

Experimental study and modeling of N-A-S-H geopolymer products

Étude expérimentale et modélisation des N-A-S-H de géopolymère

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 : Sciences chimiques : Molécules,
Matériaux, Instrumentations et Biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans les unités de recherche **S2CM (Université Paris-Saclay, CEA)** et **NIMBE (Université Paris-Saclay, CEA)**,
sous la direction de **Thibault CHARPENTIER**, directeur de recherche,
la co-encadrement de **Angélique ROUSSELET**, ingénieure/chercheuse,
le co-encadrement de **Alain CHARTIER**, directeur de recherche.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 24 janvier 2025, par

Eashow SHAMO

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Christian BONHOMME Professeur des Universités, Sorbonne Université	Rapporteur & Examineur
Simona ISPAS Chargée de recherche HDR, Université de Montpellier	Rapporteuse & Examinatrice
Stéphanie ROSSANO Professeure des Universités, Université Gustave Eiffel	Examinatrice
Mohend CHAOUCHE Professeur des Universités, Université Paris-Saclay	Examineur
Franck FAYON Directeur de recherche, CEMHTI-CNRS	Examineur

Titre : Étude expérimentale et modélisation des N-A-S-H de géopolymère

Mots clés : Géopolymères, N-A-S-H, Synthèse, Dynamique Moléculaire, Spectroscopie RMN à l'état solide.

Résumé : Les défis environnementaux posés par la production conventionnelle de béton ont intensifié la recherche d'alternatives durables, les géopolymères s'imposant comme une solution prometteuse. Les gels d'hydrate de sodium-aluminosilicate (N-A-S-H), principale phase de liaison dans les géopolymères à base de sodium, offrent un potentiel significatif pour réduire les émissions de carbone et immobiliser les déchets radioactifs. Cette thèse vise à approfondir la compréhension des gels N-A-S-H en explorant leur structure et leurs propriétés à travers une combinaison de méthodes expérimentales et numériques, élargissant ainsi leur applicabilité dans divers domaines.

Une revue de la littérature a révélé que, bien que les recherches aient porté sur l'obtention d'une phase N-A-S-H pure pour la caractérisation, les progrès sont restés limités, notamment en ce qui concerne l'obtention d'un degré élevé de condensation typiquement observé dans les géopolymères à base de sodium. Par ailleurs, bien que les simulations de dynamique moléculaire (MD) aient été utilisées dans des études récentes, des questions clés sur la structure atomique et le rôle de l'intégration de l'eau dans la stabilité des gels N-A-S-H restent sans réponse.

Cette recherche a permis de synthétiser avec succès des gels N-A-S-H purs et homogènes présentant un degré élevé de géopolymérisation, représentatif des géopolymères à base de sodium. Une caractérisation approfondie, incluant des analyses de morphologie, de densité et d'ordre structural, a validé la méthode de synthèse. Les simulations réactives de MD ont examiné l'influence de la teneur en eau (0–25 %) et des rapports Si/Al (1–3) sur les propriétés structurelles et mécaniques des gels N-A-S-H. Notamment, une teneur en eau comprise entre 15 % et 20 % a induit une transition d'un réseau tridimensionnel vers des formations en chaînes, sous l'effet d'une hydrolyse accrue. Cette évolution structurelle s'est traduite par une porosité plus élevée, une densité réduite et un changement du comportement mécanique, passant de fragile à ductile. Le rôle des ions Na^+ a également évolué avec l'augmentation de la teneur en eau, une plus grande séparation étant observée entre les ions Na^+ et les atomes d'Al, indiquant une stabilisation réduite des tétraèdres AlO_4 à des niveaux d'hydratation plus élevés.

Un aspect fondamental de cette thèse est la comparaison entre des données expérimentales de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

avec des simulations basées sur les premiers principes, offrant des perspectives plus approfondies à l'échelle atomique. Les expériences d'échange isotopique avec de l'eau enrichie en ^{17}O ont permis une analyse détaillée des structures N-A-S-H, révélant des découvertes inédites, notamment les paramètres RMN des sites d'oxygène et l'identification de deux environnements distincts d' AlO_4 .

