

Mn–Te elektrolitinis nusodinimas: elektrolito paieška ir poliarizacijos tyrimai

N. Galvanauskaitė, E. Griškoniš, A. Šulčius

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas nerita.galvanauskaite@ktu.lt

Gauta 2010 m. gegužės 4 d.; priimta spaudai 2010 m. gegužės 31 d.

Atlikta stabilaus manganavimo elektrolito su Te(VI) paieška. Nustatyta, jog tinkamiausias Te(VI) priedas, kuris nesudrumsčia gaminamo manganavimo elektrolito, yra ortotelūrato H_6TeO_6 rūgštis, kai elektrolito $pH < 3,7$. Ji buvo gauta iš koncentruota sieros rūgštimi parūgštinto natrio telūrato $Na_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ tirpalo.

Ištirta Te(VI) manganavimo elektrolite įtaka katodo poliarizacijai. Esant mažoms (0,55–2,20 mmol/l) Te(VI) koncentracijoms, plieninio katodo paviršiuje vyksta elektrocheminis mangano nusodinimas bei elektrocheminė ir cheminė Te(VI) redukcija iki Te(IV) ir elementinio Te. Iš stabilaus rūgščiojo manganavimo elektrolito esant 2,20 mmol/l Te(VI) nusodintų mangano dangų srovinė išeiga siekia 35 %, o įsiterpusio Te koncentracija – 0,85 %. Nesant Te(VI) šiame elektrolite mangano dangos iš viso negaunamos.

Įvadas

Galvanines mangano dangas gauti iš vandeninių jo druskų tirpalų yra sudėtinga, nes manganui būdingas didelis savaiminio tirpimo greitis, t. y. mangano dangos labai koroduoja (tirpsta) elektrolite [1, 2] elektrolizės metu. Tik naudojant kitų medžiagų priedus elektrolituose gaunamos kokybiškos mangano dangos. Žinoma daug manganavimo elektrolito rūšių [1, 3–7], tačiau visuose naudojamos amonio druskos. Populiariausias, pigiausias, lengviausiai paruošiamas bei labiausiai ištyrinėtas yra sulfatinis manganavimo elektrolitas [3, 8, 9], kurio pagrindiniai komponentai – mangano ir amonio sulfatai.

Daugelis autorių nustatė, kad amonio jono poveikis mangano dangų nusodinimui yra teigiamas. Vieni [10] mano, kad amonio jonas yra mangano katodinės dangos paviršiaus aktyviklis, kiti [11] nustatė, kad mangano elektrodo potencialas sumažėja elektrolite ištirpinus amonio druskų. Katodo poliarizacijos padidėjimas siejamas su amoniako molekulių, kurios susidaro vykstant amonio jono redukcijai prie katodo, adsorbcija metalo paviršiuje. Manoma, kad amoniakas veikia kaip vandenilio ir mangano jonų išsikrovimo katalizatorius, leidžiantis jiems lengviau patekti prie katodo paviršiaus.

Keičiant mangano ir amonio jonų koncentraciją elektrolite bei kitas elektrolizės sąlygas (pH , t , i_k), galima kontroliuoti katodo difuzinio sluoksnio sudėtį, kuri lemia mangano jonų išsikrovimo bei kristalizacijos kinetiką. Kita vertus, amonio jonai neleidžia susidaryti mangano hidroksidui katodo paviršiuje, vykstant priekatodinio sluoksnio pašarmėjimui elektrolizės metu [12]. Toks amonio jonų veikimas aiškinamas dvejopai:

- 1) jis veikia kaip buferinės sistemos $Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O$ komponentas;
- 2) redukuojantis prie katodo amonio jonui susidaro amoniakas, kuris su mangano jonais sudaro

tirpuosius amoniakinius kompleksinius jonus $[Mn(NH_3)_n]^{2+}$ (čia $n = 1-4$). Iš pastarųjų manganas taip pat gali išsikrauti [9, 12, 13].

Galvanines mangano dangas galima gauti amonio druskas pakeitus ir kitais junginiais: glicinu, alaninu, natrio citratu [14], etilendiaminu [14, 15].

