

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 59656 B1

(51) Cl. internationale :
B01J 20/20; C01B 32/05

(43) Date de publication :
31.12.2024

(21) N° Dépôt :
59656

(22) Date de Dépôt :
06.03.2023

(71) Demandeur(s) :
UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE, Lot 660, Hay Moulay Rachid Benguerir (MA)

(72) Inventeur(s) :
Mounir EL ACHABY ; Jones ALAMI ; Zineb KASSAB ; Mouad DAHBI ; Abdelwahed CHARI ; Hamza DAOUDI

(74) Mandataire :
Hicham GOURGUE

(54) Titre : **CARBONE DUR BIOSOURCE, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION**

(57) Abrégé : La présente invention concerne la préparation des nouveaux matériaux en carbones durs à base de biomasses cellulosiques très abondantes, ainsi que leurs applications dans le stockage de l'énergie.

ABREGE DESCRIPTIF**CARBONE DUR BIOSOURCE, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION**

- 5 La présente invention concerne la préparation des nouveaux matériaux en carbones durs à base de biomasses cellulosiques très abondantes, ainsi que leurs applications dans le stockage de l'énergie.

Figure 6

CARBONE DUR BIOSOURCE, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION**5 Domaine de l'Invention**

L'invention concerne un nouveau type de matériau, plus précisément le carbone dur obtenu à partir de la biomasse, notamment à partir de biomasse d'origine végétale lorsque cette dernière est soumise à divers traitements incluant la pyrolyse.

10

Art antérieur

Les matériaux en carbone dur sont principalement issus de la pyrolyse de matières organiques synthétiques et de la biomasse. Outre l'utilisation de matières organiques synthétiques comme source de carbone dur, sa production contribue à l'accroissement des émissions de CO₂ et draine des matières premières pétrolières éphémères, dont le prix monte en flèche. Les précurseurs de carbone dur sont principalement des polymères de haut poids moléculaire. Le carbone dur obtenu à partir de ces derniers démontre d'excellentes performances mais il est cher, ce qui est un inconvénient pour sa commercialisation dans les domaines d'application visés.

20

Dans ce contexte, la biomasse cellulosique, en particulier les sources naturelles et les sous-produits agroindustriels, représente un potentiel prometteur en tant que source de carbone dur économique et prometteuse, en raison de ses caractéristiques uniques de divers types, de ses propriétés physicochimiques, du respect de l'environnement et de sa valeur économique considérable.

25

Afin d'améliorer les performances des matériaux carbonés tels que le carbone dur dérivé de biomasse cellulosique, en concurrence avec le carbone dur préparé à base de dérivés de pétrole, plusieurs techniques sont utilisées comme la pyrolyse directe, le séchage préalable, le dopage post-pyrolyse et le traitement en milieu acide de la biomasse en question. Afin d'obtenir une surface spécifique adéquate et active, une graphitisation plus

30

élevée, un espacement plus grand entre les couches et une densité plus légère, il faut une optimisation des étapes de pyrolyse à haute température [1–4]. Parallèlement, toutes ces caractéristiques changent complètement en fonction de la source ou de l'origine du précurseur.

5

De nombreux brevets ont récemment proposé des techniques de synthèse de matériaux en carbone dur issus de la biomasse. Sur la base des approches de préparation du carbone dur dans ces brevets, les principales étapes de préparation sont similaires (pyrolyse, nettoyage, dopage, prétraitements, etc.) alors qu'il y a un contraste dans la comparaison des diverses méthodologies. Par exemple, certains processus n'utilisent qu'un simple nettoyage de la biomasse utilisée, comme dans le cas du traitement des polyphénols de thé et de la biomasse au moyen de poly-hydroxy-aldéhyde/cétone [2]. Par ailleurs, d'autres processus préconisent d'utiliser des milieux acides pour nettoyer la biomasse ou pour activer la surface spécifique finale du carbone dur dérivé de la biomasse, que ce soit en utilisant ces milieux acides avant ou après pyrolyse [1,4].

10

15

Les traitements de la biomasse diffèrent d'une méthode à l'autre, tandis que l'on peut trouver des traitements utilisant des solutions alcalines ou des solutions de blanchiment pour éliminer certaines matières comme les cires, la lignine, les surplus de sels inorganiques, les huiles, etc. [1]. De manière cruciale, pour activer le carbone dur, les auteurs ont généralement tendance à utiliser le dopage direct après avoir obtenu l'état inorganique du carbone dur et mentionnent, dans ce contexte, l'utilisation de différents types d'hétéroatomes comme le phosphore, le soufre, l'azote, le bore, le fluor, etc. [5].

20

25

L'originalité de la présente invention réside premièrement dans la sélection de la biomasse cellulosique, dans la méthode de traitement appliquée et dans les modifications des paramètres de traitement de certaines étapes, régulés en utilisant la chimie humide. La biomasse traitée par chimie humide est à la base de nouvelles sources de matières premières pour la préparation de matériaux en carbone dur. De plus, elle est largement disponible et à faible coût. Techniquement, les matériaux en carbone dur peuvent être préparés par pyrolyse en une étape sous une atmosphère inerte, à une température spécifique et pendant une durée spécifique.

30

Le problème technique résolu par la présente invention est de fournir un nouveau procédé de préparation de carbone dur à partir de biomasses cellulosiques pyrolysées afin de surmonter les lacunes susmentionnées de l'art antérieur.

- 5 Les matériaux obtenus présentent une surface active unique, une porosité et une morphologie particulière en accord avec la physiologie initiale de la biomasse, en corrélation avec un espacement optimal entre les couches, une densité et des caractéristiques de graphitisation. Le carbone dur préparé à partir de biomasse cellullosique conduit notamment au développement de matériaux d'électrode pour
10 batterie à ions sodium à faible coût.

Résumé de l'Invention

- L'invention consiste en premier lieu eu un procédé de préparation de carbone dur
15 biosourcé, dans lequel effectue sous atmosphère inerte la pyrolyse d'une biomasse végétale provenant du genre *Stipa*, préalablement soumise à une suite ou combinaison d'étapes réactionnelles préliminaires, telles que définies dans les revendications.

- L'invention a également pour objet le carbone dur biosourcé ainsi obtenu et son
20 utilisation, plus précisément son utilisation dans la fabrication d'anodes destinées aux batteries sodium-ion.

