

## Les encres BIC : une histoire...des encres qui évoluent au fil du temps..

**Résumé** Tout comme les caméléons dans la nature, de nombreux organismes vivants peuvent rapidement modifier leur apparence en réponse à un changement de leur environnement. En particulier, ces changements de couleur peuvent s'appuyer soit sur de la couleur structurelle ou de la couleur plasmonique : domaine très prisé par les chercheurs dans le biomimétisme. Par ailleurs, de par leurs couleurs étincelantes liées aux leurs fortes interactions avec la lumière, les nanoparticules métalliques ont été utilisées depuis des siècles par les artistes. De nos jours, leurs propriétés optiques spécifiques nanoparticules, liées à leur nature, taille et forme, dispersion, permettent une application dans un large panel de domaine allant de l'électronique à la médecine. Ainsi, de simples modifications de distance interparticulaire induites par une contrainte chimique, thermique ou mécanique d'un matériau peuvent générer un changement de couleur. Les encres BIC formulées actuellement sont colorées à l'aide de colorants et de pigments. Cependant, de tels produits présentent divers problèmes comme la toxicité pour les colorants ou la stabilité pour les pigments. Ce projet s'est donc intéressé à la réalisation d'une nouvelle génération de colorants plus durables et plus respectueux de l'environnement en exploitant l'effet plasmon qui caractérise les nanoparticules métalliques. En particulier, de nouvelles méthodes de synthèse de nanoparticules ont été développées ouvrant de nouvelles voies de création de matériaux hybrides permettant de générer des encres capables de changer de couleur inspirées de la nature.

**Mots-clés** **Encre, nanoparticules, changement de couleur.**

**Abstract** **BIC inks: a history...inks that evolve over time..**  
Like chameleons, numerous living organisms can rapidly alter their appearance in response to changes in the environment. There are two types of color changing in nature that researches focus on: structural and plasmonic color. Due to the vibrant colors produced by their interaction with visible light, metallic nanoparticles have been used for centuries by artists. Nowadays, colloidal nanoparticles have shown interest mainly due to their strong size and shape-dependent properties. Based on that principle, mechanical or chemical stress can induce, in the material, a color change by reproducing the difference in the particles' spacing. Current formulated BIC inks are colored using dyes and pigments. However, such products present various issues as toxicity for dyes or stability for pigments. Hence, this project focuses on providing a new generation of more sustainable and environmentally friendly coloring agent by exploiting the plasmon effect which characterizes metallic nanoparticles. Particularly, two nanoparticles synthesis methods using chemical and photochemical processes, have been developed and discussed in this study. Finally, these results open new routes of creation of hybrid materials allowing to generate color changing inks inspired by nature.

**Keywords** **Inks, nanoparticles, color changing material.**

Dans un contexte où les préoccupations environnementales et réglementaires concernant les colorants traditionnels sont de plus en plus pressantes, la recherche de solutions alternatives devient impérative. Bien que l'utilisation de colorants offre une palette infinie de possibilités pour colorer divers matériaux, des textiles aux encres d'écriture en passant par les produits alimentaires, ces substances ne sont pas sans inconvénients.

L'un des principaux inconvénients des colorants réside dans leur potentielle toxicité. Certains colorants, utilisés dans des applications aussi variées que l'alimentation, les textiles ou les arts, posent des risques pour la santé humaine et l'environnement en raison de leur composition chimique nocive. Les préoccupations concernant ces risques persistent et incitent à rechercher des alternatives plus sûres. Par ailleurs, les impacts environnementaux des colorants et pigments sont une source de préoccupation croissante. Les processus de teinture, entraînent souvent des rejets dans les milieux naturels, par exemple dans l'eau, mettant en péril les écosystèmes aquatiques. De plus, certaines ressources naturelles utilisées pour produire ces colorants ne sont pas renouvelables, ce qui soulève des

questions de durabilité et de préservation des ressources. Enfin, la dégradation des colorants exposés aux rayons ultraviolets (UV) constitue également un problème majeur, entraînant un (fading) affaiblissement des couleurs dans divers matériaux. Cette dégradation peut avoir des implications esthétiques et fonctionnelles, affectant la durabilité et l'attrait visuel des produits.

Face à ces préoccupations, l'évolution des encres d'écriture prend une nouvelle direction. Avec l'accentuation de la réglementation des colorants traditionnels pour des raisons environnementales et de sécurité, l'intégration de nanoparticules dans les encres apparaît comme une solution prometteuse. En optant pour des formulations à base de nanoparticules, les fabricants d'encres peuvent non seulement élargir la palette de couleurs, mais aussi répondre aux exigences réglementaires croissantes. Cette transition vers des encres nanoparticulaires offre également l'opportunité d'améliorer la stabilité, la durabilité et les propriétés fonctionnelles des encres, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles perspectives dans le domaine de l'écriture qui n'a jamais cessé d'évoluer et de se renouveler.

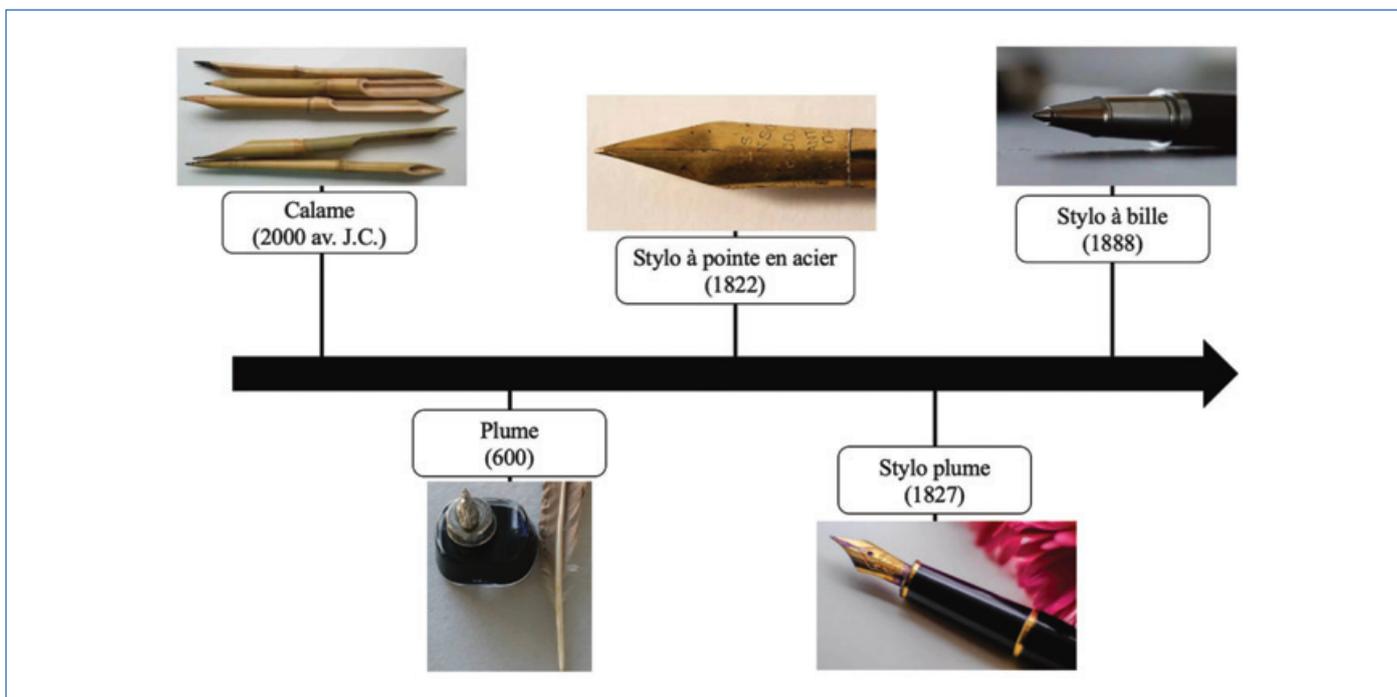


Figure 1 - Frise chronologique de l'évolution des produits d'écriture au cours du temps.

