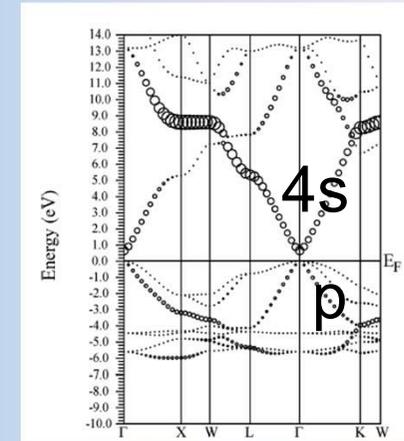
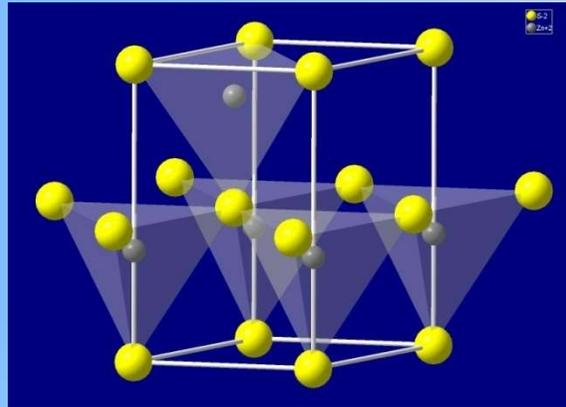
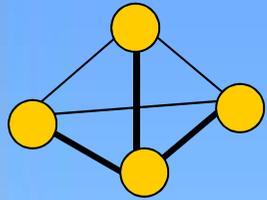
Le paramètre de recouvrement orbitalaire – la distance inter-atomique et le gap optique

CdS (ZnS)

CdS (NaCl)



Du sulfure à l'oxyde : évolution du gap optique



ZnO



BC (4s-Zn)

BTC

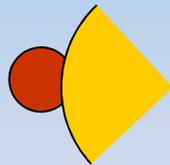
E_g (eV)

$n(500 \text{ nm})$

3,2 eV (blanc)

2,00

ZnS



BV (p-Anions)

3,6 eV (blanc)

2,35

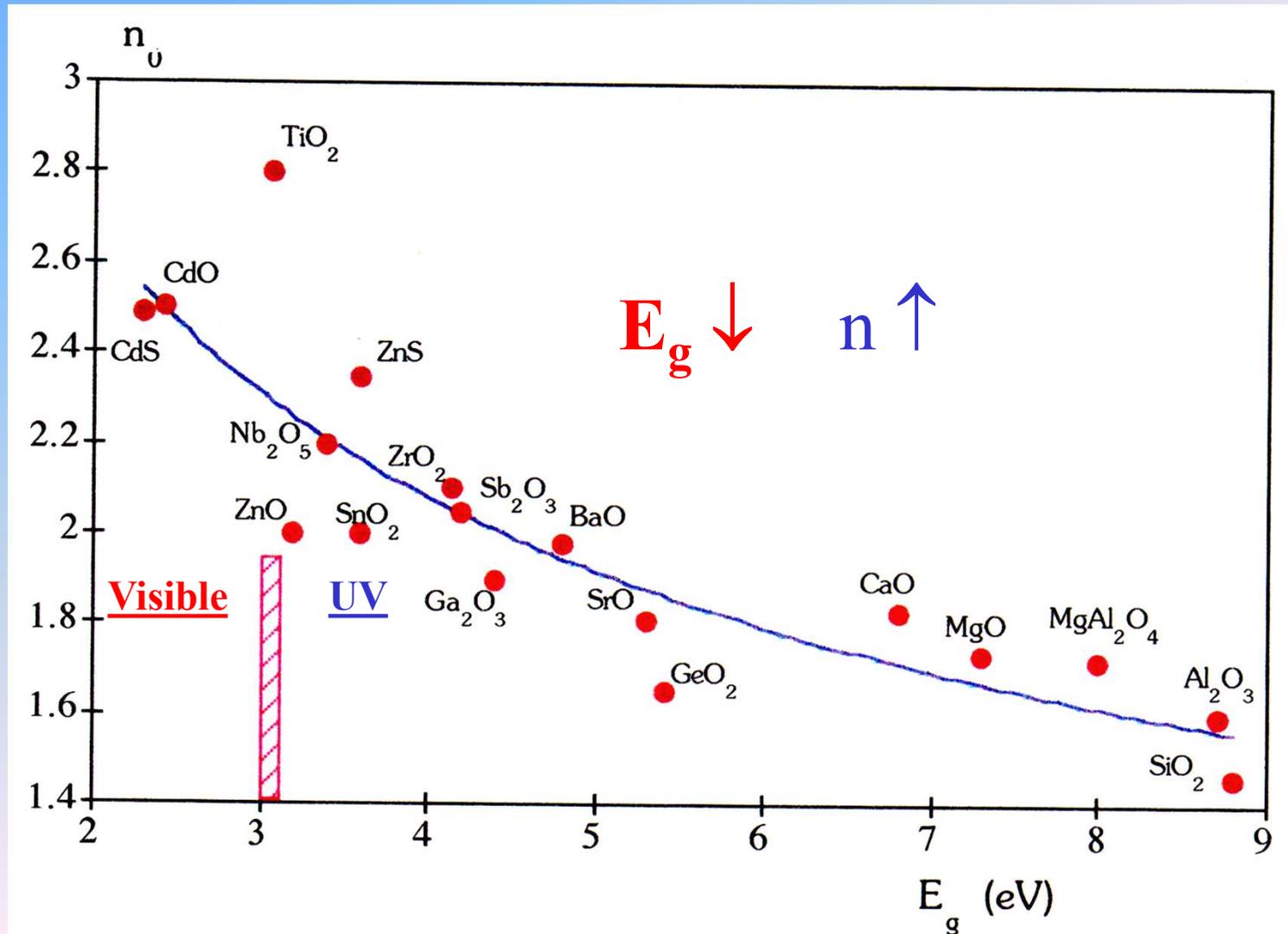
ZnO → ZnS **Covalence ↓ (gap ↑) Polarisabilité (S) ↑ (n ↑)**

ZnO (blanc → jaune) : gap ↓ avec la température (distance Zn-O ↑)



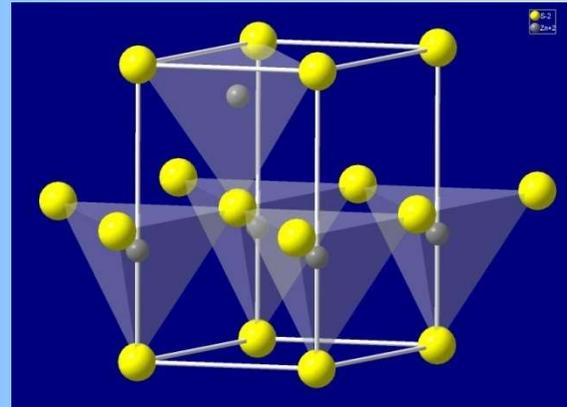
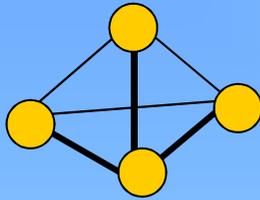
6- Les paramètres intrinsèques : E_g (gap) et n

Bande de Transfert de Charges-BTC , cations à couche pleine



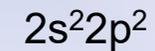
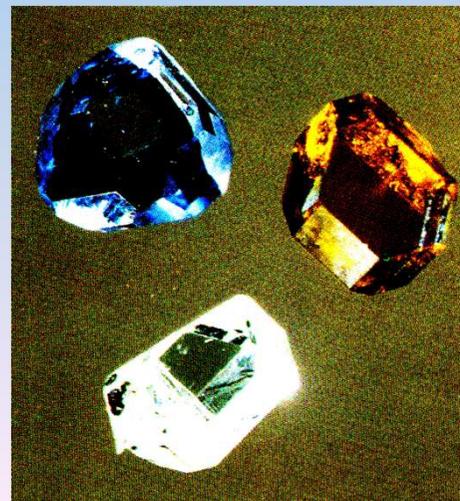
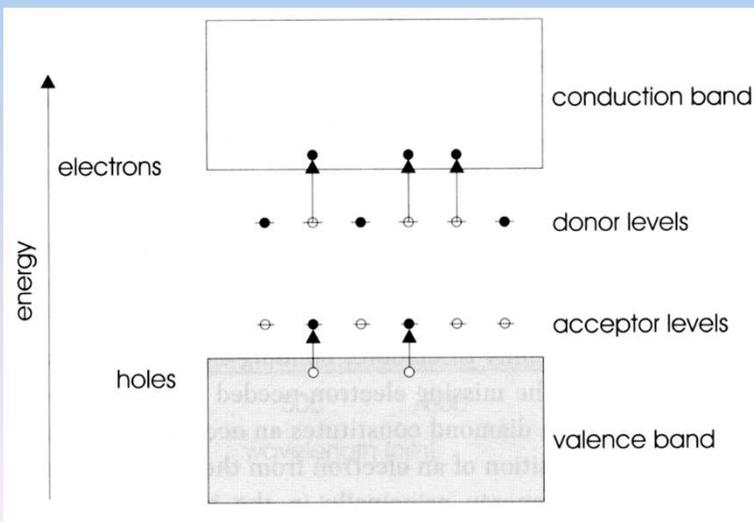