Brève description des dessins

- 25 D'autres caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit pour la compréhension de laquelle on se reportera aux dessins annexés dans lesquels :

- Figure 1** est la représentation du processus de phosphorylation appliqué, ainsi que les
30 biomasses cellullosiques utilisées comme précurseurs pour la production de carbone dur ;
Figure 2 présente les courbes de titration conductimétrique et la densité de charge de surface (DCS) des précurseurs phosphorylés ;

Figure 3 présente les diffractogrammes DRX des carbones durs obtenus à partir des différents précurseurs ;

Figure 4 présente les spectres Raman des carbones durs obtenus à partir des différents précurseurs ;

5 **Figure 5** présente images MEB des carbones durs issus des précurseurs P1C, P2C, P3C, P1PC, P2PC, et P3PC.

Figure 6 présente les courbes charge-décharge des carbones durs (exemples de P1C et P3PC).

10 Brève description de l'Invention

La présente invention permet de résoudre efficacement les problèmes techniques liés à la production du carbone dur à partir de biomasse cellulosique. Elle consiste à proposer une méthode pour préparer du carbone dur comprenant les étapes suivantes.

15

Étape 1 : Cette étape consiste en la collecte de différentes sources de biomasse cellulosique, à savoir les résidus de cultures, les sous-produits et déchets agro-industriels, les plantes annuelles, etc. Toutes les sources de cellulose peuvent être utilisées comme matière première pour la préparation de matériaux en carbone dur. Le type de biomasse
20 sélectionné et la nature du traitement appliqué affecteront les propriétés des matériaux en carbone dur obtenus, en raison de la morphologie des parents, de la physiologie de la croissance des plantes et de la modification appliquées à ces sources.

Dans le cadre de la présente invention, la biomasse d'origine végétale provient de
25 plantes du genre *Stipa* et notamment de *Stipa capillata*, *Stipa pennata*, *Stipa pulcherrima*, *Stipa tenacissima (Alfa)* et *Stipa tenuifolia*, de préférence *Stipa tenacissima (Alfa)*, cette énumération n'étant pas pour autant limitative.

Étape 2 : Avant le traitement hydrothermique des matières premières à l'étape 3, la
30 biomasse cellulosique telle que collectée est séchée pendant 12~24 heures dans un four de laboratoire conventionnel, puis broyée pour obtenir des particules de précurseur. De

préférence, la gamme de taille des particules de précurseur est de 2-4 mm. Le séchage avant le broyage facilite l'opération de broyage.

Étape 3 : La source de biomasse sélectionnée est soumise à un traitement

hydrothermique à une température comprise entre 60 et 80 °C avec une vitesse

- 5 d'agitation spécifique (900-1200 rpm) pendant une durée de deux heures, puis elle est séchée à 70 °C pendant 12-24 heures. Le précurseur constitué de biomasse cellulosique traitée hydro-thermiquement est désigné par P1. Le P1 obtenu après le traitement hydrothermique est séché et refroidi à température ambiante pour obtenir une matière première séchée. Comme solution technique de la présente invention, la méthode de
- 10 séchage susmentionnée est un séchage effectué dans une plage de températures de 60 à 100°C, pendant une période de 12 à 24 heures.

Étape 4 : On ajoute la biomasse cellulosique traitée par hydrothermie et séchée comme décrit dans l'étape 3 à la solution alcaline, désignée comme solution A, selon un rapport

- 15 massique de biomasse cellulosique de 1 g pour 20 ml solution alcaline. Ce traitement alcalin a été accompli en utilisant comme solution A des hydroxydes tels que NaOH, KOH, Mg(OH)₂, etc. avec un rapport spécifique de 4 à 15% , sous une température comprise entre 60-80 °C. Le précurseur issu de la biomasse cellulosique traitée par voie alcaline est désigné par P2. Le P2 obtenu après le traitement alcalin est séché, et refroidi à la
- 20 température ambiante pour donner une matière première séchée. Comme solution technique de la présente invention, la méthode de séchage susmentionnée est un séchage effectué dans une plage de températures de 60 à 100°C, pendant une période de 12 à 24 heures.

- 25 Étape 5 : la biomasse cellulosique traitée par les alcalis à l'étape 4 est blanchie à l'aide d'une solution désignée comme solution B, à base de ClO₂ ou O₃, en maintenant la température entre 80 et 100 °C pendant une période allant d'une à deux heures. Le précurseur issu de la biomasse cellulosique blanchie finale est désigné par P3. Le P3 obtenu après le traitement de blanchiment est séché, et refroidi à la température
- 30 ambiante pour obtenir une matière première séchée. Comme solution technique propre à la présente invention, la méthode de séchage susmentionnée est un séchage effectué dans une plage de températures de 60 à 100°C, pendant une période de 12 à 24 heures.

Étape 6 : Cette étape consiste en la modification chimique, par voie humide, des précurseurs de biomasse cellulosique (P1 ou P2 ou P3) avant la pyrolyse. Cette modification s'est articulée autour de l'apport d'atomes d'azote et de phosphore

5 supplémentaires à l'aide d'un produit chimique quelconque contenant de l'azote et/ou du phosphore et/ou du silicium et/ou du soufre et/ou de l'oxygène et/ou du fluor et ainsi de suite (hydrophosphate de di-ammonium, hydrophosphate de mono-ammonium, urée, etc.). Le précurseur issu de la biomasse cellulosique modifiée finale, est désigné par P1P ou P2P ou P3P si sont provenant respectivement de P1 ou P2 ou P3. Le P1P ou P2P ou P3P
10 obtenu après la modification chimique est séché et refroidi à la température ambiante pour obtenir une matière première séchée. Comme solution technique préférentielle de la présente invention, la méthode de séchage susmentionnée est un séchage effectué dans une plage de températures de 60 à 100°C, pendant une période de 12 à 24 heures.

15 Etape 7 : Les précurseurs de carbone dur (P1, ou P2, ou P3, ou P1P, ou P2P, ou P3P) obtenus dans les étapes 3, 4, 5, et 6 sont soumis à un traitement de carbonisation à haute température et ensuite refroidis à température ambiante avec le four, conduisant ainsi à des matériaux de carbone dur à base de biomasse cellulosique prétraitée et chimiquement modifiée. Ce procédé a été réalisé sous une atmosphère protectrice inerte,
20 avec une vitesse de chauffage supérieure à 5 °C/min, dans une gamme de températures de 800 à 1300 °C, pendant une période de 0,5 à 10 heures. Les matériaux issus de la pyrolyse sont nommés selon le précurseur d'entrée de telle sorte que le carbone dur résultant de la pyrolyse de P1, P2, P3, P1P, P2P, P3P est désigné comme P1C, P2C, P3C, P1PC, P2PC, P3PC respectivement.