Mangano dangų nusodinimo procesui turi įtakos VIA grupės elementų (S, Se, Te) junginių priedai: sulfatai, selenitai, selenatai, telūritai, telūratai. Geriausias efektas buvo gautas, panaudojus amonio selenito, $(NH_4)_2SeO_4$, priedą [9, 16]. Yra manoma, kad, nusodinant Mn dangas, susidaręs elementinis selenas bei selenitai sumažina savaiminį Mn tirpimą silpnai rūgščiam elektrolite ir dėl to padidėja Mn srovinė išeiga.

Pastaruoju metu pasaulyje labai susidomėta binariniais Te junginiais [17–23], kurie gaunami elektrolitiniu nusodinimo būdu. Daugumai jų būdingos puslaidininkinės savybės, jie gali būti panaudojami įvairiuose optiniuose-elektroniniuose prietaisuose: saulės baterijose, infraraudonųjų spindulių detektoriuose bei lazeriuose. Mangano telūridas (MnTe) yra p-tipo puslaidininkis, kuris potencialiai gali būti naudojamas kaip feroelektrinis / feromagnetinis puslaidininkis [24, 25]. Tačiau elektrochemiškai nusodinamų Mn telūridų plėvelėms tirti literatūros duomenys negausūs [26, 27]. Šiuose darbuose detaliam aprašytas plonų mangano MnTe plėvelių elektrolitinis nusodinimas iš tokios sudėties elektrolito: 3,0 mol/l $MnSO_4$, 3,0 mol/l $(NH_4)_2SO_4$ ir 120–130 mg/l TeO_2 . Elektrolitas intensyviai maišomas esant 80 °C temperatūroje, jo $pH \sim 2$. Siekiant išvengti Mn^{2+} jonų oksidacijos ant anodo naudojamas nedidelis kiekis 2,3-dihidroksibutano dirūgšties (vyno rūgšties).

Apibendrinant literatūroje aprašytus duomenis apie įvairių priedų įtaką Mn elektrolitiniam nusodinimui, darytina išvada, kad efektyviausi yra neorganiniai sieros, seleno ir telūro junginiai, tačiau neaptikta duomenų apie Te(VI) junginių įtaką Mn elektrolitiniam nusodinimui.

Šio darbo tikslas buvo gauti patvarų manganavimo elektrolitą su Te(VI) bei ištirti katodo poliarizaciją šiame elektrolite.

Tyrimų metodika

Stabilaus manganavimo elektrolito su Te(VI) gavimo tyrimams buvo pasirinktas dažniausiai naudojamas sulfatinis manganavimo elektrolitas, kurio sudėtis: 0,95 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,62 mol/l $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Te(VI) priedu elektrolite buvo naudojamas natrio telūratas ($\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Stabiliam elektrolitui gauti pH koreguotas koncentruotų $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ir H_2SO_4 (1 : 1) tirpalais.

Elektrolitų ir kitų tirpalų pH buvo matuojamas pH-metru *WTW330*, kuriame naudotas kombinuotas stiklo ir Ag / AgCl elektrodas su temperatūros matuokliu *WTW SenTix 41* (Vokietija).

Katodo poliarizacijos tyrimai atlikti *PGSTAT* (Autolab) kompiuterizuotąja elektrocheminių matavimų sistema su įprastine trijų elektrodų termostatuojama cele *JSE-2*. Elektrolitų temperatūra buvo 20 ± 1 °C. Katodo poliarizacija (su priedais ir be jų) tirta, naudojant iš 0,3 mm storio plieninės skardos (St-3, Rusija) iškirstus stačiakampio formos elektrodus su laikikliu. Elektrodų darbinio paviršiaus matmenys 10×10 mm; viena elektrodo pusė izoliuota nitroceliuliozės laku; bendras darbinio paviršiaus plotas 100 mm^2 ($0,01 \text{ dm}^2$). Prieš eksperimentus elektrodas nuriebalintas izopropanoliu ir nuplautas distiliuotu vandeniu. Lyginamasis elektrodas – Ag / AgCl, KCl sočiajame tirpale elektrodas. Pagalbinis elektrodas – Pb-1 % Ag lydinio, padengto MnO_2 sluoksniu, plokštelė.