## Introduction

L'histoire de l'écriture est indissociable de l'évolution du 'stylo', un instrument dont les origines remontent à des millénaires. Depuis les premières esquisses de l'écriture sur papyrus par les anciens Égyptiens, l'humain n'a eu de cesse de développer cette technologie sous diverses formes. L'évolution du 'stylo' a été marquée par une succession de transformations qui ont révolutionné l'écriture à l'ère moderne. Chaque étape de cette évolution a été ponctuée par des avancées, des défis techniques et de nombreuses innovations (figure 1) [1-3].

Les anciens Égyptiens ont été les premiers à inventer un outil pour écrire, démontré par un texte sur papyrus datant de 2000 ans av. J.-C. Fabriqués à partir de tiges creuses de bambou, ces premiers stylos présentaient une pointe taillée permettant l'écoulement de l'encre lorsqu'une pression était appliquée.

La plume, utilisée entre le VII<sup>e</sup> et le XIX<sup>e</sup> siècle, a été un tournant majeur dans l'histoire de l'écriture. Fabriquée à partir de plumes d'oiseaux telles que celles des cygnes, des oies et des dindes, ces plumes étaient traitées pour éliminer les huiles, puis taillées pour obtenir une pointe aiguisée. Lorsqu'elles étaient plongées dans de l'encre pour remplir leur réservoir creux, elles permettaient l'écriture. Ce « stylo » a transformé la calligraphie, initiant un passage des majuscules à des styles plus décoratifs et des lettres plus petites.

La fin du règne de la plume est survenue avec l'avènement des stylos à pointe en acier développés par John Mitchell à Birmingham. Fonctionnant comme les plumes, ces stylos nécessitaient d'être trempés dans l'encre mais étaient plus résistants et abordables. Leur succès explosif dans les années 1850, où la moitié des stylos étaient fabriqués à Birmingham, a contribué au développement de l'éducation et de l'alphabétisation grâce à leur accessibilité accrue.

La frustration liée à la nécessité de devoir constamment tremper un stylo pour recharger son encre a entraîné le développement du stylo plume. Petrache Poenaru a conçu le premier stylo plume en 1827, mais son débit d'encre irrégulier fut un obstacle. En 1884, Lewis Edson Waterman révolutionna

le stylo avec un modèle à trois canaux, garantissant un écoulement régulier. C'est ensuite au XX<sup>e</sup> siècle que de nombreuses avancées virent le jour, dont des cartouches d'encre remplaçables et des stylos plume en matériaux variés.

En 1888, John L. Loud a tenté de créer un stylo à bille avec une encre à séchage rapide, mais cette encre visqueuse s'est révélée inefficace sur le papier. Cependant, dans les années 1930, Lazlo Biro, un journaliste hongrois vivant en Argentine pendant la Seconde Guerre mondiale, a réussi à développer une encre plus performante pour résoudre le problème d'écoulement d'encre. Son concept a révolutionné le stylo à bille en introduisant une encre rapide et une bille métallique rotative, empêchant l'encre de s'étaler sur le papier. En 1943, avec l'aide de son frère Georg, chimiste, Lazlo a breveté le stylo Biro, célèbre pour sa fiabilité et son utilisation sans fuites à haute altitude, notamment adopté par la Royal Air Force britannique, restant populaire jusqu'à ce jour (figure 2).

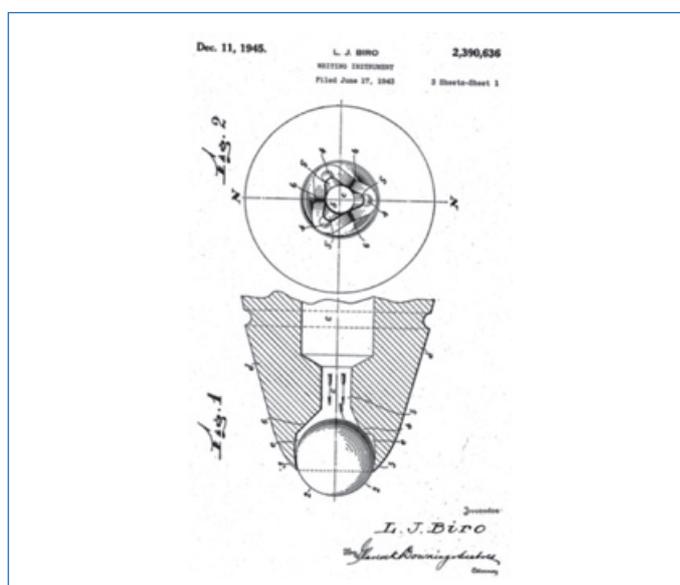


Figure 2 - Représentation schématique de la pointe du stylo à bille Biro [4].

Ce brevet a été un tournant dans l'histoire de l'écriture, car il a introduit une méthode révolutionnaire pour écrire sans les inconvénients des stylos à encre traditionnels, encre qui s'étalait sur le papier et prenait du temps à sécher, surtout à des températures élevées ou dans des environnements humides. En tant que journaliste, Lazlo Biro était familiarisé avec le problème de l'encre qui bavait sur le papier.

L. Biro a alors repensé la façon dont l'encre était délivrée. Il a utilisé une encre à séchage rapide, similaire à celle utilisée dans les presses d'imprimerie de journaux, qui sèche instantanément une fois déposée sur le papier. Mais l'innovation principale réside dans l'utilisation d'une petite bille en métal rotative dans la pointe du stylo. Cette bille agit comme un rouleau qui capte l'encre de la cartouche interne du stylo et la dépose de manière uniforme sur le papier.

Ainsi, les instruments d'écriture ont connu un développement progressif. Bien que le stylo-plume et le stylo à bille aient été employés et continuent de l'être comme outils d'écriture, ces différentes variétés de stylos ont également engendré des évolutions dans la composition chimique de l'encre.

### Les différents types d'encre et leurs applications

Les encres jouent aujourd'hui un rôle essentiel dans le quotidien de chacun, que ce soit pour l'écriture, l'impression, ou même la création d'œuvre d'art. Chaque type d'encre présente des caractéristiques uniques liées à leur utilisation spécifique.

Les **encres d'impression**, conçues chimiquement pour une application précise sur divers supports, reposent sur des formulations complexes. Dans le cas de l'impression en couleur, elles sont basées sur le modèle CMJN (cyan, magenta, jaune, noir) pour créer une gamme étendue de teintes. Ces encres combinent des pigments ou colorants spécifiques avec des solvants, des liants et des agents stabilisants pour obtenir la consistance idéale et une adhérence optimale sur le papier. Lors de l'impression, de minuscules gouttelettes d'encre sont déposées sur le support, puis elles séchent rapidement pour former des images ou des textes nets et colorés. Les encres d'impression peuvent varier en fonction du support, de la méthode d'impression et des propriétés recherchées.

Les **encres comestibles**, développées avec une approche chimique spécifique, sont conçues pour une utilisation en toute sécurité sur des produits alimentaires. Elles sont principalement composées d'eau, de sucre et de colorants alimentaires approuvés par la FDA (Food and Drug Administration). Ces colorants sont des composés chimiques sûrs pour la consommation humaine. Les encres comestibles sont formulées pour avoir une consistance appropriée pour l'impression sur des surfaces alimentaires telles que les gâteaux, les biscuits et les bonbons. Elles sont utilisées pour créer des images, des logos ou des décorations personnalisées sur les produits comestibles. La chimie à l'origine de ces encres garantit leur sécurité et leur aptitude à l'ingestion, respectant ainsi les normes de sécurité alimentaire.