25

Par rapport à l'art antérieur, la présente invention présente les caractéristiques substantielles et les avantages significatifs suivants :

1. La méthode de la présente invention sélectionne premièrement les matériaux de
30 biomasse cellulosique pour des traitements par pyrolyse à haute température en une étape ;

2. Les matières premières utilisées définissent une large gamme de sources et subissent modification préalable par chimie humide, selon la nature des précurseurs de biomasse cellulosique ;
3. Le déroulement du processus est simple, respectueux de l'environnement ; aucun prétraitement compliqué n'est nécessaire et les coûts de production sont grandement économisés.

Outre son utilisation dans le domaine des batteries sodium-ion, le carbone biosourcé de la présente invention trouve de nombreuses applications d'adsorption et de désorption, telles que le traitement de la pollution de l'eau, la capture du CO₂, le stockage de l'hydrogène, les supercondensateurs, les cellules solaires, la délivrance de médicaments et le stockage d'énergie, etc.

Description détaillée de l'Invention

L'invention est illustrée plus en détail en référence aux séquences et exemples suivants.

Séquence 1 : Préparation de carbone dur dérivé de la biomasse cellulosique

Exemple 1

Étape 1 : la biomasse cellulosique provient de fibres de *Stipa tenacissima* plante (les fibres de la plante Alfa ou Halfa en dialecte). Ces fibres, telles que collectées, sont séchées pendant 12~24 heures dans un four de laboratoire conventionnel, puis broyées pour obtenir des particules de précurseur de carbone dur ; de préférence, la gamme de taille des particules de précurseur est de 2-4 mm. Le séchage avant le broyage facilite l'opération de broyage.

Étape 2 : Les fibres brutes broyées de plante Alfa ont été traitées hydro-thermiquement dans de l'eau distillée pendant 1 h à 60 °C, afin d'en éliminer les matières organiques et les matières extractibles à l'eau chaude. Le rapport solide/liquide utilisé était de 1 : 20 (g : ml).

Etape 3 : A la fin du traitement hydrothermique à l'étape 2, les fibres de plante Alfa prétraitées ont été refroidies et lavées à l'eau distillée pour en éliminer les composés solubilisés et les extractibles organiques. Ensuite, la biomasse cellulosique lavée à l'eau déminéralisée est séchée pendant une nuit dans un four à 80 °C. Le précurseur constitué

5 par les fibres de plante Alfa traitées hydro-thermiquement est désignée par P1.

Etape 4 : Le précurseur de carbone dur P1 obtenu de l'étapes 3 est soumis à un traitement de carbonisation à haute température et ensuite refroidi à température ambiante avec le four, donnant ainsi un matériau de carbone dur désigné comme P1C à base de P1 prétraité. Ce procédé a été réalisé sous atmosphère protectrice inerte, à une

10 vitesse de chauffage supérieure à 5 °C/min, à une température de 1000 °C, pendant une période de 5 heures.

Exemple 2

15 Étape 1 : On ajoute le P1 traité par hydrothermie et séchée comme décrit dans l'exemple 1 à une solution alcaline, selon un rapport massique de fibres d'Alfa de 1g pour 20ml de une solution alcaline désignée comme solution A ; ce traitement alcalin a été accompli en utilisant la solution A contenant de l'hydroxyde de sodium avec un rapport spécifique de 10% à une température entre 60-80 °C. Le précurseur est constitué de fibres de plante

20 Alfa traitées par voie alcaline.

Etape 2 : A la fin du traitement alcalin à l'étape 1, les fibres de plante Alfa ont été refroidies et lavées à l'eau distillée pour éliminer les composés solubilisés et les extractibles organiques. Ensuite, la biomasse cellulosique lavée à l'eau déminéralisée est séchée pendant une nuit dans un four à 80 °C. Le précurseur constitué de fibres de plante

25 Alfa traitées par voie alcalin, désignée par P2.

Etape 3 : Le précurseur de carbone dur P2 obtenu dans l'étape 2 est soumis à un traitement de carbonisation à haute température, et ensuite refroidi à température ambiante avec le four, fournissant ainsi un matériau de carbone dur désigné comme P2C à base de P2 prétraité. Ce procédé a été réalisé sous atmosphère protectrice inerte, à une

30 vitesse de chauffage supérieure à 5 °C/min, à une température de 1000 °C, pendant une période de 5 heures.

Exemple 3

Étape 1 : le précurseur P2 obtenu dans l'exemple 2, est blanchi à l'aide d'une solution identifiée comme solution B, à base de ClO_2 , en maintenant la température autour de 80 °C pendant une période d'environ une heure. Le précurseur est constitué de fibres de plante Alfa blanchies.

Étape 2 : A la fin du traitement alcalin à l'étape 1, les fibres de plante Alfa ont été refroidies et lavées à l'eau distillée pour éliminer les composés solubilisés et les extractibles organiques. Ensuite, la biomasse cellulosique lavée à l'eau déminéralisée est séchée pendant une nuit dans un four à 80 °C. Le précurseur issu de fibres de plante Alfa traitées par voie alcaline est désigné par P3.

Étape 3 : Le précurseur de carbone dur P3 obtenu dans l'étape 2 est soumis à un traitement de carbonisation à haute température et ensuite refroidi à la température ambiante avec le four, fournissant ainsi un matériau de carbone dur désigné comme P3C à base de P3 prétraité. Ce procédé a été réalisé sous atmosphère protectrice inerte, à une vitesse de chauffage supérieure à 5 °C/min, à une température de 1000 °C, pendant une période de 5 heures.

Exemple 4

Étape 1 : le précurseur P1 obtenu dans l'exemple 1, est soumis à une modification chimique utilisant la chimie humide, nommée phosphorylation. Pour cela, 4,5 g d'ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) et 12 g d'urée ont été solubilisés sous agitation dans 15 g d'eau désionisée. Ensuite, la solution préparée a été ajoutée goutte à goutte à 10 g de P1 dispersé uniformément.

Étape 2 : le P1 humide préparé à l'étape 1 a été séché pendant une nuit à 60 °C et durci pendant 1 h à une température de 150 °C, afin d'obtenir le précurseur modifié par phosphorylation, désigné comme P1P, à base de P1.

Étape 3 : A la fin de la modification par phosphorylation à l'étape 2, les fibres de plante Alfa modifiées ont été refroidies, puis séchées pendant une nuit dans un four à 80 °C.

Étape 4 : Le précurseur de carbone dur P1P obtenu dans l'étape 3 est soumis à un traitement de carbonisation à haute température, et ensuite refroidi à la température

ambiante avec le four, obtenant ainsi de matériau de carbone dur désigné comme P1PC à base de P1P modifié par chimie humide adoptant l'approche de la phosphorylation. Ce procédé de pyrolyse a été réalisé sous atmosphère protectrice inerte, à une vitesse de chauffage supérieure à 5 °C/min, à une température de 1000 °C, pendant une période de 5 heures.