6- Le motif tétraédrique : la structure wurtzite



→ Caractère covalent des liaisons → Transfert de charges

C-diamant hexagonal : $E_g = 5,4 \text{ eV}$, $n(500 \text{ nm}) = 2,40$

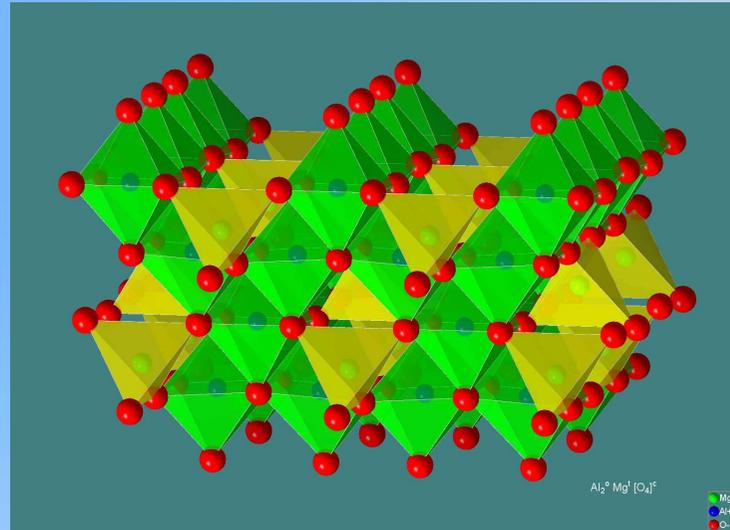
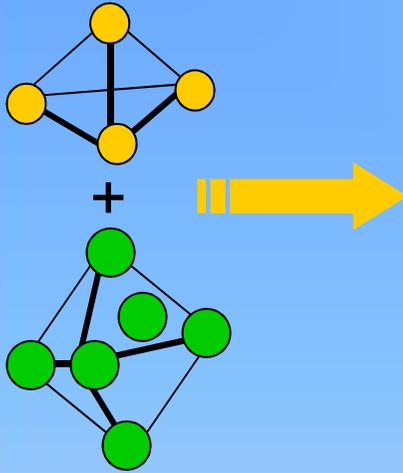


Bleu (B accepteur)

Jaune (N donneur)



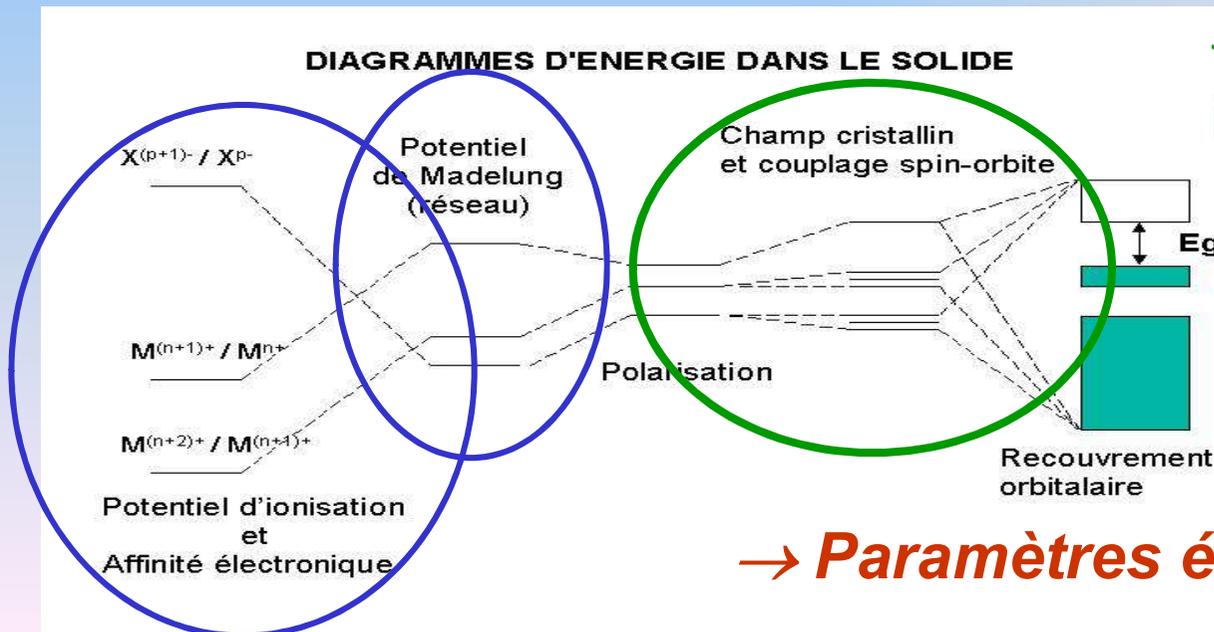
7- Le motif tétraédrique : la structure spinelle



Structure dérivée

Grenat : $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
2 sites Oh + 3 sites Td
 $\text{Y}_3\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ (YIG)

Occupation des sites Td et Oh par les ions de transitions (d)

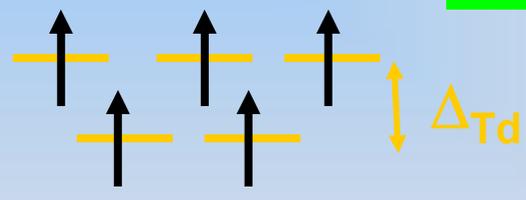
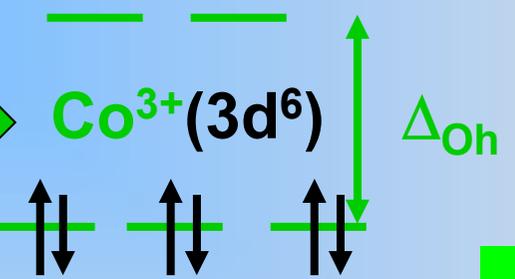
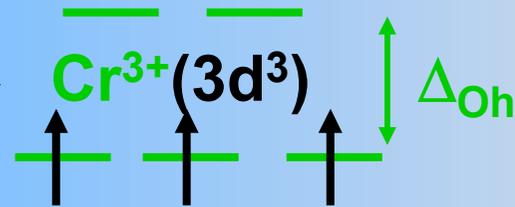
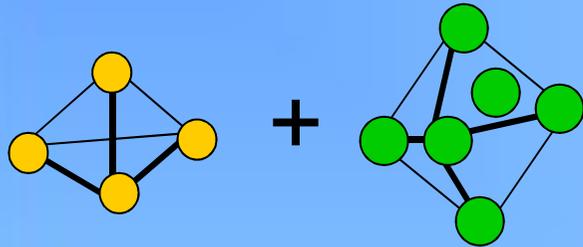


→ Transitions intra-atomiques

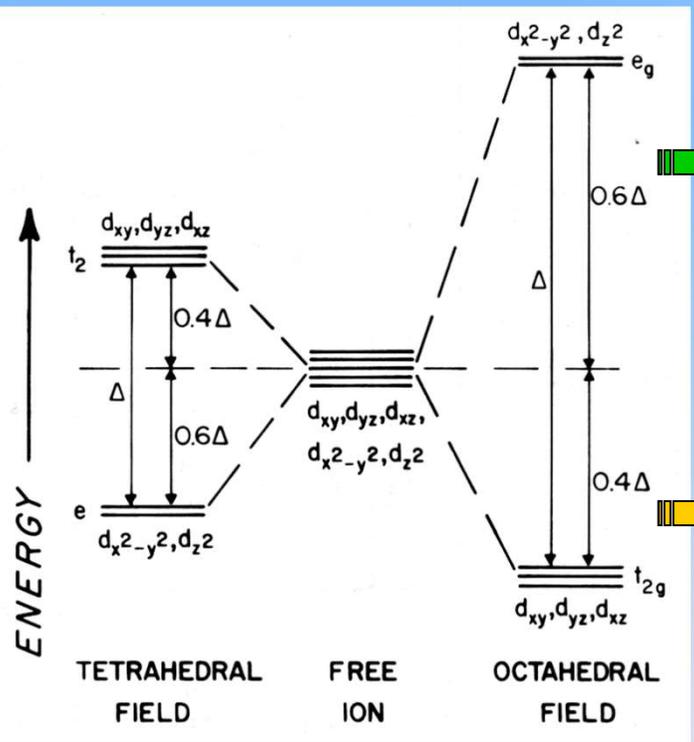
→ Paramètres électrostatiques



7- Le motif tétraédrique : la structure spinelle

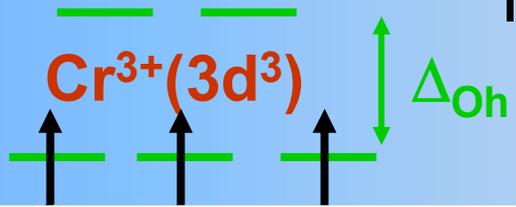
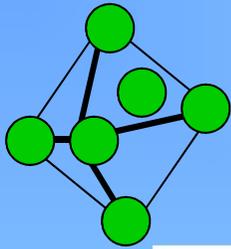


