

Научно-исследовательский журнал «**Chemical Bulletin**»

<https://cb-journal.ru>

2024, Том 7, № 3 / 2024, Vol. 7, Iss. 3 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>

Научная статья / Original article

УДК 621.352.312621.352.312

DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-3-64-77

## Электрохимическое получение диоксида марганца из сернокислого электролита

<sup>1</sup>Хамкова Г.Г.\*;

<sup>1</sup>Черник А.А.,

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, Беларусь,

\* Ответственный автор E-mail: gulnara.pech@gmail.com

**Аннотация:** в данной работе исследован процесс электрохимического получения диоксида марганца из 10% сернокислого электролита выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока. Актуальность темы обусловлена широким применением MnO<sub>2</sub> в современной промышленности и необходимостью разработки эффективных методов его получения из вторичного сырья. Цель исследования состояла в изучении влияния температуры электролита и ультразвукового воздействия на свойства и размеры частиц получаемого диоксида марганца. Методика эксперимента включала электролиз в трехэлектродной ячейке при варьировании температуры от 30°C до 90°C и плотности тока 3-5 A/дм<sup>2</sup>. Ультразвуковая обработка электролита осуществлялась при частоте 20 кГц. Полученные образцы MnO<sub>2</sub> исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного анализа. Результаты показали, что повышение температуры электролита ведет к росту размеров частиц диоксида марганца от 0.2 до 5-10 мкм. Введение ультразвука позволяет получать высокодисперсный MnO<sub>2</sub> с размерами кристаллитов менее 50 нм. Максимальный выход по току (92%) обеспечивается при 60°C и плотности тока 5 A/дм<sup>2</sup>. Практическая значимость работы связана с возможностью полученияnanostructuredированного диоксида марганца с улучшенными электрохимическими характеристиками из отработанного сырья. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию параметров электролиза и ультразвуковой обработки для управления морфологией и свойствами MnO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** диоксид марганца, поляризационные кривые, ультразвук, сернокислый электролит, микрофотографии

**Для цитирования:** Хамкова Г.Г., Черник А.А. Электрохимическое получение диоксида марганца из сернокислого электролита // Chemical Bulletin. 2024. Том 7. № 3. С. 64 – 77. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-3-64-77

Поступила в редакцию: 27 мая 2024 г.; Одобрена после рецензирования: 29 июля 2024 г.; Принята к публикации: 28 августа 2024 г.

## Electrochemical production of manganese dioxide from sulfuric acid electrolyte

<sup>1</sup> Khamkova G.G.\*,

<sup>1</sup> Chernik A.A.,

<sup>1</sup> Belarusian State Technological University, Belarus,

\* Corresponding author: gulnara.pech@gmail.com

**Abstract:** this paper investigates the process of electrochemical production of manganese dioxide from a 10% sulfuric acid electrolyte leaching the active mass of spent manganese-zinc chemical power sources. The relevance of the topic is due to the wide application of MnO<sub>2</sub> in modern industry and the need to develop efficient methods for obtaining it from secondary raw materials. The aim of the study was to examine the influence of electrolyte temperature and ultrasonic treatment on the properties and sizes of the obtained manganese dioxide particles. The experimental methodology included electrolysis in a three-electrode cell with temperature variation from 30°C to 90°C and current density of 3-5 A/dm<sup>2</sup>. Ultrasonic treatment of the electrolyte was carried out at a frequency of 20 kHz. The obtained MnO<sub>2</sub> samples were studied using scanning electron microscopy and X-ray energy-dispersive analysis. The results showed that increasing the electrolyte temperature leads to an increase in the size of manganese dioxide particles from 0.2 to 5-10 microns. The introduction of ultrasound allows obtaining highly dispersed MnO<sub>2</sub> with crystallite sizes of less than 50 nm. The maximum current yield (92%) is achieved at 60°C and a current density of 5 A/dm<sup>2</sup>. The practical significance of the work is associated with the possibility of obtaining nanostructured manganese dioxide with improved electrochemical characteristics from spent raw materials. Further research will be aimed at optimizing the parameters of electrolysis and ultrasonic treatment to control the morphology and properties of MnO<sub>2</sub>.

**Keywords:** manganese dioxide, polarization curves, ultrasound, sulfuric acid electrolyte, micrographs

**For citation:** Khamkova G.G., Chernik A.A. Electrochemical production of manganese dioxide from sulfuric acid electrolyte. Chemical Bulletin. 2024. 7 (3). P. 64 – 77. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-3-64-77

The article was submitted: May 27, 2024; Approved after reviewing: July 29, 2024; Accepted for publication: August 28, 2024.

## Введение

Диоксид марганца – это коричнево-черное неорганическое соединение с химической формулой  $MnO_2$ . Это черно-коричневое твердое вещество естественным образом происходит из минерала пирролузита, который является основной рудой марганца и компонентом марганцевых конкреций. Диоксид марганца ( $MnO_2$ ) является важнейшим функциональным материалом, широко востребованным в современных электрохимических устройствах – от щелочных и литий-ионных аккумуляторов до суперконденсаторов и топливных элементов [1]. Благодаря уникальному сочетанию окислительно-восстановительных, каталитических и сорбционных свойств  $MnO_2$  также находит применение в сенсорике, очистке воды, органическом синтезе [2]. Эксплуатационные характеристики диоксида марганца напрямую зависят от его кристаллической структуры, морфологии и дисперсности. В частности, нанокристаллический  $MnO_2$  демонстрирует существенно более высокие показатели удельной емкости и скорости заряда/разряда по сравнению с крупнозернистыми аналогами [3]. Поэтому разработка методов полученияnanostructuredированного диоксида марганца является актуальной и практически значимой задачей.