Exemple 5

Étape 1 : le précurseur P2 obtenu dans l'exemple 2, est soumis à une modification chimique utilisant la chimie humide nommée phosphorylation. Pour cela, 4,5 g d'ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) et 12 g d'urée ont été solubilisés sous agitation dans 15 g d'eau désionisée. Ensuite, la solution préparée a été ajoutée goutte à goutte à 10 g de P2 dispersé uniformément.

Étape 2 : le P2 humide préparé à l'étape 1 a été séché pendant une nuit à 60 °C et durci pendant 1 h à une température de 150 °C, afin d'obtenir le précurseur modifié par phosphorylation, désigné comme P2P, à base de P2.

Étape 3 : A la fin de la modification par phosphorylation à l'étape 2, les fibres de plante Alfa modifiées ont été refroidies, puis séchées pendant une nuit dans un four à 80 °C.

Étape 4 : Le précurseur de carbone dur P2P obtenu dans l'étape 3 est soumis à un traitement de carbonisation à haute température, et ensuite refroidi à température ambiante avec le four, donnant ainsi un matériau de carbone dur désigné comme P2PC, à base de P2P modifié par chimie humide adoptant l'approche de la phosphorylation. Ce procédé de pyrolyse a été réalisé sous atmosphère protectrice inerte, à une vitesse de chauffage supérieure à 5 °C/min, à une température de 1000 °C, pendant une période de 5 heures.

Exemple 6

Étape 1 : le précurseur P3 obtenu dans l'exemple 3, est soumis à une modification chimique utilisant la chimie humide nommée phosphorylation. Pour cela, 4,5 g d'ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) et 12 g d'urée ont été solubilisés sous agitation dans 15 g d'eau désionisée.

Ensuite, la solution préparée a été ajoutée goutte à goutte à 10 g de P3 dispersé uniformément.

Étape 2 : le P3 humide préparé à l'étape 1 a été séché pendant une nuit à 60 °C et durci pendant 1 h à une température de 150 °C, afin d'obtenir le précurseur modifié par phosphorylation, désigné comme P3P, à base de P3.

Étape 3 : A la fin de la modification par phosphorylation à l'étape 2, les fibres de plante Alfa modifiées ont été refroidies, puis séchées pendant une nuit dans un four à 80 °C.

Étape 4 : Le précurseur de carbone dur P3P obtenu dans l'étapes 3 est soumis à un traitement de carbonisation à haute température et ensuite refroidi à température ambiante avec le four, fournissant ainsi de matériau de carbone dur désigné comme P3PC, à base de P3P modifié par la chimie humide adoptant l'approche de la phosphorylation. Ce procédé de pyrolyse a été réalisé sous atmosphère protectrice inerte, à une vitesse de chauffage supérieure à 5 °C/min, à une température de 1000 °C, pendant une période de 5 heures.

Séquence 2 : Caractérisation du carbone dur dérivé de la biomasse cellulosique

La présente invention fait appel à une biomasse cellulosique comme matière première pour la conception de carbones durs. La biomasse cellulosique, après traitement et modification, a subi un séchage et une pyrolyse afin d'obtenir des carbones durs dérivés de la biomasse cellulosique sélectionnée, pour effectuer les études ainsi qu'une application d'une modification chimique par voie humide.

Pour caractériser les propriétés des carbones durs obtenus, plusieurs techniques ont été utilisées :

- La diffraction des rayons X de la poudre (DRX), et le Raman (RAMAN) caractérisant la structure et l'arrangement du matériau de composant carbone dur dérivé de la biomasse cellulosique ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée pour observer la taille, la morphologie et la microstructure du carbone dur dérivé de la biomasse cellulosique ;

- L'analyse par titrage conductimétrique mesurant la densité de charge totale (DCT) a été utilisée pour confirmer la fonctionnalisation et l'activation du carbone dur dérivé de la biomasse cellulosique traitée par chimie humide.

5 En référence à la figure 1, c'est l'arrivée générale de la métrologie inventive qui se dissimilitude entre des parties traitées des matériaux et autres parties subis des modifications chimiques utilisant l'approches de phosphorylation.

Les courbes de titrations présentent par la figure 2 montrent que DCT avec les traitements de la biomasse cellulosiques passant de la matière brute vers des fibres

10 cellulosiques (les traitements effectués de P1 à P3), et que la biomasse cellulosique traitée présente un plateau plus long correspond à une densité de charge de 7000 mmol.kg^{-1} pour P3. Cela signifie que la phosphorylation a un accès direct aux chaînes polysaccharides de la biomasse cellulosique.

L'analyse par DRX a été faite en utilisant les ingrédients des carbones durs dérivés de la

15 biomasse cellulosique résultante. Par conséquence, la figure 3 représente les diffractogrammes DRX, on peut observer le plan cristallin (002) et (101) correspondant à deux larges pics distincts, le carbone dur est à 22,5 et 43,6° dans les figures, démontrent les matériaux de carbone dur pyrolysés résultants, à différentes températures et avec modification, sont des structures amorphes. Tandis que la figure 4 montre l'analyse

20 Raman des matériaux de carbone dur à différentes températures et avec modification, qui y en 1350 et 1606 cm^{-1} , il peut être vu à la bande D et la bande évidente G est en outre révélé que les matériaux de carbone dur obtenus avec des structures amorphes et ayant des structures turbo-stratiques.

La figure 5 représente des matériaux conformes à l'invention et comprend des images

25 MEB de la surface intérieure de la biomasse cellulosique, qui montrent des surfaces poreuses de la biomasse cellulosique. La figure 5 décrit également les surfaces extérieures qui se caractérisent par une physiologie parentale provenant de la biomasse mère. Les particules de carbone dur sont de taille moyenne, d'environ 30 à 0,1 μm , et la population de la majorité présente une taille généralement inférieure à 10 μm à travers

30 les photographies MEB.

Le tableau 1 présente un récapitulatif des paramètres appliqués à des carbones durs issus de la biomasse cellulosique, notamment les rendements en termes des charges de carbone dans chaque étape de traitement ou de modification.

- 5 Le **Tableau 1** donne le rendement de production de carbones durs obtenus à partir des différents précurseurs, ainsi que les ratios $I_{D/G}$ des bandes D et G, la distance interspatiale des stratifiés, la constante de réseau L_c , et la moyenne des couches en graphène par unité.

