

Nucléation-croissance et spéciation de l'hydro silicate de calcium : vers un ciment biomimétique

Unité de recherche : laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303

Département : INTERFACES

Nom, prénom et courriel du directeur (et co-encadrant) de thèse :

LABBEZ Christophe, christophe.labbez@u-bourgogne.fr (HDR en cours)

(SIMON, Jean-Marc, jean-marc.simon@u-bourgogne)

Domaine scientifique principal de la thèse : Chimie

Domaine scientifique secondaire de la thèse : Physique

Financement envisagé : Ministère

Argumentaire :

- Le sujet implique les groupes de recherche PCMC2 et ASP du département INTERFACES de l'ICB et sera réalisé en collaboration avec Mikael Lund (Theoretical Chemistry Department, Université de Lund, Suède) et Sylvain Picaud (UTINAM, UBFC) pour la partie théorique ainsi que Alejandro Fernandez Martinez (Institut des Sciences de la Terre, Univ. Grenoble Alpes) et Barbara Lothenbach (EMPA, Zurich, Suisse) pour la partie expérimentale.
- Au niveau du groupe PCMC2, le projet apportera un soutien à la thématique thermodynamique statistique des systèmes colloïdaux et cimentaires. Il s'enrichira du travail expérimental réalisé par Lina Attar Bouzouaid, Doctorante UBFC (programme CP15, consortium Européen NANOCEM) *Activities and nucleation in the CaO SiO₂ H₂O – Organics system*, et fera suite au travail théorique de thèse (CNRS/Région Bourgogne) de Guillaume Bareigts *Interactions et structures dans les suspensions polydisperses de colloïdes chargés* qui a donné lieu à 4 publications, dont 2 PRL.
- Au niveau de l'ICB, la codirection du projet proposé par Christophe Labbez (CL) et Jean-Marc Simon (JMS) témoigne des centres d'intérêts communs aux groupes PCMC2 et ASP. Ces deux groupes possèdent une grande expérience, reconnue internationalement, dans l'étude de la thermodynamique phénoménologique et statistique et de la dynamique des systèmes poreux (ASP) et colloïdaux (PCMC2). La synergie des compétences de CL, i.e. systèmes colloïdaux, thermo-statistique, modélisation mésoscopique et moléculaire, Monte-Carlo, et JMS, i.e. dynamique des systèmes non ergodiques, thermodynamique non-réversible, simulation moléculaire, dynamique moléculaire, assurera le succès de ce projet. La bonne conduite de ce projet pourra conduire à la soumission d'un projet ANR.
- Au niveau national et international le projet sera l'occasion d'entretenir notre collaboration avec Mikael Lund autour du développement des méthodes de simulation stochastiques (Monte Carlo) et du code Open Source FAUNUS (<https://mlund.github.io/faunus/>) ainsi que de renforcer une collaboration naissante avec Sylvain Picaud, Alejandro Fernandez Martinez et Barbara Lothenbach autour, respectivement, de la nucléation et de la spéciation chimique.
- Le sujet présente un enjeu technologique important car l'auto-assemblage et le biomimétisme sont considérés comme parmi les voies les plus prometteuses dans le développement de masse des matériaux de demain.

Moyens mis à disposition :

Les équipes PCMC2 et ASP disposent d'un cluster de calcul propre de 192 coeurs de dernières générations (Intel xéon). Elles bénéficient par ailleurs d'un accès au centre de calcul de l'UB et au cluster de calcul intensif LUNARC de l'Université de Lund.

Contexte :

Le béton, mélange de ciment, d'eau et de granulats, est le matériau le plus utilisé au monde. On évalue sa production annuelle à environ une tonne par habitant ! Ceci s'explique par le faible coût de production et la grande disponibilité de ces éléments constitutifs qui se trouvent être les principaux de la croûte terrestre (Ca, Si). La contre partie de ce succès est un coût environnemental important. La production de ciment, obtenue par cuisson à haute température d'un mélange d'argile et de calcaire (CaCO_3), est responsable à elle seule de 5 à 10 % des émissions anthropiques de gaz à effet de serre (CO_2). Or, environ 50 % du ciment des ouvrages d'art ne s'hydrate pas, autrement dit ne participe pas ou peu à leur solidification et cohésion. L'optimisation de son utilisation permettrait de réduire significativement son impact environnemental mais se heurte aux limites de nos connaissances sur la réactivité des ciments.