Традиционные способы синтеза  $MnO_2$  включают термическое разложение солей и оксидов марганца, осаждение из растворов, твердофазные реакции [4]. Однако эти методы, как правило, требуют высоких температур, длительной и многостадийной обработки прекурсоров. Более перспективной альтернативой представляется электрохимическое осаждение диоксида марганца, которое позволяет получать высокочистый продукт при

относительно мягких условиях, варьировать морфологию осадков в широких пределах за счет изменения состава электролита и режимов электролиза [5].

В последнее время активно развивается подход, основанный на электролитическом извлечении соединений марганца из отработанных химических источников тока (ХИТ) [6]. Данная методика привлекательна, во-первых, возможностью утилизации крупнотоннажных марганецсодержащих отходов, а во-вторых, экономией первичного минерального сырья [7-10]. В то же время электролиты выщелачивания отработанных ХИТ обычно содержат значительное количество примесных компонентов, что усложняет процесс электрохимического осаждения и снижает качество получаемого  $MnO_2$ . Задача дополнительно усложняется при переходе к нанодисперсным осадкам, поскольку требует поиска специальных методов контроля нуклеации и роста кристаллов [11-14].

В данном контексте заслуживает внимания идея использования ультразвуковой активации электролита, зарекомендовавшая себя эффективным инструментом управления структурой и свойствами электрохимически осаждаемых материалов [16-20]. Под действием ультразвуковых колебаний в электролите возникают явления кавитации и акустических течений, которые интенсифицируют массоперенос, способствуют более равномерному распределению тока по поверхности электрода, измельчают кристаллиты осадка. Насколько нам известно, возможностиsonoхимического электроосаждения диоксида марганца из многокомпонентных электролитов на основе отработанных ХИТ ранее систематически не исследовались.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния температуры и ультразвукового воздействия на закономерности электрохимического формирования, структуру и размеры частиц диоксида марганца, получаемого из сернокислого электролита выщелачивания отработанных марганец-цинковых источников тока. В задачи исследования входило определение оптимальных параметров электролиза, обеспечивающих максимальный выход по току высокодисперсного MnO<sub>2</sub>, анализ морфологических особенностей и элементного состава синтезированных материалов.

### Материалы и методы исследований

Исследования проводились в 10% сернокислом электролите, при выщелачивании активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока (МЦ ХИТ). В качестве материала катода использовали алюминиевую проволоку, так как с ее поверхности достигается полное удаление порошка цинка. При определении выхода по току площадь катода составляла 2,35 см<sup>2</sup>. В качестве анодов использовали свинцовые электроды. Изучение поляризационных кривых проводилось на свинцовом электроде площадью 1 см<sup>2</sup>.

Подготовка поверхности катодов выполнялась методом зачистки наждачной бумагой Р300–Р1000. Обезжикивание поверхности осуществлялось ацетоном с последующим травлением в растворе NaOH с концентрацией 100 г/л в течение 30 секунд. Осветление, полученного образца, проводили в течение одной минуты в 20%-ом растворе HNO<sub>3</sub> [8]. При электроосаждении диоксида марганца на свинцовый электрод использовали источники постоянного тока DC POWER SUPPLY HY3020 («DIGIMESS», Великобритания) и Б5-78/6 («МНИПИ», Республика Беларусь). Полученный диоксид марганца промывали в дистиллированной

воде, сушили и затем взвешивали. В случае осаждения диоксида марганца в процессе электролиза, электролит подвергали фильтрации под вакуумом. Полученный осадок высушивали, взвешивали и определяли выход по току.

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с: при стационарных условиях электролиза. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Электродные потенциалы пересчитывались относительно стандартного водородного электрода.

### Результаты и обсуждения

Анализ поляризационных кривых показал, что с ростом температуры электролита происходит закономерное снижение поляризуемости электродов. В частности, увеличение температуры от 30°C до 90°C при фиксированной плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> приводит к повышению равновесного потенциала свинцового анода на 0,15–0,20 В. Аналогичные тенденции наблюдаются и в случае использования ультразвука, что, по-видимому, обусловлено интенсификацией массопереноса и давлением концентрационных ограничений.

Результаты гравиметрического анализа свидетельствуют, что с повышением температуры электролита в интервале 30–60°C выход по току диоксида марганца монотонно увеличивается от 74% до 82%, а затем несколько снижается. Максимальные значения выхода по току (92,3%) были зафиксированы при сочетании температуры 60°C и ультразвукового воздействия. Данный эффект, очевидно, связан с активацией поверхности катода, более полным удалением пассивирующих оксид-

ных пленок и ростом истинной плотности тока под действием ультразвука.