→ *Transitions Intra-atomiques*

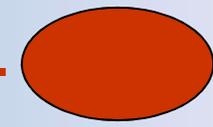
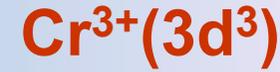
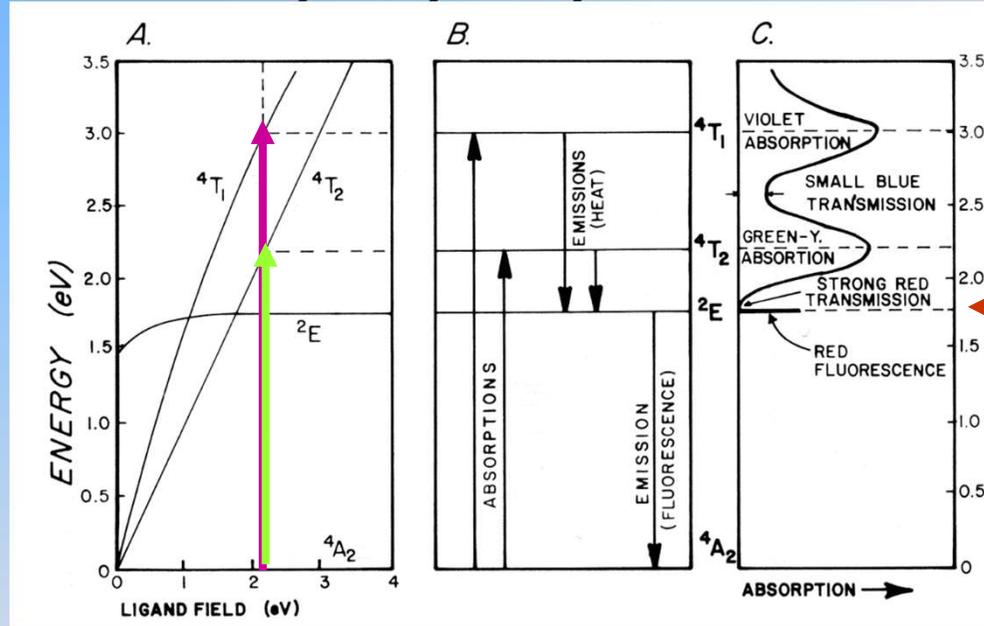
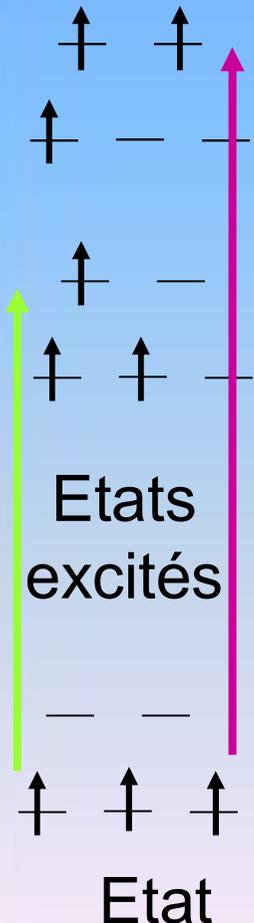




7- Le motif tétraédrique : la structure spinelle



Influence du champ cristallin



→ *Transitions Intra-atomiques*



2 transitions, **Champ plus intense**



2 transitions, **Champ moins intense**

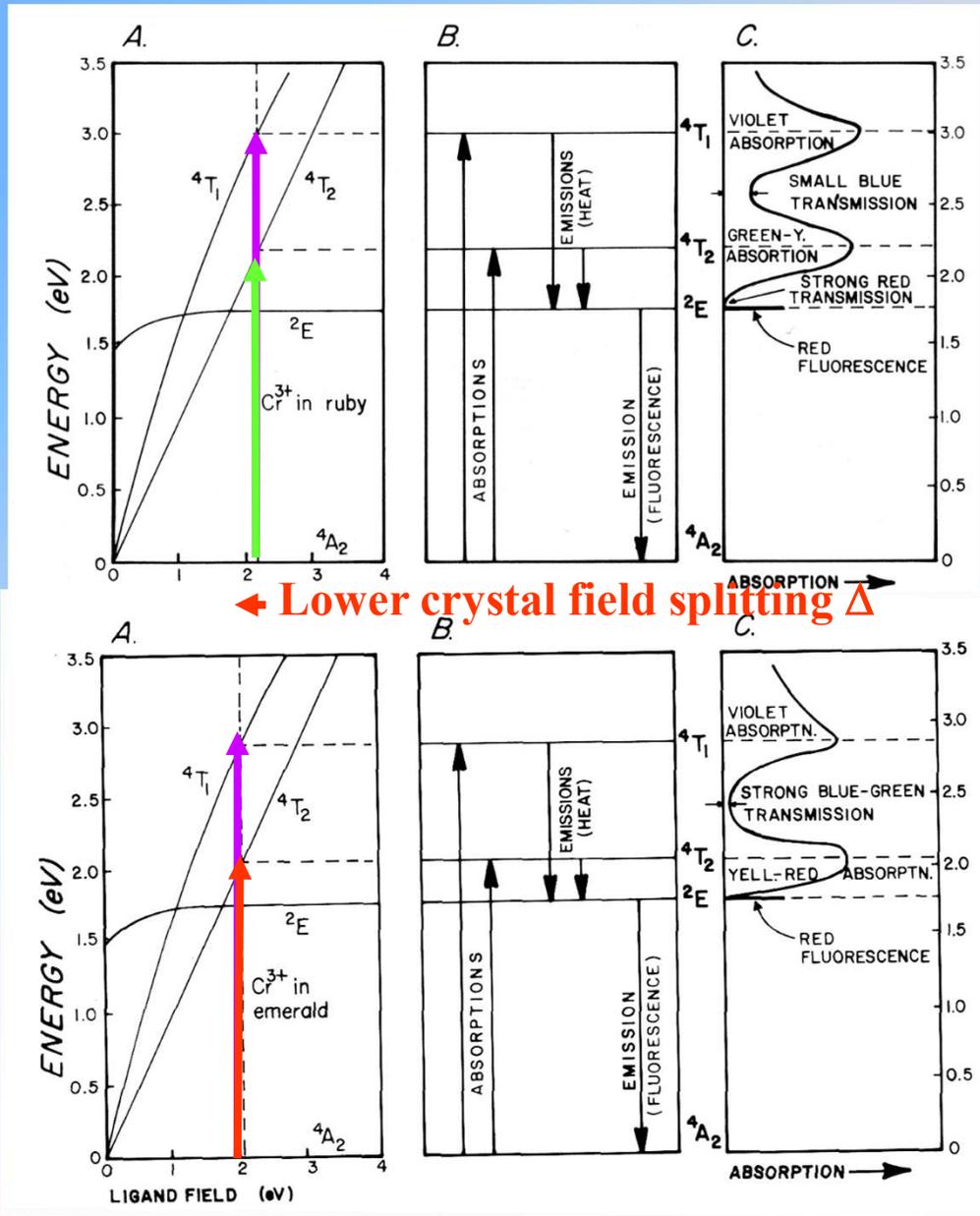
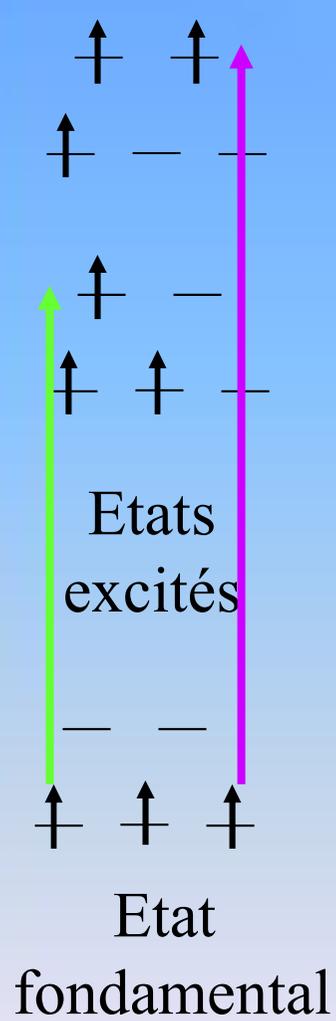


Couleur = Sonde locale

Etat fondamental



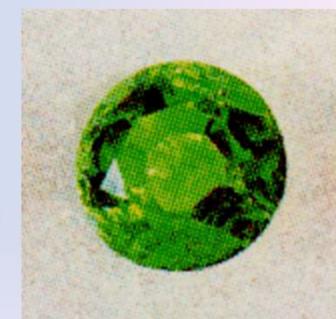
7 - Transitions d-d : Cr³⁺ (3d³) dans corindon α-Al₂O₃ et beryl (Be₃Al₂Si₆O₁₈)



Cr³⁺ :
α-Al₂O₃



Cr³⁺ :
Be₃Al₂Si₆O₁₈





7- Le motif octaédrique : la structure corindon

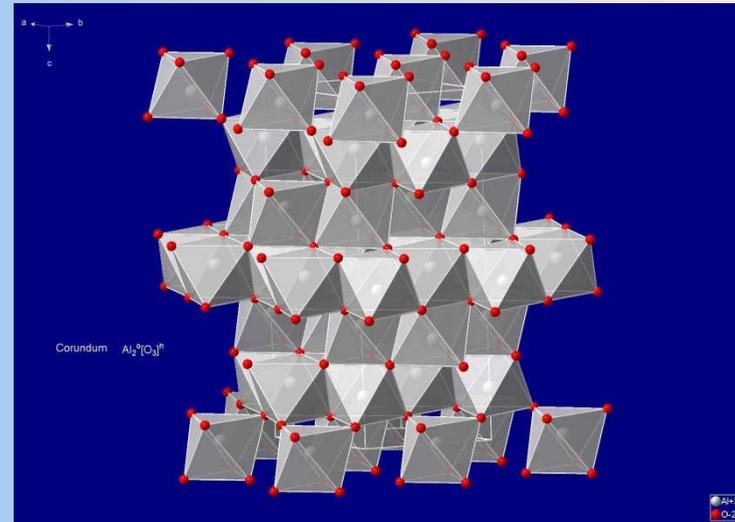
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($n=1.4$, $E_g = 8,7$ eV) 
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($n=2,9$, $E_g = 2,0$ eV) 

Electronégativité $\chi \uparrow$, Polarisation \uparrow

Transfert de charges favorable:



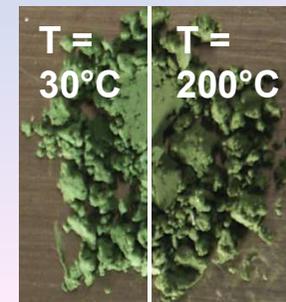
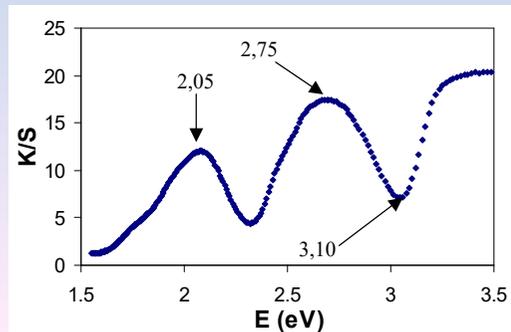
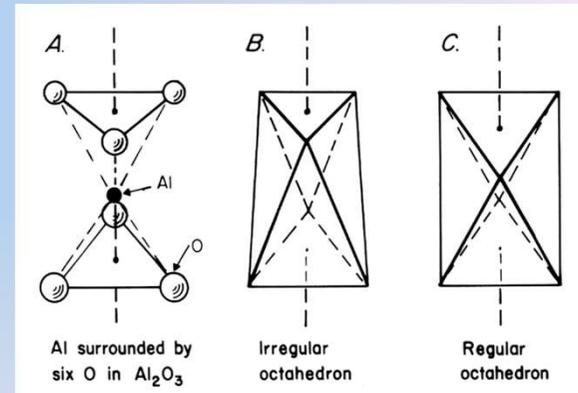
+ Transitions intraatomiques d-d (NIR)



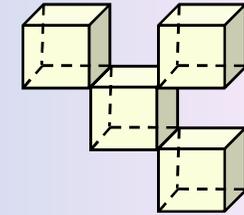
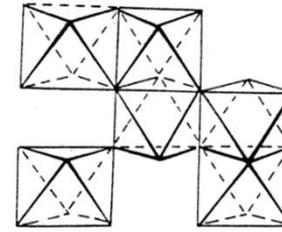
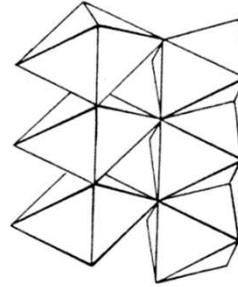
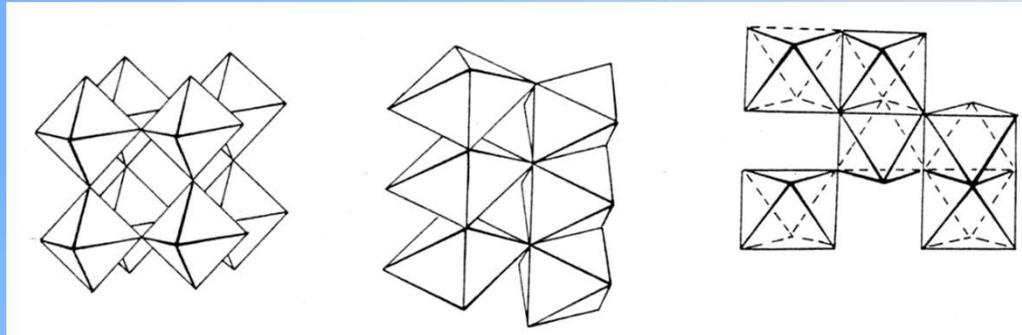
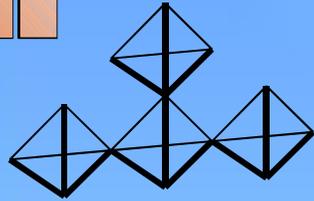
Forte coloration
(Probabilité de transition \uparrow)



Transitions intraatomiques d-d
 Site distordu



7-Compétition entre les transitions dans les structures types



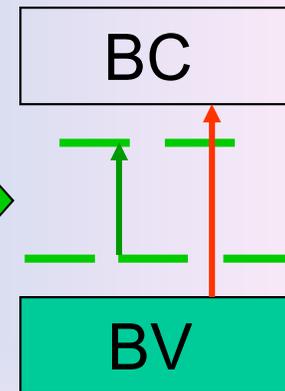
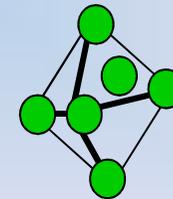
Wurtzite Perovskite Rutile Corindon Fluorine

➡ *Interactions Métal-Métal, Métal-O ? Polarisation ? Covalence ?*

Transfert intra-atomique (Champ cristallin)

Transfert de charges (BV-O-2p → BC-M-s,p,d)

Transfert d'intervale (M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺/Mⁿ⁺, Rédox)

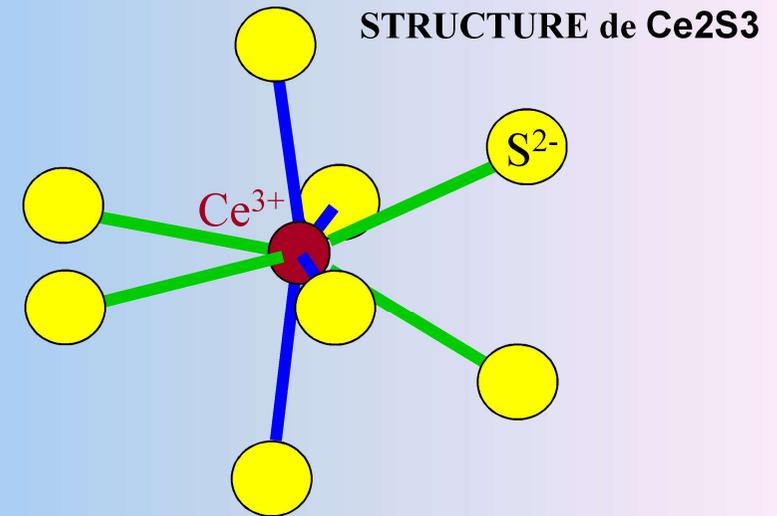
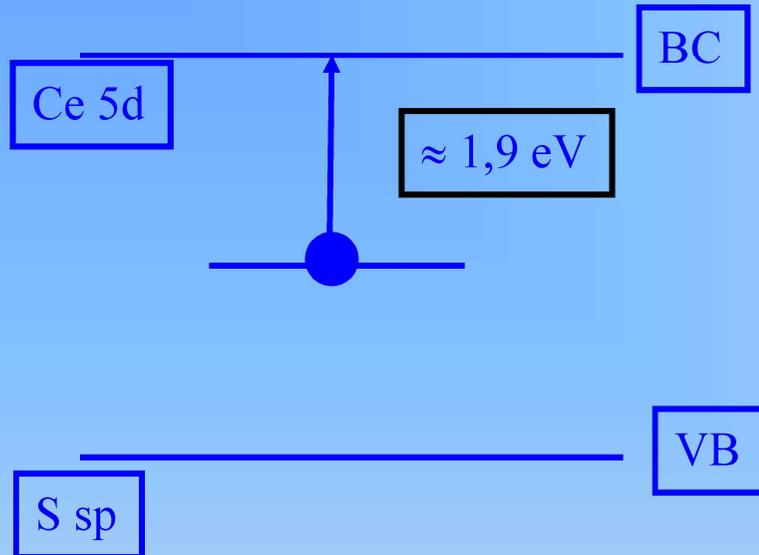


➡ *Indice de réfraction n - Coefficient d'atténuation k*

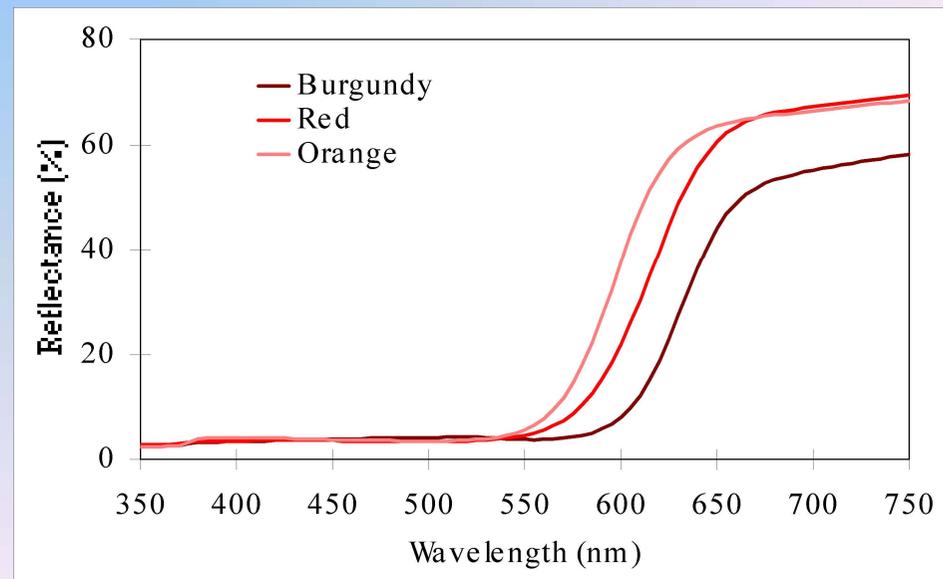
Couleur d'origine chimique

- Pigments à base de terres rares commercialisés par SOLVAY, développés dans le but de remplacer les pigments usuels à base de métaux lourds (sulfoséléniure de Cd, Chromate de Plomb)
 - Composition : particules submicrométriques de sulfure de lanthanides
 - Ln = Ce, La, (Sm...)
 - Domaines d'application visés : Thermoplastiques, peintures
 - Gamme de couleur : du jaune au bordeaux
- Obtention de la gamme Néolor