L'**encre effaçable**, quant à elle, a révolutionné la manière de prendre des notes. Inventé en 1979, ces encres sont élaborées chimiquement pour permettre une réversibilité d'écriture, offrant ainsi une méthode pratique pour corriger ou modifier des documents. Ces encres sont souvent composées d'un mélange de composants, notamment d'un solvant volatil, d'un colorant ou d'un pigment, et d'un agent liant. Lorsque l'encre est appliquée, le solvant volatil permet au colorant

de se fixer temporairement au support. L'encre effaçable repose sur un équilibre subtil entre l'adhérence initiale et la capacité à être retirée par des moyens mécaniques ou chimiques. Cette chimie spécifique permet aux encres effaçables d'être pratiques pour la rédaction et l'effacement fréquents, offrant ainsi une solution flexible pour la communication écrite.

Les **encres phosphorescentes**, conçues pour briller dans l'obscurité, reposent sur des composés phosphorescents, tels que l'aluminate de strontium, mélangés à des excipients et des liants. Lorsqu'elles sont exposées à la lumière, ces encres absorbent et stockent l'énergie lumineuse. En l'absence de lumière, les composés phosphorescents libèrent lentement cette énergie sous forme de lumière visible, créant un effet de lueur. L'interaction chimique entre les composés phosphorescents et la lumière permet aux encres de produire un éclairage doux et durable dans des environnements sombres.

Les **encres de surligneurs**, chimiquement conçues pour leur effet fluorescent, contiennent des colorants fluorescents tels que la fluoescéine. Ces colorants, mélangés à des solvants et des agents stabilisants, absorbent la lumière de certaines longueurs d'onde et émettent ensuite une lumière vive et visible sous forme de fluorescence. Cette interaction entre les molécules fluorescentes et la lumière crée l'effet caractéristique de surlignement brillant. Les encres de surligneurs sont conçues pour une application en surface sur le papier, permettant ainsi de mettre en évidence des informations importantes de manière saisissante tout en apportant une lisibilité accrue aux textes. Différents additifs sont incorporés pour produire différentes couleurs de surligneur, comme le pyrane pour le jaune vif.

Les **encres de tatouage** se distinguent par leur composition et leur interaction avec la peau. Les encres de tatouage permanent sont constituées de pigments insolubles mélangés à des solvants, stabilisateurs et épaississants. Injectées dans le derme, ces encres provoquent une réaction immunitaire où les pigments sont piégés dans les cellules immunitaires (macrophages) [5], assurant leur permanence. En revanche, les encres de tatouage temporaires, conçues pour rester en surface, utilisent des colorants alimentaires approuvés par la FDA mélangés à de l'eau, de la glycérine et des agents adhésifs. Appliquées sur la peau, elles adhèrent temporairement grâce à des agents spécifiques et s'estompent naturellement au fil du temps, offrant une alternative éphémère aux tatouages permanents.

Les **encres invisibles** sont conçues chimiquement pour être invisibles à l'œil nu mais révèlent des messages ou des images lorsqu'elles sont exposées à des conditions spécifiques. Certaines substances telles que le jus de citron, le lait, le soda clair ou le vinaigre agissent comme des réactifs chimiques qui altèrent les propriétés optiques de l'encre lorsqu'elles sont chauffées ou exposées à la lumière ultraviolette. L'encre invisible est appliquée sur le support, généralement du papier, et le message caché devient visible lorsque le réactif interagit chimiquement avec l'encre. Ces encres sont utilisées pour des activités ludiques et des applications de sécurité, offrant une manière intrigante de communiquer ou de marquer des objets de manière discrète.

Les **encres pour les produits d'écriture** sont élaborées avec une approche chimique précise pour permettre une écriture fluide et durable. Elles se présentent sous deux principales formulations : à base d'eau ou d'huile.

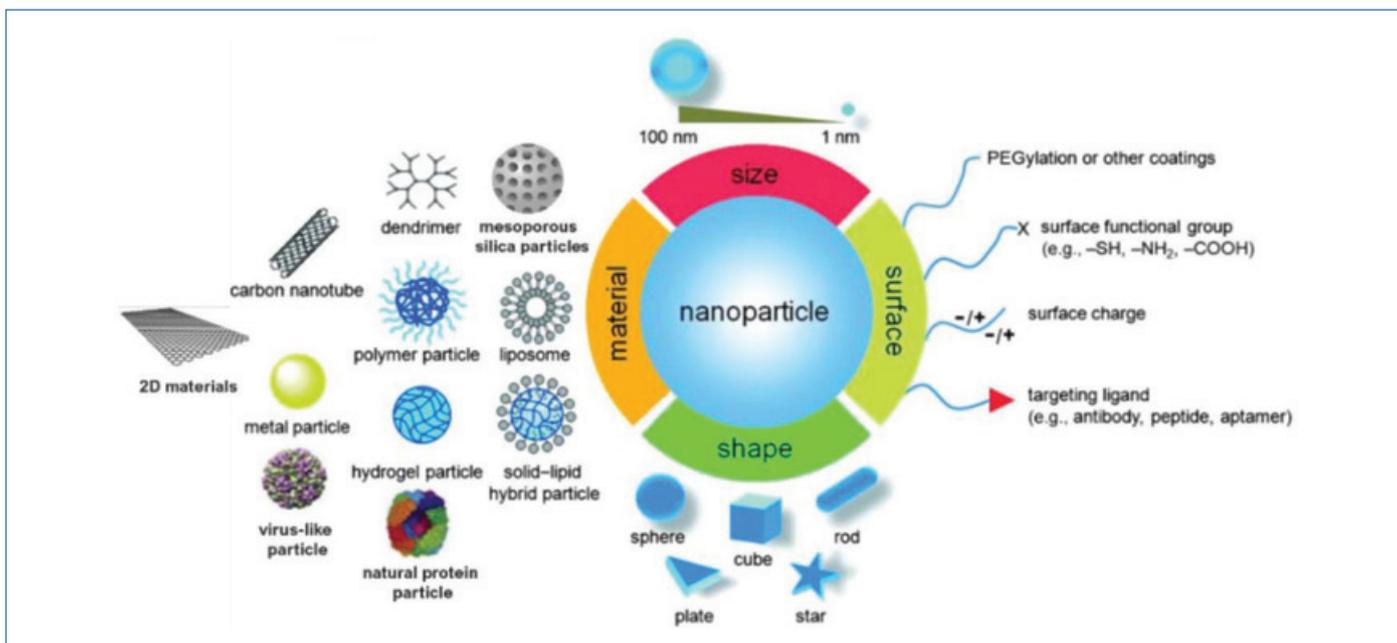


Figure 3 - Caractéristiques des nanoparticules (matériau, taille, morphologies et fonctionnalisation de surface) [11].

Les encres à base d'eau combinent des colorants ou des pigments avec de l'eau et des solvants pour une application lisse sur le papier.

Les encres à base d'huile intègrent des huiles et des solvants pour une consistance plus visqueuse et une écriture durable sur diverses surfaces.