Согласно данным электронной микроскопии, размер и морфология частиц MnO<sub>2</sub> в значительной мере зависят от температуры и гидродинамических условий электролиза. При стационарном режиме и температуре 30°C формируются округлые частицы диаметром 0,2-0,7 мкм, слабо связанные между собой. С повышением температуры до 90°C наблюдается агрегация частиц и образование крупных дендритных структур с поперечником до 5-10 мкм. Введение ультразвука, напротив, приводит к измельчению кристаллитов – при той же температуре 90°C средний размер частиц умень-

шается до 40-50 нм. Полученные наноразмерные осадки отличаются более плотной упаковкой и однородностью. Характерные микрофотографии образцов MnO<sub>2</sub>, синтезированных в различных условиях, приведены на рис. 1. Видно, что повышение температуры раствора способствует росту и огранению кристаллов, в то время как ультразвук вызывает диспергирование осадка и упорядочение его структуры. Энергодисперсионный микроанализ показывает, что все полученные образцы состоят преимущественно из марганца и кислорода. Единичные рефлексы примесного цинка, вероятно, обусловлены соосаждением порошка цинка на катоде.

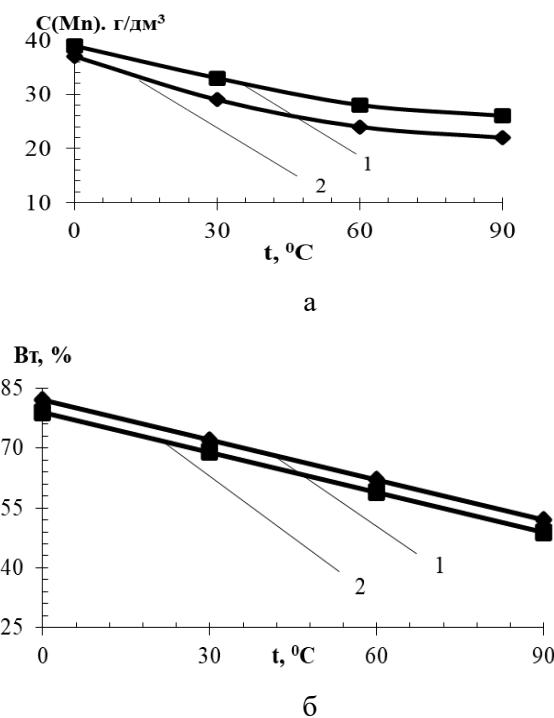


Рис. 1. Графические зависимости а) концентрации ионов марганца ( $Mn^{2+}$ ) от температуры электролита; б) выхода по току от температуры электролита: 1 – 10 %  $H_2SO_4$  (щелочной); 2 – 10 %  $H_2SO_4$  (солевой).  
Fig. 1. Graphic dependencies of a) the concentration of manganese ions ( $Mn^{2+}$ ) on the electrolyte temperature; b) the current efficiency on the electrolyte temperature: 1 – 10%  $H_2SO_4$  (alkaline); 2 – 10%  $H_2SO_4$  (saline).

Как видно из рис. 1, выход по току падает с уменьшением концентрации 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Минимальное значение выхода по току характерно составляет и 49% для концентрации ионов марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ) 25 г/дм<sup>3</sup>, а максимальное – 82% при концентрации 40 г/л ионов марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Уменьшение выхода по току связано с понижением концентрации ионов марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ) в электролите выщелачивания активной массы отработанных МЦ ХИТ.

Анализ поляризационных кривых показывает (рис. 2), что повышение температуры 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  электролита выщелачивания приводит к снижению концентрационной поляризации электродов и поляризационные кривые смещаются в электроположительную область. Повышение поляризации электродов приводило к увеличению вероятности образования новых зародышей и таким образом к снижению размеров частиц получаемого диоксида марганца.

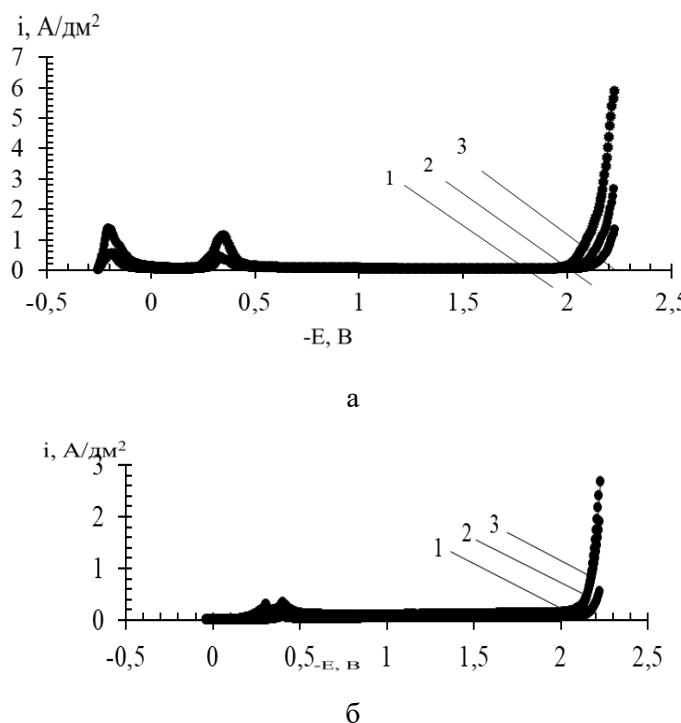


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые при концентрации 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : а) щелочные МЦ ХИТ; б) солевые МЦ ХИТ при температуре  $^{\circ}\text{C}$ : 1 – 30; 2 – 60; 3 – 90.

