

Farbpigmente



Prof. Dr. T. Jüstel
tj@fh-muenster.de

FH Münster, FB CIW

November 2022

Gliederung

1. Pigmente

- **Definition und Anwendungsgebiete**
- **Partikelmorphologie**
- **Physikalische Eigenschaften**
- **Synthesemethoden**

2. Farbpigmente

- **Weißpigmente**
- **Gelbpigmente**
- **Rotpigmente**
- **Blaupigmente**
- **Grünpigmente**
- **Schwarzpigmente**

1. Pigmente

Definition

Anorganische Pigmente (lat: pigmentum = Malerfarbe) bestehen aus Mikro- oder Nanopartikeln, welche in dem Anwendungssystem (Suspensionsmittel) praktisch unlöslich sind

Anwendungen

<u>Anwendungsgebiet</u>	<u>Beispiel</u>	
1. Katalytische Pigmente	TiO_2	Chemische Wirkung
2. Korrosionsschutzpigmente	Pb_3O_4	
3. Flammschutzpigmente	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	
4. Magnetische Pigmente	Fe_3O_4	Physikalische Effekte
5. Farbpigmente	CoAl_2O_4	
6. Glanzpigmente	TiO_2 auf Mica	
7. Lumineszenzpigmente	$\text{ZnS}:\text{Ag}$	
8. Füller	SiO_2	Mechanische Wirkung
9. Haftpigmente	Al_2O_3	

1. Pigmente

Anwendungen der Farbpigmente

- **Farben** ⇒ **Mikropartikuläre Pigmente (streuend)**
 - Malerei**
 - Anstriche**
 - Gefärbte Kunststoffe (Reifen, Plastik....)**

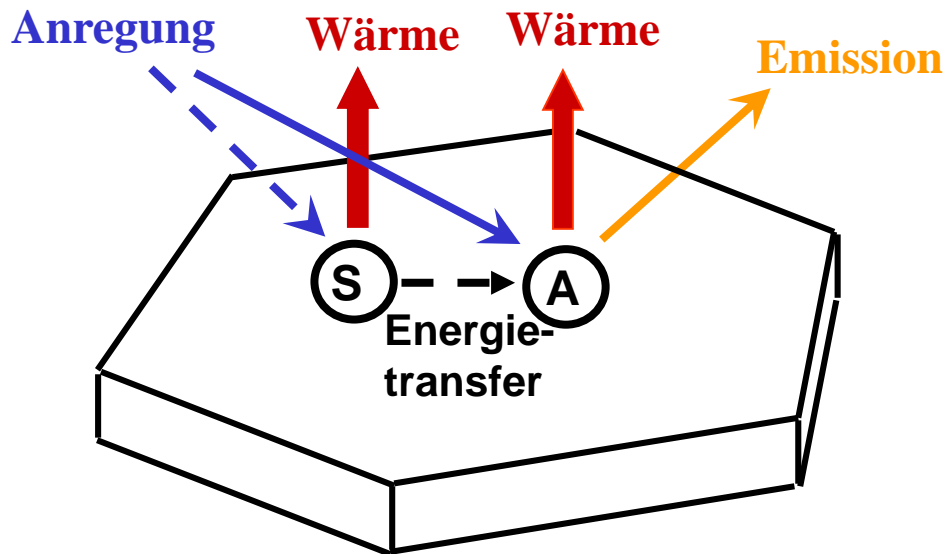
- **Farbfilter** ⇒ **Nanopartikuläre Pigmente (nicht streuend)**
 - Glühlampen**
 - Fluoreszenzlampen**
 - Kathodenstrahlröhren**
 - LCDs**
 - Plasmabildschirme**
 - (O)LEDs**