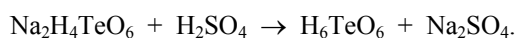
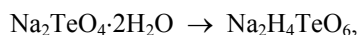
Dangų sudėčiai nustatyti jos buvo nusodintos ant plieninių (St-3, Rusija) $20 \times 20 \text{ mm}^2$ stačiakampių plokštelių. Riebaliniai teršalai nuo plokštelių paviršiaus buvo nuplaunami izopropanoliu, o prieš pat dengimą plokštelės išdrintos 5 % H_2SO_4 tirpale.

Bendra mangano ir telūro masės dalis Mn–Te lydinio dangose nustatyta atominės absorbcijos spektroskopijos (AAS) metodu. Tam naudotas atominės absorbcijos spektrometras *Perkin Elmer 503* (JAV). Mn ir Te koncentracijoms dangose nustatyti jos ištirpintos minimaliame tūryje HNO_3 (1 : 4) tirpalo, kuris iki reikiamo tūrio skiestas 1 % HCl tirpalu. Mn ir Te etaloniniai tirpalai ruošti pagal metodiką [28].

Rezultatai ir jų aptarimas

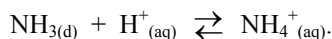
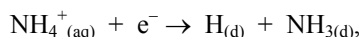
Siekiant ištirti Te(VI) junginių įtaką manganavimo procesui, buvo bandyta į dažniausiai naudojamą neutralųjį (pH 6,9) manganavimo elektrolitą pridėti nedidelį kiekį natrio telūrato ($\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Tačiau gaminant tokį elektrolitą susidurta su sunkumais, nes natrio telūrato tirpumas vandenyje bei manganavimo elektrolite yra labai mažas ($s = 0,88 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$, kai $t = 18$ °C) [29]. Padidinus temperatūrą iki 70 °C, net nedidelis $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kiekis (iki 2,2 mmol/l) manganavimo elektrolite visiškai neištirpo. Buvo ieškoma galimybės mažai tirpų $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pakeisti kitu Te(VI) junginiu, kurio tirpumas būtų didesnis. Atlikus literatūros apžvalgą ir surin-

kus duomenis apie įvairių Te(VI) junginių tirpumą vandenyje, pastebėta, kad didžiausią tirpumą turi ortotelūrato rūgštis ($s = 19,7 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$, kai $t = 0$ °C) [29].

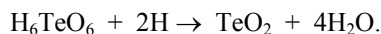


Paruoštas 0,0184 mol/l koncentracijos H_6TeO_6 tirpalas, kurio pH ~ 0 , buvo naudojamas kaip manganavimo elektrolito Te(VI) priedas. Tačiau bandymų metu pastebėta, jog manganavimo elektrolito su H_6TeO_6 stabilumas labai priklauso nuo pH. Gaminant manganavimo elektrolitą su Te(VI), šio priedo koncentracija pasirinkta panaši kaip nustatyta optimali amonio selenato koncentracija [9, 16], t. y. 0,55–2,2 mmol/l. Į manganavimo elektrolitą įpylus apskaičiuoto H_6TeO_6 tirpalo, neutralaus elektrolito pH sumažėjo iki 1,5–2,0, atsižvelgus į įpiltą H_6TeO_6 tirpalo tūrį. Siekiant padidinti elektrolito pH, į jį buvo lašinamas amoniako tirpalas iki elektrolito drumstimosi pradžios, kada neutralizuojama ortotelūrato rūgštis H_6TeO_6 virsta netirpiaisi telūratais. Pradedančio drumstis elektrolito pH yra $\sim 3,7$. Drumstas elektrolitas vėl nuskaidėja ir tampa stabilus, kai įlašinus sieros rūgšties (1 : 1) elektrolito pH tampa mažesnis nei 3,7. Žinant, kad amonio sulfatiname manganavimo elektrolite priekatodinio sluoksnio ΔpH pakinta daugiau kaip 1 [30], tolesniems tyrimams buvo pasirinktas labai rūgštus anksčiau nurodytos sudėties amonio sulfatinis manganavimo elektrolitas, kurio pH 2,3.

