

## Nucléation-croissance de particules et de mésocristaux : 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 :** Ministère

### 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 contrepartie 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 ( $\text{CaCO}_3$ ), est responsable à elle seule de 5 à 10 % des émissions anthropiques de gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ). 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 ( $\text{CaCO}_3$ ) dont elle est constituée et ceci grâce à l'assemblage ordonné alternant nanoparticules de  $\text{CaCO}_3$  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), leur assemblage régulier en mésocristaux ainsi que la spéciation chimique dans ces systèmes nécessitent d'être élucidés. 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 leur assemblage en mésocristaux en présence de molécules

organiques, en particulier, des polymères. Selon le goût du candidat cette étude pourra être expérimentale et/ou théorique.

Pour la partie expérimentale, le travail consistera, d'une part, à mesurer l'impact de polymères sur l'activité chimique des ions constitutifs des particules de C-S-H et, d'autre part, à mesurer la cinétique de formation des particules et des mésocristaux de C-S-H. L'activité des ions sera déterminée par des mesures potentiométriques et de solubilité. Le suivi cinétique de formation des particules et des mésocristaux de C-S-H sera réalisé dans des conditions contrôlées (T, concentration des réactifs etc.) et in-situ en couplant un titrateur automatique (sonde turbidité, conductivité, pH, pCa etc...) à des mesures de diffusion de lumière aux petits angles. Ces dernières seront réalisées de manière routinière au laboratoire à l'aide d'un appareil de diffusion de lumière statique (SLS), mais pourra également être menées de manière ponctuelle sur synchrotron (SAXS/WAXS). Des mesures par Cryo-TEM et Cryo-MEB viendront compléter la caractérisation structurale.

Pour la partie théorique, le travail consistera à développer/utiliser de méthodes de simulations moléculaires et mésoscopiques (Monte Carlo et Dynamique moléculaire). Il s'appuiera notamment sur un code de simulation Monte Carlo dans l'ensemble réactif réalisé par le groupe PCMC2 en collaboration avec le groupe de chimie théorique de l'Université de Lund (logiciel FAUNUS). Dans un premier temps, ces simulations seront employées pour élucider la spéciation chimique des clusters de silicates composant intermédiaire de la nucléation des C-S-H. Elles seront également utilisées pour étudier la complexation de ces clusters avec des molécules organiques et leur adsorption sur les nucléus de C-S-H. Dans un deuxième temps, le travail consistera à étudier la thermodynamique et la dynamique de formation des C-S-H et de leurs mésocristaux. 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].

Le candidat bénéficiera du consortium de recherche international INNOVANDI (<https://gccassociation.org/innovandi/>) et de son réseau de doctorants associé. En particulier, le candidat pourra bénéficier d'échanges avec le Laboratoire ISTERRE à Grenoble pour les mesures de diffusion de rayon X aux petits angles, l'EMPA à Zurich pour les dosages potentiométriques et le Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Lund pour les simulations moléculaires.

#### **Collaborations :**

Barbara Lothenbach, EMPA, Zurich, Suisse.

Alejandro Fernandez Martinez, ISTERRE UMR 5275 CNRS, Université Grenoble-Alpes, Grenoble, France

Michael Lund, Theoretical Chemistry Department, Université de Lund, Suède.

#### **Moyens mis à disposition :**

Laboratoire de chimie analytique, laboratoire de préparation des solutions, titrateur automatique, SLS/DLS, accès à la plateforme de caractérisation ARCEN (DRX, Cryo-TEM, Cryo-MEB etc.). Cluster de calcul propre de 192 cœurs de dernières générations (Intel xéon), accès au centre de calcul de l'UB et au cluster de calcul intensif LUNARC de l'Université de Lund.

#### **Connaissances et compétences requises :**

Master de chimie ou de physique. Des compétences en microscopie cryogénique, diffusion de lumière aux petits angles et calcul intensif seront un plus.

[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**, 124, 058003; *ArXiv190902774*.
- [6] Fillion, 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>.