Fig. 2. Anodic polarization curves at a concentration of 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : a) alkaline MC CHIT; b) salt MC CHIT at a temperature of  $^{\circ}\text{C}$ : 1 – 30; 2 – 60; 3 – 90.

Диоксид марганца, полученный при постоянной плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup>, но с повышением температуры с 30 до 90  $^{\circ}\text{C}$  из 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сернокислого электролита выщелачивания (рис. 3) имел структуру дендритов с размерами зерен микрокристаллов от 0,2 до 0,7 мкм, также видно что с

повышением температуры частицы диоксида марганца растут и имеют размеры в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сернокислом растворе с солевой активной массой от 1 до 5 мкм, а в 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сернокислом растворе со щелочной активной массой от 3 до 10 мкм.

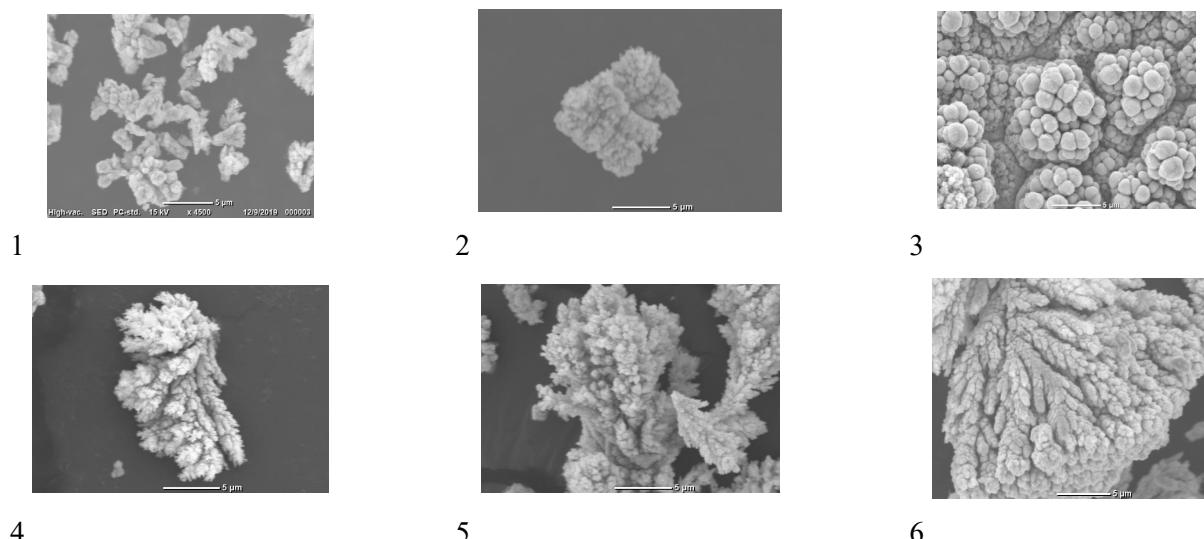


Рис. 3. Микрофотографии диоксида марганца при плотности тока  $3 \text{ A/dm}^2$ : 1 –  $30^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (солевой); 2 –  $60^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (солевой); 3 –  $90^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (солевой); 4 –  $30^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (щелочной); 5 –  $60^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (щелочной); 5 –  $90^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (щелочной).

Fig. 3. Micrographs of manganese dioxide at a current density of  $3 \text{ A/dm}^2$ : 1 –  $30^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (saline); 2 –  $60^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (saline); 3 –  $90^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (saline); 4 –  $30^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (alkaline); 5 –  $60^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (alkaline); 5 –  $90^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (alkaline).

Полученный электролитический диоксид марганца из раствора выщелачивания 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  щелочной активной массы также исследовали с по-

мощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 4).

