ANNONCE de SOUTENANCE DE THESE DE DOCTORAT 3ème cycle -ENPC

La soutenance de thèse de doctorat de Mr. ZEMIECHE Abdelmalik du département de Génie des matériaux.

Filière: **mécanique**, Spécialité: **Génie des matériaux**,

Sur le thème: '' Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles via Green Route and Graphene for Energy Storage : Supercapacitors ''.

aura lieu

Mardi 02 juillet 2024 à partir **17h**

à la salle de conférences du 1er étage.

Devant le Jury composé de :

الاسم واللقب	الرتبة الجامعية أو البحثية	المؤسسة الأصلية	الصفة
حمانة جمال	أستاذ	المدرسة الوطنية متعددة التقنيات ملك بن نبي - بقسنطينة	رئيسا
شطيبي لبنى	أستاذة	المدرسة الوطنية متعددة التقنيات ملك بن نبي - بقسنطينة	مشرفا
عاشور سليمان	أستاذ	المدرسة الوطنية متعددة التقنيات ملك بن نبي - بقسنطينة	ممتحنا
عطاف نذير	أستاذ	جامعة الاخوة منتوري- قسنطينة1	ممتحنا
بوجعدار اسماعيل	أستاذ	جامعة الاخوة منتوري- قسنطينة1	ممتحنا
كالياري ايران	أستاذة	جامعة بادوفا ايطاليا	ممتحنا

Toute personne intéressée est cordialement invitée.

Thesis Title: Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles via Green Route and Graphene for Energy Storage: Supercapacitors.

Abstract:

Over recent decades, nanostructured materials (0D, 1D, 2D, and 3D) have been widely developed for energy conversion and storage, showing superior performance compared to bulk materials. However, they still face issues such as limited active sites, poor electrical conductivity, and structural instability. Thus, developing advanced nanostructures with large specific surface area, high structural stability, and flexibility is crucial for achieving significantly better performance in energy-related applications such as catalysis, rechargeable batteries, and supercapacitors. This thesis addresses these challenges by exploring nanostructured electrode materials composed of transition metal oxides and exfoliated grapheme with few-layer thickness. The primary focus is on synthesizing and developing active materials for supercapacitor applications.

Herein, nickel oxide nanoparticles (NiO NPs) are successfully synthesized using olive leaf extract (OLE) as a reducing and capping agent. Additionally, exfoliated graphene (EG) is obtained via the electrochemical exfoliation of graphite. Characterization using various techniques confirms the formation of crystalline NiO NPs with a cubic phase and *Fm-3m*space group. The obtained EG demonstrates a crystalline phase with few layers. Both NiO and EG reveal substantial surface area with mesoporous structure characterized by pore diameters of 15.1 nm for NiO NPs and 8.9 nm for EG. Symmetric (NiO//NiO, EG//EG) and asymmetric supercapacitors (NiO//EG) fabricated using the doctor blade technique exhibit promising morphological and electrochemical characteristics, with notable specific capacitance (33.64, 43.31, 38.46 $F.g^{-1}$) and power density (173.09, 137.45, 161.32 $W.kg^{-1}$) at 10 $mV.s^{-1}$ for the respective configurations. Under ambient conditions, these systems exhibit ultra-long cycling stability up to 1000 cycles with capacity retention of 76%, 81% and 71%, respectively.

The thesis also investigates the thermal stability, phase transformations, and decomposition temperatures of different manganese oxide phases as a function of calcination temperature. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA, DSC) reveal phase transformation temperatures. Ex-situ X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and electronmicroscopy techniques provide insights into the phase structure and stoichiometry. After calcination, the synthesized nanoparticles exhibit crystalline phases (Mn_2O_3 and Mn_3O_4) with high specific surface area, making them good candidates for various applications.

This research significantly contributes valuable insights into the sustainable synthesis route for NPs, development of high performance supercapacitor electrodes, and understanding the electrochemical behavior of NiO NPs and EG.