Comparées aux encres à base de solvants, les encres à base d'eau ont des formulations plus complexes en raison de leurs tensions superficielles plus élevées, de leur vitesse de séchage plus lente, de problèmes de moussage, de l'équilibre du pH et de différentes propriétés rhéologiques. Des additifs spécifiques améliorent la fluidité, la stabilité et l'adhérence de l'encre. Une fois appliquées par la pointe du stylo, ces encres sèchent rapidement, créant des lignes nettes et lisibles. La chimie de ces encres de stylo assure une expérience d'écriture agréable et fonctionnelle, permettant aux consommateurs de communiquer efficacement tout en explorant une variété de couleurs et de styles.

Finalement, l'évolution de l'écriture est intimement liée à l'avènement de l'encre, une substance essentielle qui a permis la transmission et la préservation des messages à travers le temps.

### Les nouvelles encres sans pigment ni colorant

Des chercheurs de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (CNRS/UHA - MICA Carnot) ont développé en collaboration avec la Société BIC Ecriture un nouveau type d'encre qui a la particularité de pouvoir changer de couleur à l'écriture. L'originalité de ce travail repose sur le développement de nouvelles formulations d'encre à base de **nanoparticules métalliques**.

Les nanoparticules, de par leur taille nanométrique, présentent des caractéristiques uniques qui dépendent de leur dimension, leur morphologie et leur environnement chimique [5]. La synthèse et la caractérisation des nanoparticules pour leur utilisation en tant qu'agents colorants nécessitent l'emploi de techniques spécifiques. En outre, il est possible de stabiliser et de fonctionnaliser ces nanoparticules afin d'optimiser leurs performances pour des applications ciblées [6].

Par ailleurs, les nanoparticules métalliques, notamment celles composées d'or et d'argent, détiennent une capacité remarquable à modifier la couleur du milieu dans lequel elles sont dispersées. À l'échelle nanométrique, ces particules exhibent des propriétés optiques particulières, principalement attribuées à l'interaction entre la lumière et les électrons de surface, connue sous le nom de résonance des plasmons de surface. Cette interaction spécifique engendre une absorption et une diffusion sélective de certaines longueurs d'onde de lumière, conférant ainsi au milieu des couleurs vives et variées [7-9].

Les nanoparticules constituent une vaste classe de matériaux comprenant des substances particulières qui ont au moins une dimension inférieure à 100 nm [10]. Leur taille réduite entraîne une augmentation significative du rapport surface-volume par rapport à des matériaux à plus grande échelle, ce qui confère des propriétés physiques, chimiques et optiques uniques et hautement ajustables [7] (figure 3).

### Les nanoparticules métalliques - une longue histoire...

La première utilisation répertoriée des nanoparticules pour la coloration de matériaux remonte à l'époque des Romains du IV<sup>e</sup> siècle après J.-C., précurseurs de la nanotechnologie antique. Un exemple remarquable est la Coupe de Lycurgus du British Museum, un chef-d'œuvre de l'industrie verrière antique, réputée pour être le premier verre dichroïque célèbre. Ce verre présente deux teintes : verte à la lumière directe et rouge-violet en transmission de lumière (figure 4). En 1990, des scientifiques ont utilisé la microscopie électronique en transmission (TEM) pour expliquer le dichroïsme, lié à des nanoparticules de 50 à 100 nm. Ces particules, un alliage Ag/Au avec un ratio d'environ 7:3 et environ 10 % de Cu, dispersées dans le verre, produisent des teintes rouges et vertes dues à l'absorption et à la diffusion de la lumière. La Coupe de Lycurgus est un précurseur des nanomatériaux synthétiques, avec des effets similaires observés dans les vitraux du Moyen Âge, mélange de nanoparticules d'or et d'argent (figure 5). La coupe, riche en nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre, illustre l'utilisation historique de ces matériaux comme pigments colorants [20-22].

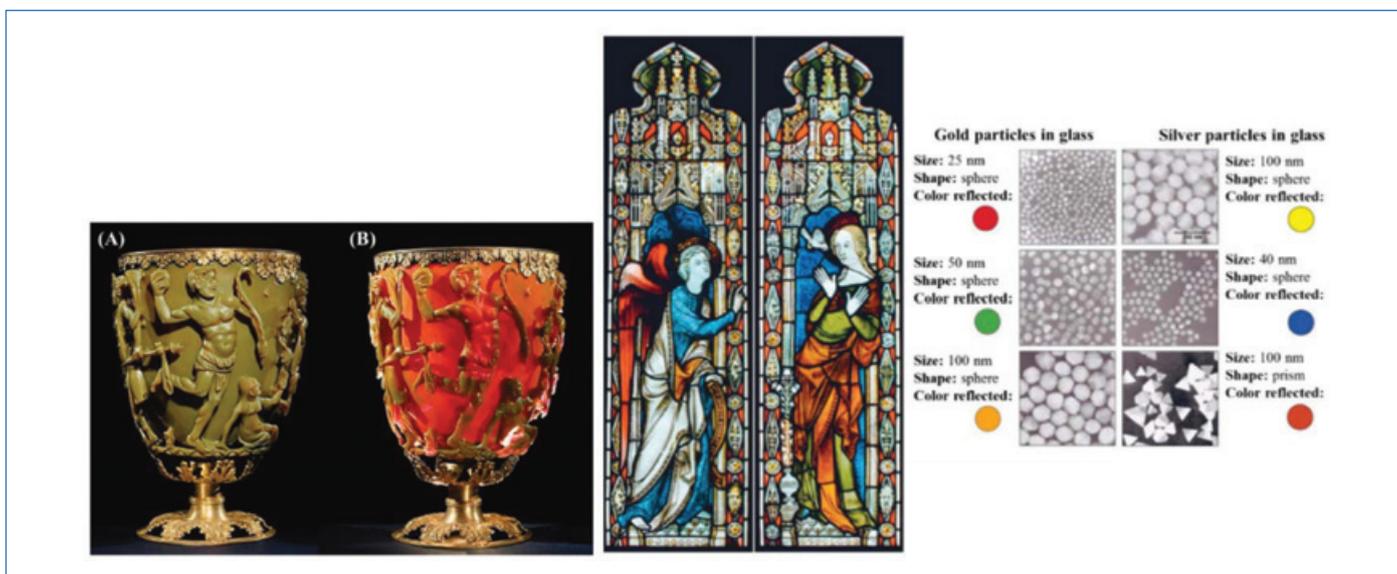


Figure 4 - Coupe de Lycurgue présentant une couleur différente selon qu'elle est éclairée de l'extérieur (a) ou de l'intérieur (b) et comparaison de l'effet de la taille et de la forme des nanoparticules sur la coloration du verre coloré (Stained Glass Museum, Grande Bretagne).

La découverte et l'évolution des nanoparticules métalliques ont été marquées par des avancées significatives. Remontant à 1857, Michael Faraday a initié la première synthèse de nanoparticules d'or, utilisant des agents réducteurs à base de phosphore. Son travail pionnier a permis une discussion scientifique initiale sur les propriétés optiques dépendant de la taille et le comportement de coagulation de l'or colloïdal [23]. L'intérêt pour les nanoparticules métalliques a considérablement augmenté avec l'avènement des microscopes électroniques, permettant la visualisation directe de ces structures, marquant ainsi une accélération dans la recherche. Ces deux dernières décennies ont été caractérisées par des efforts considérables visant à synthétiser et optimiser une vaste gamme de nanoparticules d'or aux propriétés variées en termes de géométrie, de taille, de chimie et de fonctionnalité. Cette diversité a ouvert la voie à un large éventail d'applications des nanoparticules d'or dans des domaines aussi variés que la catalyse hétérogène, la bio-imagerie, les médicaments, l'optique, les sciences analytiques et la détection, entre autres.