1. Pigmente

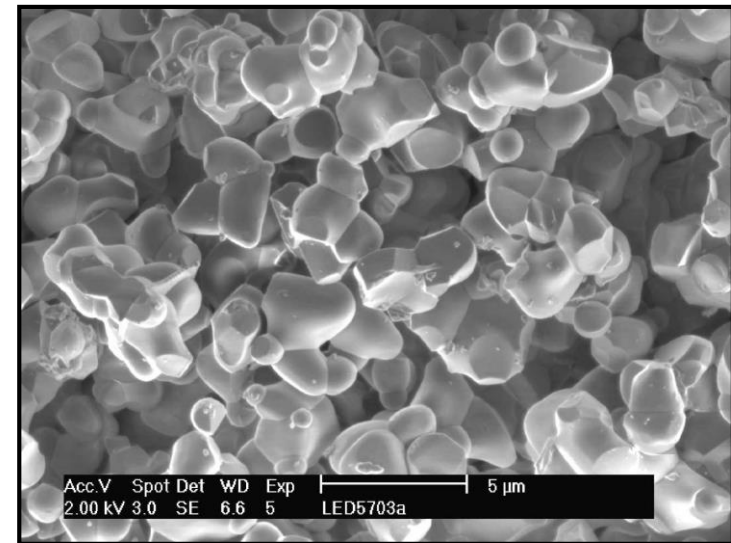
Definition Lumineszenzpigmente

Lumineszenzpigmente (Leuchtstoffe, Luminophore, Phosphore) sind Materialien, die nach der Aufnahme von Energie elektromagnetische Strahlung (UV/Vis) im nicht-thermischen Gleichgewicht emittieren

Funktionsweise



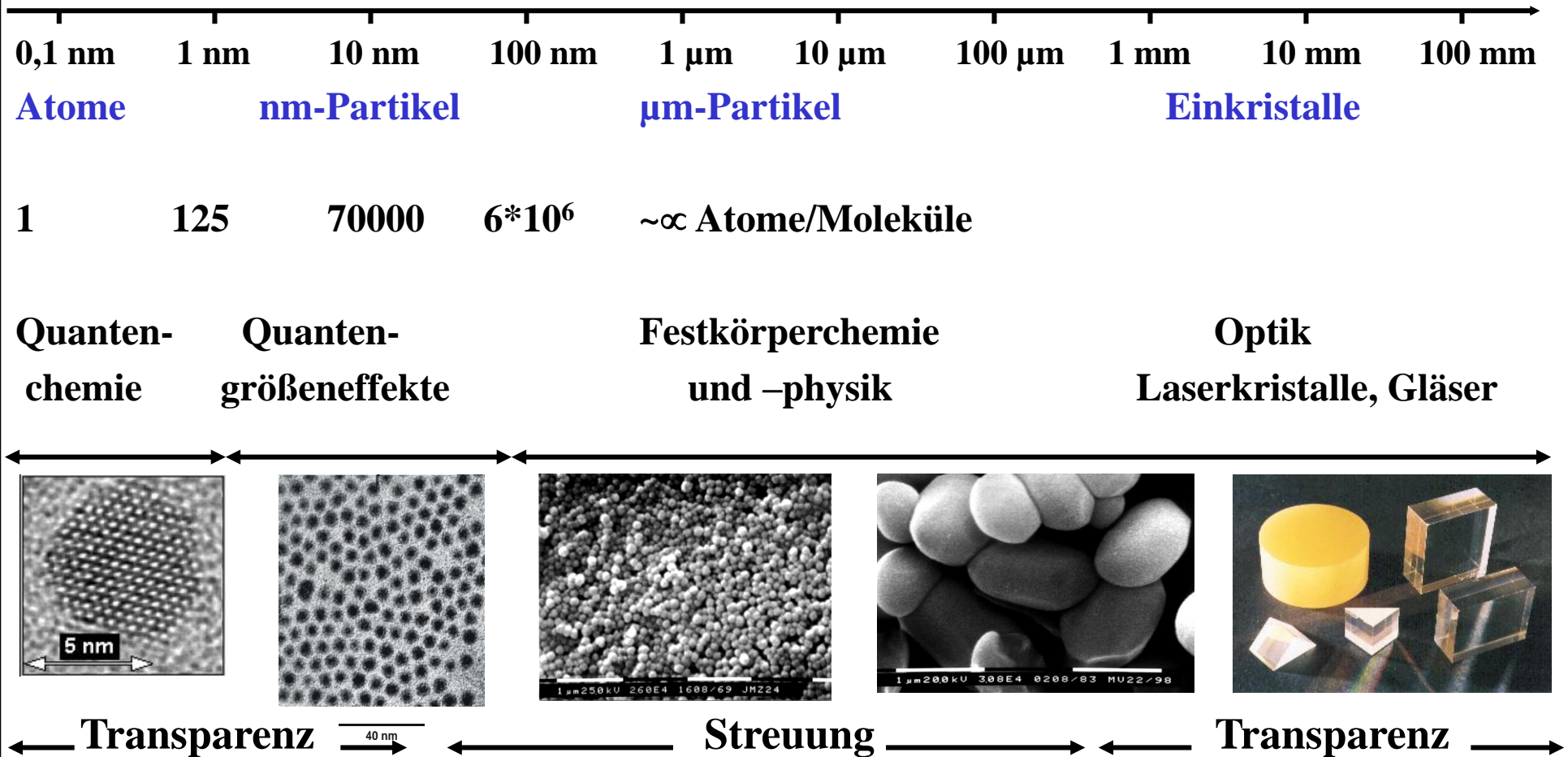
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ Probe