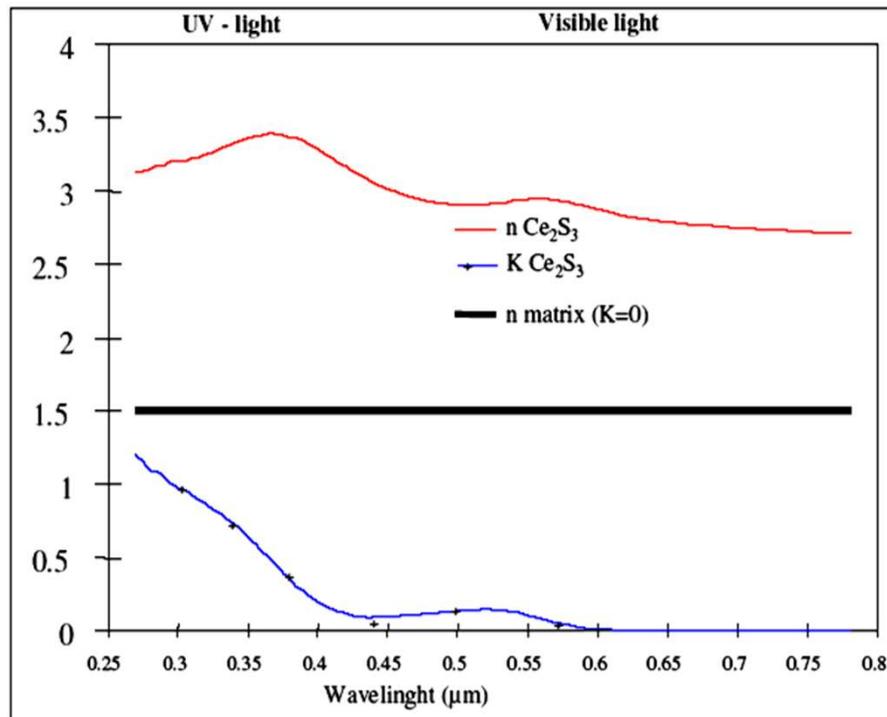
Origine de la couleur de Ce_2S_3



- couleur liée à des transitions électroniques $\text{Ce}^{\text{III}}-4f^1 \rightarrow \text{Ce}^{\text{III}}-5d^0$
- l'insertion cations (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+}) induit un élargissement du gap $4f^1 \rightarrow 5d^0$ (stabilisation des niveaux 4f et réduction de la covalence)

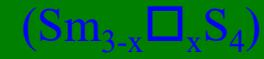
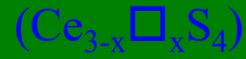


Propriétés Optiques de Ce_2S_3



- Ce_2S_3 un bon pigment :
 - Indice de réfraction n élevé dans le rouge \Rightarrow opacité
 - Absorption $4f \rightarrow 5d$: faible intensité
 - Couleur
 - Forte absorption UV

Contrôle de la couleur dans la gamme NEOLOR™



x = 1

x = 0

Contrôle de la quantité
d'oxygène dans la
matrice

Dopage par alcalins
(Na, Li, ...)

Solution solide
avec d'autres
lanthanides
(Ce, La)

Utilisation d'autres
lanthanides que Ce,
La

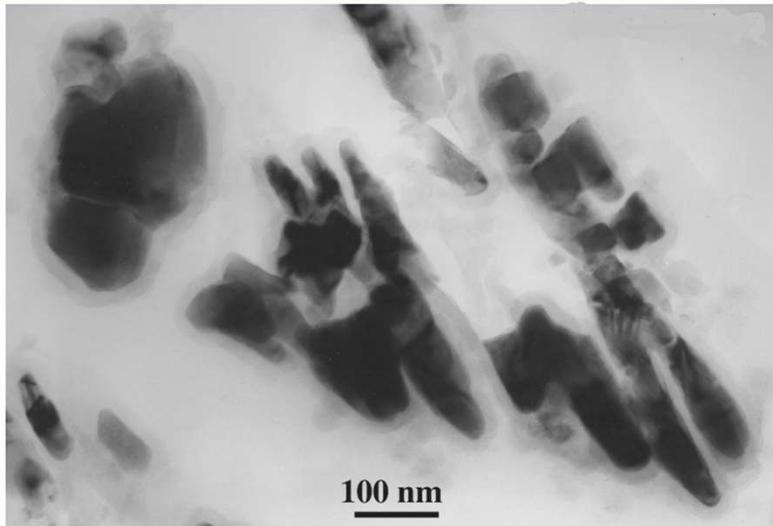
Applications des pigments

Un aperçu des contraintes liées à l'application à partir de l'exemple de NEOLORTM

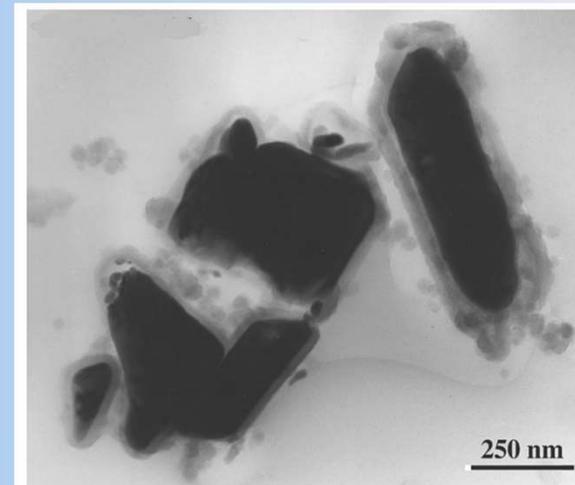
- Mise en œuvre
 - dispersion
 - stabilité thermique
- Stabilité dans le temps dans le milieu d'application (photodégradation)
- Incidence du pigment sur les propriétés du milieu d'application

MET / microtomie

Stabilité lors de la mise en oeuvre



BiVO4 (Ciba)

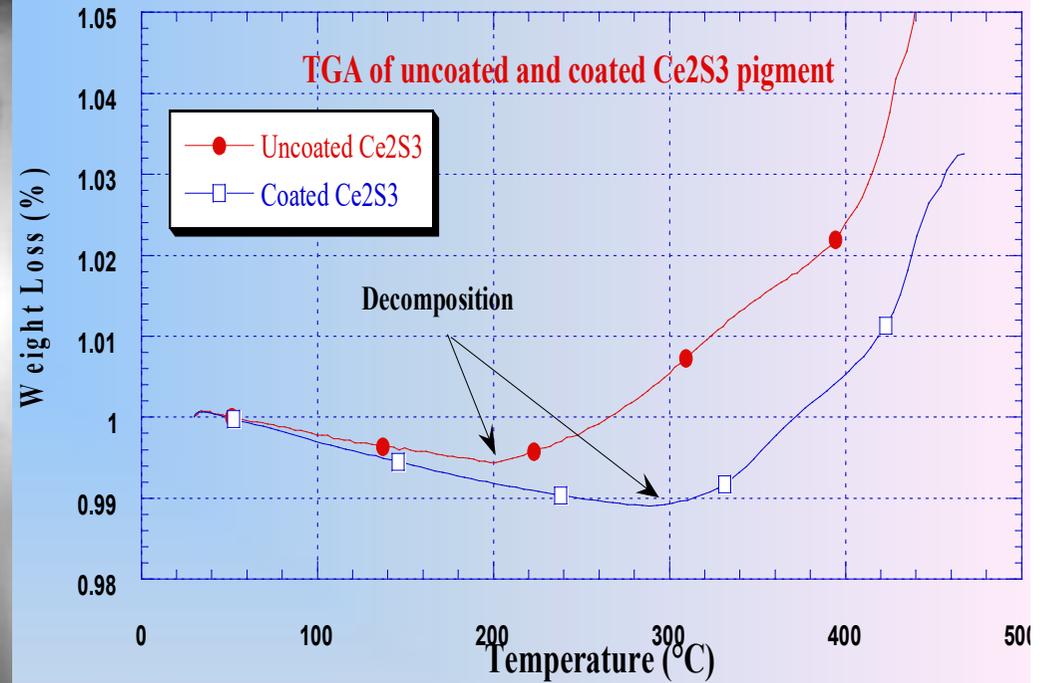
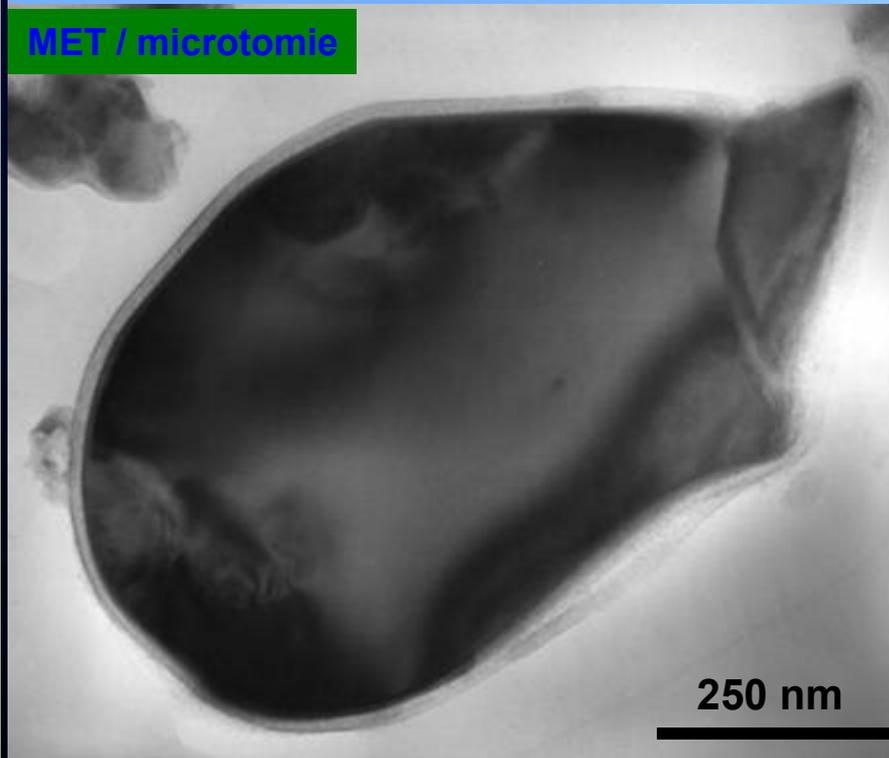


PbCrO4

- La mise oeuvre des thermoplastiques nécessite une stabilité à haute température.
 - L'amélioration de la stabilité intrinsèque est souvent obtenue par des traitements de surface (Silice,)
 - La qualité du traitement de surface constitue une différenciation
 - En fonction de l'application visée
 - Entre les fabricants