### Propriétés optiques des nanoparticules métalliques

Les nanoparticules offrent la possibilité de moduler divers aspects de leur structure et de leurs propriétés pour répondre à des besoins spécifiques dans de nombreux domaines. Parmi ces possibilités de modulation sont inclus la capacité à ajuster la taille, la forme, le matériau de base, ainsi que la surface des nanoparticules.

La taille des nanoparticules, ajustable par des techniques de synthèse précises, impacte directement leurs propriétés physiques, chimiques et optiques [12]. La forme, qu'elle soit sphérique, cubique ou prismatique, influe sur les fonctionnalités des nanoparticules, chaque géométrie offrant des propriétés uniques [13]. Le choix du matériau constitutif, incluant les métaux, oxydes, polymères et semiconducteurs, est crucial pour les performances et applications des nanoparticules, offrant une grande flexibilité de conception [10]. Enfin, la modification de la surface via la fonctionnalisation permet d'adapter le comportement des nanoparticules dans des milieux complexes tels que les environnements biologiques, offrant des propriétés de solubilité, biodistribution et ciblage spécifiques [14-16].

Les nanoparticules métalliques constituent un domaine fascinant d'étude en raison de leurs propriétés optiques uniques, en particulier leur capacité à générer des plasmons de surface. En effet, à l'échelle nanométrique, ces particules métalliques telles que l'or, l'argent ou encore le cuivre exhibent des phénomènes plasmoniques qui influencent la façon dont elles interagissent avec la lumière permettant ainsi de produire de la couleur [17-19].

### Résonance plasmonique de surface localisée (LSPR)

De manière générale, les plasmons de surface se forment à l'interface entre un milieu métallique et un milieu diélectrique. Ce phénomène se traduit par une oscillation collective des électrons libres à la surface du métal à la suite d'une excitation par le champ électrique de la lumière. Deux types de plasmons de surface peuvent être différenciés : les plasmons de surface étendus, capables de propager sur des distances micrométriques, et les plasmons localisés. Ces derniers sont localisés à la surface de petites particules, comme les nanoparticules. Seule cette dernière catégorie de plasmons sera développée dans cette étude.

La résonance plasmonique de surface localisée est un phénomène optique qui provoque une oscillation collective des électrons de valence et une absorption dans la bande ultraviolet-visible (UV-Vis), en raison des interactions entre les photons incidents et la bande de conduction d'une nanostructure métallique noble. Les électrons de conduction se déplacent librement à l'intérieur de la nanoparticule. Ainsi, lors de l'excitation par la lumière à une longueur d'onde spécifique, lorsque les dimensions d'une nanostructure métallique sont inférieures à la longueur d'onde de la lumière incidente, la force exercée par ce champ électromagnétique déplace les électrons vers la surface de la particule. Les électrons s'accumulent sur un côté de la nanoparticule et un dipôle électrique est alors créé. Ce dipôle génère un champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule, opposé à celui de la lumière : les électrons tendent alors à retrouver leur position d'équilibre. À la suite d'une excitation lumineuse, les électrons vont donc osciller avec une certaine fréquence, appelée fréquence plasmonique, autour de leur position d'équilibre (figure 5). Lorsque le champ électromagnétique incident

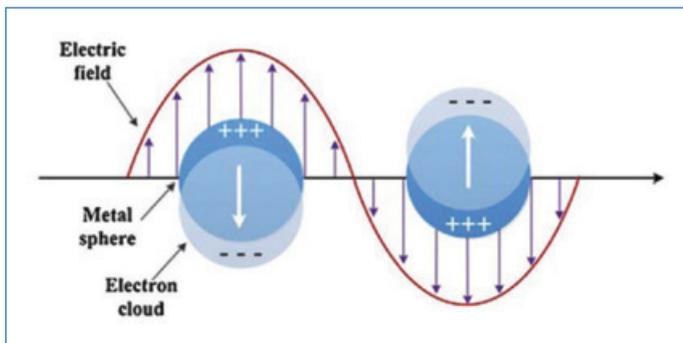


Figure 5 - La résonance des plasmons de surface pour les nanoparticules métalliques sphériques [34].

correspond à celui des électrons oscillants à la surface de la nanoparticule, une condition de résonance est rencontrée. Cette oscillation collective des électrons entraîne une absorption de lumière, sur un domaine allant de l'ultraviolet au proche infrarouge du spectre électromagnétique, et est à l'origine de la coloration des nanoparticules. Les matériaux les plus couramment utilisés sont l'or et l'argent, bien que d'autres métaux tels que le cuivre et l'aluminium présentent également une résonance plasmonique [24-28].

### Influence de la morphologie des nanoparticules

La forme et la taille des nanoparticules métalliques influencent l'accumulation des électrons. Les couches électroniques sont alors distribuées de manière anisotrope à la surface des nanoparticules ce qui change la résonance des plasmons de surface et ainsi l'absorption de la lumière. En effet, quand une nanoparticule a une forme non curviligne, les « bords » des nanoparticules représentent des points chauds : les électrons ont tendance à s'y accumuler [29]. Cela donne naissance à une répartition anisotrope et à une augmentation de la résonance plasmonique en ces points [30,31] (figure 6).

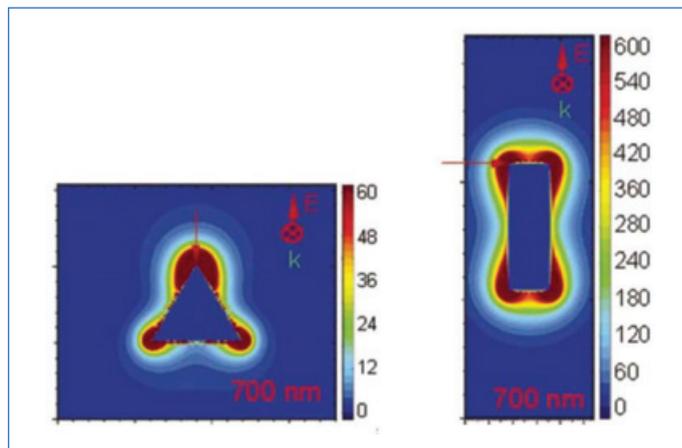


Figure 6 - Intensité de la présence électronique pour des particules triangulaires et longitudinales [32].

De plus, en fonction de la forme des nanoparticules, les modes de résonances impliqués sont différents. Une nanoparticule sphérique présente un seul mode de résonance qui est associé à une unique bande d'absorption. Les électrons d'une nanoparticule de symétrie réduite, comme un bâtonnet ou un prisme, oscillent selon des axes longs et courts. Ces nanoparticules présentent alors des résonances plasmon de surface longitudinales et transversales, associées à deux bandes sur le spectre d'absorption (figure 7). C'est pourquoi, en fonction de la taille et de la forme des nanoparticules, des bandes de plus basse énergie peuvent s'ajouter : un élargissement et un déplacement du pic du maximum d'absorption peuvent être observés [33-35].

### Influence de la taille des nanoparticules

La taille des particules métalliques est un facteur majeur qui influence la réponse plasmonique et donc la couleur du milieu dans lequel elles sont dispersées (figure 8).