Teilchengröße 1 - 3 µm

1. Pigmente

Partikelmorphologie



1. Pigmente

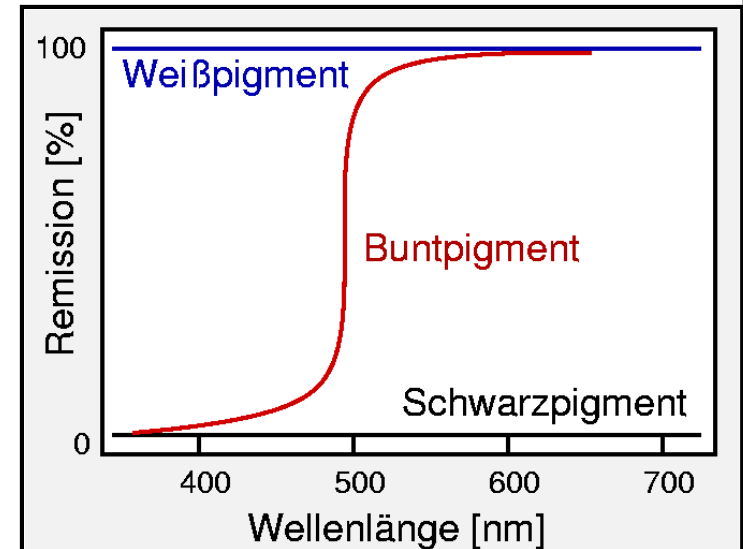
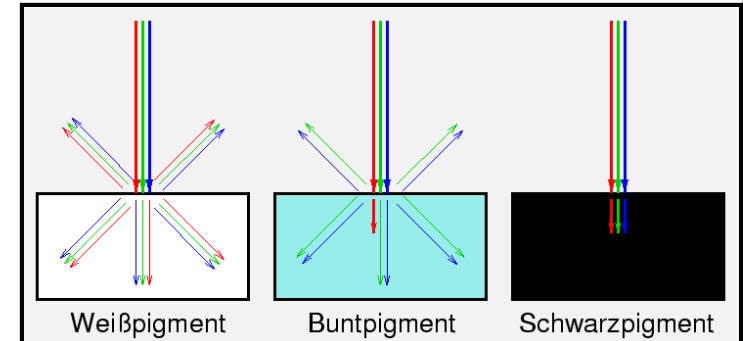
Physikalische Eigenschaften von Farbpigmenten

Technisch gewünscht

- **Hohe Sättigung: Hohe Absorptionsstärke**
- **Hohes Deckvermögen: Hoher Brechungsindex**
- **Hohe Lichtehtheit: (Photo)Chemische Stabilität**

Konsequenz

- **Erlaubte optische Übergänge**
 - VB-LB Übergänge CdS
 - CT-Übergänge CrO_4^{2-}
 - Intervallenz-Übergänge $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
 - 3d3d-Übergänge Co^{2+}
 - 4f5d-Übergänge Ce^{3+}
- **Hohe Dichte**
- **Anorganische Materialien**