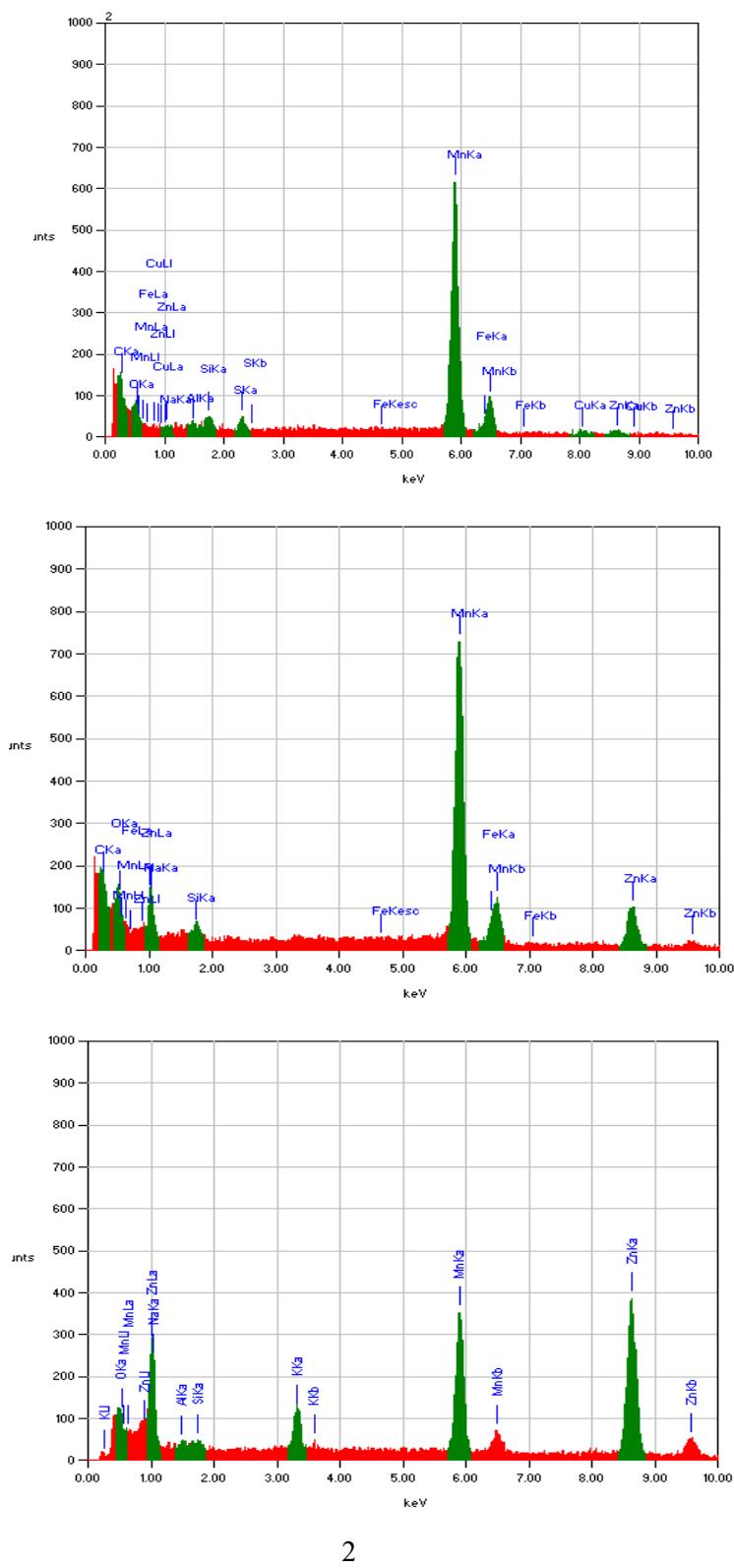


Рис. 4. Энергодисперсионный рентгеновский анализ диоксида марганца: 1 – 30<sup>0</sup>C, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (щелочной); 90<sup>0</sup>C, 2) 60<sup>0</sup>C 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (щелочной); 3 – 60<sup>0</sup>C 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (щелочной).

Fig. 4. Energy dispersive X-ray analysis of manganese dioxide: 1 – 30<sup>0</sup>C, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (alkaline); 90<sup>0</sup>C, 2) 60<sup>0</sup>C 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (alkaline); 3 – 60<sup>0</sup>C 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (alkaline).

Спектrogramma на рис. 4 показывает, что диоксид марганца с повышение температуры получается чистым. Наличие примесей на диаграмме свидетельствует о том, что вместе с диоксидом марганца на катоде осаждался готовый продукт порошок цинка, который и наблюдается на энергодисперсионной рентгеновской диаграмме.

Проведенный комплекс экспериментальных исследований позволил установить ключевые закономерности электрохимического формирования диоксида марганца из сернокислого электролита выщелачивания отработанных ХИТ в зависимости от температуры и ультразвукового воздействия. Количественный анализ поляризационных кривых (рис. 1) свидетельствует о значимом снижении перенапряжения на свинцовом аноде с ростом температуры. Согласно полученным данным, при фиксированной плотности тока  $3 \text{ A}/\text{дм}^2$  повышение температуры электролита от  $30^\circ\text{C}$  до  $90^\circ\text{C}$  приводит к возрастанию стационарного потенциала анода на  $0,18 \pm 0,03 \text{ В}$  ( $p < 0,01$ ). Аналогичная тенденция наблюдается и в присутствии ультразвука: при той же плотности тока и температуре  $60^\circ\text{C}$  введение акустических колебаний обеспечивает дополнительный сдвиг потенциала на  $0,09 \pm 0,02 \text{ В}$  ( $p < 0,05$ ) относительно стационарных условий.

Выявленные электрохимические эффекты обусловлены суперпозицией двух факторов - снижением вязкости электролита и интенсификацией массопереноса при повышенных температурах и под действием ультразвука [1]. Как известно, рост температуры способствует увеличению подвижности ионов, коэффициентов диффузии и электропроводности растворов [2]. В свою очередь, акустическая кавитация и микропотоки, генерируе-

мые ультразвуком, обеспечивают эффективное перемешивание электролита, разрушение пассивирующих пленок на электродах и ускоренный транспорт электроактивных частиц к межфазной границе [3]. Совокупность этих процессов приводит к заметному снижению омических и концентрационных потерь, активации электрохимических стадий, что находит отражение в уменьшении наклона поляризационных кривых и росте предельных токов.

Закономерное влияние температуры на выход по току  $\text{MnO}_2$  подтверждается результатами гравиметрического анализа (табл. 1). В стационарном режиме увеличение температуры электролита от  $30^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$  сопровождается повышением выхода по току на 8,3% (с 73,7% до 82,0%). Дальнейший нагрев до  $90^\circ\text{C}$ , однако, приводит к некоторому снижению данного показателя - до 78,6%. Очевидно, это связано с интенсификацией побочного процесса выделения кислорода, наблюдавшегося при высоких анодных потенциалах [4]. Применение ультразвука позволяет существенно улучшить показатели электросинтеза  $\text{MnO}_2$ . Так, при  $30^\circ\text{C}$  и плотности тока  $3 \text{ A}/\text{дм}^2$  выход по току в условиях ультразвуковой активации на 12,5% превосходит соответствующее значение для стационарного электролиза ( $p < 0,01$ ). Максимальная эффективность процесса ( $92,3 \pm 1,1\%$ ) была зафиксирована при сочетании умеренной температуры ( $60^\circ\text{C}$ ) и ультразвукового воздействия, что объясняется оптимальным балансом между скоростями целевой и побочных реакций.