10

	<i>Rendement de production/%</i>	<i>Ratio $I_{D/G}$</i>	<i>$d_{002}/\text{Å}$</i>	<i>L_c/nm</i>	<i>Moyenne des couches graphène</i>
<i>P1C</i>	7.46	1.98	3.64	38.16	2.59
<i>P2C</i>	7.46	2.12	3.73	40.94	2.86
<i>P3C</i>	11.88	2.18	3.73	42.09	2.05
<i>P1PC</i>	4.88	2.05	3.59	39.45	2.19
<i>P2PC</i>	8.87	2.03	3.56	39.06	2.64
<i>P3PC</i>	11.88	2.06	3.68	39.65	2.34

Application industrielle

- 15 Le matériau de carbone dur possède une bonne conductivité électrique et une bonne stabilité structurelle qui sont très recherchées dans le matériau de l'électrode négative de batteries sodium-ions.

- 20 Le Maroc est un pays agricole, produisant de grandes quantités annuelles de biomasse, mais plutôt considérés comme des déchets de biomasse et la production agricole n'est ainsi pas mise en valeur. Par conséquent, grâce à l'utilisation de ce matériau biosourcé, on s'achemine vers une industrie de stockage d'énergie avec un caractère clean et vert,

étant donné qu'une électrode négative performante pour la technologie d'ion sodium devient disponible.

5 Les matériaux d'anode à base de carbone sous forme de graphite, ont été largement commercialisés et utilisés comme matériau d'anode dans les batteries lithium-ion en raison de sa capacité gravimétrique et volumétrique élevée. Les électrodes en graphite délivrent une capacité réversible de plus de 360 mAh/g, comparable à la capacité théorique de 372 mAh/g. Le processus de réduction électrochimique implique l'insertion d'ions Li^+ entre les couches de graphène, pour donner des LiCs. Cependant, l'insertion du sodium, appelée « sodiation », entre les plans de graphène ne semble pas être un processus thermodynamiquement favorable, impliquant ainsi une capacité irréversible importante.

15 Cependant les carbones durs ont attiré l'attention de la communauté scientifique en tant que matériaux largement étudiés dans la recherche d'électrodes négatives, car ils semblent plus prometteurs en termes de coût, d'abondance et de propriétés physico-chimiques. De plus, les matériaux de carbone dur à base de biomasse ont montré une bonne conductivité électrique, une stabilité structurale durant le cyclage et des performances électrochimiques remarquables, en termes de capacité de décharge, de 20 faible potentiel de travail et une densité d'énergie très élevée.

Actuellement, il existe principalement des matériaux en carbone amorphe, des matériaux d'électrode négative en alliage, des composés poly-anioniques, des oxydes métalliques et des composés organiques. Parmi eux, le matériau en carbone amorphe et le matériau 25 d'électrode négative en alliage présentent la plus grande capacité de stockage de sodium, mais le matériau en alliage est détruit, en raison du grave phénomène d'expansion de volume dans le processus électrochimique, et la capacité est rapidement atténuée. Par conséquent, les matériaux d'anode en carbone dur issus de la biomasse sont devenus les matériaux d'anode les plus prometteurs avec une excellente capacité de stockage du 30 sodium et une stabilité du cycle.

Séquence 3 : Tests de performance électrochimique

Les électrodes ont été préparées en étalant un mélange composé de (60 à 80) % en poids de matière active, (10 à 20) % en poids de noir de carbone et (2 à 5) % en poids de

5 carboxyméthyl-cellulose (CMC) sur un collecteur de courant en feuille d'aluminium.

L'électrode ainsi préparée a été séchée à 120 °C dans une étuve à vide pendant 24 h.

Les cellules (type CR2032) ont été assemblées dans une boîte à gants remplie d'argon (Société JACOMEX, France). Le Whatman de type GF/C était utilisé comme séparateur.

10 L'électrolyte utilisé était de 1 mol l⁻¹ de (NaPF₆ ou NaClO₄) dissous dans du carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de diéthyle (DEC) (1 : 1 en volume). Les demi-cellules ont été testées en utilisant le Cycleur MPG-2 (Biologic Co., France) avec une plage de tension de 0,01 à 2 V versus Na/Na⁺. La capacité du matériau a été calculée par rapport à la masse du carbone dure pur.

15 La figure 6 représente la courbe de charge/décharge de la biomasse cellulosique dérivée du carbone dur, sans modification et avec modification désignés P1C et P3PC, démontrant l'effet important du traitement et de la modification sur les performances finales des carbones durs issus de la même biomasse cellulosique. P1C et P3PC montrent des capacités de charge et de décharge du premier cycle 220 et 334 mAh.g⁻¹ respectivement.

20

La présente invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, mais l'homme du métier saura y apporter toute variante conforme à son esprit.

25 Références

[1] CN106744798B 一种利用含碳生物质壳制备硬碳的方法及其应用 - Patent View - PatSnap, (n.d.). <https://analytics.patsnap.com/patent-view/desc?patentId=1ab004f4-0b23-4c3c-b010-1a55c5e5cc08> (accessed August

30 16, 2022).

- [2] CN110098407A 碳基储钠负极材料、其应用及制备方法 - Patent View - PatSnap, (n.d.). <https://analytics.patsnap.com/patent-view/desc?patentId=e214d15a-6591-4a23-8bcd-00b05f5bfd57> (accessed August 16, 2022).
- [3] CN108598476A 一种锂离子电池负极用高首效球形硬碳材料及其制备方法 - Patent View - PatSnap, (n.d.). <https://analytics.patsnap.com/patent-view/desc?patentId=ff9e9a96-3c62-4dd4-9fe6-d22d064dab18> (accessed August 16, 2022).
- [4] CN107500263B 一种稻壳衍生硬碳的制备方法及其所得材料和应用 - Patent View - PatSnap, (n.d.). <https://analytics.patsnap.com/patent-view/desc?patentId=34022d02-258e-467f-a076-fbd4825fdb90> (accessed August 16, 2022).
- [5] CN113745509A 一种磷氮掺杂生物质硬碳材料及其制备方法和应用 - Patent View - PatSnap, (n.d.). <https://analytics.patsnap.com/patent-view/abst?patentId=b5d3815a-ded9-486b-85c6-0e9e0035fc02> (accessed August 17, 2022).