1. Pigmente

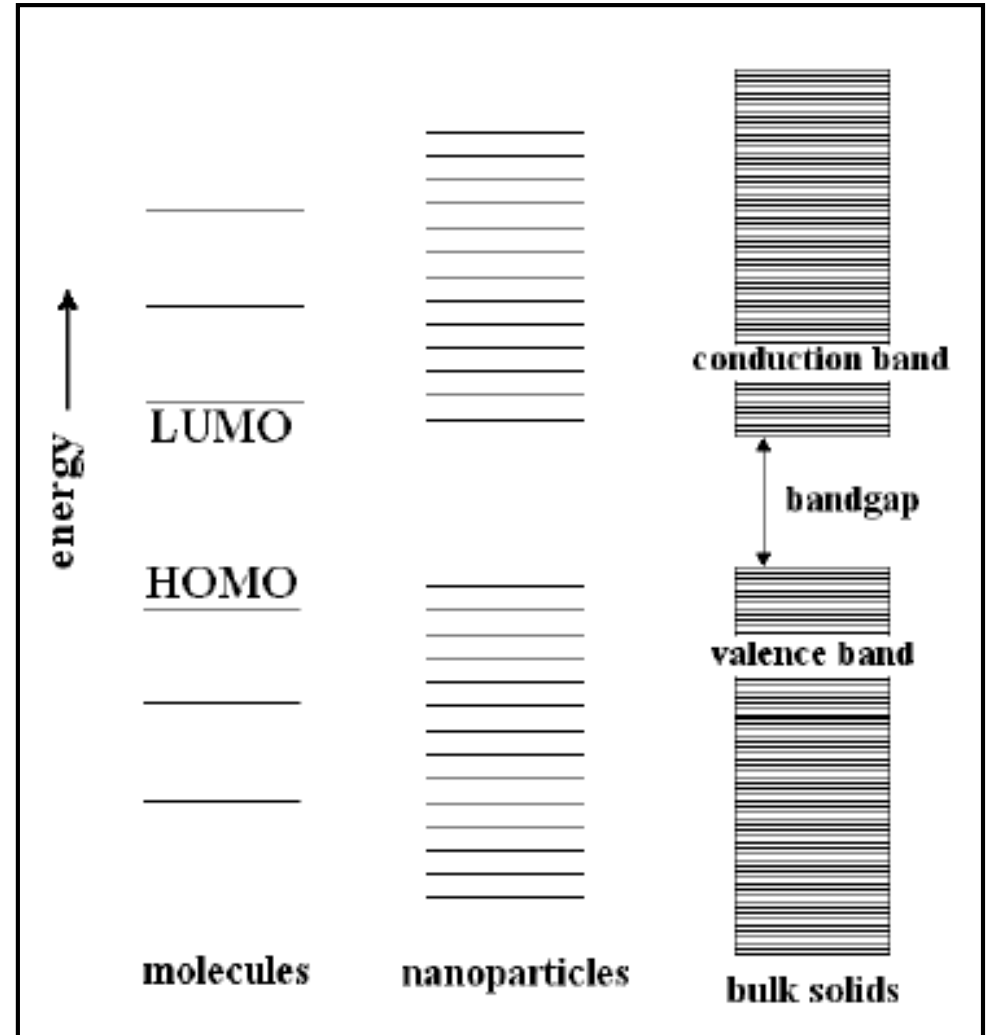
Physikalische Eigenschaften von Farbpigmenten: VB-LB-Übergänge

Größe der Bandlücke (Abstand VB-LB)

- Chemische Zusammensetzung
 - Kation-Anion-WW
 - EN-Differenz, Orbitalüberlappung
 - Strukturtyp und Koordination, z. B. beim TiO_2 : Rutil-Anatas
- Partikelgröße, z. B. beim CdS