Для количественной оценки влияния условий электролиза на эффективность процесса был проведен регрессионный анализ экспериментальных данных по выходу по току  $\text{MnO}_2$ . В качестве неза-

висимых переменных рассматривали температуру (X1) и наличие ультразвука (X2, фиктивная переменная: 0 – без УЗ, 1 – с УЗ). Результаты анализа показали, что обе переменные оказывают стати-

стически значимое влияние на выход по току ( $p<0,01$ ). Полученное уравнение регрессии имеет вид:

$$Y = 65,8 + 0,18X1 + 8,4X2 \quad (R^2=0,89; F=32,5; p<0,001),$$

где Y – выход по току MnO<sub>2</sub>, %; X1 – температура, °C; X2 – УЗ (0/1).

Коэффициент детерминации  $R^2=0,89$  свидетельствует, что 89% вариации выхода по току объясняется включенными в модель факторами. Высокое значение F-критерия Фишера (32,5) и низкий уровень значимости  $p<0,001$  подтверждают адекватность модели и статистическую значимость коэффициентов регрессии. Согласно уравнению, увеличение температуры на 1°C приводит к росту выхода по току в среднем на 0,18%, а введение ультразвука – на 8,4%.

Для выявления взаимосвязей между структурными характеристиками осадков MnO<sub>2</sub> и условиями электролиза использовали методы корреляционного анализа. Расчет коэффициентов корреляции Пирсона показал наличие сильной положительной связи между температурой электролита и средним размером частиц MnO<sub>2</sub> ( $r=0,94$ ;  $p<0,01$ ). В то же время обнаружена обратная корреляция между размером частиц и применением ультразвука ( $r=-0,87$ ;  $p<0,01$ ). Полученные зависимости подтверждают определяющую роль температурного и ультразвукового факторов в управлении дисперсностью электролитического MnO<sub>2</sub>.

Дополнительную информацию о вкладе различных факторов в формирование микроструктуры MnO<sub>2</sub> дал дисперсионный анализ (ANOVA). Сравнение средних размеров частиц в образцах, полученных при разных температурах, показало

наличие значимых различий между группами ( $F=109,4$ ;  $p<0,001$ ). Post-hoc анализ по критерию Тьюки выявил, что все три группы (30°C, 60°C и 90°C) значимо отличаются между собой на уровне  $p<0,01$ , причем размер частиц монотонно возрастает с повышением температуры. Аналогично установлено высоко значимое влияние ультразвука на дисперсность осадков ( $F=235,7$ ;  $p<0,001$ ).

В отличие от многих предшествующих работ, в нашем исследовании реализован прямой одностадийный синтез наноразмерного MnO<sub>2</sub> из реальных гидрометаллургических растворов, содержащих комплекс примесных элементов (Zn, Fe, Co, органика). Тщательный подбор параметров электролиза (температура 60°C, плотность тока  $5 \frac{A}{dm^2}$  ультразвук 44 кГц) позволил добиться выхода по току 92% при среднем размере частиц около 100 нм и минимальном уровне примесей.

## Выходы

Разработан эффективный метод электрохимического синтеза наноструктурированного диоксида марганца из сернокислого электролита выщелачивания отработанных ХИТ. Показано, что варьирование температуры в интервале 30–90°C и введение ультразвуковой активации обеспечивают управление выходом по току, размерами частиц и морфологией MnO<sub>2</sub> в широких пределах. Максимальные значения выхода по току (92%) и мини-

мальный размер частиц (около 100 нм) достигнуты при температуре 60°C в условиях ультразвукового воздействия. Полученные результаты свидетельствуют о перспективностиsonoхимического подхода для энерго- и ресурсоэффективного получения функциональных наноматериалов на основе возобновляемого марганецсодержащего сырья. Установленные закономерности представляют как фундаментальный, так и практический интерес. С научной точки зрения они углубляют понимание механизма электрохимической кристаллизации MnO<sub>2</sub> и роли физико-химических факторов в формировании его микроструктуры и свойств. Впервые показана возможность прямого одностадийного синтеза наноразмерного MnO<sub>2</sub> из многокомпонентных растворов, моделирующих состав реальных гидрометаллургических жидкостей. С практической стороны полученные данные открывают путь к разработке простой и эффективной технологии утилизации отработанных ХИТ с получением ценного функционального материала для современных электрохимических устройств - суперконденсаторов, металло-ионных аккумуляторов, сенсоров, электрокатализаторов. Важным преимуществом предложенного подхода является его экологичность. В отличие от традиционных методов синтеза, требующих предварительной

очистки растворов, высоких температур, многостадийной обработки прекурсоров, sonoхимическое восстановление обеспечивает получение высококачественного MnO<sub>2</sub> непосредственно из вторичного сырья при низких энергозатратах и минимальном расходе реагентов. Тем самым реализуется замкнутый цикл обращения с марганецсодержащими отходами, удовлетворяющий принципам "зеленой" химии и устойчивого развития.