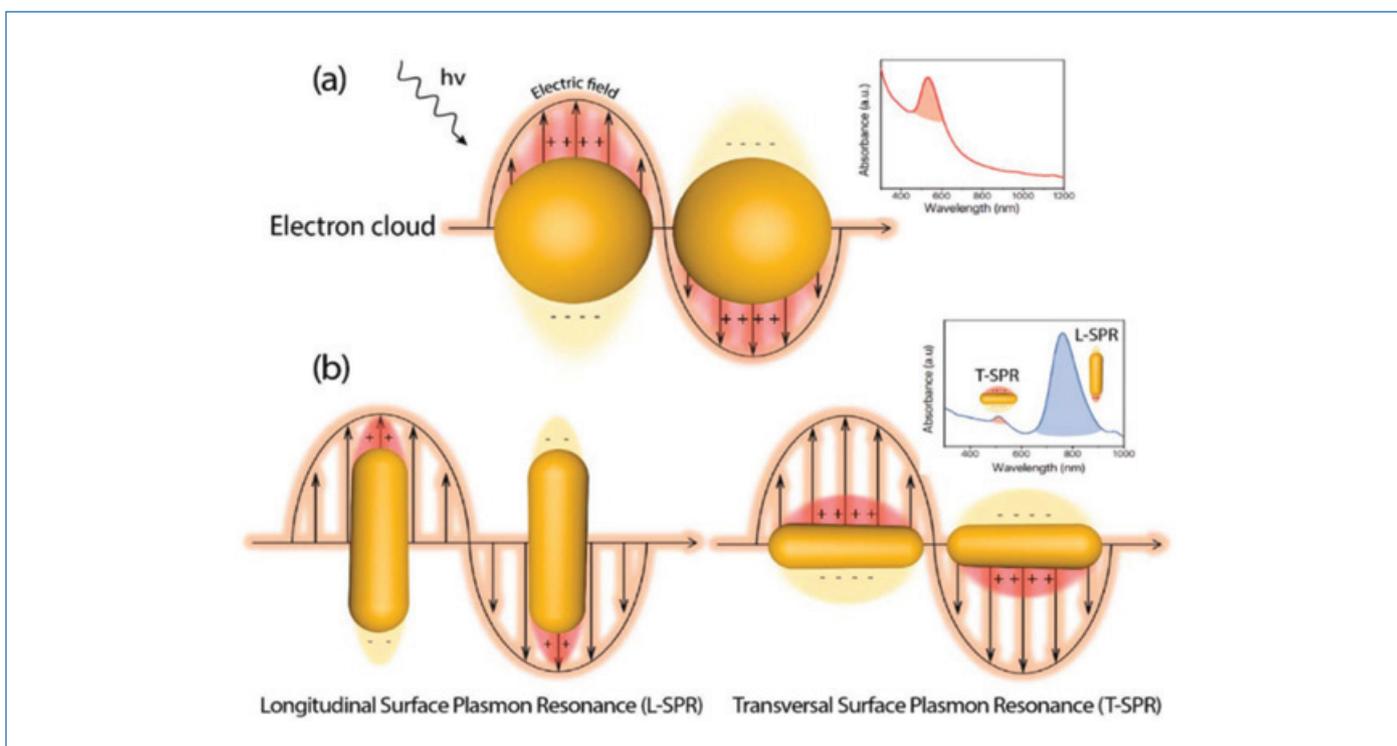


Figure 7 - (a) Résonance des plasmons de surface longitudinale et transversale (b) Bandes d'absorption associées [36].

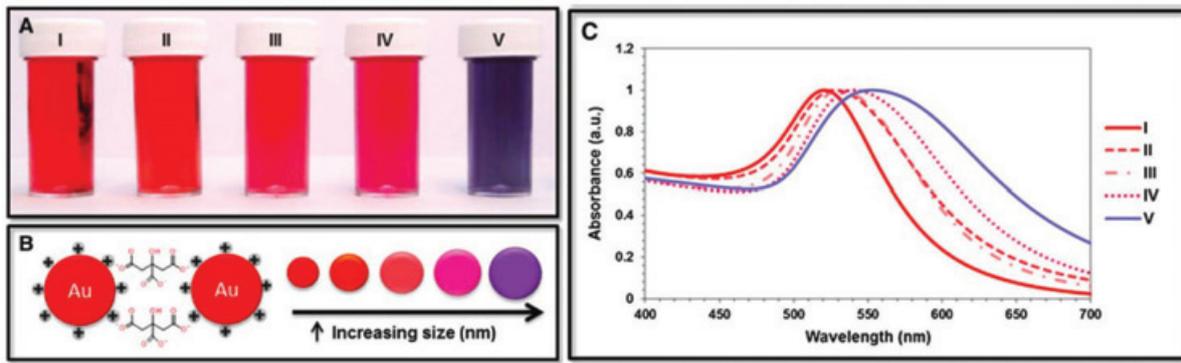


Figure 8 - (a) Solutions colorées de nanoparticules d'or (b) Impact de l'accroissement de la taille des nanoparticules sur la couleur et (c) représentation des spectres UV-visible de nanoparticules d'or sphériques de différentes tailles [37].

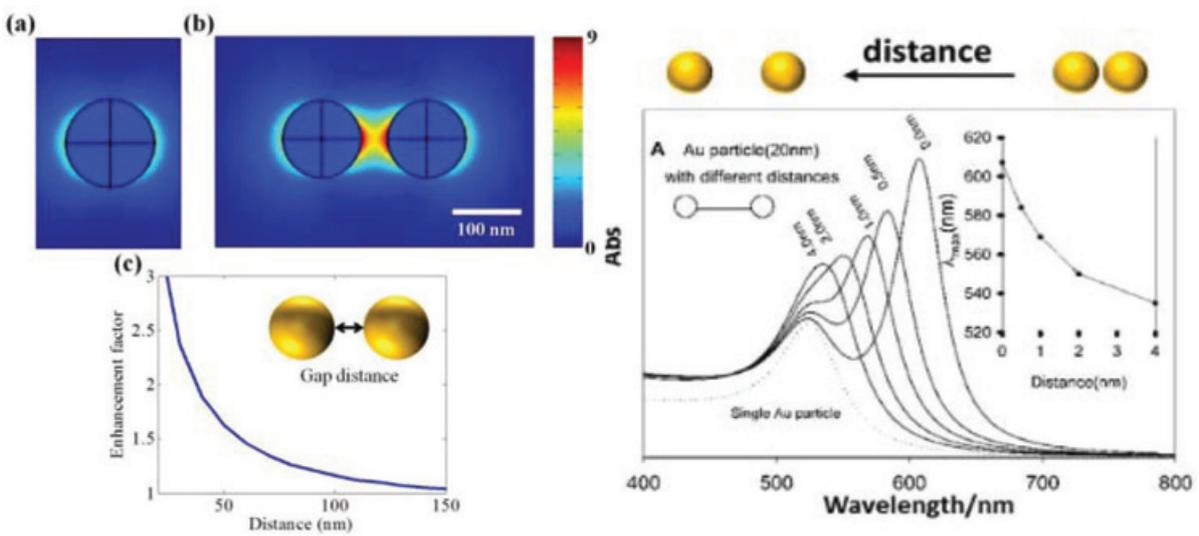


Figure 9 - (a) Résonance plasmon d'une particule seule (b) Résonance plasmon de deux particules qui interagissent (c) le spectre UV-vis illustre la relation entre la distance des nanoparticules et l'interaction entre elles [40,41].

Les nanoparticules métalliques présentent une propriété distinctive en matière d'absorption et de couleur, fortement influencée par leur taille. Ce phénomène est attribué à la résonance plasmonique. Les particules de taille réduite absorbent préférentiellement dans les faibles longueurs d'onde du spectre électromagnétique. En conséquence, les nanoparticules plus petites exhibent un décalage vers les courtes longueurs d'onde (absorption des nanoparticules dans le bleu), générant des couleurs dans la gamme du rouge. À l'inverse, les nanoparticules de plus grande taille présentent un décalage vers les longueurs d'onde plus élevées (absorption des nanoparticules dans le rouge). Cela se traduit par des couleurs caractéristiques telles que le violet/bleu [38-39]. Ainsi, la modification de la couleur observée est intrinsèquement liée aux variations de la résonance plasmonique induites par la taille des nanoparticules.