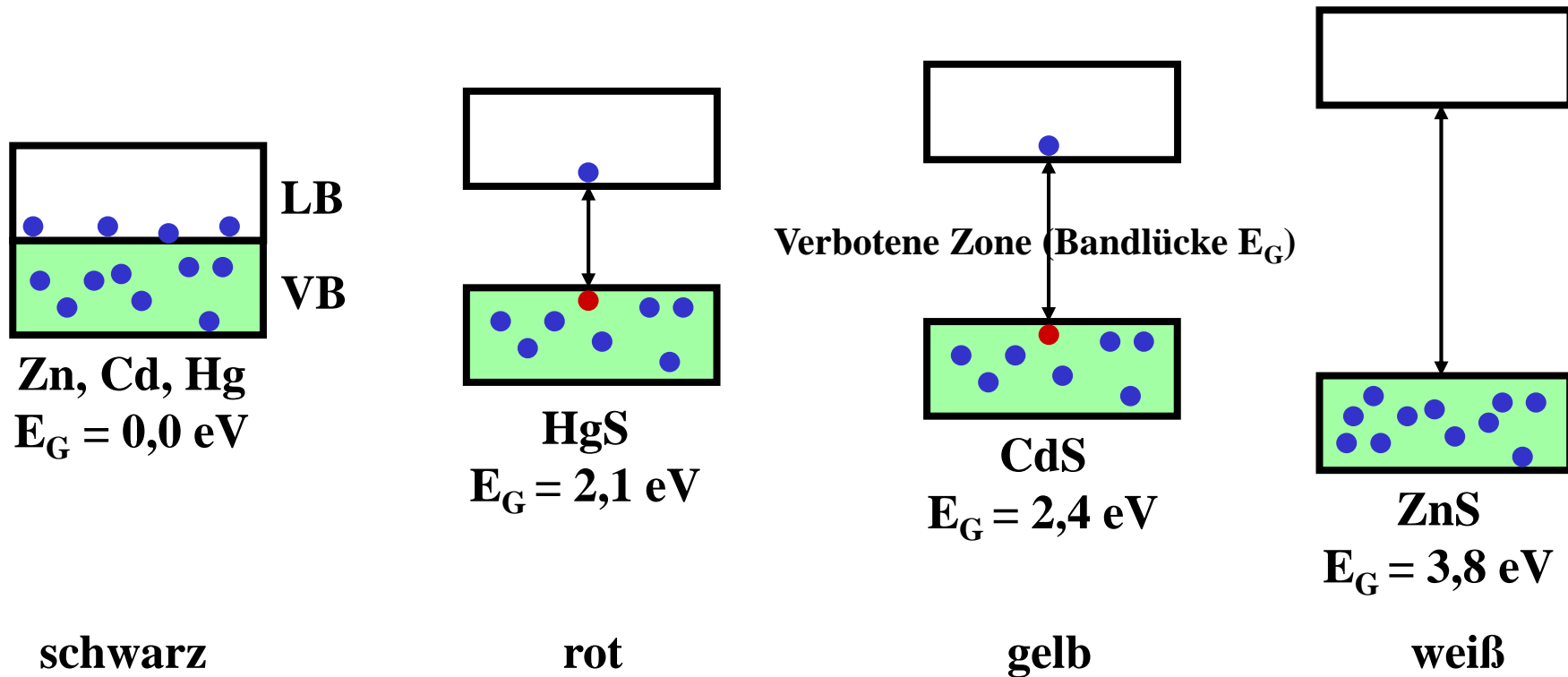
> 3,5 eV Zunehmende Teilchengröße 2,4 eV