Une voie en pleine essor consiste à substituer une partie du ciment portland par d'autres matériaux. Mais cette dernière reste aujourd'hui encore modeste due à la nécessité de maintenir les propriétés mécaniques du matériau final. Une voie complémentaire consisterait à décupler les propriétés mécaniques du ciment *hydraté* qui n'est autre que le résultat de l'assemblage/gélification de nanoparticules discoïdes fortement chargées : l'hydro silicate de calcium (C-S-H), le produit principal de l'*hydratation* du ciment. La nature nous donne de nombreux exemples pour atteindre cet objectif, comme l'extrême résistance de la coquille des gastéropodes. Elle est dix fois plus robuste que le matériau de base (CaCO_3) dont elle est constituée et ceci grâce à l'assemblage ordonné alternant nanoparticules de CaCO_3 et polymères (protéines). Récemment, nous avons fait la démonstration expérimentale que cette approche biomimétique était envisageable. En outre, nous avons réalisé un méso-cristal hybride de C-S-H aux propriétés mécaniques remarquables [1]. Cependant, la compréhension des mécanismes mis en jeu reste trop limitée pour envisager un changement d'échelle (application) à court terme. En outre, les mécanismes de formation des nanoparticules de C-S-H (nucléation/croissance) ainsi que la spéciation chimique dans ces systèmes nécessitent d'être élucidées. En effet, ce n'est que très récemment, que la nucléation des C-S-H a été caractérisée avec précision, révélant un chemin non classique passant par un intermédiaire amorphe métastable encore mal compris [2].

Projet :

L'objectif principal de ce projet de doctorat sera d'élucider les mécanismes de formation des particules de C-S-H (nucléation/croissance) et de l'impact de molécules organiques sur cette dernière par le développement/utilisation de méthodes de simulations moléculaires et mésoscopiques (Monte Carlo et Dynamique moléculaire). Dans un premier temps, le travail de thèse consistera à poursuivre l'effort de développement d'un code de simulation Monte Carlo dans l'ensemble réactif à l'échelle mésoscopique (logiciel FAUNUS) réalisé par le groupe PCMC2 en collaboration avec le groupe de chimie théorique de l'Université de Lund. Ce dernier sera ensuite employé pour élucider la spéciation chimique des clusters de silicates composant l'intermédiaire amorphe de nucléation des C-S-H. Il sera également utilisé pour étudier la complexation de ces clusters avec des molécules organiques et leur adsorption sur les noyaux de C-S-H. Dans un deuxième temps, le travail consistera à étudier la thermodynamique et la dynamique de formation des C-S-H. Pour cela, le travail pourra bénéficier du développement récent au laboratoire de techniques d'échantillonnages dites « accrues » (enhanced sampling) et outils d'analyses [3-5] inspirée de la méthode dite « umbrella sampling » [6]. Il s'appuiera également sur les données

expérimentales produites par le projet de thèse de Lina Bouzouaid et par nos collaborateurs (A. Fernandez Martinez, B. Lothenbach).

Connaissances et compétences requises :

Master de chimie ou de physique. Bonnes connaissances en thermodynamique phénoménologique et statistique. Une expérience en programmation et/ou en calcul numérique sera nécessaire.

- [1] Picker, A.; Nicoleau, L.; Burghard, Z.; Bill, J.; Zlotnikov, I.; Labbez, C.; Nonat, A.; Cölfen, H. Mesocrystalline Calcium Silicate Hydrate: A Bioinspired Route toward Elastic Concrete Materials. *Sci. Adv.* **2017**, 3 (11), e1701216. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701216>.
- [2] Krautwurst, N.; Nicoleau, L.; Dietzsch, M.; Lieberwirth, I.; Labbez, C.; Fernandez-Martinez, A.; Driessche, A. E. S. V.; Barton, B.; Leukel, S.; Tremel, W. Two-Step Nucleation Process of Calcium Silicate Hydrate, the Nanobrick of Cement. *Chem. Mater.* **2018**, 30, 9, 2895-2904. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04245>.
- [3] Labbez, C.; Jönsson, B.; Woodward, C.; Nonat, A.; Delhorme, M. The Growth of Charged Platelets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (43), 23800–23808. <https://doi.org/10.1039/C4CP03246B>.
- [4] Delhorme, M.; Labbez, C.; Turesson, M.; Lesniewska, E.; Woodward, C. E.; Jönsson, B. Aggregation of Calcium Silicate Hydrate Nanoplatelets. *Langmuir* **2016**, 32 (8), 2058–2066. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03846>.
- [5] Bareigts, G.; Kiatkiakajorn, P.-C.; Li, J.; Botet, R.; Sztucki, M.; Cabane, B.; Goehring, L.; Labbez, C. Packing Polydisperse Colloids into Crystals: When Charge-Dispersity Matters. *Phys. Rev. Letters* **2020**, accepted ; *ArXiv190902774*.
- [6] Filion, L.; Hermes, M.; Ni, R.; Dijkstra, M. Crystal Nucleation of Hard Spheres Using Molecular Dynamics, Umbrella Sampling, and Forward Flux Sampling: A Comparison of Simulation Techniques. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, 133 (24), 244115. <https://doi.org/10.1063/1.3506838>.