#### Influence de la distance entre les nanoparticules

La distance entre les nanoparticules peut également affecter la résonance plasmon. En effet, lorsque les nuages d'électrons de deux particules sont proches, ils peuvent interagir ce qui augmente la résonance et ainsi influe sur le domaine d'absorption de la lumière [46] (figure 9).

#### Influence de l'environnement local et de la nature de nanoparticule

La permittivité diélectrique est la propriété physique qui décrit la réponse du milieu à un champ électrique appliqué : elle traduit la façon dont le champ électrique influe sur l'organisation des charges. Ainsi, les permittivités du milieu environnant et de la nanoparticule métallique influencent l'oscillation des électrons et la résonance de plasmon de surface. Une augmentation de l'indice de réfraction du milieu ambiant et donc de la permittivité déplace la bande du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (décalage vers le rouge).

Par ailleurs, la composition des nanoparticules est un facteur majeur influençant leur spectre d'absorption. La résonance plasmonique est étroitement liée à la structure électronique des métaux. Différents matériaux possèdent des propriétés électroniques distinctes et absorbent la lumière à des longueurs d'onde différentes. Ainsi, si les nanoparticules sont constituées de matériaux variés ou présentent une structure multicouche, cela engendre des pics multiples dans leur spectre d'absorption, reflétant les propriétés électroniques spécifiques de chaque composant (figure 10) [49,50]. Ces variations influent sur la manière dont les électrons réagissent

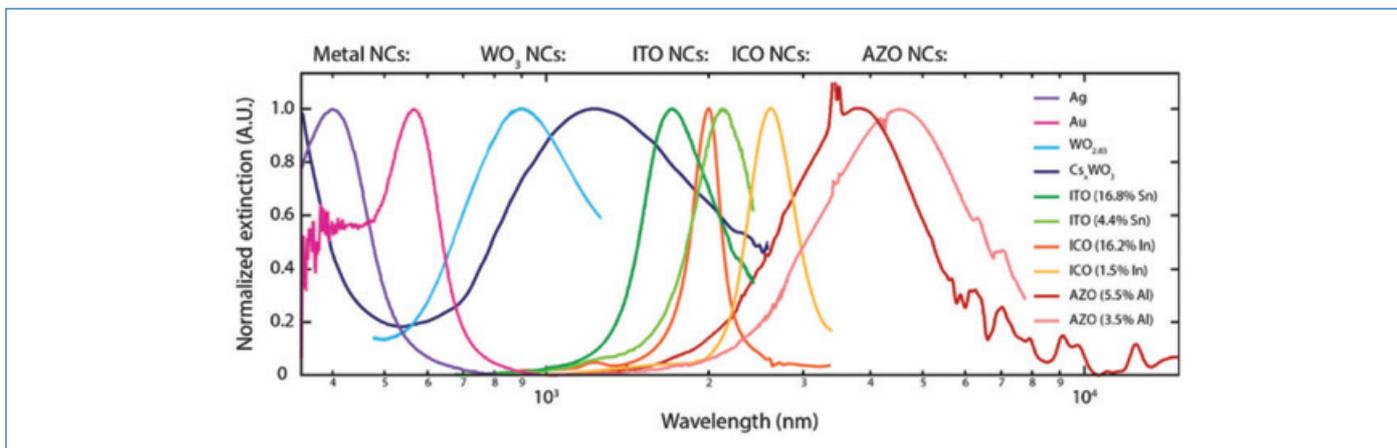


Figure 10 - Spectres d'extinction de solutions de nanoparticules et de film de nanocristaux de métal et d'oxyde de métal [42].

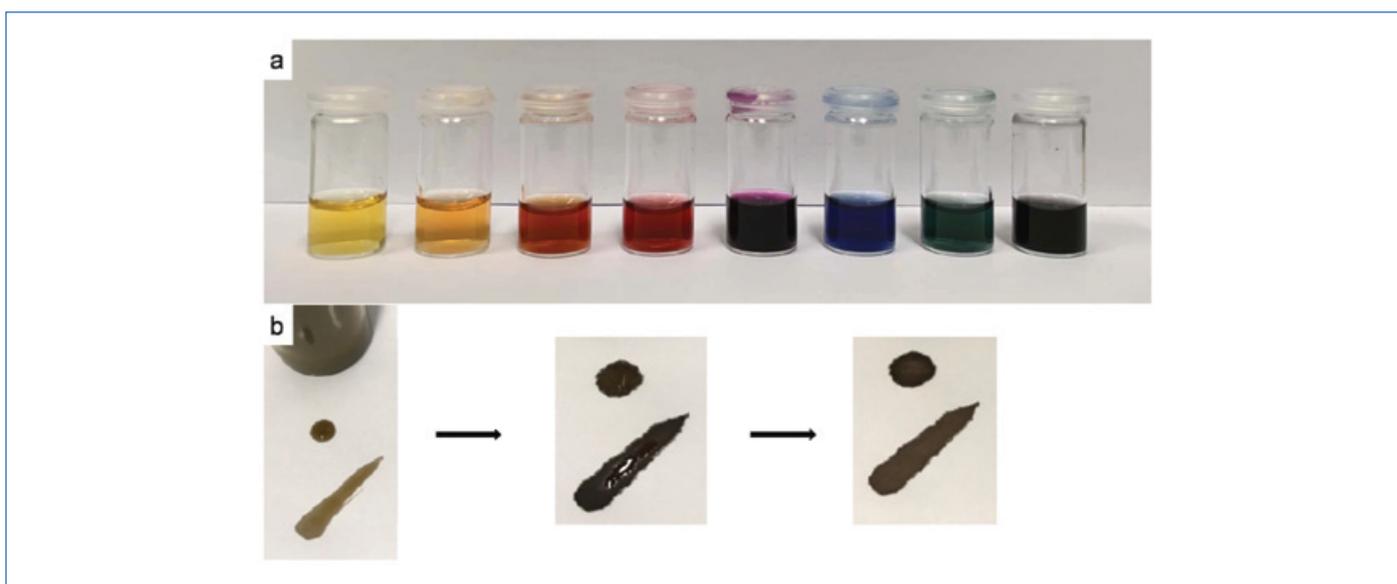


Figure 11 - a) Panel de couleur d'encre disponible avec une même formulation, b) exemple d'encre à changement de couleur.

à l'interaction avec le champ électromagnétique incident, entraînant des différences observables dans les propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Par exemple, les nanoparticules d'or (Au), de platine (Pt), d'argent (Ag) et de palladium (Pd) de 20 nm présentent respectivement des couleurs caractéristiques rouge vin, gris jaunâtre, noir et noir foncé.

### Les encres plasmoniques

Ces nanoparticules métalliques représentent donc l'alternative aux pigments de ces nouvelles encres. Ce système, inspiré de la nature s'appuie sur un effet bien connu : l'effet « caméléon » (figure 11a). Tout comme les caméléons qui, en gonflant (ou non) leur corps, jouent sur la distance inter-cristaux de guanine disséminés dans leur peau pour changer leur couleur, les encres changent de couleur en se dispersant et séchant sur la feuille de papier ; en effet, les distances entre les nanoparticules métalliques contenues dans l'encre sont alors modifiées lors du séchage sur la feuille et engendrent un changement de couleur lors de l'écriture (figure 11b).

De plus, l'effet plasmonique des nanoparticules dans l'encre permet de créer des couleurs intenses avec très peu de nanomatériaux, et évite tout blanchiment ou perte de couleur des encres sur le long terme.