1. Pigmente

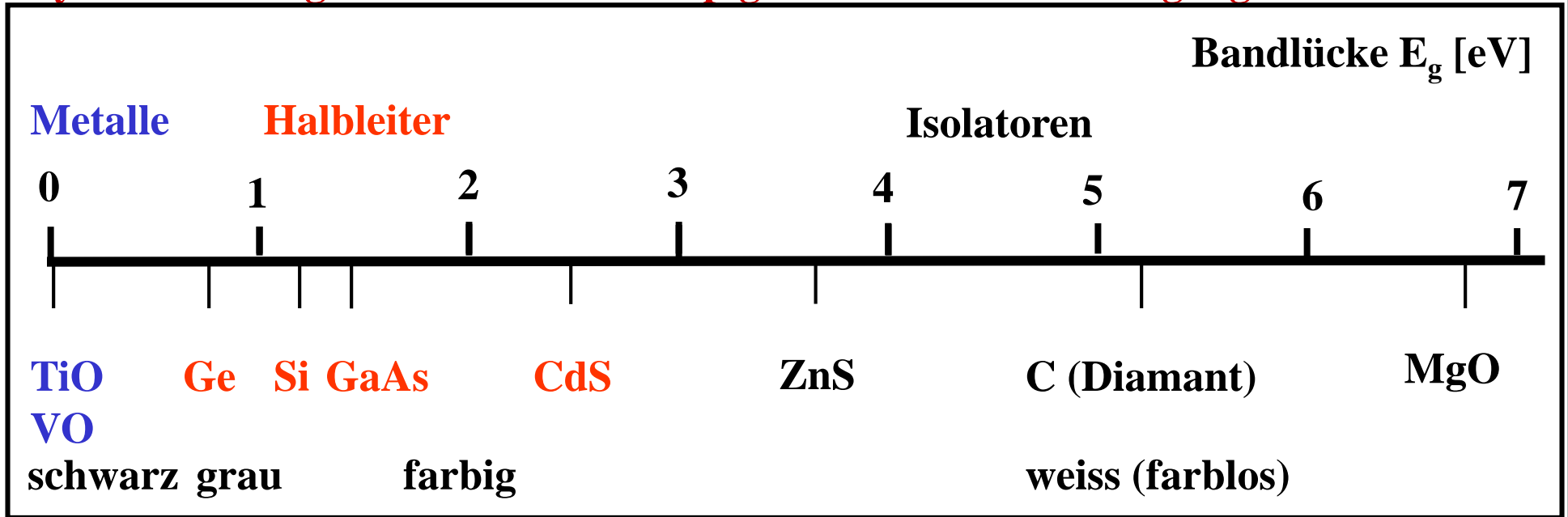
Physikalische Eigenschaften von Farbpigmenten: VB-LB-Übergänge

Effekt des kovalenten Charakters auf die Größe der Bandlücke



1. Pigmente

Physikalische Eigenschaften von Farbpigmenten: VB-LB-Übergänge



Metalle sind schwarz und undurchsichtig, weil sichtbares Licht jeder Wellenlänge absorbiert wird

Halbleiter sind farbig, weil Licht mit bestimmter Farbe bzw. Energie absorbiert wird (die Valenzelektronen werden über die Bandlücke angeregt)

In Isolatoren ist die Bandlücke so gross, dass sichtbares Licht die Elektronen nicht anregen kann. Isolatoren sind meist farblos bzw. transparent

1. Pigmente

Physikalische Eigenschaften von Farbpigmenten: CT-Übergänge

Bedingung für CT-Übergänge im sichtbaren Bereich

- Metalle in niedrigen Oxidationsstufen MLCT
- Metalle in hohen Oxidationsstufen LMCT
- Polarisierbare Liganden: $S^{2-}, N^{3-} > O^{2-} > F^-$

Beispiele

VO_4^{3-} (weiß)	NbO_4^{3-} (weiß)	TaO_4^{3-} (weiß)	Me^V
CrO_4^{2-} (gelb-orange)	MoO_4^{2-} (weiß)	WO_4^{2-} (weiß)	Me^{VI}
MnO_4^- (violett)	TcO_4^- (blassgelb)	ReO_4^- (weiß)	Me^{VII}

Oxidationskraft (diagonal arrow pointing from top-right to bottom-left)

1. Pigmente

Physikalische Eigenschaften von Farbpigmenten: Intervallenzübergänge

→ Verbindungen, die Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthalten

Oxide

Hauptgruppenmetalloxide



(rot)

ÜM-Oxide



(schwarz)

RE-Oxide



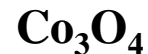
(schwarz)



(schwarz)



(braun)



(schwarz)