Keywords: Olive Leaf Extract, Metal Oxides, Nanoparticles, Exfoliated Graphene, Energy Storage.

Titre de la thèse : Synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique via la voie verte et le graphène pour le stockage d'énergie : supercondensateurs.

Résumé

Au cours des dernières décennies, les matériaux nanostructurés (0D, 1D, 2D et 3D) ont été largement développés pour la conversion et le stockage de l'énergie, montrant des performances supérieures par rapport aux matériaux conventionnels. Cependant, ils rencontrent encore des problèmes tels que des sites actifs limités, une faible conductivité électrique et une instabilité structurelle. Ainsi, le développement de nanostructures avancées avec une grande surface spécifique, une haute stabilité structurelle et une flexibilité est crucial pour obtenir des performances nettement meilleures dans des applications liées à l'énergie telles que la catalyse, les batteries rechargeables et les supercondensateurs. Cette thèse aborde ces défis en explorant des matériaux d'électrode nanostructurés composés d'oxydes de métaux de transition et de graphène exfolié avec une épaisseur de quelques couches. L'accent principal est mis sur la synthèse et le développement de matériaux actifs pour les applications de supercondensateurs.

Ici, des nanoparticules d'oxyde de nickel (NPs de NiO) sont synthétisées avec succès en utilisant un extrait de feuille d'olivier (OLE) comme agent réducteur et de capsulage. De plus, le graphène exfolié (EG) est obtenu via l'exfoliation électrochimique du graphite. La caractérisation utilisant diverses techniques confirme la formation de NPs de NiO cristallins avec une phase cubique et un groupe spatial *Fm-3m*. Le EG obtenu démontre une phase cristalline avec peu de couches. Les deux structures révèlent une surface substantielle avec une structure mésoporeuse caractérisée par des diamètres de pores de 15,1 nm pour les NPs de NiO et de 8,9 nm pour le EG. Les supercondensateurs symétriques (NiO//NiO, EG//EG) et asymétriques (NiO//EG) fabriqués en utilisant la technique du doctorblade présentent des caractéristiques morphologiques et électrochimiques prometteuses, avec une capacité spécifique notable (33,64, 43,31, 38,46 $F.g^{-1}$) et une densité de puissance (173,09, 137,45, 161,32 $W.kg^{-1}$) à 10 $mV.s^{-1}$ pour les configurations respectives. Sous conditions ambiantes, ces systèmes montrent une stabilité de cyclage ultra-longue jusqu'à 1000 cycles avec une rétention de capacité de 76%, 81% et 71%, respectivement.

La thèse examine également la stabilité thermique, les transformations de phase et les températures de décomposition des différentes phases d'oxydes de manganèse en fonction de la température de calcination. L'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie différentielle à balayage (TGA, DSC) révèlent les températures de transformation de phase. Les techniques de diffraction des rayons X ex-situ (XRD), de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et de

microscopie électronique fournissent des informations sur la structure de phase et la stœchiométrie. Après calcination, les nanoparticules synthétisées montrent des phases cristallines (Mn_2O_3 et Mn_3O_4) avec une haute surface spécifique, les rendant de bons candidats pour diverses applications.

Cette recherche apporte des contributions significatives en offrant des perspectives précieuses sur la voie de synthèse durable pour les NPs, le développement d'électrodes de supercondensateurs à haute performance et la compréhension du comportement électrochimique des NPs de NiO et du EG.

Mots-clés: Extrait de Feuilles d'Olivier, Oxydes Métalliques, Nanoparticules, Graphène exfolié, Stockage d'énergie.

عنوان الأطروحة: تخليق الجزيئات النانوية لأكاسيد المعادن عبر الطريقة الخضراء والجرافين لتخزين الطاقة: المكثفات الفائقة.