### Conclusion

Cette recherche a également mis en évidence plusieurs défis, notamment la sensibilité des nanoparticules à leur environnement de dispersion. Une attention particulière a donc été portée à l'optimisation de la composition de la base d'encre gel pour préserver l'intégrité des nanoparticules et, par conséquent, la stabilité de la couleur. Ensuite, la concentration des nanoparticules a rapidement émergé comme un enjeu majeur.

Face aux préoccupations réglementaires et environnementales, notamment concernant l'utilisation de nanoparticules d'argent et leur toxicité potentielle, la recherche s'est orientée vers des solutions visant à réduire la concentration de nanomatériaux. L'exploration de nanoparticules structurées et la synthèse de nanoparticules bimétalliques en structure cœur-coquille représente une voix prometteuse.

Les encres plasmoniques proposent une gamme étendue d'applications allant de l'usage quotidien à des applications plus ludiques. Ce type d'encre présente la capacité de fournir une couleur fixe tout en offrant la possibilité de changer de couleur lors de l'écriture grâce à des modifications optiques lors de l'interaction avec le papier cellulosique. De plus, l'effaçabilité des encres plasmoniques est possible sur des supports variés, notamment le papier traditionnel ou élaboré.

Malgré les défis rencontrés, cette étude ouvre la voie à de nouvelles perspectives dans le domaine des encres, offrant des possibilités créatives et durables pour les générations futures.

Cette nouvelle technologie basée sur un matériau hybride devrait permettre de satisfaire la demande toujours plus exigeante et innovante du consommateur du 21<sup>ème</sup> siècle, et contribuer ainsi aux nouvelles révolutions technologiques liées à l'industrie du futur, qui se veut toujours plus concurrentiel à l'échelle internationale.

- [1] K. Shah, "A Brief History Of Pens," can be found under <https://medium.com/@thisiskevinshah/a-brief-history-of-pens-7f6666d4446d>, **2020**.
- [2] A. Wilson, "THE HISTORY OF PENS," can be found under <https://www.executivepensdirect.com/blogs/help-advice/the-history-of-pens>, **2023**.
- [3] "THE HISTORY OF PENS," can be found under <https://www.thejournalshop.com/blogs/the-journal/the-history-of-pens>, **2017**.
- [4] J.L. Biro, *Writing Instrument*, n.d.
- [5] S.D. Forno, L. Ranno, J. Lischner, **2018**.
- [6] J. Virkutyte, R.S. Varma, *ChemInform*, **2011**, 42, chin.201134270.
- [7] X. Huang, M.A. El-Sayed, *Journal of Advanced Research*, **2010**, 1, 13.
- [8] T. Huang, X.-H.N. Xu, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9867.
- [9] J. Krajczewski, K. Kołataj, A. Kudelski, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 17559.
- [10] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arabian Journal of Chemistry*, **2019**, 12, 908.
- [11] H. Heinz, C. Pramanik, O. Heinz, Y. Ding, R.K. Mishra, D. Marchon, R.J. Flatt, I. Estrela-Lopis, J. Llop, S. Moya, R.F. Ziolo, *Surface Science Reports*, **2017**, 72, 1.
- [12] J. Piard, F. Maisonneuve, C. Allain, D. Schaming, **2013**, 107.
- [13] J. Lou-Franco, B. Das, C. Elliott, C. Cao, *Nano-Micro Lett.*, **2021**, 13, 10.
- [14] H. Kang, S. Mintri, A.V. Menon, H.Y. Lee, H.S. Choi, J. Kim, *Nanoscale*, **2015**, 7, 18848.
- [15] A. Albanese, W.C.W. Chan, *ACS Nano*, **2011**, 5, 5478.
- [16] J.V. Jokerst, T. Lobovkina, R.N. Zare, S.S. Gambhir, *Nanomedicine*, **2011**, 6, 715.
- [17] A. Chhatre, P. Solasa, S. Sakle, R. Thakkar, A. Mehra, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2012**, 404, 83.
- [18] A. Liang, Q. Liu, G. Wen, Z. Jiang, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2012**, 37, 32.
- [19] P. Colombari, *JNanoR*, **2009**, 8, 109.
- [25] M. Benelmekki, *Designing Hybrid Nanoparticles*, Morgan & Claypool Publishers, **2015**.
- [20] S. Horikoshi, N. Serpone, in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis* (Eds.: S. Horikoshi, N. Serpone), Wiley, **2013**, p. 1-24.

- [21] N. Venkatesh, *BJSTR*, **2018**, 4, DOI 10.26717/BJSTR.2018.04.0001011.
- [22] G. Villaverde-Cantizano, M. Laurenti, J. Rubio-Retama, R. Contreras-Cáceres, in *Reducing Agents in Colloidal Nanoparticle Synthesis* (Ed.: S. Mourdikoudis), The Royal Society Of Chemistry, **2021**, p. 1-27.
- [23] "Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review – ScienceDirect," can be found under <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400514000732>, n.d.
- [24] S. Unser, I. Bruzas, J. He, L. Sagle, *Sensors*, **2015**, 15, 15684.
- [25] L. Shui, G. Zhang, B. Hu, X. Chen, M. Jin, G. Zhou, N. Li, M. Muhler, B. Peng, *Journal of Energy Chemistry* **2019**, 36, 37.
- [26] M. Li, S.K. Cushing, N. Wu, *Analyst*, **2015**, 140, 386.
- [27] M.A. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2011**, 44, 283001.
- [28] G. Manfredi, P.-A. Hervieux, J. Hurst, **2019**.
- [29] D. Radziuk, H. Moehwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 21072.
- [30] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 668.
- [31] E. Hao, G.C. Schatz, *The Journal of Chemical Physics*, **2004**, 120, 357.
- [32] S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, M. Morabito, *Nature Mater.*, **2015**, 14, 567.
- [33] M. Sovizi, M. Aliannezhadi, *Optik*, **2022**, 252, 168518.
- [34] Z. Jiang, G. Wen, Y. Luo, X. Zhang, Q. Liu, A. Liang, *Sci Rep*, **2014**, 4, 5323.
- [35] A.K. Sahu, A. Das, A. Ghosh, S. Raj, *Nano Ex.*, **2021**, 2, 010009.
- [36] D. Radziuk, H. Moehwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 21072.
- [37] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 668.
- [38] E. Hao, G.C. Schatz, *The Journal of Chemical Physics*, **2004**, 120, 357.
- [39] S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, M. Morabito, *Nature Mater.*, **2015**, 14, 567.
- [40] M. Sovizi, M. Aliannezhadi, *Optik*, **2022**, 252, 168518.
- [41] Z. Jiang, G. Wen, Y. Luo, X. Zhang, Q. Liu, A. Liang, *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 5323.
- [42] A.K. Sahu, A. Das, A. Ghosh, S. Raj, *Nano Ex.*, **2021**, 2, 010009.

**Karine MOUGIN<sup>1\*</sup>, Ferial GHELLAL<sup>1,2</sup>, Arnaud Spangenberg<sup>1</sup>, Guillaume CAFFIER<sup>2</sup>**, Ingénieur BIC Ecriture 2000.

<sup>1</sup> Institut de Science des Matériaux de Mulhouse 15 rue Jean Starcky 68057 Mulhouse.

<sup>2</sup> BIC Ecriture 2000, 5 Rue Edouard Buffard, 77144 Montévrain.

\*karine.mougin@uha.fr

WILEY-VCH

Chemistry  
Europe

What if your Chemistry research received 2x  
the citations and 3x the amount of downloads?

The benefits for you as an author publishing open access are clear:  
Articles published open access have wider readership and are cited more often than  
comparable subscription-based articles.

Submit your paper today.

[www.chemistry-europe.org](http://www.chemistry-europe.org)