

УДК 621.357

© Т. Э. Кулешова, 2024

## ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ БИОМАССЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ (ОБЗОР)

Активированный уголь обладает превосходными электрохимическими характеристиками, такими как большая удельная площадь поверхности, быстрый перенос ионов/электронов, контролируемая химия поверхности, что делает его перспективным кандидатом в качестве электродного материала для электрохимических устройств. Биомасса из сельскохозяйственных продуктов и отходов является многообещающим прекурсором для производства активированного угля, поскольку она широко распространена и возобновляема, проста в обработке и экологически безопасна. В данном обзоре сравниваются электродные материалы, используемые для электрохимических устройств, приводятся их преимущества и недостатки, а также раскрывается актуальность использования углеродных материалов. В качестве перспективного электродного материала рассматривается биомасса различного состава. Приведены данные по методам получения активированного угля из биомассы, способам его активации и параметрам оценки эффективности электродных систем. Рассмотрены возможные модификации активированного угля, повышающие его проводимость. В заключение дано описание широкого круга подходящих источников биомассы и возможности их применения в различных электрохимических устройствах. На основании приведенных данных можно сделать вывод, что активированный уголь, полученный из биомассы, является перспективным кандидатом в качестве электрода для высокоэффективных электрохимических устройств.

*Кл. сл.:* активированный уголь, электрохимические устройства, ионисторы, растительный материал, зеленая энергия

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основной объем энергии человечество получает за счет использования ископаемых видов топлива — угля, нефти, нефтепродуктов и природного газа. Однако такие энергетические ресурсы являются исчерпаемыми и несут вред окружающей среде, связанный с загрязнением воздуха и экосистем. В связи с этим важно развивать экологически чистые альтернативные возобновляемые источники энергии, способные частично удовлетворить растущий спрос на глобальную энергию. Одним из таких энергоресурсов является биомасса, и в частности продукты ее переработки.

Развитие прогрессивных технологий возобновляемой и экологически чистой энергетики является решением ряда многочисленных экологических проблем. В последнее время все большее внимание привлекают ионисторы — электрохимические устройства для хранения энергии, обладающие одновременно высокой мощностью и высокой энергоемкостью [1]. По сравнению с обычными конденсаторами они имеют более высокую плотность энергии из-за пористой структуры электро-

дов и механизма накопления энергии. Ионисторы перспективны в качестве замены основных электрохимических накопителей энергии (батареек и конденсаторов), т.к. делают зеленую энергию конкурентоспособной с ископаемым топливом. В данный момент исследования в этой области сосредоточены на разработке новых углеродных материалов с повышенной пористостью, которая обеспечивает более сильное взаимодействие между материалом электрода и ионами электролита и приводит к более высокой удельной емкости.

Активированный уголь представляет собой пористое вещество, которое получают из различных углеродсодержащих материалов органического происхождения. Активированный уголь имеет преимущественно аморфную природу, содержит большое количество пор (в первую очередь из-за процесса производства и обработки) и поэтому имеет развитую удельную поверхность на единицу массы, вследствие чего обладает высокой адсорбционной способностью [2]. Среди используемых в настоящее время электродных материалов активированный углерод обладает выдающимися характеристиками: большой удельной площадью поверхности, высокой адсорбцией, высокоэффективным

переносом ионов/электронов, регулируемой химией поверхности, доступностью и низкой стоимостью [3–5]. Все это делает его многообещающим кандидатом в качестве электрического проводника для электрохимических устройств.

Наиболее распространенным прекурсором при изготовлении активированного угля является ископаемое топливо — нефть и уголь, что делает его производство дорогим и небезопасными для окружающей среды. Однако все больше внимания уделяется получению активированного угля из биомассы, которая широко распространена, проста в обработке и является более дешевым, легкодоступным, возобновляемым, экологически чистым материалом [6].

Цель настоящего обзора заключается в обобщении имеющихся данных и выявлении перспектив использования биомассы в качестве прекурсора для получения активированного угля для электродных систем электрохимических устройств.

### МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Материалы, используемые в качестве электродов, включают проводящие полимеры, металлы и пористые углеродсодержащие соединения, такие как активированный уголь, углеродные аэрогели и нанотрубки [7, 8]. Металлы, переходные металлы и синтетические полимеры уже широко используются в качестве электродных материалов для электрохимических устройств. При этом каждый из них обладает как преимуществами, так и недостатками (табл. 1) [9–13].

### ИСПОЛЬЗУЕМАЯ БИОМАССА

Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) определяет биомассу как материал, полученный в результате биологического роста (растений, микроорганизмов, животных) [14]. Углерод является основным соединением, входящим в состав биомассы [3]. Применение биомассы в качестве прекурсора при производстве электродов по сравнению с использованием ископаемого топлива более легкодоступно, дешево и экологически безопасно [6].

Перспективным представляется использование побочных продуктов и отходов сельского хозяйства [15]. В качестве прекурсоров при производстве активированного угля используют древесину [16], борщевик [17], отходы кофейных зерен [18], жмых сахарного тростника [18, 19], рисовую шелуху [19–21], скорлупу семян подсолнечника [22], скорлупу арахиса [20], листья [13], бактерии [23], грибы [24], фисташковую скорлупу [25] и многое другое.

Конечные свойства углеродных материалов зависят от вида и состава биомассы. Из различной биомассы можно получить отличные по размерности структуры: одномерные (1D) наноструктуры (нанокристаллы, нанотрубки, наностержни) из биомасс с волокнистой (лен, китайская крапива, бактериальная целлюлоза) или трубчатой (хлопок, растительный пух, ивовые сережки) структурами; двумерные (2D) материалы, в которых  $sp^2$ -гибридизированные атомы углерода соединены валентными связями с тремя соседними атомами,

**Табл. 1.** Преимущества и недостатки различных электродных материалов для электрохимических устройств

Материал электрода	Преимущества материала	Недостатки материала
Металлы и переходные металлы	Высокая эффективность накопления энергии	– Экологическая опасность, – токсичность [10], – несоответствие целям устойчивого развития [11]
Полимеры	Высокая эффективность в накоплении энергии	– Неустойчивый жизненный цикл за счет набухания, усадки и перекисления полимера в результате псевдоемкостной реакции [12]; – трудоемкость изготовления
Биомасса	– Углеродно-нейтральный, – возобновляемый, – широкодоступный, – не вредит окружающей среде, – низкая стоимость материала [13]	Влияние процесса изготовления и состава на электрохимические характеристики

из риса, цветков бугенвиллии, шелка, баклажана, отходов биомассы; трехмерные (3D) углеродные материалы со связанными между собой мелкими и крупными порами из сахарного тростника, кукурузной соломы, кожуры чеснока, семян подсолнечника, скорлупы [26]. Из биомассы возможно получение активированного угля различных размеров и структуры [27]: пористого материала с размером пор менее 2 нм; биоугля, легированного гетероатомами (такими как азот, фосфор или сера); биоугля, легированного металлами; углеродные нанотрубки диаметром от 0.8 до 2 нм для одностенных и 5–20 нм для многослойных структур.

### ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ БИОМАССЫ

Производство активированного угля обычно состоит из двух процессов — карбонизации и активации, которые могут быть либо реализованы в отдельных реакциях, либо объединены в одном процессе [28].

Карбонизация прекурсора активированного угля происходит при низкой температуре, обычно от 400 °С до 850 °С, и в отсутствие кислорода. Преобразование органического вещества проводится с целью повышения содержания углерода и создания пористой структуры. Карбонизация может быть осуществлена с использованием различных методов:

1. Пиролиз — термическое разложение биомассы в инертной атмосфере с получением биоугля, бионефти и синтез-газа в диапазоне температур 300–900 °С. Медленный пиролиз осуществляется при низкой скорости нагрева (5–7 °С/мин) в течение длительного времени (более 1 ч), быстрый пиролиз реализуется при большей скорости нагрева (100–200 °С/мин) за более короткое время [29]. Разложение лигноцеллюлозной биомассы с помощью медленного пиролиза приводит к получению большего количества биоугля, а при быстром пиролизе синтезируется больше бионефти [30].

2. Гидротермальная карбонизация применяется для сжигания биомассы с высоким содержанием влаги при более низких температурах 180–250 °С и диапазоне давлений 2–10 МПа [31]. При повышении температуры до 250–350 °С и давления до 10–30 МПа (гидротермальном сжижении) уменьшается обугливание и увеличивается выход бионефти [32].

3. Торрефикация (мягкий пиролиз) — тепловая обработка биомассы при 250–300 °С в течение 10–100 мин [33].

4. Мгновенная карбонизация выполняется при температуре до 400 °С и повышенном давлении с противодействием воздушного потока в течение короткого времени 10–20 мин [34].

R. Farma и соавторы [6] варьировали температуру карбонизации при приготовлении активированного угля из фруктовых волокон и показали, что температура сжигания должна быть как можно ближе к температуре активации, т.к. это приводит к улучшению электрохимических характеристик ионисторов. При этом немаловажным является состав биомассы — при термической обработке гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин разлагаются с разной скоростью и в разных температурных диапазонах [35]. В то время как лигнин подвергается пиролизу в широком диапазоне температур 300–500 °С, разложение гемицеллюлозы и целлюлозы происходит резко и в узком диапазоне температур — 250–300 °С и 300–350 °С соответственно [35].

В традиционном методе термического разложения нагревательный элемент, расположенный вокруг материала, создает формирование градиента температуры от поверхности к внутренней части сжигаемого вещества, что может привести к получению неравномерной структуры активированного угля на выходе [36]. Возможным решением данной проблемы является применение СВЧ-излучения [15] — микроволны взаимодействуют непосредственно с частицами внутри материала, что обеспечивает быстрый нагрев всего объема [37]. Использование микроволнового излучения обеспечивает более высокие температуры спекания, избирательный нагрев, более короткое время обработки, следовательно, большую экономию энергии [38]. Основные параметры, характеризующие эффективность карбонизации, включают: мощность излучения — при низких уровнях не происходит непрерывной реакции, а при более высоких пористая структура разрушается, что в обоих случаях приводит к снижению адсорбции; время воздействия — чрезмерное облучение может привести к разрушению структуры микропор, и содержание кислорода в реакционном объеме — удаление кислородсодержащих функциональных групп способствует получению более однородного материала [37]. X. He и соавторы [21] показали, что ионисторы, изготовленные на основе мезопористого углерода, полученного с помощью микроволнового нагрева, позволяют достигать плотности энергии 19.3 Вт·ч/кг при удельной мощности 1007 Вт/кг.

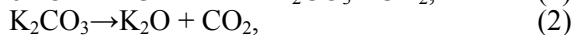
### АКТИВАЦИЯ УГЛЕРОДА

Активация — это процесс превращения углеродсодержащих материалов в активированный уголь [28]. Активацию проводят при высокой температуре чаще всего с добавлением химических агентов с целью развития пористой структуры и придания углю необходимых свойств.

Для активации углерода применяют целый ряд различных методов:

1. Физическая, или термическая, активация, при которой углеродсодержащий материал сначала карбонизируется при высоких температурах 600–900 °С в инертной атмосфере, например азоте, для удаления большей части содержащегося водорода и кислорода и получения полукокса с желаемой пористостью [15]. Затем подготовленный полукокс активируют в присутствии окисляющих газов, таких как пар, двуокись углерода, воздух или смеси этих газов, для получения активированного угля [39].

2. Химическая активация заключается в добавлении активирующих агентов (KOH, ZnCl<sub>2</sub>, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и FeCl<sub>3</sub>) при пиролитическом разложении исходных углеродсодержащих веществ, которые выполняют также роль дегидратирующих агентов, окислителей и подавляют смолообразования [15]. Химическая активация представляет собой стадийный процесс, при котором карбонизация и активация осуществляются одновременно в диапазоне температур 300–950 °С, что влияет на процесс сжигания и приводит к получению хорошей пористой структуры [28]. Например, при активации с использованием KOH протекают следующие реакции [40–42]:



3. При самоактивации используются газы, выделяющиеся при карбонизации биомассы, что позволяет проводить реакцию получения активированного угля за одну стадию [3]. Также могут быть использованы неорганические вещества, присутствующие в биомассе для химической самоактивации [43]. Недостатком самоактивации является сложность контролирования процесса, состава выделяемых газов и получаемой структуры.

4. Применение шаблонов (матриц) — жестких, таких как кремнезем [44], или мягких, использующих полимерные реакции для придания частицам особой формы, например сферы [45]. Мягкий шаблон не требует удаления после активации, а жесткий удаляется щелочной промывкой. В целом, хотя использование шаблонного метода может привести к контролируемой пористости, стоимость этого метода высока.

Активированный уголь, полученный методами физической или химической активации, имеет широкое распределение пор по размерам [46]. Было показано, что микропористый уголь с размером пор от 0.7 до 2 нм демонстрирует высокие емкостные характеристики. [47]. При этом немаловаж-

ную роль играет метод активации или используемый химический агент в зависимости от вида биомассы.

I.I.G. Inal и соавторы [48] отметили, что активированный уголь, полученный из отходов чая путем активации с применением K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, показал гораздо лучшие электрохимические параметры, чем при использовании в качестве химического агента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Активация K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> привела к более однородной микропористой структуре электродов и меньшему количеству кислородных групп на поверхности. С. Jiang и соавторы [49] показали, что наибольшая удельная емкость 92.7 Ф/г при плотности тока 100 мА/г электрохимических устройств достигается при низкотемпературном пиролизе биомассы с последующей физической активацией с использованием CO<sub>2</sub> по сравнению с 80.9 Ф/г, полученной при прямой активации. В то же время в работе [50] отмечено, что прямая активация с агентами KOH и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> позволила получить удельную площадь поверхности активированного угля до 1272 и 1373 м<sup>2</sup>/г соответственно.

#### МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Электрохимические характеристики электродов на основе активированного угля определяются следующими методами:

1. Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS — electrochemical impedance spectroscopy), используемая для получения частотной характеристики электрохимических батарей. По данным EIS, емкость  $C_{sp}$  может быть рассчитана следующим образом [6]:

$$C_{sp} = -1 / (\pi \cdot f_1 \cdot Z_1'' \cdot m), \quad (6)$$

где  $f_1$  — самая низкая частота,  $Z_1''$  — мнимый импеданс при  $f_1$ , а  $m$  — масса электрода.

2. Циклическая вольтамперометрия (CV — cyclic voltammetry), в которой фиксируется изменение во времени тока, протекающего через изучаемую систему при наложении на нее напряжения, изменяющегося во времени по закону треугольника. Емкость  $C_{sp}$  можно определить из вольтамперограмм согласно уравнению:

$$C_{sp} = 2I / (S \cdot m), \quad (7)$$

где  $I$  — электрический ток,  $S$  — скорость сканирования,  $m$  — масса электрода.

3. Гальваностатический заряд-разряд (GCD — galvanostatic charge-discharge), заключающийся в установке заданного тока (заряда или разряда) для регистрации зависимости потенциал – время

или потенциал – заряд. Емкость  $C_{sp}$  можно рассчитать, используя данные GCD по уравнению

$$C_{sp} = 2I / ((\Delta V / \Delta t) m), \quad (8)$$

где  $I$  — ток разряда,  $\Delta V$  — напряжение,  $\Delta t$  — время разряда,  $m$  — масса электрода [51],  $\Delta V / \Delta t$  рассчитывается из наклона, полученного путем подгонки прямой линии к кривой разряда от конца падения напряжения до конца процесса разряда [52].

Кулоновский КПД определяется по формуле:

$$\eta = (T_d / T_c) 100\%, \quad (9)$$

где  $T_d$  и  $T_c$  — время разряда и время заряда соответственно [13].

Значения удельной мощности ( $P$ ) и удельной энергии ( $E$ ) рассчитываются по данным GCD с использованием уравнений, соответственно:

$$P = V \cdot I / m, \quad (10)$$

$$E = V \cdot I \cdot t / m, \quad (11)$$

где  $I$  — ток разряда,  $V$  — напряжение,  $t$  — время [53].

Основные показатели, характеризующие эффективность полученного активированного угля в качестве электродного материала для электрохимических устройств, включают удельную поверхность адсорбентов, площади поверхности и объемы микропор (табл. 2) [54].

## МОДИФИКАЦИИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Для улучшения адсорбционной способности поверхности и электронной проводимости углерода в углеродный скелет могут быть введены различные гетероатомы [55]. Н. Сао с соавторами [56] показали, что присутствие О-функциональных групп оказывает существенное влияние на эффективность электрохимических устройств. Т. Wei с соавторами [52] синтезировали пористый углерод, легированный азотом и кислородом, путем гидротермальной обработки коры стебля бумажной шелковицы в присутствии КОН с последующим одновременным пиролизом и активацией КОН. Получен активированный уголь с очень высокой удельной поверхностью — 1212 м<sup>2</sup>/г, большим объемом пор — 0.81 см<sup>3</sup>/г, а электроды на его основе демонстрировали высокую удельную емкость — 320 Ф/г при 0.5 А/г.

Некоторые исследования [57] показали рентабельность использования оксида кремния SiO<sub>2</sub> для регулирования пористой структуры углеродной оболочки и повышения электрохимических свойств, таких как емкость и срок службы.

Y. Zhang с соавторами [58] предложили технологию сжигания биомассы и легирования кремнием для синтеза углеродных композитов с упорядоченной структурой микропор и мезопор. Преобразование структуры пор от неупорядоченной к упорядоченной при легировании кремнием было также отмечено в работе [58].

Табл. 2. Параметры оценки эффективности электродов

Параметр	Единица измерения	Характеристика
$S_{\text{BET}}$	м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность на единицу массы материала или вещества, рассчитанная по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (BET)
$S_{\text{micro}}$	м <sup>2</sup> /г	Площадь поверхности микропор
$S_{\text{external}}$	м <sup>2</sup> /г	Площадь внешней поверхности, определяющая внешнюю границу твердого объекта или количество порошка/гранул
$V_{\text{tot}}$	см <sup>3</sup> /г	Общий объем пор
$V_{\text{micro}}$	см <sup>3</sup> /г	Объем микропор
$V_{\text{meso}}$	см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор
Размер пор	Å	Средний размер пор
Выход углерода	%	Определяется как отношение массы активированного угля к массе сухого сырья: $Y = (W_1 / W_0) \cdot 100$ , где $W_0$ — масса прекурсора, $W_1$ — масса полученного активированного угля

Изменения в структуре пор могут быть объяснены выделением некоторых первичных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) на стадиях разложения, реполимеризации, циклизации и ароматизации прекурсоров угля [58].

L. Cao с соавторами [55] продемонстрировали простой и экономичный одностадийный метод с использованием различных азотсодержащих соединений ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) в качестве активирующего агента и легирующей примеси для получения легированных азотом иерархических пористых углеродных материалов, полученных из биомассы. Полученные с использованием мочевины электроды обеспечивали удельную емкость 300 Ф/г при 1 А/г и плотность энергии 14.3 Вт·ч/кг.

Z. Ding с соавторами [59] предположили, что количество функциональных групп связано с электрохимической стабильностью, а наличие определенных связей (например,  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  или  $\text{C}=\text{O}$ ) индуцирует более высокую емкость углеродных материалов. A. Elmouwahidi с соавторами [60] пришли к выводу, что богатый кислородом активированный уголь демонстрирует самую низкую емкость (259 Ф/г при 125 мА/г) из-за наличия поверхностных карбоксильных групп, препятствующих диффузии электролита, а богатый азотом активированный уголь приводит к получению высокой емкости (355 Ф/г при 125 мА/г) из-за псевдоемкостных эффектов функциональных групп азота. W. Yang с соавторами [61], наоборот, обнаружили, что электрохимическая активность возрастала с увеличением содержания кислорода.

Исходя из этого, можно сделать вывод, что поверхностные функциональные группы, включая

азот, кислород и фосфор, могут значительно усиливать электрохимические свойства [8]. Однако повышенное количество функциональных групп на поверхности углеродного электрода может привести к необратимым окислительно-восстановительным реакциям и изменению структуры и свойств активированного угля.

## ИСТОЧНИКИ БИОМАССЫ

Для производства активированного угля используется биомасса лесных растений, сельскохозяйственной продукции и отходов, производственных и бытовых отходов.

На рис. 1 представлены удельные емкости и удельные поверхности, рассчитанные на единицу массы электродного материала, изготовленного из лесных растений. Интересно отметить, что для различных деревьев были получены отличные электрохимические характеристики — наибольшая удельная поверхность 2821  $\text{m}^2/\text{g}$  была характерна для хвойных дров [62], а удельная емкость 394 Ф/г для ивы [63]. В качестве активаторов угля из биомассы использовались:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{NaOH}$  для каучукового дерева [64],  $\text{KOH}$  для бамбука [65], древесной смолы [66], ивовых деревьев [63], метатеплексиса японского (*Metaplexis japonica* (thunb.)) [67] и физическая активация газом для хвойных дров [62].

Характеристики прекурсоров биомассы из сельскохозяйственной продукции и отходов сельского хозяйства для изготовления электродных материалов для электрохимических устройств представлены на рис. 2.



**Рис. 1.** Удельная емкость и площадь поверхности электродов на основе активированного угля, полученного из биомассы лесных растений: каучукового дерева [64], бамбука [65], древесной смолы [66], хвойных дров [62], ивы [63], метатеплексиса японского [67]

Наибольшая удельная емкость была получена для электродов на основе зизифуса и арахисовой муки — 499 Ф/г [68] и 525 Ф/г [21] соответственно. Максимальная из исследованных удельная поверхность активированного угля была характерна для кукурузных зерен — 3199 м<sup>2</sup>/г [69]. В качестве активаторов были использованы: КОН для лука [63], зизифуса [68], пальмового масла [6], сои [70], скорлупы семян подсолнечника [22], рисовой соломы [71], кукурузных зерен [69], оболочки семян аргании [60]; микроволновое облучение и ZnCl<sub>2</sub> для жмыха сахарного тростника [72], арахисовой муки [21]; ZnCl<sub>2</sub> для картофельных отходов [73], отходов кофейных зерен [18], скорлупы арахиса [74], оболочки камелии масляничной [75]; поток газа для кукурузных стеблей [76] и NaOH для абрикосовых косточек [46].

Характеристики прекурсоров активированного угля из биомассы промышленных отходов представлены на рис. 3.

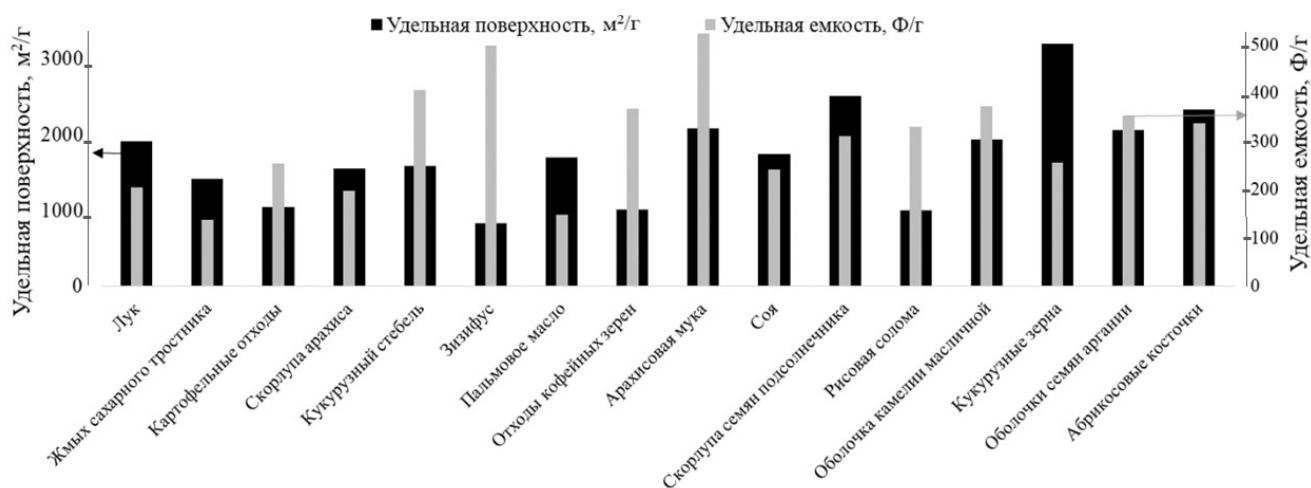
Наибольшая удельная поверхность 2841 м<sup>2</sup>/г и максимальная удельная емкость 340 Ф/г были получены для активированного угля на основе отходов от производства чая [13]. В качестве активирующих агентов использовались: КОН — для переработанной макулатуры [77], коровьего навоза [78], отходов от чайных листьев [13], табачных стержней [79]; ZnCl<sub>2</sub> — для жмыха сахарного тростника [18]; пиролиз — для отходов от газет [80]; ультразвук — для панцирей креветок [81]; HNO<sub>3</sub> — макулатуры [82]; CO<sub>2</sub> — опилки из каучукового дерева [83]; газ — для мякоти из яблок [83].

Характеристики прекурсоров активированного угля из биомассы бытовых отходов представлены на рис. 4. Наибольшая удельная поверхность 1352 м<sup>2</sup>/г была характерна для активированного угля на основе кожуры маниоки [84], а удельная емкость 368 Ф/г — для отходов кофейной гущи [18]. В качестве активирующих агентов применялись: CaO — для скорлупы пальмового ядра и яичной скорлупы [85]; самоактивация — для кокосовой скорлупы [86]; ZnCl<sub>2</sub> — для отходов кофейной гущи [18]; КОН + CO<sub>2</sub> с модификацией поверхности H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — для кожуры маниоки [84]; пиролиз — для яичной скорлупы [57]; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> — для отработанных чайных отходов [87].

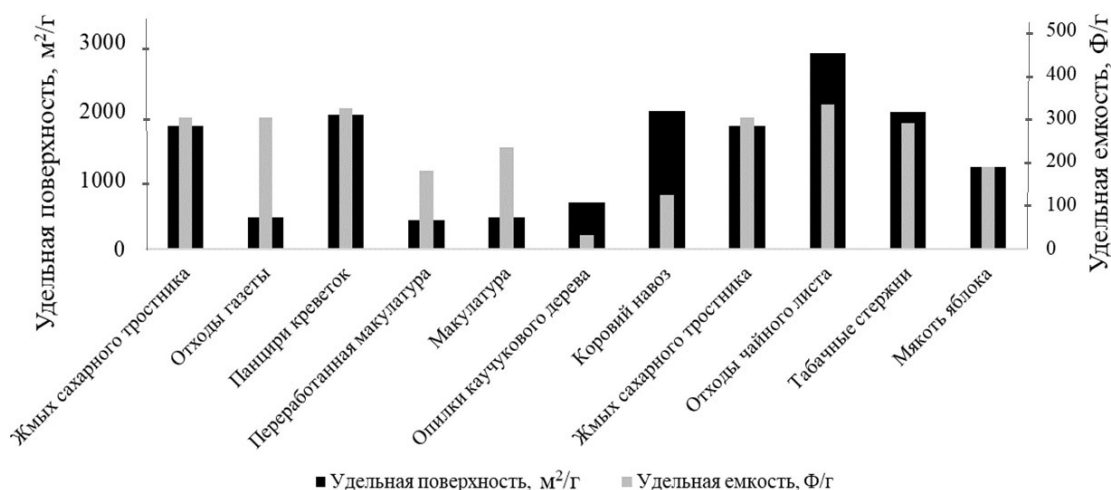
Таким образом, одна из самых больших удельных поверхностей активированного угля была получена для кукурузных зерен в качестве прекурсоров [69], а наибольшая удельная емкость электродов для электрохимических устройств была характерна для арахисовой муки [21].