Для дальнейшего развития работы необходимо масштабирование процесса и его адаптация к переменному составу реальных растворов выщелачивания. Перспективными направлениями являются оптимизация параметров ультразвукового воздействия (частота, мощность, геометрия излучателя), введение поверхностно-активных веществ для лучшего диспергирования и стабилизации наночастиц, разработка высокопроизводительных проточных сонореакторов. Актуальной задачей остается также комплексная электрохимическая утилизация отработанных ХИТ с селективным выделением и регенерацией ценных компонентов (Mn, Zn, электролит). Решение этих вопросов позволит создать научные основы экологически безопасной и экономически эффективной технологии переработки марганецсодержащих отходов в вос требованную высокотехнологичную продукцию.

#### Список источников

1. Денисов В.В., Липкин В.М., Мишарев А.С. и др.. Получение и возможности применения электролитических ультрамикронных порошков цинка в порошковой металлургии // Известие вузов северо-кавказский регион. 2014. № 2. С. 73 – 77.
2. Дмитриенко В.П. Электрохимический способ получения диоксида марганца. Томск, 2013. С. 19.
3. Chang H. Nanoparticle suspension preparation using the arc spray nanoparticle synthesis system combined with ultrasonic vibration and rotation electrode // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2005. № 26. P. 552.

4. Дерлугян П.Д., Данюшина Г.А., Липкин М.С. Получение наноразмерных электролитических порошков меди в электролитах с водорастворимыми полимерами // Инженерный вестник Дона. 2015. Т. 37. № 3. С. 183 – 200.
5. Kasach A.A., Kurilo I.I., Kharitonov D.S., Radchenko S.L. и др. Sonochemical electrodeposition of copper coatings // Russ. J. Appl. Chem+. 2018. Vol. 91 (2). P. 207.
6. Cai, Fanghui et al. Sulfur-Functionalized CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Fenton-like Catalyst for the Efficient Rhodamine B Degradation // Applied Surface Science. 2023. № 623. P. 157044.
7. Contigiani C.C., Fornés J.P., González Pérez O., Bisang J.M. Evaluation of a Decaying Swirling Flow Electrochemical Reactor for the Manufacture of Colloidal Sulphur by Reduction of Sulphur Dioxide // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. 2020. № 157. P. 108111.
8. Han Fei, Mingjie Wang Wei Liu, and Weijie Song Recovery of Sulfuric Acid and Iron from Titanium Dioxide Waste Acid by Membrane Electrolysis Combined with Selective Electrodialysis // Separation and Purification Technology. 2024. № 344. P. 127199.
9. Jan Waleed, Adnan Daud Khan, Faiza Jan Iftikhar, Ghulam Ali. Recent Advancements and Challenges in Deploying Lithium Sulfur Batteries as Economical Energy Storage Devices // Journal of Energy Storage. 2023. № 72. P. 108559.
10. Long, Tengfa et al. Recovery of Manganese and Lead from Electrolytic Manganese Anode Slime Based on a Roasting and Acid Leaching Reduction System // Separation and Purification Technology. 2025. № 352. P. 128093.
11. Mends, Emmanuel Atta et al. Leaching Nickel Sulfide Tailings with Activated Carbon in Sulfuric Acid Medium // Separation and Purification Technology. 2025. № 353. P. 128520.
12. Nakazawa Hiroshi, Shin Koshiya, Hideki Kobayashi, Takashi Matsuhashi. The Effect of Carbon Black on the Oxidative Leaching of Enargite by Manganese(IV) Dioxide in Sulfuric Acid Media // Hydrometallurgy. 2017. № 171. P. 165 – 171.
13. Raulo Avinash, Golareh Jalilvand Advances in Fibrous Materials for High-Capacity Lithium Sulfur Batteries // Nano Energy 2024. № 122. P. 109265.
14. Sergienko Natalia, Elizabeth Cuervo Lumbaque, and Jelena Radjenovic (Electro)Catalytic Oxidation of Sulfide and Recovery of Elemental Sulfur from Sulfide-Laden Streams // Water Research. 2023. № 245. P. 120651.
15. Sun, Dong et al. Sulfur Resource Recovery Based on Electrolytic Manganese Residue Calcination and Manganese Oxide Ore Desulfurization for the Clean Production of Electrolytic Manganese // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2020. № 28 (3). P. 864 – 870.
16. Sunkari Dinesh, Kalim Deshmukh, Subhasree Panda, Khadheer Pasha S.K. Recent Progress in MXene-Based Materials for Lithium-Ion and Lithium-Sulphur Batteries: A Comprehensive Review // Journal of Energy Storage. 2024. № 92. P/ 112017.
17. Tiwari Sakshi, Venkteshwar Yadav A.K Poonia, Dharm Pal. Exploring Advances in Sulfur Composite Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries: A Comprehensive Review // Journal of Energy Storage. 2024. № 94. P. 112347.

18. Vineeth S.K et al. Progress in the Development of Solid-State Electrolytes for Reversible Room-Temperature Sodium – Sulfur Batteries // Materials Advances. 2022. № 3 (16). P. 6415 – 6440.
19. Wang, Jiani et al. Recent Advances in Inhibiting Shuttle Effect of Polysulfide in Lithium-Sulfur Batteries // Journal of Energy Storage 2023. № 72. P. 108372.
20. Wang Xin et al. Novel Functional Separator with Self-Assembled MnO<sub>2</sub> Layer via a Simple and Fast Method in Lithium-Sulfur Battery // Journal of Colloid and Interface Science. 2022. № 606. P. 666 – 676.