Stabilité lors de la mise en oeuvre

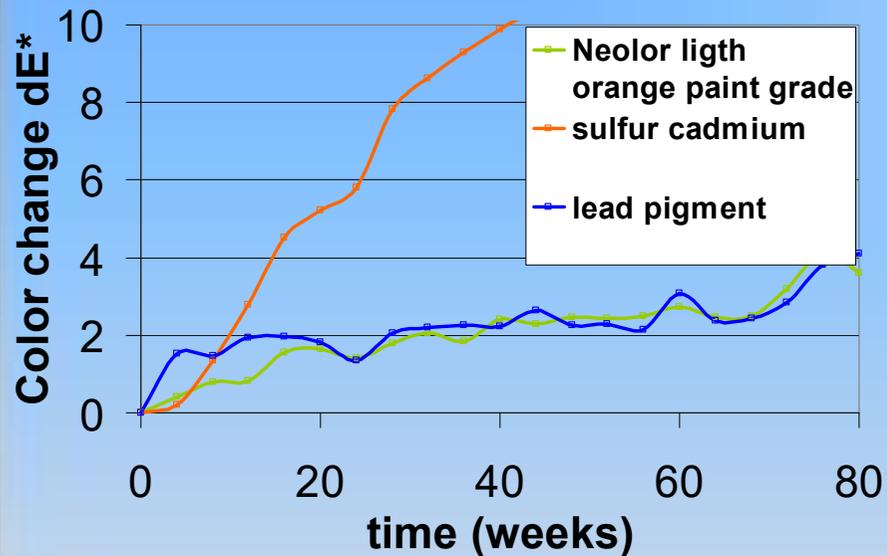
MET / microtomie



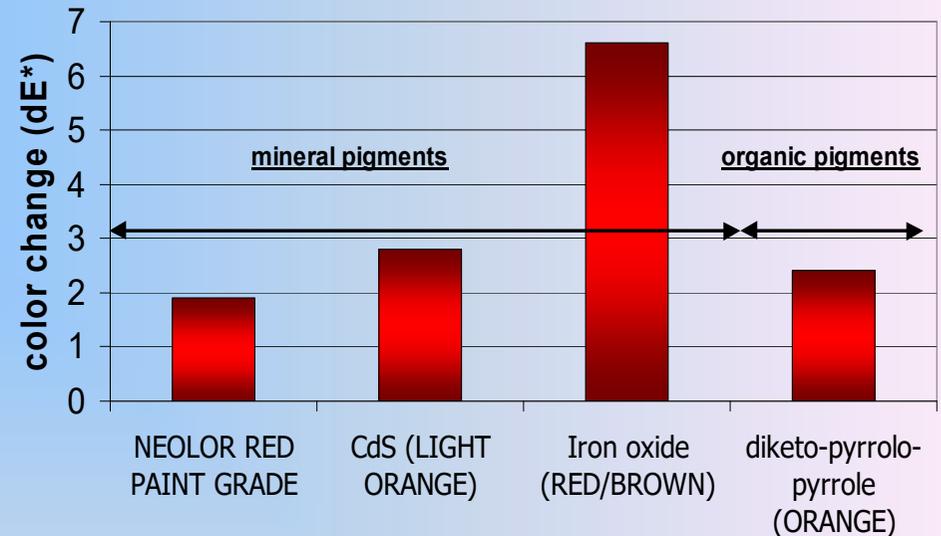
- Le traitement de surface de NEOLOR™ améliore la stabilité thermique de 100 °C

Stabilité en peinture (acrylique isocyanate)

Variation de couleur après exposition en Floride



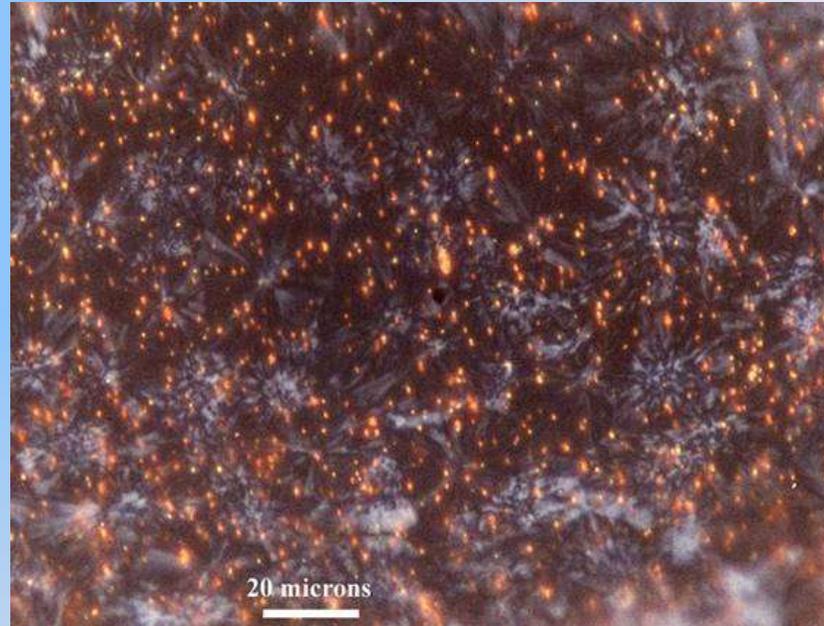
Variation de couleur après attaque acide



- Le traitement de surface permet également d'obtenir pour les applications peintures:
 - Bonne durabilité en application extérieure
 - Bonne résistance aux acides

Incidence sur les propriétés du milieu d'application

- Microscopie optique
lumière polarisée sur
coupe mince



- Les particules de Néolor™ n'ont pas d'incidence sur la microstructure cristalline du polypropylène : pas de modification des propriétés mécaniques du matériau contrairement à ce qui est observé avec un pigment organique

Quelques applications de Néolor





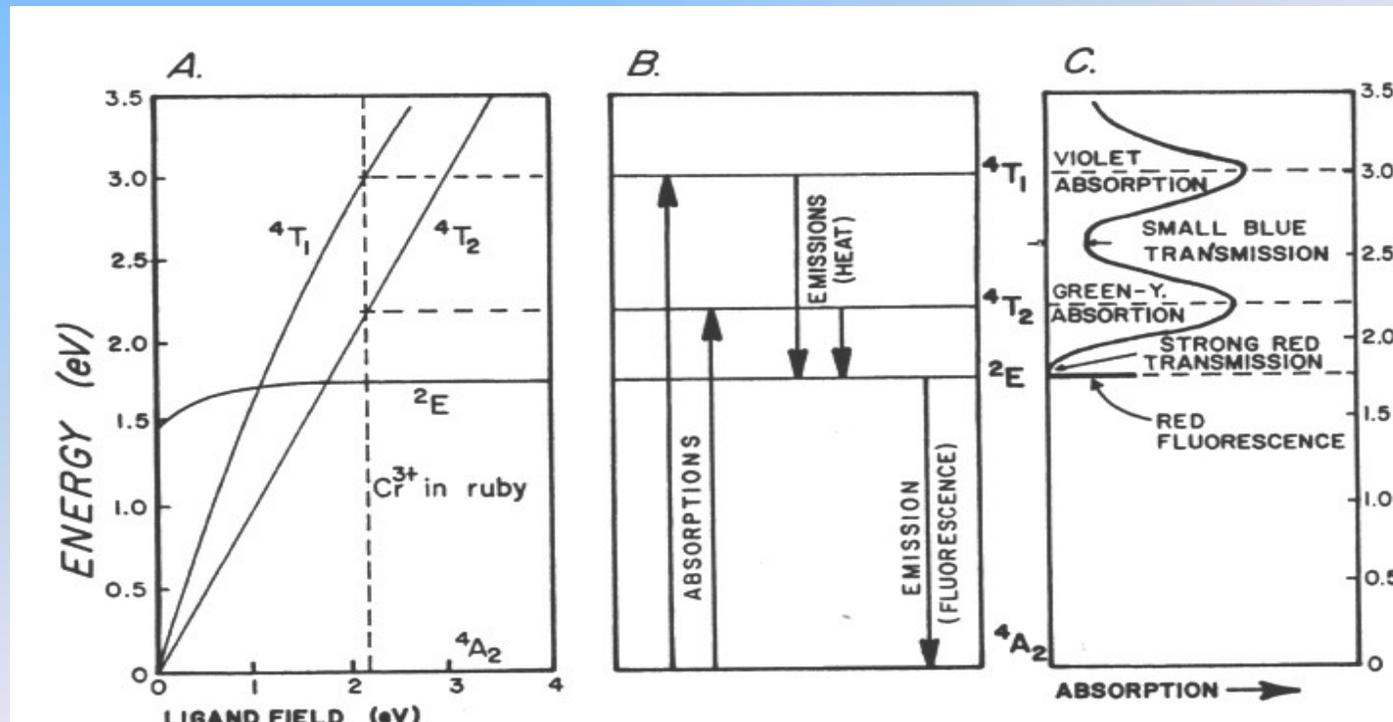
9 - Oxydes thermochromes (Piezzochromes)

Cas des rubis $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\%\text{Cr}_2\text{O}_3$

Cr^{3+} site octaédrique : 2 bandes d'adsorption dans le visible (EFFET ALEXANDRITE)

Basse T° : violet – vert \rightarrow couleur rouge reflets bleutés . Haute pression