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОМАССЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Активированный уголь используют как материал для изготовления электродов для энергонакапливающих устройств, таких как конденсаторы с двойным электрическим слоем, псевдоконденсаторы, асимметричные и гибридные конденсаторы.



**Рис. 2.** Удельная емкость и площадь поверхности электродов на основе активированного угля, полученного из биомассы сельскохозяйственной продукции и отходов: лука [63], жмыха сахарного тростника [72], картофельных отходов [73], скорлупы арахиса [74], кукурузного стебля [76], зизифуса [68], пальмового масла [6], отходов кофейных зерен [18], арахисовой муки [21], сои [70], скорлупы семян подсолнечника [22], рисовой соломы [71], оболочки камелии масляничной [75], кукурузные зерна [69], оболочки семян аргании [60], абрикосовых косточек [46]



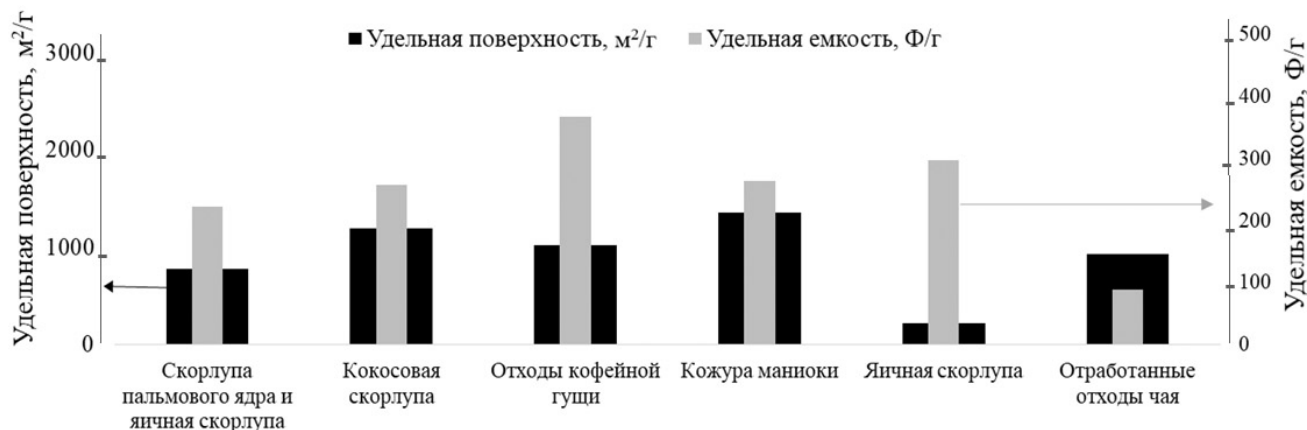
**Рис. 3.** Удельная емкость и площадь поверхности электродов на основе активированного угля, полученного из биомассы промышленных отходов: жмыха сахарного тростника [18], отходов газеты [80], панциря креветок [81], переработанной макулатуры [77], макулатуры [82], опилок каучукового дерева [83], коровьего навоза [78], отходов чайного листа [13], табачных стержней [79], мякоти яблока [83]

Ионисторы представляют собой электрохимические ячейки, состоящие из электродов и электролита между ними, и являются многообещающими устройствами хранения электроэнергии для приложений, требующих высокой плотности энергии, надежности, максимальной мощности, длительного срока службы, долговременной стабильности работы, малых габаритов, низкой стоимости, быстрой разрядки/зарядки, низкого уровня нагрева, безопасности [6]. Для изготовления накопителей энергии углеродные материалы могут сами по себе выступать как электроды либо служить как подложка для присоединения гетероатомов (O,

N, H и т. д.), способных повышать электрохимические характеристики [8].

Было обнаружено [21], что ионисторы, изготовленные из мезопористого углерода из биомассы, такой как скорлупа арахиса и рисовая шелуха, имеют высокую плотность энергии 19.3 Вт·ч/кг при высокой плотности мощности 1007 Вт/кг из-за уникальной структуры мезопор.

K. Wang и соавторам [88] удалось достичь удельной емкости 340 Ф/г, высокой удельной поверхностной емкости 52.7 мФ/см<sup>2</sup> при плотности тока 0.1 А/г и хорошей циклической стабильности



**Рис. 4.** Удельная емкость и площадь поверхности электродов на основе активированного угля, полученного из биомассы бытовых отходов: скорлупы пальмового ядра и яичной скорлупы [85], кокосовой скорлупы [86], отходов кофейной гуши [18], кожуры маниоки [84], яичной скорлупы [57], отработанных отходов чая [87]



(сохранение 92% емкости в течение 3000 циклов) для ионисторов с электродами на основе активированного угля, полученного из биомассы сережек ивы. М. Yu и соавторы [89] разработали рентабельный метод получения пористого углерода из биомассы рогоза — свежеприготовленный активированный уголь имел высокую удельную площадь поверхности  $441.12 \text{ м}^2/\text{г}$  после активации  $\text{CO}_2$  и демонстрировал хорошие электрохимические характеристики в качестве электродов для ионисторов — удельную емкость  $126.5 \text{ Ф/г}$  при плотности тока  $0.5 \text{ А/г}$  в диапазоне потенциалов от  $-1.0$  до  $0 \text{ В}$  с использованием  $6 \text{ М}$  раствора КОН в качестве электролита. Е. Тагг и соавторам [90] с использованием биомассы листьев сизигума удалось реализовать структуру нанолитов, подобную цветку, декорированных нановолокном, что позволило увеличить площадь поверхности активированного угля с  $216 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1218 \text{ м}^2/\text{г}$  и регулировать при этом размеры мезопор.

Было показано, что высокая удельная емкость до  $791 \text{ Ф/г}$  может быть достигнута с использованием электродов, изготовленных из углеродного нановолокна, полученного из бамбука, легированного полимером (полианилином) [91]. Важно отметить, что легированное углеродное нановолокно, изготовленное из бамбуковой биомассы, может хранить больше энергии ( $791 \text{ Ф/г}$ ), чем электрод, изготовленный из неорганических материалов, таких как графен ( $117 \text{ Ф/г}$ ) [92], рутений ( $200 \text{ Ф/г}$ ) [93], кобальт ( $475 \text{ Ф/г}$ ) [94], никель ( $153 \text{ Ф/г}$ ) [95] и марганец ( $482 \text{ Ф/г}$ ) [96].

Электроды на основе биомассы также используются при разработке микробных топливных элементов. А.А. Уадооб и соавторы [97] изучали использование лигнин-графенового анода, полученного из масличной пальмы. Анод на основе лигнина показал плотность мощности  $0.020 \text{ мВт/м}^2$  при плотности тока  $17.54 \text{ мА/м}^2$ . Y.H. Hung и соавторы [98] показали, что активированный уголь из кофейных отходов можно использовать в качестве материала для формирования анода в микробном топливном элементе на основе *Escherichiacoli*, плотность мощности которых достигает  $3927 \text{ мВт/м}^2$ . Графен-полианилиновый нанокомпозитный анод, полученный из целлюлозной биомассы, использовался для удаления токсичных металлов и совмещенного производства электроэнергии с помощью бентосного микробного топливного элемента [97], плотность тока для него составила  $87.71 \text{ мА/м}^2$ . Т. Huggins с соавторами [99] синтезировал биоуголь из отходов от лесохозяйственной деятельности, полученная в микробном топливном элементе при этом составила  $457 \text{ мВт/м}^2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дальнейшее совершенствование и коммерциализация электрохимических устройств требуют рентабельных, возобновляемых и экологически чистых электродных материалов. Кроме того, электродные материалы должны отвечать целому ряду требований, в том числе большой удельной площади поверхности, высокой адсорбции, быстрому переносу ионов/электронов и регулируемому химическому составу поверхности. Активированный уголь обладает всеми вышеперечисленными свойствами. Чтобы получить рентабельный пористый углерод, необходимо использовать материалы, которые имеют низкую стоимость, простоту обработки, экологичность и неограниченный запас. Одним из лучших вариантов, отвечающих всем вышеперечисленным требованиям, является использование биомассы в качестве прекурсоров активированного угля.

В большинстве устройств накопления электроэнергии углерод в той или иной форме необходим для обеспечения электропроводности, поскольку требуется легкий перенос электронов в направлении границы раздела электрод – электролит. Активированный уголь выгоден из-за его высокой пористости и хорошей электропроводности. Все большее внимание уделяется биомассе — возобновляемому, легкодоступному, структурно-пористому, дешевому и экологически безопасному источнику углерода. Биомасса из лесных растений, сельскохозяйственной продукции и сельскохозяйственных отходов, промышленных отходов, бытовых отходов уже активно используется для производства активированного угля. Подготовка и производство активированного угля обычно состоят из этапа карбонизации при температуре от  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  в отсутствие кислорода и этапа активации, в большинстве случаев с использованием химического агента, для развития пористой структуры. Затем работоспособность электрохимических устройств с электродами, выполненными из полученного активированного угля, оценивается методами электрохимической импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда. Для повышения электронной проводимости в углеродный скелет вводят различные гетероатомы. Активированный уголь используется в качестве электродов в устройствах накопления энергии, таких как ионисторы, псевдоконденсаторы, гибридные суперконденсаторы.

Таким образом, активированный уголь, полученный из биомассы, оказался перспективным кандидатом в качестве электродного материала для высокоэффективных электрохимических устройств. В результате ученые прилагают огромные

усилия для синтеза передовых углеродных материалов с использованием биомассы из самых разных источников. Однако лабораторные технологии необходимо масштабировать для расширения областей использования пористого углерода, полученного из биомассы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского научного фонда, в соответствии с соглашением от 05.05.2023 г. № 23-26-10050, и Российского научного фонда, согласно соглашению от 20.04.2023 г. № 23-26-10050, грант № 23-26-10050.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olabi A.G., Abbas Q., Al Makky A., Abdelkareem M.A. Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications // *Energy*. 2022. Vol. 248. Id. 123617. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123617
2. Abechi S.E., Gimba C.E., Uzairu A., Dallatu Y.A. Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by chemical activation // *Res. J. Chem. Sci.* 2013. Vol. 3, iss. 7. P. 54–61.  
URL: <http://www.isca.me/rjcs/Archives/v3/i7/8.ISCA-RJCS-2013-095.php>
3. Shaker M., Ghazvini A.A.S., Cao W., Riahifar R., Ge Q. Biomass-derived porous carbons as supercapacitor electrodes—A review // *New Carbon Materials*. 2021. Vol. 36, no. 3. P. 546–572. DOI: 10.1016/S1872-5805(21)60038-0
4. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors // *Journal of Power Sources*. 2006. Vol. 157, iss. 1. P. 11–27.  
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065
5. Obreja V.V.N. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material — a review // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2008. Vol. 40, iss. 7. P. 2596–2605. DOI: 10.1016/j.physe.2007.09.044
6. Farma R., Deraman M., Awitdrus A., Talib I.A., Taer E., Basri N.H., et al. Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors // *Biore-source Technol.* 2013. Vol. 132. P. 254–261. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.044
7. Zhao L., Zhou J.H., Sui Z.J., Zhou X.G. Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst // *Chem Eng Sci.* 2010. Vol. 65, iss. 1. P. 30–35. DOI: 10.1016/j.ces.2009.03.026
8. Dos Reis G.S., Larsson S.H., de Oliveira H.P., Thyrel M., Lima E.C. Sustainable biomass activated carbons as electrodes for battery and supercapacitors — A mini-review // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, no. 7. Id. 1398. DOI: 10.3390/nano10071398
9. Klass D.L. Biomass for renewable energy and fuels // *En-cycl. Energy*. 2004. P. 193–212. DOI: 10.1016/B0-12-176480-X/00353-3
10. Sharma V., Singh I., Chandra A. Hollow nanostructures of metal oxides as next generation electrode materials for supercapacitors // *Sci Rep.* 2018. Vol. 8. Id. 1307. DOI: 10.1038/s41598-018-19815-y
11. Bashyam R., Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells // *Nature*. 2006. Vol. 443. P. 63–66. DOI: 10.1038/nature05118
12. Wang H., Lin J., Shen Z.X. Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion // *J Sci: Adv Mater Dev.* 2016. Vol. 1, iss. 3. P. 225–255. DOI: 10.1016/j.jsamd.2016.08.001
13. Peng C., Yan X.B., Wang R.T., Lang J.W., Ou Y.J., Xue Q.J. Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes // *Electrochim Acta.* 2013. Vol. 87. P. 401–408.  
DOI: 10.1016/j.electacta.2012.09.082
14. Nagel B., Dellweg H., Gierasch L.M. Glossary for chemists of terms used in biotechnology (IUPAC Recommendations1992) // *Pure Appl. Chem.* 1992. Vol. 64, no. 1. P. 143–168. DOI: 10.1351/pac199264010143
15. Hesas R.H., Daud W.M.A.W., Sahu J.N., Arami-Niya A. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. Vol. 100. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.12.019
16. Вервикишко Д.Е., Янилкин И.В., Добеле Г.В., Вольпертс А., Атаманюк И.Н., Саметов А.А., Школьников Е.И. Активированный уголь для электродов суперконденсаторов с водным электролитом // *Теплофизика высоких температур*. 2015. Т. 53, № 5. С. 799–806. DOI: 10.7868/S0040364415050270
17. Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Возняковский А.А., Карманов А.П., Шугалей И.В. Биомасса борщевика как сырье для получения 2D наноглеродов. Экологический аспект // *Экологическая химия*. 2020. Т. 29, № 4. С. 190–195.  
URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43105412>
18. Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G.Q. Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors // *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10, iss. 10. P. 1594–1597. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.08.022
19. Kalderis D., Bethanis S., Paraskeva P., Diamadopoulou E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times // *Biore-source Technol.* 2008. Vol. 99, iss. 15. P. 6809–6816.  
DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.041
20. Foo K.Y., Hameed B.H. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation // *Biore-source Technol.* 2011. Vol. 102, iss. 20. P. 9814–9817. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.07.102
21. He X., Ling P., Qiu J., Yu M., Zhang X., Yu C., Zheng M. Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density // *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 240. P. 109–113.  
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.174
22. Li X., Xing W., Zhuo S., Zhou J., Li F., Qiao S.-Z., et al. Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed

- shell // *Bioresour Technol.* 2011. Vol. 102, iss. 2. P. 1118–1123. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.110
23. Zhu H., Yin J., Wang X., Wang H., Yang X. Microorganism-derived heteroatom-doped carbon materials for oxygen reduction and supercapacitors // *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23, iss. 10. P. 1305–1312. DOI: 10.1002/adfm.201201643
24. Zhu H., Wang X., Yang F., Yang X. Promising carbons for supercapacitors derived from fungi // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23, iss. 24. P. 2745–2748. DOI: 10.1002/adma.201100901
25. Goldfarb J.L., Do G., Salari M., Grinstaff M.W. Biomass-based fuels and activated carbon electrode materials: An integrated approach to green energy systems // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2017. Vol. 5, iss. 4. P. 3046–3054. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02735
26. Bi Z., Kong Q., Cao Y., Sun G., Su F., Wei X., et al. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review // *Journal of materials chemistry A.* 2019. Vol. 7, iss. 27. P. 16028–16045. DOI: 10.1039/C9TA04436A
27. Rawat S., Mishra R.K., Bhaskar T. Biomass derived functional carbon materials for supercapacitor applications // *Chemosphere.* 2022. Vol. 286, part. 3. Id. 131961. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131961
28. Abioye A.M., Ani F.N. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review // *Renewable and sustainable energy reviews.* 2015. Vol. 52. P. 1282–1293. DOI: 10.1016/j.rser.2015.07.129
29. Dhyani V., Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Renewable Energy.* 2018. Vol. 129, part B. P. 695–716. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035
30. Al Arni S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel // *Renewable Energy.* 2018. Vol. 124. P. 197–201. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.060
31. Funke A., Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering // *Biofuels, Bioprod., Biorefin.* 2010. Vol. 4, iss. 2. P. 160–177. DOI: 10.1002/bbb.198
32. Nizamuddin S., Baloch H.A., Griffin G.J., Mubarak N.M., Bhutto A.W., Abro R., Mazari S.A., Ali B.S. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass // *Renewable and sustainable energy reviews.* 2017. Vol. 73. P. 1289–1299. DOI: 10.1016/j.rser.2016.12.122
33. Inari G.N., Petrisans M., Gerardin P. Chemical reactivity of heat-treated wood // *Wood Sci. Technol.* 2007. Vol. 41. P. 157–168. DOI: 10.1007/s00226-006-0092-7
34. Antal M.J., Mochidzuki K., Paredes L.S. Flash carbonization of biomass // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. Vol. 42, iss. 16. P. 3690–3699. DOI: 10.1021/ie0301839
35. Cagnon B., Py X., Guillot A., Stoeckli F., Chambat G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors // *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100, iss. 1. P. 292–298. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.009
36. Thostenson E.T., Chou T.W. Microwave processing: fundamentals and applications // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 1999. Vol. 30, iss. 9. P. 1055–1071. DOI: 10.1016/S1359-835X(99)00020-2
37. Xie Z., Yang J., Huang X., Huang Y. Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss // *Journal of the European Ceramic Society.* 1999. Vol. 19, iss. 3. P. 381–387. DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00203-9
38. Oghbaei M., Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications // *Journal of Alloys and Compounds.* 2010. Vol. 494, iss. 1-2. P. 175–189. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.01.068
39. Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview // *Carbon.* 1992. Vol. 30, iss. 7. P. 1111–1118. DOI: 10.1016/0008-6223(92)90143-K
40. Cai Y., Luo Y., Xiao Y., Zhao X., Liang Y., Hu H., Dong H., Sun L., Liu Y., Zheng M. Facile synthesis of three-dimensional heteroatom-doped and hierarchical egg-boxlike carbons derived from moringa oleifera branches for high-performance supercapacitors // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8. P. 33060–33071. DOI: 10.1021/acsmi.6b10893
41. Li J., Liu W., Xiao D., Wang X. Oxygen-rich hierarchical porous carbon made from pomelo peel fiber as electrode material for supercapacitor // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 416. P. 918–924. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.162
42. Jiang W., Pan J., Liu X. A novel rod-like porous carbon with ordered hierarchical pore structure prepared from Al-based metal-organic framework without template as greatly enhanced performance for supercapacitor // *J. Power Sources.* 2019. Vol. 409. P. 13–23. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.086
43. Biswal M., Banerjee A., Deo M., et al. From dead leaves to high energy density supercapacitors // *Energy & Environmental Science.* 2013. Vol. 6, iss. 4. P. 1249–1259. DOI: 10.1039/C3EE22325F
44. Ling Z., Wang Z., Zhang M., et al. Sustainable synthesis and assembly of biomass biomass-derived B/N co doped carbon nanosheets with ultrahigh aspect ratio for high high-performance supercapacitors // *Advanced Functional Mat.* 2016. Vol. 26, iss. 1. P. 111–119. DOI: 10.1002/adfm.201504004
45. Kubo S., White R.J., Yoshizawa N., et al. Ordered carbohydrate-carbohydrate-derived porous carbons // *Chemistry of Materials.* 2011. Vol. 23, iss. 22. P. 4882–4885. DOI: 10.1021/cm2020077
46. Xu B., Hou S., Duan H., Cao G., Chu M., Yang Y. Ultramicroporous carbon aselectrode material for supercapacitors // *J. Power Source.* 2013. Vol. 228. P. 193–197. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.122
47. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y. et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // *Science.* 2006. Vol. 313, iss. 5794. P. 1760–1763. DOI: 10.1126/science.1132195
48. Inal I.I.G., Holmes S.M., Banford A., Aktas Z. The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea // *Applied Surface Science.* 2015. Vol. 357, part. A. P. 696–703. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.09.067

49. Jiang C., Yakaboylu G.A., Yumak T., Zondlo J.W., Sabolsky E.M., Wang J. Activated carbons prepared by indirect and direct CO<sub>2</sub> activation of lignocellulosic biomass for supercapacitor electrodes // *Renewable Energy*. 2020. Vol. 155. P. 38–52. DOI: 10.1016/j.renene.2020.03.111
50. Yumak T., Yakaboylu G.A., Oginni O., Singh K., Ciftiyurek E., Sabolsky E.M. Comparison of the electrochemical properties of engineered switchgrass biomass-derived activated carbon-based EDLCs // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Vol. 586. Id. 124150. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.124150
51. Beidaghi M., Chen W., Wang C. Electrochemically activated carbon micro-electrode arrays for electrochemical micro-capacitors // *Journal of power sources*. 2011. Vol. 196, iss. 4. P. 2403–2409. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.050
52. Wei T., Wei X., Gao Y., Li H. Large scale production of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon materials for supercapacitors // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 169. P. 186–194. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.04.082
53. Prabakaran S.R.S., Vimala R., Zainal Z. Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors // *Journal of Power Sources*. 2006. Vol. 161, iss. 1. P. 730–736. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.074
54. Li W., Peng J., Zhang L., Yang K., Xia H., Zhang S., Guo S.H. Preparation of activated carbon from coconut shell chars in pilot-scale microwave heating equipment at 60 kW // *Waste Management*. 2009. Vol. 29, iss. 2. P. 756–760. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.03.004
55. Cao L., Li H., Xu Z., Zhang H., Ding L., Wang S., et al. Comparison of the heteroatoms-doped biomass-derived carbon prepared by one-step nitrogen-containing activator for high performance supercapacitor // *Diamond and Related Materials*. 2021. Vol. 114. Id. 108316. DOI: 10.1016/j.diamond.2021.108316
56. Cao H., Peng X., Liu M.Z.P., Xua B., Guo J. Oxygen functional groups improve the energy storage performances of graphene electrochemical supercapacitors // *RSC Adv*. 2018. Iss. 8. P. 2858–2865. DOI: 10.1039/C7RA12425B
57. Li Z., Zhang L., Chen X., Li B., Wang H., Li Q. Three-dimensional graphene-like porous carbon nanosheets derived from molecular precursor for high-performance supercapacitor application // *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 296. P. 8–17. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.002
58. Zhang Y., Chen H., Wang S., Zhao X., Kong F. Regulatory pore structure of biomass-based carbon for supercapacitor applications // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Vol. 297. Id. 110032. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110032
59. Ding Z., Trouillet V., Dsoke S. Are functional groups beneficial or harmful on the electrochemical performance of activated carbon electrodes? // *J. Electrochem. Soc*. 2019. Vol. 166. Id. A1004. DOI: 10.1149/2.0451906jes
60. Elmouwahidi A., Zapata-Benabithé Z., Carrasco-Marin F., Moreno-Castilla C. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes // *Bioresource Technol*. 2012. Vol. 111. P. 185–190. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.02.010
61. Yang W., Li Y., Feng Y. High electrochemical performance from oxygen functional groups containing porous activated carbon electrode of supercapacitors // *Materials*. 2018. Vol. 11, iss. 12. Id. 2455. DOI: 10.3390/ma11122455
62. Wu F.C., Tseng R.L., Hu C.C., et al. Physical and electrochemical characterization of activated carbons prepared from firwoods for supercapacitors // *Journal of Power Sources*. 2004. Vol. 138, iss. 1-2. P. 351–359. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.023
63. Phiri J., Dou J., Vuorinen T., et al. Highly porous willow wood-derived activated carbon for high-performance supercapacitor electrodes // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, iss. 19. P. 18108–18117. DOI: 10.1021/acsomega.9b01977
64. Thubsuang U., Laebang S., Manmuanpom N., et al. Tuning pore characteristics of porous carbon monoliths prepared from rubber wood waste treated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or NaOH and their potential as supercapacitor electrode materials // *Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 52. P. 6837–6855. DOI: 10.1007/s10853-017-0922-z
65. Kim Y.J., Lee B.J., Suezaki H., et al. Preparation and characterization of bamboo-based activated carbons as electrode materials for electric double layer capacitors // *Carbon*. 2006. Vol. 44, iss. 8. P. 1592–1595. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.02.011
66. Wu J., Xia M., Zhang X., et al. Hierarchical porous carbon derived from wood tar using crab as the template: Performance on supercapacitor // *Journal of Power Sources*. 2020. Vol. 455. Id. 227982. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227982
67. Liang C., Bao J., Li C., et al. One-dimensional hierarchically porous carbon from biomass with high capacitance as supercapacitor materials // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. Vol. 251. P. 77–82. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.05.044
68. Liu X., Ma C., Li J., et al. Biomass-derived robust three-dimensional porous carbon for high volumetric performance supercapacitors // *Journal of Power Sources*. 2019. Vol. 412. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.032
69. Balathanigaimani M.S., Shim W.G., Lee M.J., et al. Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors // *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10, iss. 6. P. 868–871. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.04.003
70. Cossutta M., Vretenar V., Centeno T.A., et al. A comparative life cycle assessment of graphene and activated carbon in a supercapacitor application // *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 242. Id. 118468. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118468
71. Sudhan N., Subramani K., Karnan M., et al. Biomass-derived activated porous carbon from rice straw for a high-energy symmetric supercapacitor in aqueous and non-aqueous electrolytes // *Energy & Fuels*. 2017. Vol. 31, iss. 1. P. 977–985. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01829
72. Si W.J., Wu X.Z., Xing W., et al. Bagasse-based nanoporous carbon for supercapacitor application // *Journal of Inorganic Materials*. 2011. Vol. 26, iss. 1. P. 107–113. URL: <https://www.jim.org.cn/EN/10.3724/SP.J.1077.2010.10376>