Komplexe



1. Pigmente

Physikalische Eigenschaften von Farbpigmenten: 3d3d-Übergänge

Ion	Konfiguration	Farben	Pigment	Strukturtyp
Ti ³⁺	[Ar]3d ¹	violett, braun	-	
V ³⁺	[Ar]3d ²	grün	-	
V ⁴⁺	[Ar]3d ¹	grün, blau	(Zr,V)SiO ₄	Zirkon
Cr ³⁺	[Ar]3d ³	grün, gelb	Cr ₂ O ₃	Korund
Mn ²⁺	[Ar]3d ⁵	hellrosa	MnO	Kochsalz
Mn ³⁺	[Ar]3d ⁴	violett	Mn ₂ O ₃	Korund
Mn ⁴⁺	[Ar]3d ³	rot, braun	MnO ₂	Rutil
Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵	gelb, braun	Fe ₂ O ₃	Korund
Fe ²⁺	[Ar]3d ⁶	blau, grün	Fe(C ₂ O ₄)·2H ₂ O	
Co ²⁺	[Ar]3d ⁷	blau, violett	CoAl ₂ O ₄	Spinel
Ni ²⁺	[Ar]3d ⁸	grün	NiO	Kochsalz
Cu ²⁺	[Ar]3d ⁹	blau, grün	CuO	

1. Pigmente

Physikalische Eigenschaften von Farbpigmenten: 4f5d-Übergänge

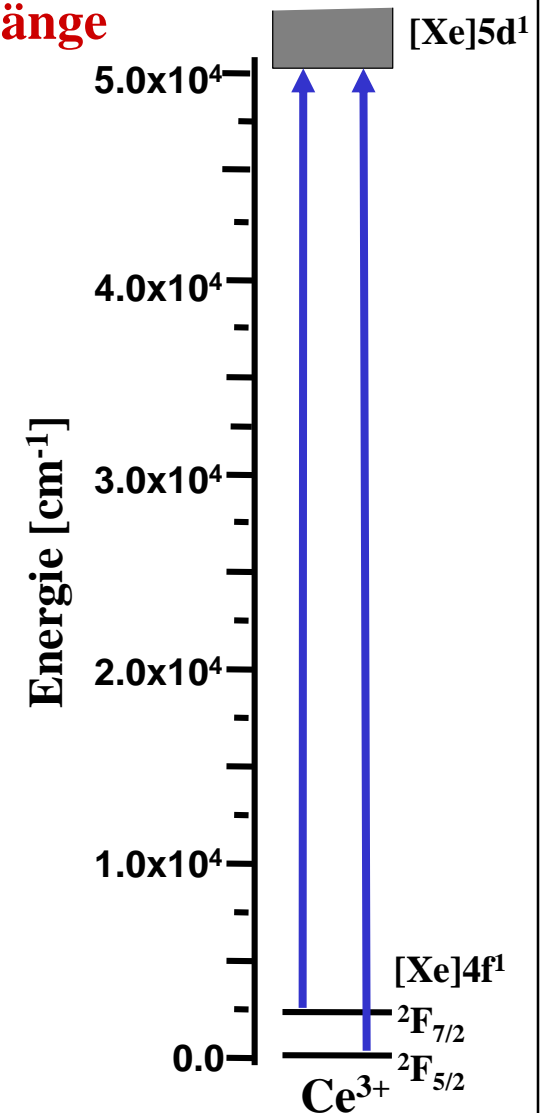
Beispiel: Ce³⁺

Grundzustand [Xe]4f¹

1. Angeregter Zustand [Xe]5d¹

Energieabstand

Freies Ion	50000 cm ⁻¹	Zunahme der Aktivator- Ligand-WW ↓
LaPO ₄ :Ce	36000 cm ⁻¹	
YPO ₄ :Ce	31000 cm ⁻¹	
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	22000 cm ⁻¹	



1. Pigmente

Synthesemethoden

Physikalische Methoden (Nanopigmente)

- Laserablation
- Elektronenstrahlverdampfung
- Ionenstrahlverdampfung
- Flammenpyrolyse

Chemische Methoden (Mikro- und Nanopigmente)