ملخص

على مدى العقود الأخيرة، تم تطوير المواد النانومترية (0D، 1D، 2D، و3D) بشكل واسع لتحويل وتخزين الطاقة، مما أظهر أداءً فائقًا مقارنة بالمواد الضخمة. ومع ذلك، لا تزال هذه المواد تواجه مشكلات مثل المواقع النشطة المحدودة، والموصلية الكهربائية الضعيفة، وعدم الاستقرار الهيكلي. لذلك، يُعد تطوير هياكل نانوية متقدمة ذات مساحة سطحية نوعية كبيرة، واستقرار هيكلي عالٍ، ومرونة أمرًا حيويًا لتحقيق أداء أفضل بكثير في التطبيقات المتعلقة بالطاقة مثل التحفيز، البطاريات القابلة لإعادة الشحن، والمكثفات الفائقة. تتناول هذه الأطروحة هذه التحديات من خلال استكشاف مواد الأقطاب الكهربائية ذات البنية النانوية من أكاسيد المعادن الانتقالية والجرافين المُقشر بسمك طبقات قليلة. يركز البحث أساسًا على تصنيع وتطويرهذه المواد النشطة لتطبيقات المكثفات الفائقة.

في هذا السياق، تم بنجاح تخليق جزيئات أكسيد النيكل النانوية (NPsNiO) باستخدام مستخلص أوراق الزيتون (OLE) كعامل مختزل ومغطى. بالإضافة إلى ذلك، تم الحصول على الجرافين المُقشر (EG) من خلال التقشير الكهروكيميائي للجرافيت. تؤكد التوصيفات باستخدام تقنيات مختلفة تكوين جزيئات NiO النانوية البلورية ذات بنية مكعبة ومجموعة فضائية *Fm-3m*. يُظهر الجرافين المُقشر (EG) المُتحصل عليه طورًا بلوريًا مع طبقات قليلة. يكشف كل من NiO وEG عن مساحة سطحية كبيرة مع هيكل مسامي يتميز بأقطار مسام تبلغ 15.1 نانومتر لجزيئات NiO النانوية و8.9 نانومتر لـ EG. المكثفات الفائقة المتماثلة (NiO//NiO، EG//EG) وغير المتماثلة (NiO//EG) المصنوعة باستخدام تقنية النصل الطبي تظهر خصائص مورفولوجية وكهروكيميائية واعدة، مع سعة نوعية ملحوظة (33.64، 43.31، 38.46 ف.غ$^{-1}$) وكثافة الطاقة (173.09، 137.45، 161.32 و.كغ$^{-1}$) عند 10 م.ف.ث$^{-1}$ للتكوينات المختلفة. تحت الظروف البيئية، تُظهر هذه الأنظمة استقرارًا طويل الأمد في الدورات يصل إلى 1000 دورة مع احتفاظ بالسعة بنسبة 76%، 81%، و71% على التوالي.

تتناول الرسالة أيضًاالاستقرار الحراري والتحولات الطورية ودرجات تحلل مركبات أكاسيد المنغنيز المختلفة بتغييردرجة حرارة الحرق (التكليس). يكشف التحليل الوزني الحراري و مسعر المسحر التفاضلي (TGA، DSC) عن درجات حرارة تحول الطور، في حين يوفر حيود الأشعة السينية خارج الموقع (XRD)، ومطيافية الاشعةالسينية الالكتروضوئية (XPS)، وتقنيات المجهر الإلكتروني الماسح والنافذ، رؤى حول البنية الفازية والتجانس. بعد التكليستُظهر الجسيمات النانوية المُصنّعة أطوارًا بلورية (Mn_2O_3 و Mn_3O_4)، مع مساحة سطحية عالية، مما يجعلها مرشحات ممتازة لتطبيقات مختلفة.

تساهم هذه الأبحاث بشكل كبير في تقديم رؤى قيمة حول مسار تصنيع مستدام للجزيئات النانوية، وتطوير أقطاب مكثفات فائقة الأداء العالي، وفهم السلوك الكهروكيميائي لجزيئات NiO النانوية والجرافين المُقشر (EG).

الكلمات المفتاحية:مستخلص أوراق الزيتون، أكاسيد المعادن، النانوجسيمات، الجرافين المُقشر، تخزين الطاقة.