73. Ma G., Yang Q., Sun K., et al. Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor // *Bioresource Technology*. 2015. Vol. 197. P. 137–142. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.07.100
74. Zhao G., Li Y., Zhu G., et al. Biomass-based N, P, and S self-doped porous carbon for high-performance supercapacitors // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. Vol. 7, iss. 14. P. 12052–12060. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00725
75. Zhang J., Gong L., Sun K., et al. Preparation of activated carbon from waste *Camellia oleifera* shell for supercapacitor application // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012. Vol. 16. P. 2179–2186. DOI: 10.1007/s10008-012-1639-1
76. Wang C., Wu D., Wang H., et al. A green and scalable route to yield porous carbon sheets from biomass for supercapacitors with high capacity // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. Vol. 6, iss. 3. P. 1244–1254. DOI: 10.1039/C7TA07579K
77. Kalpana D., Cho S.H., Lee S.B., et al. Recycled waste paper—A new source of raw material for electric double-layer capacitors // *Journal of Power Sources*. 2009. Vol. 190, iss. 2. P. 587–591. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.058
78. Bhattacharjya D., Yu J.S. Activated carbon made from cow dung as electrode material for electrochemical double layer capacitor // *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 262. P. 224–231. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.143
79. Zhao Y.Q., Lu M., Tao P.Y., et al. Hierarchically porous and heteroatom doped carbon derived from tobacco rods for supercapacitors // *Journal of Power Sources*. 2016. Vol. 307. P. 391–400. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.020
80. Misra R. Recycled waste paper—An inexpensive carbon material for supercapacitor applications. Doctoral dissertation, Central Electrochemical Research Institute, USA, 2016. URL: <http://hdl.handle.net/10919/71497>
81. Tian W., Gao Q., Zhang L., et al. Renewable graphene-like nitrogen-doped carbon nanosheets as supercapacitor electrodes with integrated high energy–power properties // *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. Vol. 4, iss. 22. P. 8690–8699. DOI: 10.1039/C6TA02828D
82. Liu M.C., Kong L.B., Lu C., et al. Waste paper based activated carbon monolith as electrode materials for high performance electric double-layer capacitors // *RSC Advances*. 2012. Vol. 2, iss. 5. P. 1890–1896. DOI: 10.1039/C2RA01175A
83. Taer E., Deraman M., Talib I.A., et al. Physical, electrochemical and supercapacitive properties of activated carbon pellets from pre-carbonized rubber wood sawdust by CO<sub>2</sub> activation // *Current Applied Physics*. 2010. Vol. 10, iss. 4. P. 1071–1075. DOI: 10.1016/j.cap.2009.12.044
84. Ismanto A.E., Wang S., Soetaredjo F.E., et al. Preparation of capacitor's electrode from cassava peel waste // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101, iss. 10. P. 3534–3540. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.123
85. Ali G.M., Habeeb O.A., Algarni H., et al. CaO impregnated highly porous honeycomb activated carbon from agriculture waste: symmetrical supercapacitor study // *Journal of Materials Science*. 2019. Vol. 54. P. 683–692. DOI: 10.1007/s10853-018-2871-6
86. Sun K., Leng C.Y., Jiang J.C., et al. Microporous activated carbons from coconut shells produced by self-activation using the pyrolysis gases produced from them, that have an excellent electric double layer performance // *New Carbon Materials*. 2017. Vol. 32, iss. 5. P. 451–459. DOI: 10.1016/S1872-5805(17)60134-3
87. Kalyani P., Anitha A. Refuse derived energy-tea derived boric acid activated carbon as an electrode material for electrochemical capacitors // *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 31, iss. 3. P. 165–174. DOI: 10.4152/pea.201303165
88. Wang K., Zhao N., Lei S., et al. Promising biomass-based activated carbons derived from willow catkins for high performance supercapacitors // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 166. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.048
89. Yu M., Han Y., Li J., Wang L. CO<sub>2</sub>-activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 317. P. 493–502. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.105
90. Taer E., Apriwandi A., Taslim R., Agutino A., Yusra D.A. Conversion *Syzygium oleana* leaves biomass waste to porous activated carbon nanosheet for boosting supercapacitor performances // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9, iss. 6. P. 13332–13340. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.09.049
91. Yang C., Chen C., Pan Y., Li S., Wang F., Li J., et al. Flexible highly specific capacitance aerogel electrodes based on cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline // *Electrochim Acta*. 2015. Vol. 182. P. 264–271. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.09.096
92. Vivekchand S.R.C., Rout C.S., Subrahmanyam K.S., Govindaraj A., Rao C.N.R. Graphene-based electrochemical supercapacitors // *J Chem Sci*. 2008. Vol. 120. P. 9–13. DOI: 10.1007/s12039-008-0002-7
93. Miller J., Dunn B., Tran T., Pekala R. Deposition of ruthenium nanoparticles on carbon aerogels for high energy density supercapacitor electrodes // *J Electrochem Soc*. 1997. Vol. 144, iss. 2. Id. L309. DOI: 10.1149/1.1838142
94. Tao F., Zhao Y.Q., Zhang G.Q., Li H.L. Electrochemical characterization on cobalt sulfide for electrochemical supercapacitors // *Electrochem Commun*. 2007. Vol. 9, iss. 6. P. 1282–1287. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.11.022
95. Li H., Yu M., Wang F., Liu P., Liang Y., Xiao J., et al. Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials // *Nat Commun*. 2013. Vol. 4. Id. 1894. DOI: 10.1038/ncomms2932
96. Prasad K.R., Miura N. Potentiodynamically deposited nanostructured manganese dioxide as electrode material for electrochemical redox supercapacitors // *J Power Sources*. 2004. Vol. 135, iss. 1–2. P. 354–360. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.04.005
97. Yaqoob A.A., Ibrahim M.N.M., Yaakop A.S., Umar K., Ahmad A. Modified graphene oxide anode: A bioinspired waste material for bioremediation of Pb<sub>2+</sub> with energy generation through microbial fuel cells // *Chem. Eng. J*. 2021. Vol. 417. Id. 128052. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128052

98. *Hung Y.H., Liu T.Y., Chen H.Y.* Renewable coffee waste-derived porous carbons as anode materials for high-performance sustainable microbial fuel cells // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. Vol. 7, iss. 20. P. 16991–16999. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02405
99. *Huggins T., Wang H., Kearns J., Jenkins P., Ren Z.J.* Biochar as a sustainable electrode material for electricity production in microbial fuel cells // *Bioresour. Technol.* 2014. Vol. 157. P. 114–119. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.058

***Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург***

Контакты: *Кулешова Татьяна Эдуардовна*,  
www.piter.ru@bk.ru

Материал поступил в редакцию 22.08.2023

## PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM BIOMASS AS ELECTRODE MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES (REVIEW)

T. E. Kuleshova

*Agrophysical Research Institute, Saint Petersburg, Russia*

Activated carbon has excellent electrochemical characteristics such as a large specific surface area, fast ion/electron transport, and adjustable surface chemistry, making it a promising candidate as an electrode material for electrochemical devices. Biomass from agricultural products and waste is a promising precursor for activated carbon production because it is widespread, renewable, easy to process, and environmentally friendly. This review compares the electrode materials used for electrochemical devices, presents their advantages and disadvantages, and also reveals the prospects for using carbon materials. Biomass of various compositions is considered a promising electrode material. Data on the methods of obtaining activated carbon from biomass, methods of its activation, and parameters for evaluating the effectiveness of electrode systems are presented. Possible modifications of activated carbon that increase its conductivity are considered. In conclusion, a description of a wide range of suitable biomass sources and the possibility of their application in various electrochemical devices is given. Based on the data presented, it can be concluded that biomass-derived activated carbon turned out to be a promising candidate as an electrode for highly efficient electrochemical devices.

*Keywords:* activated carbon, electrochemical devices, supercapacitor, plant material, green energy

### REFERENCES

1. Olabi A.G., Abbas Q., Al Makky A., Abdelkareem M.A. Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications. *Energy*, 2022, vol. 248, id. 123617. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123617
2. Abechi S.E., Gimba C.E., Uzairu A., Dallatu Y.A. Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by chemical activation. *Res. J. Chem. Sci.*, 2013, vol. 3, iss. 7, pp. 54–61. URL: <http://www.isca.me/rjcs/Archives/v3/i7/8.ISCA-RJCS-2013-095.php>
3. Shaker M., Ghazvini A.A.S., Cao W., Riahifar R., Ge Q. Biomass-derived porous carbons as supercapacitor electrodes – A review. *New Carbon Materials*, 2021, vol. 36, no. 3, pp. 546–572. DOI: 10.1016/S1872-5805(21)60038-0
4. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 157, iss. 1, pp. 11–27. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065
5. Obreja V.V.N. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material — a review. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2008, vol. 40, iss. 7, pp. 2596–2605. DOI: 10.1016/j.physe.2007.09.044
6. Farma R., Deraman M., Awitdrus A., Talib I.A., Taer E., Basri N.H., et al. Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors. *Biore-source Technol.*, 2013, vol. 132, pp. 254–261. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.044
7. Zhao L., Zhou J.H., Sui Z.J., Zhou X.G. Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst. *Chem Eng Sci.*, 2010, vol. 65, iss. 1, pp. 30–35. DOI: 10.1016/j.ces.2009.03.026
8. Dos Reis G.S., Larsson S.H., de Oliveira H.P., Thyrel M., Lima E.C. Sustainable biomass activated carbons as electrodes for battery and supercapacitors — A mini-review. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 7, id. 1398. DOI: 10.3390/nano10071398
9. Klass D.L. Biomass for renewable energy and fuels. *Encycl. Energy*, 2004, pp. 193–212. DOI: 10.1016/B0-12-176480-X/00353-3
10. Sharma V., Singh I., Chandra A. Hollow nanostructures of metal oxides as next generation electrode materials for supercapacitors. *Sci Rep.*, 2018, vol. 8, id. 1307. DOI: 10.1038/s41598-018-19815-y
11. Bashyam R., Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature*, 2006, vol. 443, pp. 63–66. DOI: 10.1038/nature05118
12. Wang H., Lin J., Shen Z.X. Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. *J Sci: Adv Mater Dev.*, 2016, vol. 1, iss. 3, pp. 225–255. DOI: 10.1016/j.jsamd.2016.08.001
13. Peng C., Yan X.-b., Wang R.-t., Lang J.-w., Ou Y.-j., Xue Q.-j. Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochim Acta*, 2013, vol. 87, pp. 401–408. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.09.082
14. Nagel B., Dellweg H., Gierasch L.M. Glossary for chemists of terms used in biotechnology (IUPAC Recommendations 1992). *Pure Appl. Chem.*, 1992, vol. 64, no. 1, pp. 143–168. DOI: 10.1351/pac199264010143

15. Hesas R.H., Daud W.M.A.W., Sahu J.N., Arami-Niya A. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 100, pp. 1–11. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.12.019
16. Vervikishko D.E., Yanilkin I.V., Atamanyuk I.N., Sametov A.A., Shkol'nikov E.I., Dobelev G.V., Volperts A. [Activated carbon for supercapacitor electrodes with an aqueous electrolyte]. *Teplofizika vysokikh temperatur* [High Temperature], 2015, vol. 53, no. 5, pp. 799–806. DOI: 10.7868/S0040364415050270 (In Russ.).
17. Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Voznyakovskii A.A., Karmanov A.P., Shugalei I.V. [Biomass of hogweed as a raw material for producing 2D nanocarbons. Environmental aspect]. *Ehkologicheskaya khimiya* [Ecological chemistry], 2020, vol. 29, no. 4, pp. 190–195. (In Russ.).  
URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43105412>
18. Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G.Q. Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 2008, vol. 10, iss. 10, pp. 1594–1597. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.08.022
19. Kalderis D., Bethanis S., Paraskeva P., Diamadopoulos E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, iss. 15, pp. 6809–6816. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.041
20. Foo K.Y., Hameed B.H. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, iss. 20, pp. 9814–9817. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.07.102
21. He X., Ling P., Qiu J., Yu M., Zhang X., Yu C., Zheng M. Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 240, pp. 109–113. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.174
22. Li X., Xing W., Zhuo S., Zhou J., Li F., Qiao S.-Z., et al. Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell. *Bioresour Technol.*, 2011, vol. 102, iss. 2, pp. 1118–1123. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.110
23. Zhu H., Yin J., Wang X., Wang H., Yang X. Microorganism-derived heteroatom-doped carbon materials for oxygen reduction and supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, iss. 10, pp. 1305–1312. DOI: 10.1002/adfm.201201643
24. Zhu H., Wang X., Yang F., Yang X. Promising carbons for supercapacitors derived from fungi. *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, iss. 24, pp. 2745–2748. DOI: 10.1002/adma.201100901
25. Goldfarb J.L., Do G., Salari M., Grinstaff M.W. Biomass-based fuels and activated carbon electrode materials: An integrated approach to green energy systems. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, vol. 5, iss. 4, pp. 3046–3054. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02735
26. Bi Z., Kong Q., Cao Y., Sun G., Su F., Wei X., et al. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of materials chemistry A*, 2019, vol. 7, iss. 27, pp. 16028–16045. DOI: 10.1039/C9TA04436A
27. Rawat S., Mishra R.K., Bhaskar T. Biomass derived functional carbon materials for supercapacitor applications. *Chemosphere*, 2022, vol. 286, part. 3, id. 131961. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131961
28. Abioye A.M., Ani F.N. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2015, vol. 52, pp. 1282–1293. DOI: 10.1016/j.rser.2015.07.129
29. Dhyani V., Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 2018, vol. 129, part B, pp. 695–716. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035
30. Al Arni S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. *Renewable Energy*, 2018, vol. 124, pp. 197–201. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.060
31. Funke A., Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod., Biorefin.*, 2010, vol. 4, iss. 2, pp. 160–177. DOI: 10.1002/bbb.198
32. Nizamuddin S., Baloch H.A., Griffin G.J., Mubarak N.M., Bhutto A.W., Abro R., Mazari S.A., Ali B.S. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2017, vol. 73, pp. 1289–1299. DOI: 10.1016/j.rser.2016.12.122
33. Inari G.N., Petrisans M., Gerardin P. Chemical reactivity of heat-treated wood. *Wood Sci. Technol.*, 2007, vol. 41, pp. 157–168. DOI: 10.1007/s00226-006-0092-7
34. Antal M.J., Mochidzuki K., Paredes L.S. Flash carbonization of biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, vol. 42, iss. 16, pp. 3690–3699. DOI: 10.1021/ie0301839
35. Cagnon B., Py X., Guillot A., Stoeckli F., Chambat G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresour. Technol.*, 2009, vol. 100, iss. 1, pp. 292–298. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.009
36. Thostenson E.T., Chou T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1999, vol. 30, iss. 9, pp. 1055–1071. DOI: 10.1016/S1359-835X(99)00020-2
37. Xie Z., Yang J., Huang X., Huang Y. Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, vol. 19, iss. 3, pp. 381–387. DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00203-9
38. Oghbaei M., Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 494, iss. 1-2, pp. 175–189. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.01.068
39. Rodríguez-Reinoso F., Molina-Sabio M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 1992, vol. 30, iss. 7, pp. 1111–1118. DOI: 10.1016/0008-6223(92)90143-K
40. Cai Y., Luo Y., Xiao Y., Zhao X., Liang Y., Hu H., Dong H., Sun L., Liu Y., Zheng M. Facile synthesis of three-dimensional heteroatom-doped and hierarchical egg-boxlike carbons derived from moringa oleifera branches