RENDICATIONS

- 5 1. Procédé pour la préparation de carbone dur biosourcé, caractérisé en ce qu'on effectue sous atmosphère inerte la pyrolyse d'une biomasse végétale provenant du genre *Stipa*, préalablement soumise à une **combinaison ternaire**, **respectivement quaternaire** des étapes réactionnelles suivantes :
- 10 i) traitement hydrothermique suivi de séchage ;
ii) traitement hydrothermique alcalin suivi de lavage et séchage ;
iii) blanchiment hydrothermique suivi de lavage et séchage ; et
iv) phosphorylation suivie de séchage.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que biomasse végétale est choisie parmi *Stipa capillata*, *Stipa pennata*, *Stipa pulcherrima*, *Stipa tenacissima* (*Alfa*) et *Stipa tenuifolia*, de préférence *Stipa tenacissima* (*Alfa*).
- 20 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la biomasse soumise auxdits traitements préalables se présente sous forme de particules de dimensions comprises entre 2 et 4 mm.
- 25 4. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la pyrolyse de la biomasse soumise auxdits traitements préalables s'effectue sous pression atmosphérique et à une température comprise entre 800 et 1300 °C, de préférence de l'ordre de 1'000 °C.
- 30 5. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la biomasse est préalablement soumise à l'une des **combinaisons ternaires** d'étapes réactionnelles choisies parmi : a) traitement hydrothermique selon i) suivi de traitement hydrothermique alcalin selon ii) et blanchiment selon iii) ou

b) traitement hydrothermique selon i) suivi de blanchiment hydrothermique selon iii) et phosphorylation selon iv).

- 5 6. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la biomasse est préalablement soumise à la **combinaison quaternaire** suivante : traitement hydrothermique selon i) suivi de traitement hydrothermique alcalin selon ii) suivi de blanchiment selon iii) et phosphorylation selon iv).
- 10 7. Carbone dur biosourcé obtenu au moyen du procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 6.
8. Utilisation de carbone dur biosourcé selon la revendication 7 pour la préparation d'anodes destinées à des batteries sodium-ion.