- Festkörperchemische Methoden
- Präzipitationsmethoden (Fällungsreaktionen)
- Precursormethoden
- Pechini-Methode

2. Farbpigmente

Gelbpigmente → Absorption im blauvioletten Spektralbereich

Einige technisch bedeutende Gelbpigmente

CdS	Cadmiumgelb
PbCrO₄	Chromgelb
FeO(OH)	Lepidokrokit
Pb₃(SbO₄)₂	Antimongelb
BiVO₄	Bismutvanadat

Entwicklungsziele

- **Nicht-toxische Pigmente, z. B. Ta-Zr-Oxynitride**
- **Brillante Gelbpigmente hoher Deckkraft**

2. Farbpigmente

Gelbpigmente → Absorption im blauvioioletten Spektralbereich

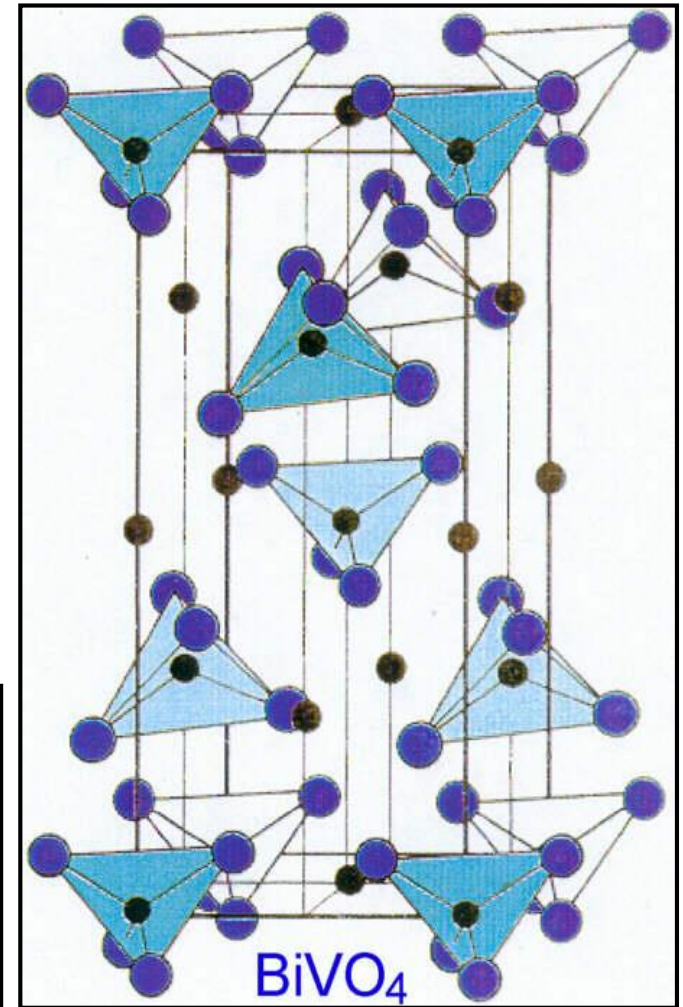
Struktur von BiVO_4

Strukturtyp: Clinobisvanit

Kristallsystem: monoklin

Gitterparameter:

$\alpha, \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 90,4^\circ$
 $a = 519,4 \text{ pm}$
 $b = 509,0 \text{ pm}$
 $c = 1169,7 \text{ pm}$
 $V = 309,2 \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$



2. Farbpigmente

Blaupigmente → Absorption im grünen und roten Spektralbereich

Einige technisch bedeutende Blaupigmente

CoAl_2O_4	Thenard's Blau
$\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Berliner Blau
$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$	Ultramarin

Entwicklungsziele

- Nicht-toxische Pigmente
- Langzeitstabile Blaupigmente

2. Farbpigmente

Blaupigmente → Absorption im grünen und roten Spektralbereich

Struktur von CoAl_2O_4

Strukturtyp:	Spinel (teilinvers)
Kristallsystem:	kubisch
Gitterparameter:	$\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$
	$a = b = c = 810,6 \text{ pm}$
	$V = 532,8 \text{ \AA}^3$
	$Z = 8$