- for high-performance supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2016, vol. 8, no. 48, pp. 33060–33071. DOI: 10.1021/acsami.6b10893
41. Li J., Liu W., Xiao D., Wang X. Oxygen-rich hierarchical porous carbon made from pomelo peel fiber as electrode material for supercapacitor. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 416, pp. 918–924. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.162
42. Jiang W., Pan J., Liu X. A novel rod-like porous carbon with ordered hierarchical pore structure prepared from Al-based metal-organic framework without template as greatly enhanced performance for supercapacitor. *J. Power Sources*, 2019, vol. 409, pp. 13–23. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.086
43. Biswal M., Banerjee A., Deo M., et al. From dead leaves to high energy density supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, iss. 4, pp. 1249–1259. DOI: 10.1039/C3EE22325F
44. Ling Z., Wang Z., Zhang M., et al. Sustainable synthesis and assembly of biomass biomass-derived B/N co doped carbon nanosheets with ultrahigh aspect ratio for high high-performance supercapacitors. *Advanced Functional Mat.*, 2016, vol. 26, iss. 1, pp. 111–119. DOI: 10.1002/adfm.201504004
45. Kubo S., White R.J., Yoshizawa N., et al. Ordered carbohydrate-carbohydrate-derived porous carbons. *Chemistry of Materials*, 2011, vol. 23, iss. 22, pp. 4882–4885. DOI: 10.1021/cm2020077
46. Xu B., Hou S., Duan H., Cao G., Chu M., Yang Y. Ultramicroporous carbon as electrode material for supercapacitors. *J. Power Source*, 2013, vol. 228, pp. 193–197. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.122
47. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y. et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 2006, vol. 313, iss. 5794, pp. 1760–1763. DOI: 10.1126/science.1132195
48. Inal I.I.G., Holmes S.M., Banford A., Aktas Z. The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 357, part. A, pp. 696–703. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.09.067
49. Jiang C., Yakaboylu G.A., Yumak T., Zondlo J.W., Sabolsky E.M., Wang J. Activated carbons prepared by indirect and direct CO<sub>2</sub> activation of lignocellulosic biomass for supercapacitor electrodes. *Renewable Energy*, 2020, vol. 155, pp. 38–52. DOI: 10.1016/j.renene.2020.03.111
50. Yumak T., Yakaboylu G.A., Oginni O., Singh K., Ciftiyurek E., Sabolsky E.M. Comparison of the electrochemical properties of engineered switchgrass biomass-derived activated carbon-based EDLCs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, vol. 586, id. 124150. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.124150
51. Beidaghi M., Chen W., Wang C. Electrochemically activated carbon micro-electrode arrays for electrochemical micro-capacitors. *Journal of power sources*, 2011, vol. 196, iss. 4, pp. 2403–2409. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.050
52. Wei T., Wei X., Gao Y., Li H. Large scale production of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon materials for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 169, pp. 186–194. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.04.082
53. Prabakaran S.R.S., Vimala R., Zainal Z. Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 161, iss. 1, pp. 730–736. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.074
54. Li W., Peng J., Zhang L., Yang K., Xia H., Zhang S., Guo S.H. Preparation of activated carbon from coconut shell chars in pilot-scale microwave heating equipment at 60 kW. *Waste Management*, 2009, vol. 29, iss. 2, pp. 756–760. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.03.004
55. Cao L., Li H., Xu Z., Zhang H., Ding L., Wang S., et al. Comparison of the heteroatoms-doped biomass-derived carbon prepared by one-step nitrogen-containing activator for high performance supercapacitor. *Diamond and Related Materials*, 2021, vol. 114, id. 108316. DOI: 10.1016/j.diamond.2021.108316
56. Cao H., Peng X., Liu M.Z.P., Xua B., Guo J. Oxygen functional groups improve the energy storage performances of graphene electrochemical supercapacitors. *RSC Adv.*, 2018, iss. 6, pp. 2858–2865. DOI: 10.1039/C7RA12425B
57. Li Z., Zhang L., Chen X., Li B., Wang H., Li Q. Three-dimensional graphene-like porous carbon nanosheets derived from molecular precursor for high-performance supercapacitor application. *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 296, pp. 8–17. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.002
58. Zhang Y., Chen H., Wang, S., Zhao X., Kong F. Regulatory pore structure of biomass-based carbon for supercapacitor applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, vol. 297, id. 110032. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110032
59. Ding Z., Trouillet V., Dsoke S. Are functional groups beneficial or harmful on the electrochemical performance of activated carbon electrodes? *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, iss. 6, id. A1004. DOI: 10.1149/2.0451906jes
60. Elmouwahidi A., Zapata-Benabith Z., Carrasco-Marín F., Moreno-Castilla C. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresource Technol.*, 2012, vol. 111, pp. 185–190. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.02.010
61. Yang W., Li Y., Feng Y. High electrochemical performance from oxygen functional groups containing porous activated carbon electrode of supercapacitors. *Materials*, 2018, vol. 11, iss. 12, id. 2455. DOI: 10.3390/ma11122455
62. Wu F.C., Tseng R.L., Hu C.C., et al. Physical and electrochemical characterization of activated carbons prepared from firwoods for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2004, vol. 138, no. 1-2, pp. 351–359. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.023
63. Phiri J., Dou J., Vuorinen T., et al. Highly porous willow wood-derived activated carbon for high-performance supercapacitor electrodes. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, iss. 19, pp. 18108–18117. DOI: 10.1021/acsomega.9b01977
64. Thubsuang U., Laebang S., Manmuanpom N., et al. Tuning pore characteristics of porous carbon monoliths prepared from rubber wood waste treated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or NaOH and their potential as supercapacitor electrode materials. *Journal of Materials Science*, 2017, vol. 52, pp. 6837–6855. DOI: 10.1007/s10853-017-0922-z
65. Kim Y.-j., Lee B.-j., Suezaki H., et al. Preparation and characterization of bamboo-based activated carbons as

- electrode materials for electric double layer capacitors. *Carbon*, 2006, vol. 44, iss. 8, pp. 1592–1595. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.02.011
66. Wu J., Xia M., Zhang X., et al. Hierarchical porous carbon derived from wood tar using crab as the template: Performance on supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 2020, vol. 455, id. 227982. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227982
  67. Liang C., Bao J., Li C., et al. One-dimensional hierarchically porous carbon from biomass with high capacitance as supercapacitor materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 251, pp. 77–82. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.05.044
  68. Liu X., Ma C., Li J., et al. Biomass-derived robust three-dimensional porous carbon for high volumetric performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2019, vol. 412, pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.032
  69. Balathanigaimani M.S., Shim W.-G., Lee M.-j., et al. Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors. *Electrochemistry Communications*, 2008, vol. 10, iss. 6, pp. 868–871. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.04.003
  70. Cossutta M., Vretenar V., Centeno T.A., et al. A comparative life cycle assessment of graphene and activated carbon in a supercapacitor application. *Journal of Cleaner Production*, 2020, vol. 242, id. 118468. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118468
  71. Sudhan N., Subramani K., Karnan M., et al. Biomass-derived activated porous carbon from rice straw for a high-energy symmetric supercapacitor in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Energy & Fuels*, 2017, vol. 31, iss. 1, pp. 977–985. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01829
  72. Si W.-J., Wu X.-Z., Xing W., et al. Bagasse-based nanoporous carbon for supercapacitor application. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, vol. 26, iss. 1, pp. 107–113. DOI: 10.3724/SP.J.1077.2010.10376
  73. Ma G., Yang Q., Sun K., et al. Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor. *Bioresour. Technol.*, 2015, vol. 197, pp. 137–142. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.07.100
  74. Zhao G., Li Y., Zhu G., et al. Biomass-based N, P, and S self-doped porous carbon for high-performance supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, vol. 7, iss. 14, pp. 12052–12060. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00725
  75. Zhang J., Gong L., Sun K., et al. Preparation of activated carbon from waste *Camellia oleifera* shell for supercapacitor application. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, vol. 16, pp. 2179–2186. DOI: 10.1007/s10008-012-1639-1
  76. Wang C., Wu D., Wang H., et al. A green and scalable route to yield porous carbon sheets from biomass for supercapacitors with high capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, vol. 6, iss. 3, pp. 1244–1254. DOI: 10.1039/C7TA07579K
  77. Kalpana D., Cho S.H., Lee S.B., et al. Recycled waste paper-A new source of raw material for electric double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 2009, vol. 190, iss. 2, pp. 587–591. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.01.058
  78. Bhattacharjya D., Yu J.S. Activated carbon made from cow dung as electrode material for electrochemical double layer capacitor. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 262, pp. 224–231. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.143
  79. Zhao Y.Q., Lu M., Tao P.Y., et al. Hierarchically porous and heteroatom doped carbon derived from tobacco rods for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2016, Vol. 307, pp. 391–400. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.020
  80. Misra R. *Recycled waste paper-An inexpensive carbon material for supercapacitor applications*. Doctoral dissertation. Central Electrochemical Research Institute, USA, 2016. URL: <http://hdl.handle.net/10919/71497>
  81. Tian W., Gao Q., Zhang L., et al. Renewable graphene-like nitrogen-doped carbon nanosheets as supercapacitor electrodes with integrated high energy–power properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, iss. 22, pp. 8690–8699. DOI: 10.1039/C6TA02828D
  82. Liu M.-C., Kong L.-B., Lu C., et al. Waste paper based activated carbon monolith as electrode materials for high performance electric double-layer capacitors. *RSC Advances*, 2012, vol. 2, iss. 5, pp. 1890–1896. DOI: 10.1039/C2RA01175A
  83. Taer E., Deraman M., Talib I.A., et al. Physical, electrochemical and supercapacitive properties of activated carbon pellets from pre-carbonized rubber wood sawdust by CO<sub>2</sub> activation. *Current Applied Physics*, 2010, vol. 10, iss. 4, pp. 1071–1075. DOI: 10.1016/j.cap.2009.12.044
  84. Ismanto A.E., Wang S., Soetaredjo F.E., et al. Preparation of capacitor's electrode from cassava peel waste. *Bioresour. Technol.*, 2010, vol. 101, iss. 10, pp. 3534–3540. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.123
  85. Ali G.M., Habeeb O.A., Algarni H., et al. CaO impregnated highly porous honeycomb activated carbon from agriculture waste: symmetrical supercapacitor study. *Journal of Materials Science*, 2019, vol. 54, pp. 683–692. DOI: 10.1007/s10853-018-2871-6
  86. Sun K., Leng C.-y., Jiang J.-c., et al. Microporous activated carbons from coconut shells produced by self-activation using the pyrolysis gases produced from them, that have an excellent electric double layer performance. *New Carbon Materials*, 2017, vol. 32, iss. 5, pp. 451–459. DOI: 10.1016/S1872-5805(17)60134-3
  87. Kalyani P., Anitha A. Refuse derived energy-tea derived boric acid activated carbon as an electrode material for electrochemical capacitors. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2013, vol. 31, iss. 3, pp. 165–174. DOI: 10.4152/pea.201303165
  88. Wang K., Zhao N., Lei S., et al. Promising biomass-based activated carbons derived from willow catkins for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 166, pp. 1–11. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.048
  89. Yu M., Han Y., Li J., Wang L. CO<sub>2</sub>-activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 317, pp. 493–502. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.105
  90. Taer E., Apriwandi A., Taslim R., Agutino A., Yusra D.A. Conversion *Syzygium oleana* leaves biomass waste to porous activated carbon nanosheet for boosting superca-