5

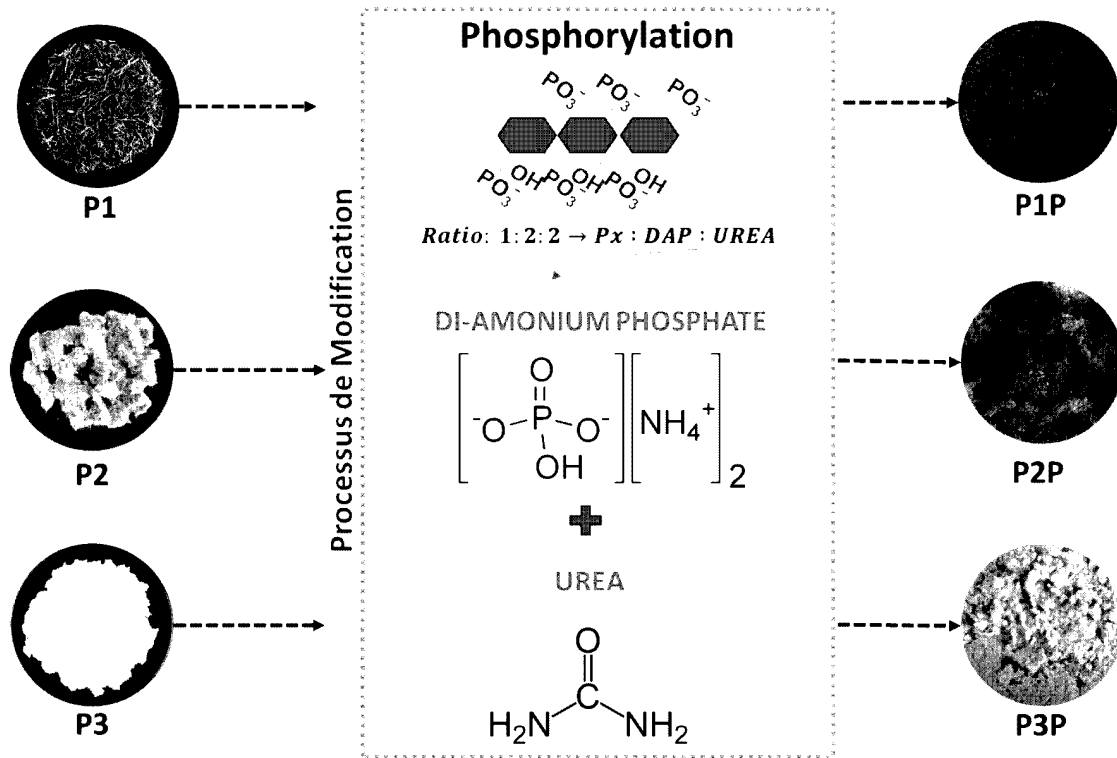


FIGURE 1

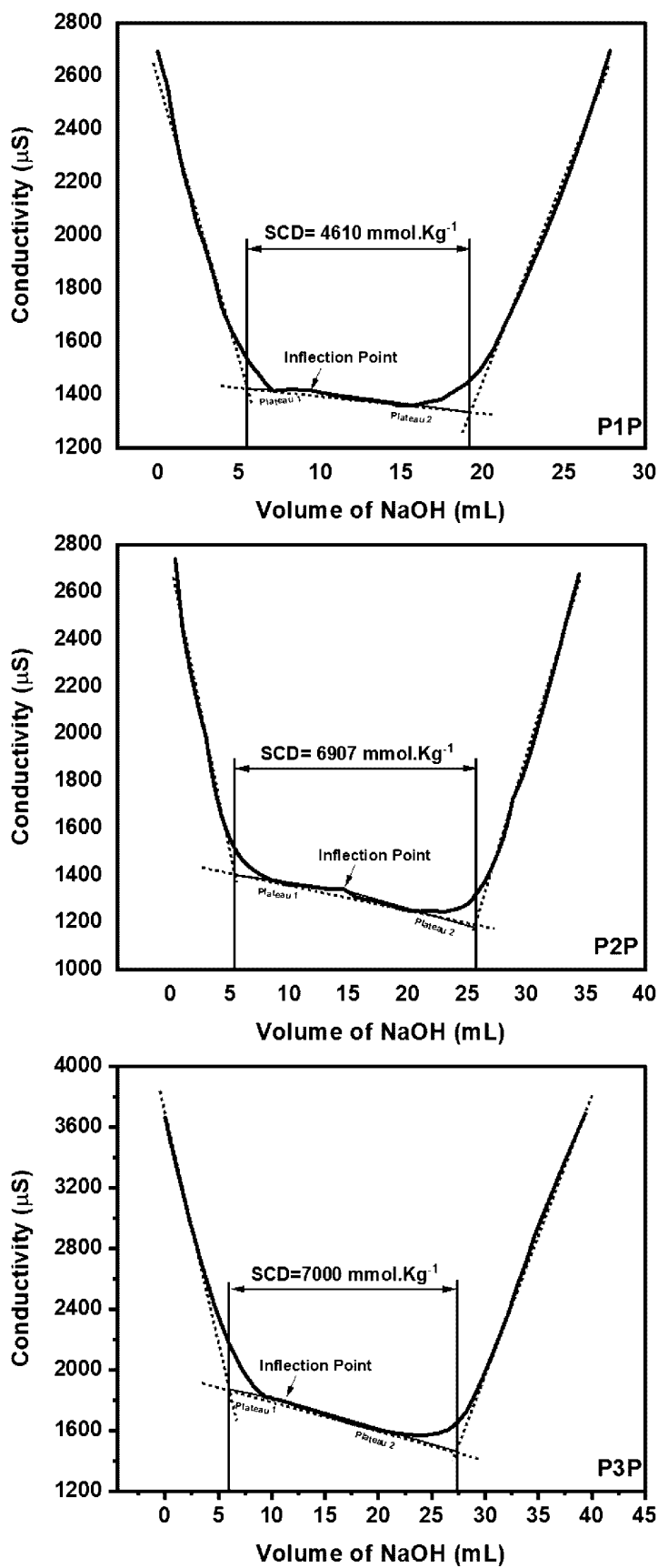
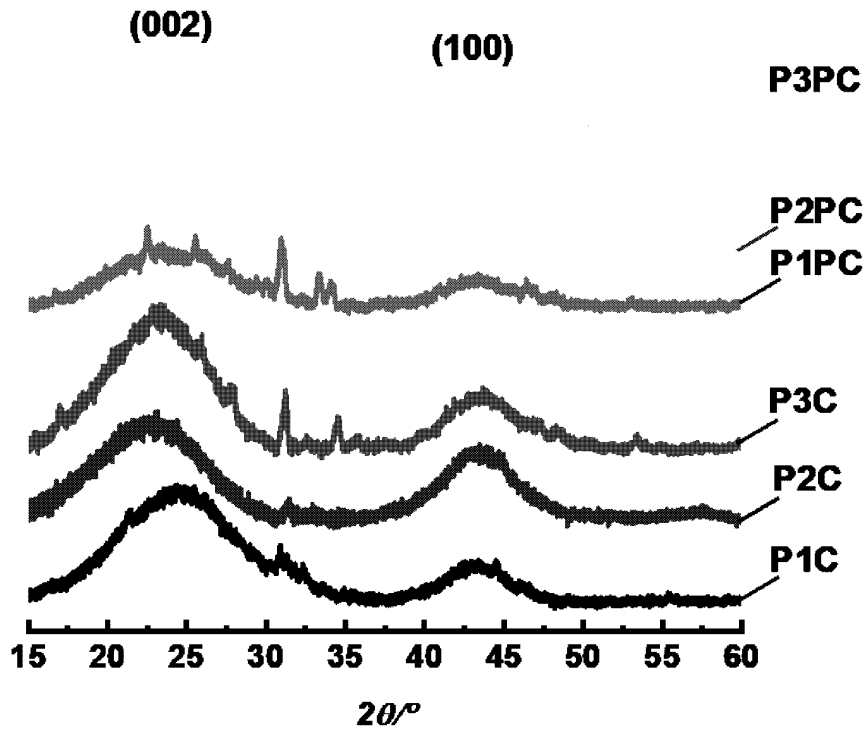