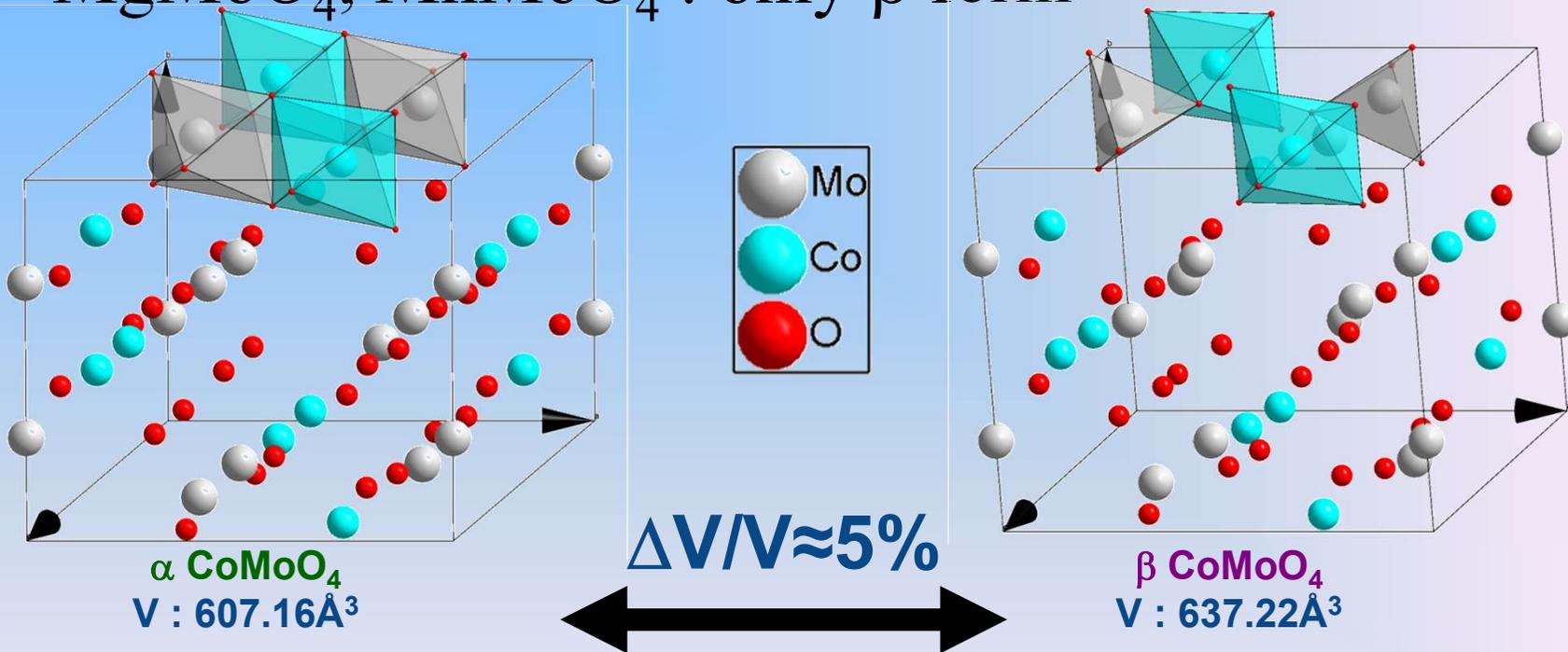
Haute T° : bleu – orange ($10 Dq \downarrow$) \rightarrow couleur verte Basse pression



Les ions Cr^{3+} en site octaédrique présente cette possibilité de changement de couleur très prononcé avec la température

Polymorphism of $AMoO_4$ Compounds

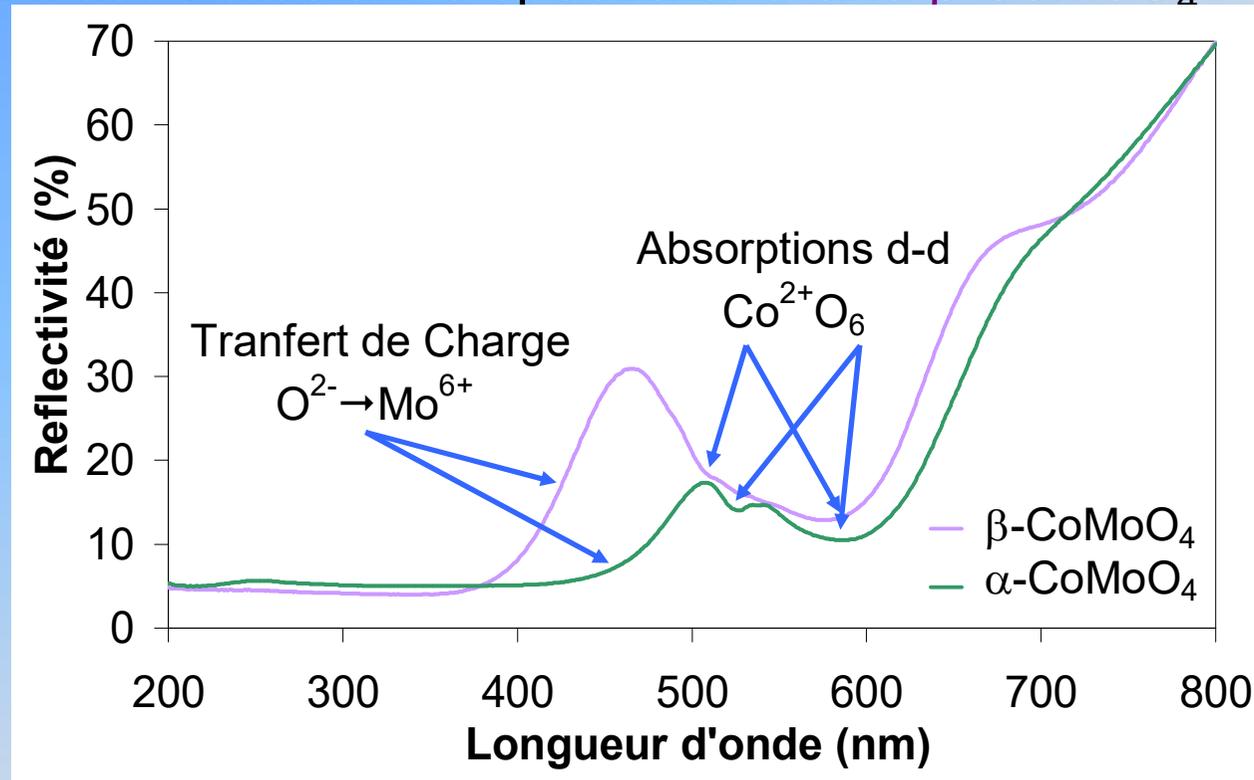
- $CoMoO_4$: α green, β violet, $T_{trans} = 450^\circ C$ S.G. C2/m
- $NiMoO_4$: α green, β yellow, $T_{trans} = 700^\circ C$
- $FeMoO_4$: α light brown, β dark brown, $T_{trans} = 400^\circ C$
- $MgMoO_4, MnMoO_4$: only β form



► Suitable pigments for thermochromic applications

CoMoO₄ Compound : UV-Vis Properties

- Diffuse reflectance spectra of α and β CoMoO₄



α CoMoO₄

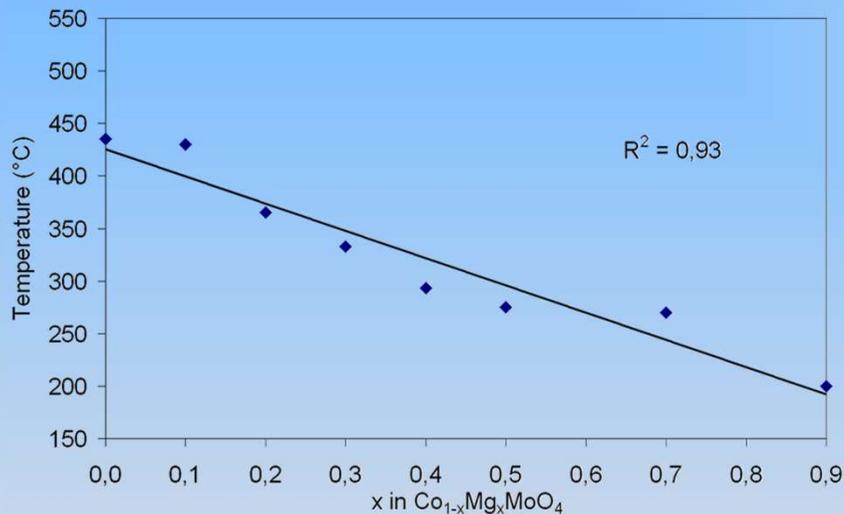


β CoMoO₄

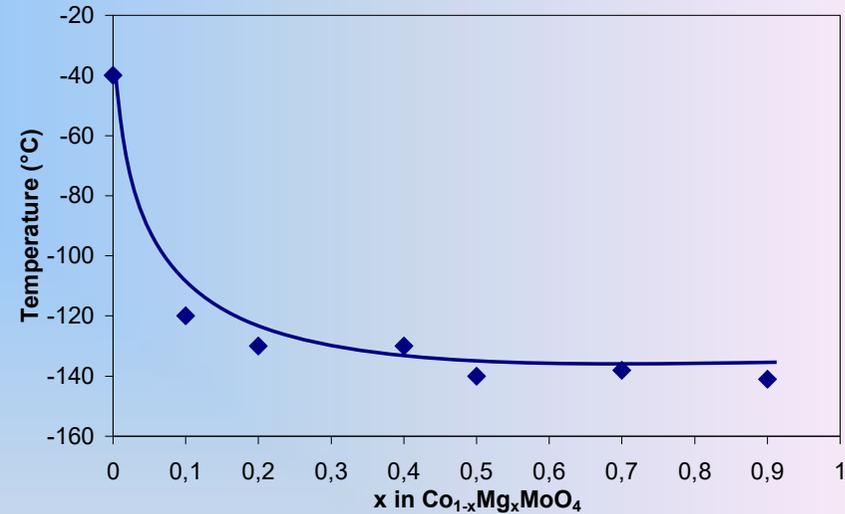
- **After first-order phase transition :**
 - Co²⁺ site slightly more regular
 - Mo⁶⁺ coordination number variation : α [6] → β [4]
- **Thermochromism origin : evolution of Mo⁶⁺ coordination number**