- pacitor performances. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, vol. 9, iss. 6, pp. 13332–13340. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.09.049
91. Yang C., Chen C., Pan Y., Li S., Wang F., Li J., et al. Flexible highly specific capacitance aerogel electrodes based on cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline. *Electrochim Acta*, 2015, vol. 182, pp. 264–271. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.09.096
92. Vivekchand S.R.C., Rout C.S., Subrahmanyam K.S., Govindaraj A., Rao C.N.R. Graphene-based electrochemical supercapacitors. *J Chem Sci.*, 2008, vol. 120, pp. 9–13. DOI: 10.1007/s12039-008-0002-7
93. Miller J., Dunn B., Tran T., Pekala R. Deposition of ruthenium nanoparticles on carbon aerogels for high energy density supercapacitor electrodes. *J Electrochem Soc.*, 1997, vol. 144, iss. 12, id. L309. DOI: 10.1149/1.1838142
94. Tao F., Zhao Y.-Q., Zhang G.-Q., Li H.-L. Electrochemical characterization on cobalt sulfide for electrochemical supercapacitors. *Electrochem Commun*, 2007, vol. 9, iss. 6, pp. 1282–1287. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.11.022
95. Li H., Yu M., Wang F., Liu P., Liang Y., Xiao J., et al. Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials. *Nat Commun.*, 2013, vol. 4, id. 1894. DOI: 10.1038/ncomms2932
96. Prasad K.R., Miura N. Potentiodynamically deposited nanostructured manganese dioxide as electrode material for electrochemical redox supercapacitors. *J Power Sources*, 2004, vol. 135, iss. 1-2, pp. 354–360. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.04.005
97. Yaqoob A.A., Ibrahim M.N.M., Yaakop A.S., Umar K., Ahmad A. Modified graphene oxide anode: A bioinspired waste material for bioremediation of Pb<sub>2+</sub> with energy generation through microbial fuel cells. *Chem. Eng. J.*, 2021, vol. 417, Id. 128052. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128052
98. Hung Y.H., Liu T.Y., Chen H.Y. Renewable coffee waste-derived porous carbons as anode materials for high-performance sustainable microbial fuel cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, iss. 20, pp. 16991–16999. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02405
99. Huggins T., Wang H., Kearns J., Jenkins P., Ren Z.J. Biochar as a sustainable electrode material for electricity production in microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.*, 2014, vol. 157, pp. 114–119. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.058

Contacts: *Kuleshova Tatiana Eduardovna*,  
www.piter.ru@bk.ru

Article received by the editorial office on 22.08.2023

## INTRODUCTION

Currently, humanity receives the bulk of its energy through the use of fossil fuels — coal, oil, petroleum products, and natural gas. However, such energy resources are exhaustible and cause harm to the environment due to air and ecosystem pollution. In this regard, it is important to develop environmentally friendly alternative renewable energy sources that can partially satisfy the growing demand for global energy. One of these energy resources is biomass, and in particular its processed products.

The development of advanced renewable and environmentally friendly energy technologies is a solution to a number of numerous environmental problems. Recently, ionistors — electrochemical energy storage devices that have both high power and high energy intensity — have attracted increasing attention [1]. Compared to conventional capacitors, they have a higher energy density due to the porous structure of the electrodes and the energy storage mechanism. Ionistors are promising as a replacement for basic electrochemical energy storage devices (batteries and capacitors) because they make green energy competitive with fossil fuels.

Currently, research in this area is focused on the development of new carbon materials with increased porosity to provide stronger interaction between the electrode material and electrolyte ions, and results in higher specific capacitance.

Activated carbon is a porous substance that is obtained from various carbon-containing materials of organic origin. Activated carbon is predominantly amorphous in nature, contains a large number of pores (primarily due to production and processing), and therefore has a developed specific surface per unit mass, as a result of which it has a high adsorption capacity [2]. Among the currently used electrode materials, activated carbon has outstanding characteristics: large specific surface area, high adsorption, highly efficient ion/electron transfer, adjustable surface chemistry, availability, and low cost [3–5]. All this makes it a promising candidate as an electrical conductor for electrochemical devices.

The most common precursor in the production of activated carbon is fossil fuels — oil and coal — make its production expensive and unsafe for the environment. However, more and more attention is being paid to obtaining activated carbon from biomass, which is widespread, simple in processing, cheaper, easily accessible, renewable, environmentally friendly material [6].

The purpose of this review is to summarize the available data and identify prospects for using biomass as a precursor for the production of activated carbon for electrode systems in electrochemical devices.

## MATERIALS FOR ELECTRODES

Materials used as electrodes include conductive polymers, metals, and porous carbon-containing compounds such as activated carbon, carbon aerogels, and nanotubes [7, 8]. Metals, transition metals, and synthetic polymers are already widely used as electrode materials for electrochemical devices. Moreover, each of them has both advantages and disadvantages (Tab. 1) [9–13].

**Tab. 1.** Advantages and disadvantages of various electrode materials for electrochemical devices

## USAGE OF BIOMASS

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) defines biomass as material obtained as a result of biological growth (of plants, microorganisms, animals) [14]. Carbon is the main compound included in biomass [3]. The use of biomass as a precursor in the production of electrodes is more accessible, cheaper, and environmentally safe [6] compared to the use of fossil fuels.

The use of by-products and agricultural waste seems promising [15]. Wood [16], hogweed [17], coffee bean waste [18], bagasse [18, 19], rice husk [19–21], sunflower seed shells [22], peanut shells [20], leaves [13], bacteria [23], fungi [24], pistachio shells [25] and other stuff are used as precursors in the production of activated carbon.

The final properties of carbon materials depend on the type and composition of the biomass. One can obtain structures of various dimensions from various biomasses:

one-dimensional (1D) nanostructures (nanocrystals, nanotubes, nanorods) from biomass with fibrous (flax, ramie, bacterial cellulose) or tubular (cotton, kapok, willow catkins) structures;

two-dimensional (2D) materials (in which  $sp^2$ -hybridized carbon atoms are connected by valence bonds to three neighboring atoms) from rice, bougainvillea flowers, silk, eggplant, biomass waste;

three-dimensional (3D) carbon materials (with interconnected small and large pores) from sugarcane bagasse, corn straw, garlic skin, sunflower seed shells [26]. From biomass, it is possible to obtain activated carbon of various sizes and structures [27]: porous material with a pore size of less than 2 nm; biochar doped with heteroatoms (such as nitrogen, phosphorus, or sulfur); biochar alloyed with metals; carbon nanotubes with a diameter of 0.8 to 2 nm for single-walled structures and 5–20 nm for multilayer structures.

## OBTAINING ACTIVATED CARBON FROM BIOMASS

The production of activated carbon usually consists of two processes - carbonization and activation, which can be carried out either as separate reactions, or combined in one process [28].

Carbonation of the activated carbon precursor occurs at low temperatures, usually from 400 °C to 850 °C, and in the absence of oxygen. The transformation of organic matter is carried out in order to increase the carbon content and create a porous structure. Carbonation can be carried out using various methods:

1. Pyrolysis is the thermal decomposition of biomass in an inert atmosphere to produce biochar, bio-oil, and synthesis gas in the temperature range of 300–900 °C. Slow pyrolysis is carried out at a low heating rate (5–7 °C/min) for a long time (more than 1 h), while fast pyrolysis is realized at a higher heating rate (100–200 °C/min) in a shorter time [29]. The decomposition of lignocellulosic biomass using slow pyrolysis leads to the production of a larger amount of biochar, while using rapid pyrolysis, more bio-oil is synthesized [30].

2. Hydrothermal carbonization is used to burn biomass with a high moisture content at lower temperatures of 180–250 °C and a pressure range of 2–10 MPa [31]. When the temperature increases to 250–350 °C and pressure goes up to 10–30 MPa (hydrothermal liquefaction), charring decreases and the yield of bio-oil increases [32].

3. Torrefaction (soft pyrolysis) — heat treatment of biomass at 250–300 °C for 10–100 min [33].

4. Flash carbonization is performed at temperatures up to 400 °C and elevated pressure with counteracting air flow for a short time of 10–20 min [34].

Farma R. et al. [6] varied the carbonization temperature when preparing activated carbon from fruit fibers and showed that the combustion temperature should be as close as possible to the activation temperature because this leads to improved electrochemical characteristics of ionistors. The composition of the biomass is important, as hemicellulose, cellulose and lignin decompose during thermal treatment at different rates and in different temperature ranges [35]. While lignin undergoes pyrolysis in a wide temperature range of 300–500 °C, the decomposition of hemicellulose and cellulose occurs sharply and in a narrow temperature range — 250–300 °C and 300–350 °C, respectively [35].

In the traditional thermal decomposition method, a heating element located around the material enables the formation of a temperature gradient from the surface to the interior of the combustion material, resulting in an uneven structure of activated carbon [36]. A possible solution to this problem is the use of microwave radiation [15]: microwaves interact directly

with particles inside the material, which ensures rapid heating of the entire volume [37]. The use of microwave radiation provides higher sintering temperatures, selective heating, shorter processing times, and, therefore, greater energy savings [38]. The main parameters characterizing the efficiency of carbonization include: radiation power (a continuous reaction does not occur at low levels, while at higher levels porous structure is destroyed, which in both cases leads to a decrease in adsorption); exposure time (excessive irradiation can lead to destruction of the micropore structure), and oxygen content in the reaction volume (removal of oxygen-containing functional groups contributes to obtaining a more homogeneous material) [37]. He X. et al. [21] showed that ionistors made on the basis of mesoporous carbon obtained using microwave heating can achieve an energy density of 19.3 Wh/kg with a specific power of 1007 W/kg.

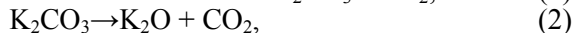
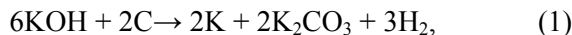
## CARBON ACTIVATION

Activation is the process of converting carbon-containing materials into activated carbon [28]. Activation is carried out at high temperatures, most often with the addition of chemical agents, in order to develop a porous structure and give coal the necessary properties.

A number of different methods are used to activate carbon:

1. Physical or thermal activation, in which the carbon-containing material is first carbonized at high temperatures of 600–900 °C in an inert atmosphere, such as nitrogen, to remove most of the hydrogen and oxygen content and produce char with the desired porosity [15]. The prepared char is then activated in the presence of oxidizing gases, such as steam, carbon dioxide, air, or mixtures of these gases, to produce activated carbon [39].

2. Chemical activation consists of adding activating agents (KOH, ZnCl<sub>2</sub>, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and FeCl<sub>3</sub>) during the pyrolytic decomposition of the original carbon-containing substances, which also act as dehydrating agents, oxidizers, and suppress tar formation [15]. Chemical activation is a stepwise process in which carbonization and activation occur simultaneously in the temperature range 300–950 °C, which affects the combustion and leads to a good porous structure [28]. For example, in the case of activation using KOH, the following reactions occur [40–42]:



3. During self-activation, gases released during the carbonization of biomass are used, which allows the

reaction to produce activated carbon to be carried out in one stage [3]. Inorganic substances present in biomass can also be used for chemical self-activation [43]. The disadvantage of self-activation is the difficulty of controlling the process, the composition of the gases released, and the resulting structure.

4. The use of templates (matrices): hard, such as silica [44] or soft, using polymer reactions to give particles a special shape, for example, a sphere [45]. The soft template does not require removal after activation, and the hard one is removed by alkaline washing. In general, although using a template method can lead to controlled porosity, the cost of this method is high.

Activated carbon, obtained by physical or chemical activation methods, has a wide pore size distribution [46]. Microporous carbon with pore sizes ranging from 0.7 to 2 nm has been shown to exhibit high capacitive characteristics. [47]. In this case, the activation method or the chemical agent used, depending on the type of biomass, plays an important role.

Inal I.I.G. et al. [48] noted that activated carbon obtained from tea waste using  $K_2CO_3$  showed much better electrochemical parameters than that obtained using  $H_3PO_4$  as a chemical agent. Activation of  $K_2CO_3$  led to a more uniform microporous structure of the electrodes and fewer oxygen groups on the surface. Jiang C. et al. [49] showed that the highest specific capacity of 92.7 F/g at a current density of 100 mA/g is achieved with low-temperature pyrolysis of biomass followed by physical activation using  $CO_2$  compared with 80.9 F/g obtained by direct activation.

At the same time, it was noted in [50] that direct activation with the agents KOH and  $H_3PO_4$  made it possible to obtain the specific surface area of activated carbon up to 1272 and 1373  $m^2/g$ , respectively.

## METHODS FOR STUDYING CHARACTERISTICS OF ACTIVATED CARBON

The electrochemical characteristics of electrodes based on activated carbon are determined by the following methods:

1. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) used to obtain the frequency characteristics of electrochemical batteries. According to the EIS, the capacity  $C_{sp}$  can be calculated as follows [6]:

$$C_{sp} = -1 / (\pi \cdot f_1 \cdot Z_1'' \cdot m), \quad (6)$$

where  $f_1$  is the lowest frequency,  $Z_1''$  is the imaginary impedance at  $f_1$ , and  $m$  is the mass of the electrode.

2. Cyclic voltammetry (CV), which records the change in time of the current flowing through the system under study when a voltage is applied to it, and changes over time according to the law of the triangle. Capacitance  $C_{sp}$  can be determined from voltammograms according to the equation:

$$C_{sp} = 2I / (S \cdot m), \quad (7)$$

where  $I$  is the electric current,  $S$  is the scanning speed,  $m$  is the mass of the electrode.