Les investigations sur la capacité d'échange cationique des gels N-A-S-H purs ont démontré une capacité d'échange de Na^+ atteignant 93,5 % avec K^+ , Sr^{2+} et Mg^{2+} sur une période de 8 jours à température ambiante, avec une préférence marquée pour les cations monovalents. L'analyse structurale a confirmé que le cadre N-A-S-H maintient son intégrité au cours du processus d'échange cationique.

En conclusion, cette thèse fournit un cadre solide pour l'étude des gels N-A-S-H, améliorant leur compréhension dans des contextes fondamentaux et appliqués. Bien que les résultats offrent une base pour de futures recherches, plusieurs domaines nécessitent une exploration plus approfondie, notamment la géopolymérisation, le rôle de l'eau dans la stabilité structurelle des gels N-A-S-H, et l'application de simulations MD améliorées par apprentissage automatique. Ces perspectives permettront de libérer le potentiel des gels N-A-S-H dans diverses applications, des matériaux de construction durables aux technologies environnementales.

Title : Experimental study and modelling of N-A-S-H geopolymer products

Keywords : Geopolymers, N-A-S-H, Synthesis, Molecular Dynamics, Solid-state NMR spectroscopy.

Abstract : The environmental challenges of conventional concrete production have intensified the search for sustainable alternatives, with geopolymers emerging as a promising solution. Sodium aluminosilicate hydrate (N-A-S-H) gels, the primary binding phase in sodium-based geopolymers, offer significant potential for reducing carbon emissions and immobilizing radioactive waste. This thesis aims to enhance the understanding of N-A-S-H gels by exploring their structure and properties through a combination of experimental and numerical methods, broadening their applicability across diverse fields.

A literature review revealed that while research has focused on achieving a pure N-A-S-H phase for characterization, progress has been limited, particularly in achieving the high degree of condensation typically observed in sodium-based geopolymers. Additionally, while molecular dynamics (MD) simulations have been employed in recent studies, key questions regarding the atomic structure and the role of water integration in stable N-A-S-H gels remain unresolved.

This research successfully synthesized pure, homogeneous N-A-S-H gels with a high degree of geopolymerization, representative of sodium-based geopolymers. Extensive characterization, including analyses of morphology, density, and structural order, validated the synthesis method. Reactive MD simulations investigated the influence of water content (0–25%) and Si/Al ratios (1–3) on the structural and mechanical properties of N-A-S-H gels. Notably, water content between 15% and 20% induced a transition from a three-dimensional network to chain-like formations, driven by increased hydrolysis. This structural evolution resulted in higher porosity, reduced density, and a mechanical shift from brittle to ductile behavior. The role of Na⁺ ions also changed with increasing water content, with greater separation observed between Na⁺ ions and Al atoms, indicating reduced stabilization of AlO₄ tetrahedra at higher hydration levels.

A key aspect of this thesis was integrating experimental data obtained through nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy with first-principles simulations, yielding deeper atomic-level insights. Isotopic ¹⁷O exchange experiments facilitated detailed analysis of N-A-S-H structures, revealing novel findings, including the NMR parameters of oxygen sites and the identification of two distinct AlO₄ environments.

Investigations into the cation exchange capacity of pure N-A-S-H gels demonstrated a Na⁺ exchange capacity of 93.5% with K⁺, Sr²⁺, and Mg²⁺ over 8 days at ambient temperature, with a preference for monovalent cations. Structural analysis confirmed that the N-A-S-H framework maintained its integrity during the cation exchange process.

In conclusion, this thesis provides a solid framework for the study of N-A-S-H gels, enhancing their understanding in both fundamental and applied contexts. While the results offer a foundation for future research, several areas require further exploration, including geopolymerization, the role of water in the structural stability of N-A-S-H gels, and the application of MD simulations enhanced by machine learning. These future perspectives will help unlock the potential of N-A-S-H gels in various applications, from sustainable construction materials to advanced environmental technologies.