$Co_{1-x}Mg_xMoO_4$ Compounds : α/β Phase Transition

- $MgMoO_4$: only high temperature form (β)
- Mg-O : more ionic bonds than Co-O
- **Stabilisation of the more covalent Mo site : [4]**
- **Decrease of the transition temperature**



$\alpha \rightarrow \beta$ Transition



$\beta \rightarrow \alpha$ Transition

$Co_{1-x}Mg_xMoO_4$: transition temperature tuned via Mg rate
Efficient thermochromic compounds for $200^\circ C < T < 450^\circ C$

Thermochromic pigment and phase transition

Triclinic (P-1) CuMoO_4 : the α (high temperature) / γ (low temperature) forms



γ -form

Low temperature



α -form

High temperature

Piezochromic pigment and phase transition

Triclinic (P-1) CuMoO_4 : the α (low pressure) / γ (high pressure) forms



γ -form

Low temperature

High pressure



α -form

High temperature

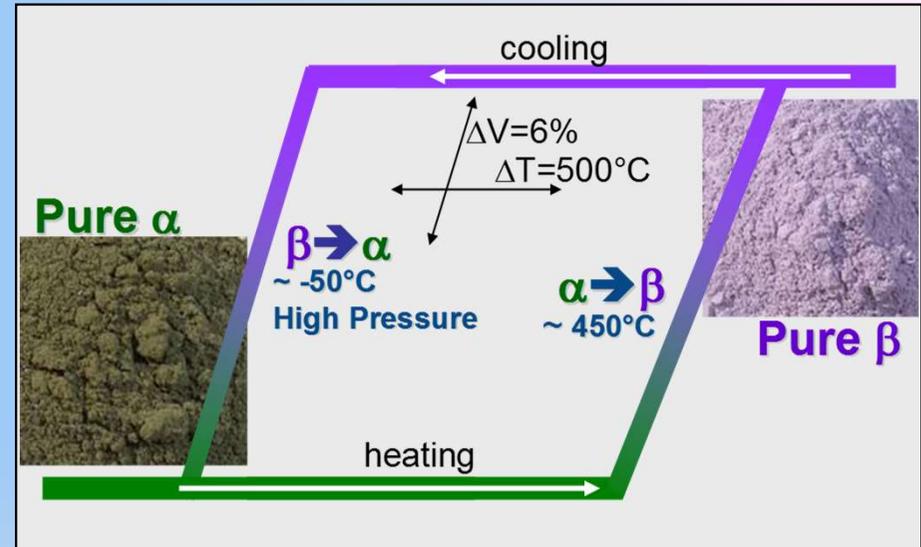
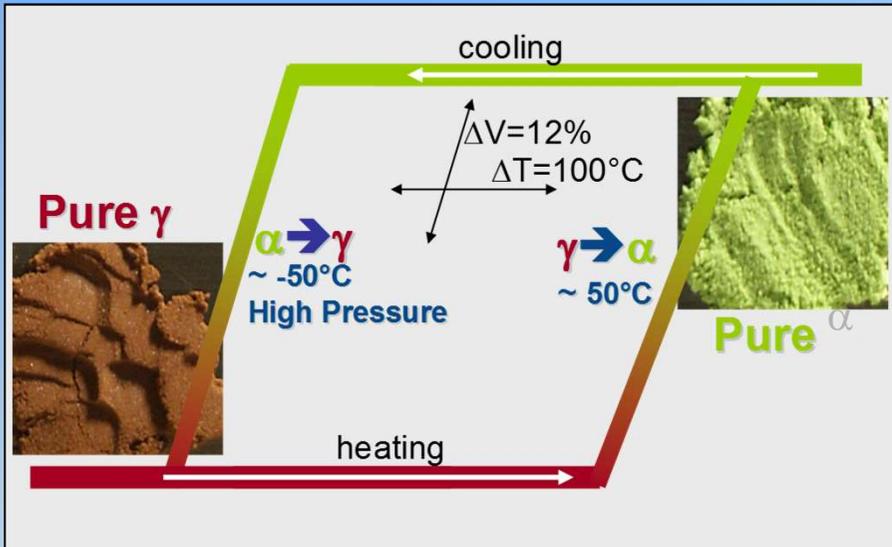
Low pressure

First-order phase transitions of CuMoO_4 / CoMoO_4 : comparison

CuMoO_4

/

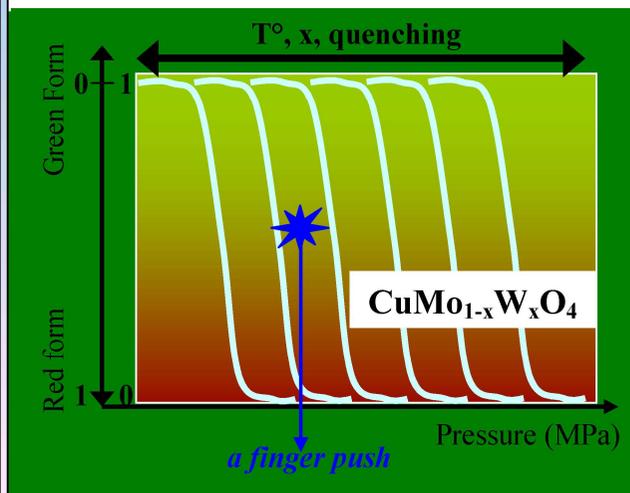
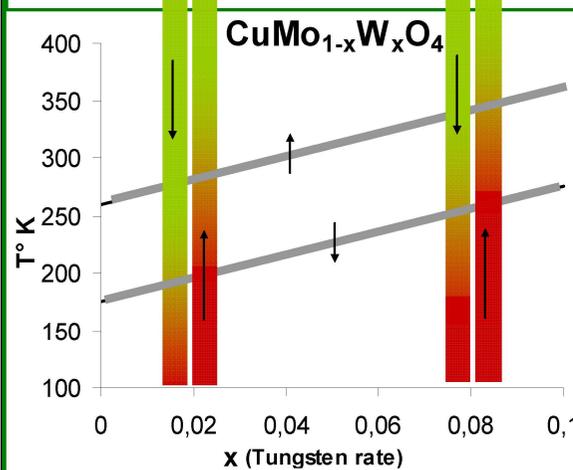
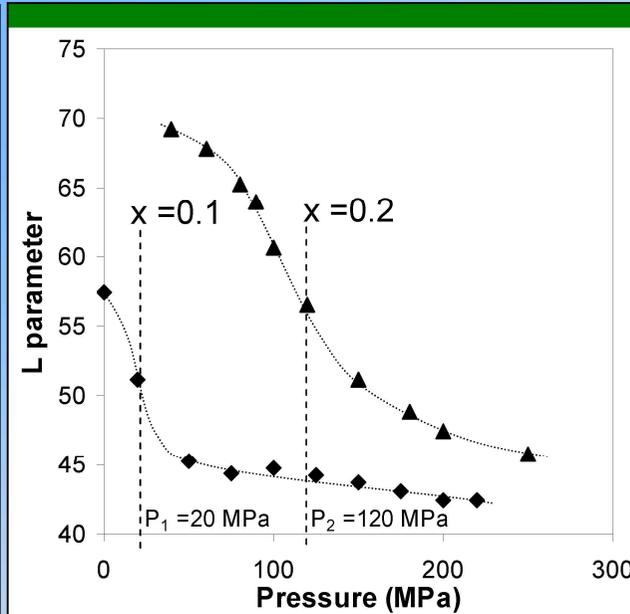
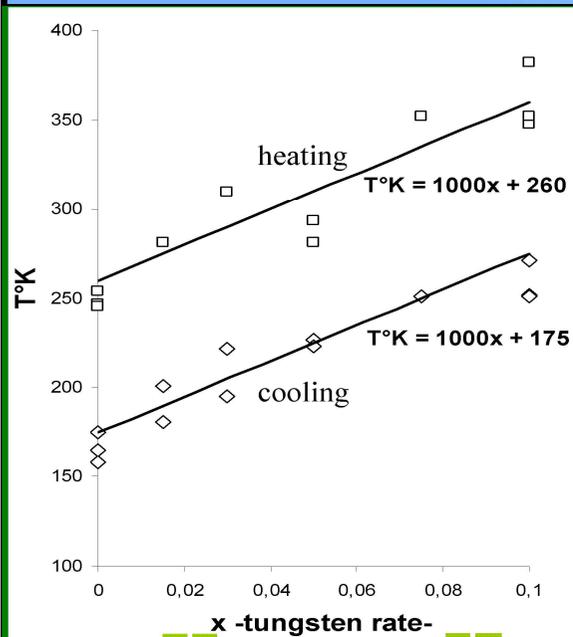
CoMoO_4



- Large optical contrast between HT form and LT form
- Large volume variation (but very different)
- Large temperature hysteresis (but very different)

Modulation via doping of T°/P of the thermo/piezo-chromic transition: Illustration on CuMoO_4 doped with W

Thermochromism Piezochromism



Iono-cov. bond modifications
(considering competitive bond considerations)

→ Modification of T° s
(in cooling and heating mode)

→ Modification of Pressures

→ Inter-influences of

- T° on piezochromic P

- P on thermochromic T°

CONCLUSIONS

1 - Pigments inorganiques : diffusion élevée $n(\lambda)$ et forte absorption $k(\lambda)$ dans le spectre visible

2 – Mécanismes d'absorption $k(\lambda)$: bandes de transfert de charges et transitions intra-atomiques d-d, f-d (terres rares et éléments de transition) (sites non-centrosymétriques)

**3- Changement de couleur sous contraintes au sein d'un pigment inorganique
Thermochromisme/Piezochromisme et transition de phase
Photochromisme/Electrochromisme et processus redox**