3. Galvanostatic charge-discharge (GCD), setting a given current (charge or discharge) to record the relationship potential - time or potential - charge. The capacitance  $C_{sp}$  can be calculated using the GCD data and the equation

$$C_{sp} = 2I / ((\Delta V / \Delta t) m), \quad (8)$$

where  $I$  is the discharge current,  $\Delta V$  is the voltage,  $\Delta t$  is the discharge time,  $m$  is the mass of the electrode [51],  $\Delta V / \Delta t$  is calculated from the slope obtained by fitting a straight line to the discharge curve from the end of the voltage drop to the end of the discharge process [52].

Coulomb efficiency is determined by the formula:

$$\eta = (T_d / T_c) 100\%, \quad (9)$$

where  $T_d$  and  $T_c$  are the discharge time and charge time, respectively [13].

Specific power ( $P$ ) and specific energy ( $E$ ) values are calculated from GCD data using the equations, respectively:

$$P = V \cdot I / m, \quad (10)$$

$$E = V \cdot I \cdot t / m, \quad (11)$$

where  $I$  is the discharge current,  $V$  is the voltage,  $t$  is the time [53].

The main indicators characterizing the effectiveness of the resulting activated carbon as an electrode material for electrochemical devices include the specific surface of adsorbents, surface area, and micro-pore volumes (Tab. 2) [54].

<b>Tab. 2.</b> Parameters for assessing the effectiveness of electrodes
---

## MODIFICATIONS OF ACTIVATED CARBON

To improve the adsorption capacity of the surface and the electronic conductivity of carbon, various heteroatoms can be introduced into the carbon skeleton [55]. Cao H. and co-authors [56] showed that the presence of O-functional groups has a significant impact on the efficiency of electrochemical devices. Wei T. et al. [52] synthesized porous carbon doped with nitrogen and oxygen by hydrothermal treatment of paper mulberry stem bark in the presence of KOH, followed by simultaneous pyrolysis and activation of KOH. Activated carbon was obtained with a very high specific surface area of 1212  $m^2/g$ , a large pore vo-

lume of 0.81 cm<sup>3</sup>/g, and electrodes based on it demonstrated a high specific capacity of 320 F/g at 0.5 A/g.

Some studies [57] have shown the cost-effectiveness of using silicon oxide SiO<sub>2</sub> to regulate the porous structure of the carbon shell and improve electrochemical properties, such as capacity and service life.

Zhang Y. et al. [58] proposed a technology for burning biomass and doping with silicon for the synthesis of carbon composites with an ordered structure of micropores and mesopores. The transformation of the pore structure from disordered to ordered upon doping with silicon was also noted in [58].

Changes in the pore structure can be explained by the release of some primary gases (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) at the stages of decomposition, repolymerization, cyclization, and aromatization of coal precursors [58].

Cao L. et al. [55] demonstrated a simple and economical one-step method using various nitrogen-containing compounds (NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) as an activating agent and a dopant to obtain nitrogen-doped hierarchical porous carbon materials obtained from biomass. The electrodes obtained using urea provided a specific capacity of 300 F/g at 1 A/g and an energy density of 14.3 Wh/kg.

Ding Z. et al. [59] suggested that the number of functional groups is related to electrochemical stability, and the presence of certain bonds (for example, O=C=O or C=O) induces a higher capacity of carbon materials. Elmouwahidi A. et al. [60] concluded that oxygen-rich activated carbon exhibits the lowest capacity (259 F/g at 125 mA/g) due to the presence of surface carboxyl groups that prevent diffusion of the electrolyte, and nitrogen-rich activated carbon results in high capacitance (355 F/g at 125 mA/g) due to the pseudo-capacitive effects of nitrogen functional groups. Yang W. and co-authors [61], on the contrary, revealed that electrochemical activity enlarged with increasing oxygen content.

Based on this, we can conclude that surface functional groups, including nitrogen, oxygen, and phosphorus can significantly enhance electrochemical properties [8]. However, an increased number of functional groups on the surface of the carbon electrode can lead to irreversible redox reactions and changes in structure and properties of activated carbon.

## SOURCES OF BIOMASS

Biomass from forest plants, agricultural products and waste, industrial and household waste is used to produce activated carbon.

Fig. 1 shows the specific capacitances and specific surface areas calculated per unit mass of electrode material made from forest plants. It is interesting to note that distinguished electrochemical characteristics were obtained for different trees — the largest specific

surface area of 2821 m<sup>2</sup>/g was characteristic of coniferous firewood [62], and the specific capacity of 394 F/g — of willow [63]. The biomass charcoal activators were: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or NaOH for rubber trees [64], KOH for bamboo [65], tree resin [66], willow trees [63], Japanese metaplexis (*Metaplexis japonica* (thunb.)) [67] and gas physical activation for coniferous firewood [62].

**Fig. 1.** Specific capacity and surface area of electrodes based on activated carbon obtained from the biomass of forest plants: rubber tree [64], bamboo [65], tree resin [66], coniferous firewood [62], willow [63], Japanese metaplexis [67]

Characteristics of biomass precursors from agricultural products and agricultural waste for the manufacture of electrode materials for electrochemical devices are presented in Fig. 2.

**Fig. 2.** Specific capacity and surface area of electrodes based on activated carbon obtained from the biomass of agricultural products and waste: onions [63], sugarcane bagasse [72], potato waste [73], peanut shells [74], corn stalk [76], jujube [68], palm oil [6], coffee bean waste [18], peanut flour [21], soybean [70], sunflower seed shells [22], rice straw [71], camellia oleifera shell [75], corn grains [69], argan seed shells [60], apricot kernels [46]

The highest specific capacity was obtained for electrodes based on jujube and peanut flour — 499 F/g [68] and 525 F/g [21], respectively. The maximum specific surface area of activated carbon was characteristic of corn grains — 3199 m<sup>2</sup>/g [69]. The following activators were used: KOH for onions [63], jujube [68], palm oil [6], soybeans [70], sunflower seed shells [22], rice straw [71], corn grains [69], argan seed shells [60]; microwave irradiation and ZnCl<sub>2</sub> for sugarcane bagasse [72], peanut flour [21]; ZnCl<sub>2</sub> for potato waste [73], coffee bean waste [18], peanut shells [74], camellia oleifera shell [75]; gas flow for corn stalks [76] and NaOH for apricot kernels [46].

The characteristics of activated carbon precursors from industrial waste biomass are presented in Fig. 3.

The largest specific surface of 2841 m<sup>2</sup>/g and a maximum specific capacity of 340 F/g were obtained for activated carbon based on waste from tea production [13]. The following activating agents were used: KOH — for recycled waste paper [77], cow dung [78], tea leaf waste [13], tobacco rods [79]; ZnCl<sub>2</sub> — for sugarcane bagasse [18]; pyrolysis — for newspaper waste [80]; ultrasound — for shrimp shells

[81]; HNO<sub>3</sub> — for waste paper [82]; CO<sub>2</sub> — for rubber wood sawdust [83]; gas — for apple pulp [83].

**Fig. 3.** Specific capacity and surface area of electrodes based on activated carbon obtained from industrial waste biomass: sugarcane bagasse [18], newspaper waste [80], shrimp shells [81], recycled waste paper [77], waste paper [82], rubber wood sawdust [83], cow dung [78], tea leaf waste [13], tobacco rods [79], apple pulp [83]

The characteristics of activated carbon precursors from household waste biomass are presented in Fig. 4. The largest specific surface area of 1352 m<sup>2</sup>/g was characteristic of activated carbon based on cassava peel [84], and a specific capacity of 368 F/g was characteristic of waste coffee grounds [18]. The following activating agents were used: CaO — for palm kernel shells and eggshells [85]; self-activation — for coconut shells [86]; ZnCl<sub>2</sub> — for coffee grounds waste [18]; KOH + CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> surface treatment — for cassava peel [84]; pyrolysis — for eggshells [57]; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> — for tea waste [87].

**Fig. 4.** Specific capacity and surface area of electrodes based on activated carbon obtained from the household waste biomass: palm kernel shells and eggshells [85], coconut shells [86], coffee grounds waste [18], cassava peels [84], eggshells [57], waste tea [87]

Thus, one of the largest specific surface areas of activated carbon was obtained using corn grains as precursors [69], and the largest specific capacitance of electrodes for electrochemical devices was characteristic of peanut flour [21].

#### USING BIOMASS FOR VARIOUS ELECTROCHEMICAL DEVICES

Activated carbon is used as a material for the manufacture of electrodes for energy-storing devices, such as capacitors with an electrical double layer, pseudocapacitors, asymmetric and hybrid capacitors.

Ionistors are electrochemical cells consisting of electrodes and an electrolyte between them, and are promising electrical energy storage devices for applications requiring high energy density, reliability, maximum power, long service life, long-term stability, small dimensions, low cost, fast discharge/charging, low heating level, safety. [6]. For the manufacture of energy storage devices, carbon materials themselves can act as electrodes or serve as substrates for the at-

tachment of heteroatoms (O, N, H, etc.), capable of increasing electrochemical characteristics [8].

It was found [21] that ionistors made from mesoporous carbon from biomass such as peanut shells and rice husks have a high energy density of 19.3 Wh/kg and a high power density of 1007 W/kg due to the unique mesopore structure.

Wang K. et al. [88] achieved a specific capacitance of 340 F/g, a high specific surface capacitance of 52.7 mF/cm<sup>2</sup> at a current density of 0.1 A/g and good cyclic stability (preservation of 92% capacity for 3000 cycles) for ionistors with electrodes based on activated carbon obtained from the biomass of willow catkins. Yu M. et al [89] developed a cost-effective method for producing porous carbon from cattail biomass — freshly prepared activated carbon had a high specific surface area of 441.12 m<sup>2</sup>/g after CO<sub>2</sub> activation and demonstrated good electrochemical characteristics as electrodes for ionistors — a specific capacitance of 126.5 F/g at a current density of 0.5 A/g in the potential range from 1.0 to 0 V using 6 M KOH solution as an electrolyte. Taer E. et al. [90], using the biomass of *Syzygium oleana* leaves, created the structure of nanosheets, similar to a flower, decorated with nanofibers, which made it possible to increase the surface area of activated carbon from 216 m<sup>2</sup>/g to 1218 m<sup>2</sup>/g and regulate the size of the mesopores.

It has been shown that high specific capacitance up to 791 F/g can be achieved using electrodes made of carbon nanofiber obtained from bamboo doped with a polymer (polyaniline) [91]. It is important to note that doped carbon nanofiber made from bamboo biomass can store more energy (791 F/g) than an electrode made from inorganic materials such as graphene (117 F/g) [92], ruthenium (200 F/g) [93], cobalt (475 F/g) [94], nickel (153 F/g) [95] and manganese (482 F/g) [96].

Biomass-based electrodes are also used in the development of microbial fuel cells. Yaqoob A.A. et al. [97] studied the use of a lignin-graphene anode derived from oil palm. The lignin-based anode showed a power density of 0.020 mW/m<sup>2</sup> with a current density of 17.54 mA/m<sup>2</sup>. Hung Y.H. et al. [98] showed that activated carbon from coffee waste can be used as a material to form the anode in *Escherichia coli* microbial fuel cells, the power density of which reaches 3927 mW/m<sup>2</sup>. A graphene-polyaniline nanocomposite anode obtained from cellulosic biomass was used for the removal of toxic metals and combined power generation using a benthic microbial fuel cell [97], its current density was 87.71 mA/m<sup>2</sup>. Huggins T. and co-authors [99] synthesized biochar from forestry waste, the power obtained in a microbial fuel cell was 457 mW/m<sup>2</sup>.



## CONCLUSION

Further improvement and commercialization of electrochemical devices require cost-effective, renewable, and environmentally friendly electrode materials. In addition, electrode materials must meet a variety of requirements, including a large specific surface area, high adsorption, rapid ion/electron transfer, and controlled surface chemistry. Activated carbon has all of the above properties. To obtain cost-effective porous carbon, it is necessary to use materials that are low cost, easy to process, environmentally friendly, and have an unlimited supply. One of the best options that meets all the above requirements is the use of biomass as a precursor to activated carbon.

In most electrical energy storage devices, carbon in one form or another is necessary for electrical conductivity since it requires the easy transfer of electrons towards the electrode-electrolyte interface. Activated carbon is beneficial due to its high porosity and good electrical conductivity. Increasing attention is being paid to biomass - a renewable, easily accessible, structurally porous, cheap, and environmentally friendly source of carbon. Biomass from forest plants, agricultural products and agricultural waste, industrial waste, and household waste is already actively used for the

production of activated carbon. The preparation and production of activated carbon typically consist of a carbonization step at temperatures ranging from 400 °C to 850 °C in the absence of oxygen and an activation step, in most cases using a chemical agent, to develop a porous structure. Then, the performance of electrochemical devices with electrodes made from the obtained activated carbon is assessed using the methods of electrochemical impedance spectroscopy, cyclic volt-amperometry, and galvanostatic charge-discharge. To increase electronic conductivity, various heteroatoms are introduced into the carbon skeleton. Activated carbon is used as an electrode in energy storage devices such as ionistors, pseudocapacitors, and hybrid supercapacitors.

Thus, activated carbon obtained from biomass has proven to be a promising candidate as an electrode material for high-performance electrochemical devices. As a result, scientists are putting enormous effort into synthesizing advanced carbon materials using biomass from a wide variety of sources. However, laboratory technologies need to be scaled up to expand the areas of use of porous carbon obtained from biomass.