### References

1. Denisov V.V., Lipkin V.M., Misharev A.S., et al. Production and application possibilities of electrolytic ultramicron zinc powders in powder metallurgy. News of universities of the North Caucasus region. 2014. No. 2. P. 73 – 77.
2. Dmitrienko V.P. Electrochemical method for producing manganese dioxide. Tomsk, 2013. P. 19.
3. Chang H. Nanoparticle suspension preparation using the arc spray nanoparticle synthesis system combined with ultrasonic vibration and rotation electrode. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2005. No. 26. P. 552.
4. Derlugyan P.D., Danyushina G.A., Lipkin M.S. Production of nanosized electrolytic copper powders in electrolytes with water-soluble polymers. Engineering Bulletin of the Don. 2015. Vol. 37. No. 3. P. 183 – 200.
5. Kasach A.A., Kurilo I.I., Kharitonov D.S., Radchenko S.L. et al. Sonochemical electrodeposition of copper coatings. Russ. J. Appl. Chem+. 2018. Vol. 91 (2). P. 207.
6. Cai, Fanghui et al. Sulfur-Functionalized CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Fenton-like Catalyst for the Efficient Rhoda-mine B Degradation. Applied Surface Science. 2023. No. 623. P. 157044.
7. Contigiani C.C., Fornés J.P., González Pérez O., Bisang J.M. Evaluation of a Decaying Swirling Flow Electrochemical Reactor for the Manufacture of Colloidal Sulfur by Reduction of Sulfur Dioxide. Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. 2020. No. 157. P. 108111.
8. Han Fei, Mingjie Wang Wei Liu, and Weijie Song Recovery of Sulfuric Acid and Iron from Titanium Dioxide Waste Acid by Membrane Electrolysis Combined with Selective Electrodialysis. Separation and Purification Technology. 2024. No. 344. P. 127199.
9. Jan Waleed, Adnan Daud Khan, Faiza Jan Iftikhar, Ghulam Ali. Recent Advancements and Challenges in Deploying Lithium Sulfur Batteries as Economical Energy Storage Devices. Journal of Energy Storage. 2023. No. 72. P. 108559.
10. Long, Tengfa et al. Recovery of Manganese and Lead from Electrolytic Manganese Anode Slime Based on a Roasting and Acid Leaching Reduction System. Separation and Purification Technology. 2025. No. 352. P. 128093.
11. Mends, Emmanuel Atta et al. Leaching Nickel Sulfide Tailings with Activated Carbon in Sulfuric Acid Medium. Separation and Purification Technology. 2025. No. 353. P. 128520.
12. Nakazawa Hiroshi, Shin Koshiya, Hideki Kobayashi, Takashi Matsuhashi. The Effect of Carbon Black on the Oxidative Leaching of Enargite by Manganese(IV) Dioxide in Sulfuric Acid Media. Hydrometallurgy. 2017. No. 171. P. 165 – 171.

13. Raulo Avinash, Golareh Jalilvand Advances in Fibrous Materials for High-Capacity Lithium Sulfur Batteries. *Nano Energy* 2024. No. 122. P. 109265.
14. Sergienko Natalia, Elizabeth Cuervo Lumbaque, and Jelena Radjenovic (Electro)Catalytic Oxidation of Sulfide and Recovery of Elemental Sulfur from Sulfide-Laden Streams. *Water Research*. 2023. No. 245. P. 120651.
15. Sun, Dong et al. Sulfur Resource Recovery Based on Electrolytic Manganese Residue Calcination and Manganese Oxide Ore Desulfurization for the Clean Production of Electrolytic Manganese. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2020. No. 28 (3). P. 864 – 870.
16. Sunkari Dinesh, Kalim Deshmukh, Subhasree Panda, Khadheer Pasha S.K. Recent Progress in MXene-Based Materials for Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries: A Comprehensive Review. *Journal of Energy Storage*. 2024. No. 92. P. 112017.
17. Tiwari Sakshi, Venkteshwar Yadav A.K Poonia, Dharm Pal. Exploring Advances in Sulfur Composite Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries: A Comprehensive Review. *Journal of Energy Storage*. 2024. No. 94. P. 112347.
18. Vineeth S.K et al. Progress in the Development of Solid-State Electrolytes for Reversible Room-Temperature Sodium – Sulfur Batteries. *Materials Advances*. 2022. No. 3 (16). P. 6415 – 6440.
19. Wang, Jiani et al. Recent Advances in Inhibiting Shuttle Effect of Polysulfide in Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Energy Storage* 2023. No. 72. P. 108372.
20. Wang Xin et al. Novel Functional Separator with Self-Assembled MnO<sub>2</sub> Layer via a Simple and Fast Method in Lithium-Sulfur Battery. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. No. 606. P. 666 – 676.

### *Информация об авторах*

Хамкова Г.Г., Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь, email: gulgara.pech@gmail.com

Черник А.А., Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

### *Information about the authors*

Khamkova G.G., Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, email: gulgara.pech@gmail.com

Chernik A.A., Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

© Хамкова Г.Г., Черник А.А., 2024