FIGURE 2



5

FIGURE 3

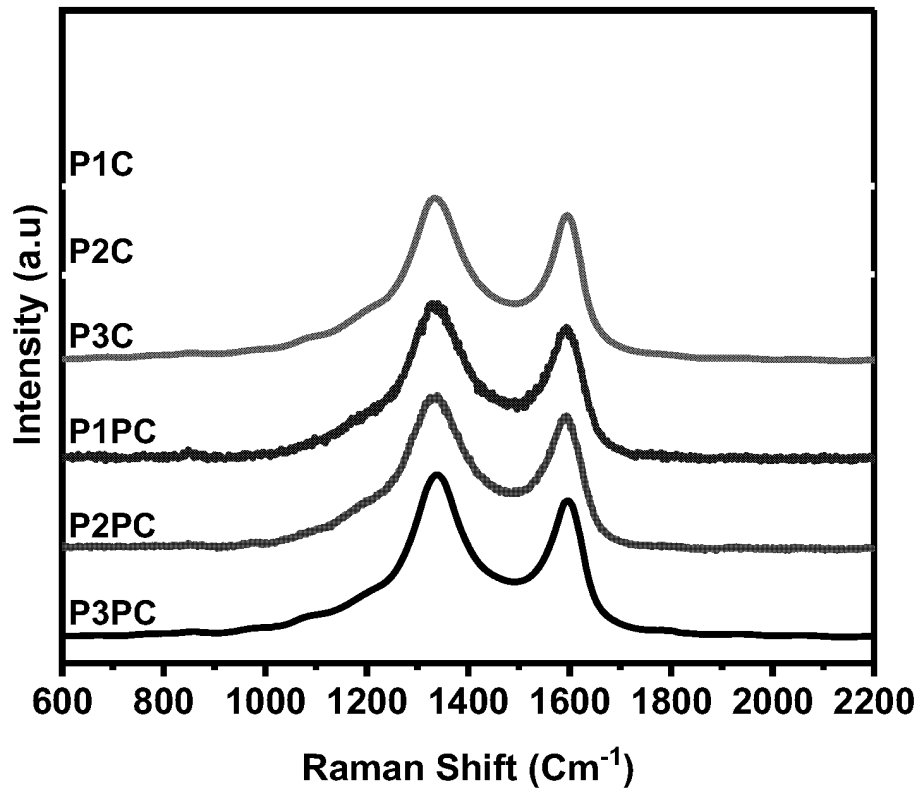


FIGURE 4

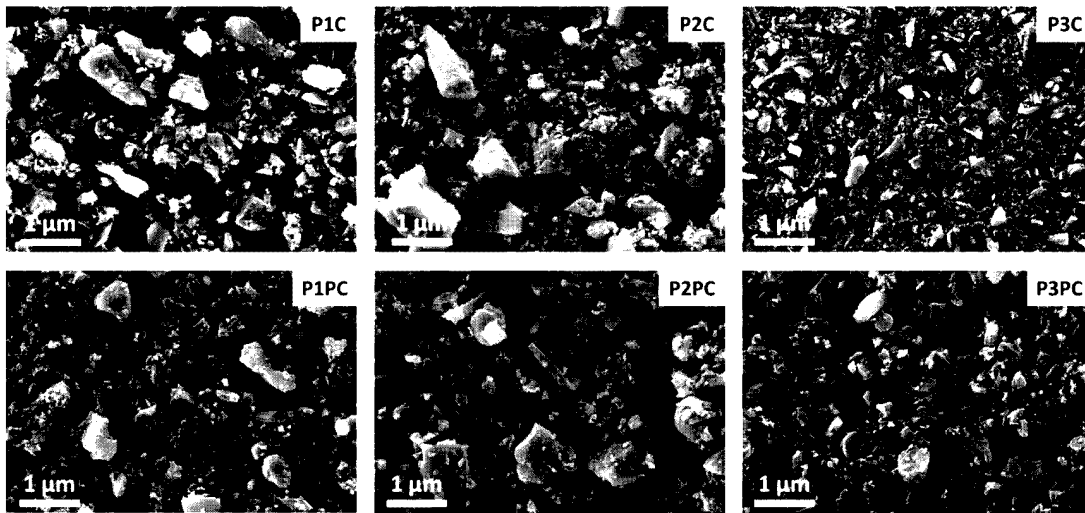


FIGURE 5

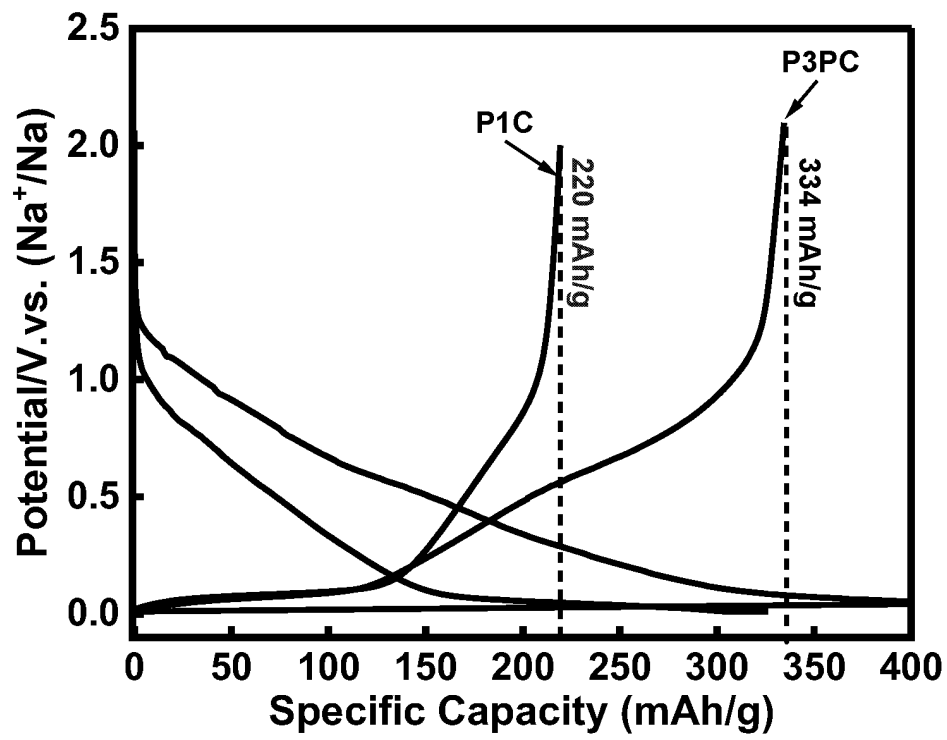


FIGURE 6

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 59656	Date de dépôt : 06/03/2023
Déposant : UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE	
Intitulé de l'invention : CARBONE DUR BIOSOURCE, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 07/02/2024
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
15 Pages
- Revendications
1-8
- Planches de dessin
5 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01B32/00, C01B32/05, B01J20/00, B01J20/20, B01J20/30
CPC : C01B32/00, C01B32/05, B01J20/00, B01J20/20, B01J20/30

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	CN106744798A (B) • 2017-05-31 • UNIV HUAZHONG SCIENCE TECH Description, Revendications	1-8
A	CN111545167A (B) • 2020-08-18 • UNIV NANCHANG HANGKONG Description, Revendications	1-8
A	CN108598476A (B) • 2018-09-28 • GUIZHOU GERUITE NEW MAT CO LTD Description, Revendications	1-8

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN106744798A

D2 : CN111545167A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques des revendications 1-8. Ainsi l'objet des revendications 1-8 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue une méthode de préparation de carbone dur à l'aide d'une coquille de biomasse carbonée, comprenant les étapes suivantes :

Étape 1 : La poudre de coquille de biomasse carbonée est ajoutée à la solution alcaline dans une proportion de (1-20) : 1 en termes de rapport de masse entre l'alcali et la poudre de coquille de biomasse carbonée dans la solution alcaline,

Étape 2, la solution A dans le réacteur en acier inoxydable, 30 °C à 200 °C eau scellée chauffage 1h à 20h, pour être le produit avec le four refroidi à la température ambiante et puis retiré pour obtenir la poudre de coquille de biomasse carbonée prétraitée ;

Étape 3 : ajouter la poudre de coquille de biomasse carbonée prétraitée obtenue à l'étape 2 à une quantité suffisante d'acide pour laver, laver avec de l'eau pure jusqu'à neutralité, et éliminer les ions d'impureté de sel inorganique en excès pour obtenir un précurseur de carbone dur ;

Étape 4 : Le précurseur de carbone dur obtenu à l'étape 3 est carbonisé entre 800 °C et 1500 °C pendant 2 h à 10 h sous une atmosphère de gaz inerte pour obtenir la substance B ;

Étape 5 : les quatre premiers matériaux dans les quatre premiers pour enlever le silicium avec une quantité suffisante d'acide, puis lavés avec beaucoup d'eau pour les rendre neutres, et enfin séchés pour obtenir le carbone dur.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 au moins en ce que la biomasse subit une étape de blanchiment hygrothermique ou une étape de phosphorylation dans la cas d'une combinaison ternaire ou les deux étapes de blanchiment hygrothermique et de phosphorylation dans le cas d'une combinaison quaternaire.

Le problème technique objectif est la fourniture d'une méthode alternative à celle de D1.

Le document D2 divulgue une méthode de préparation d'un adsorbant à base de biomasse végétale du genre stipa, ladite méthode comprend une carbonisation hydrothermale.

La solution proposée par la présente invention est considérée comme inventive étant donné que l'homme du métier ne trouve aucune incitation de D1 ou de D2 lui permettant de prévoir une étape de phosphorylation et/ou une étape de blanchiment hygrothermique dans la méthode de D1 sans l'exercice d'une activité inventive.

L'objet des revendications 1-8 implique une activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.