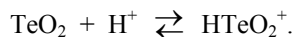
Pastebėta, kad naudojant manganavimo elektrolitą be priedų ar esant mažoms Te(VI) koncentracijoms (1 pav.) potencialų intervale nuo $-0,8 \text{ V}$ iki $-1,0 \text{ V}$ (vs. Ag / AgCl) atsiranda ribinė katodinė srovė. Tai sutampa su potencialų intervalu, kai Mn buvo nusodinamas iš rūgštaus elektrolito (pH 2,3) kaip priedą naudojant amonio selenatą [31]. Šiame potencialų intervale vyksta elektrocheminis atominio vandenilio išsiskyrimas ant geležies elektrodo. Žinoma, jog šiame procese dalyvauja elektrolite esantys NH_4^+ jonai:



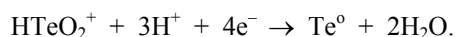
Atominis vandenilis, būdamas labai aktyvus reduktorius, dalyvauja telūrato rūgšties (H_6TeO_6) (kaip ir SeO_4^{2-} redukcijoje iki Se) redukcijoje iki telūro(IV) oksido:



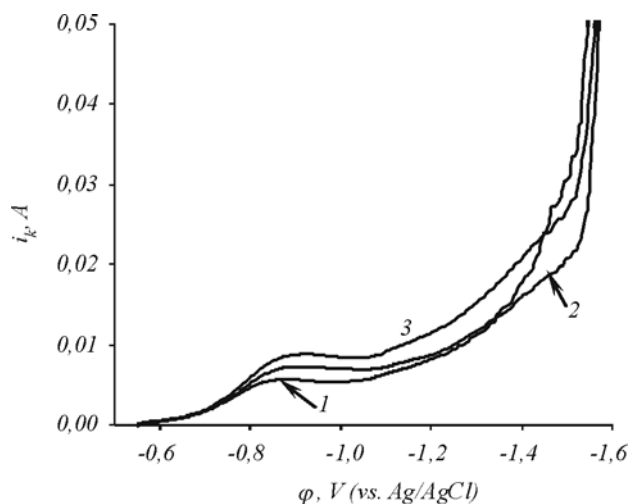
Kadangi manganavimo elektrolito terpė yra labai rūgštinė, tai elektrolite pradiniu elektrolizės momentu prie katodo paviršiaus susidaro protonizuotas telūro(IV) oksidas (HTeO_2^+):



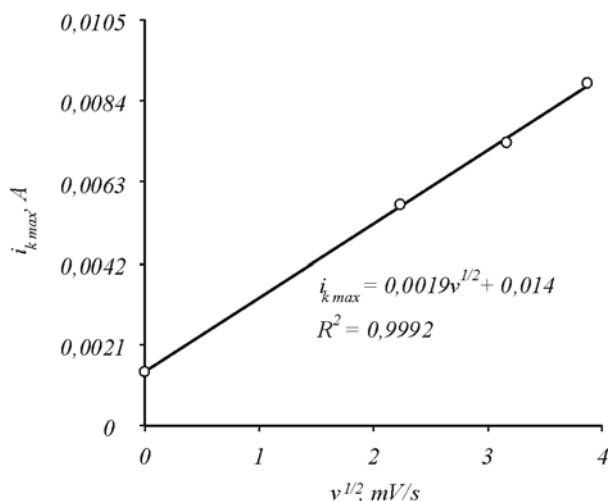
Pastarasis junginys lengvai elektrochemiškai redukuojasi, kai elektrodo potencialas yra mažesnis nei $-0,551 \text{ V}$ (pagal standartinį vandenilio elektrodą) [32]:



Elektrolite be priedų šiame potencialų intervale vyksta elektrocheminis vandenilio išsiskyrimas ant plieno elektrodo. Žinoma, jog šiame procese dalyvauja elektrolite esantys NH_4^+ jonai. Maksimalios ribinės srovės priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio kvadratinės šaknies ($i_{\text{max}} = f[v^{1/2}]$) yra tiesialinijinė ir beveik eina per koordinacių pradžią (2 pav.). Tai rodo, jog šią reakciją limituoja dalelių difuzija prie / nuo katodo paviršiaus.



1 pav. Pleninio katodo poliarizacija rūgščiajame manganavimo elektrolite be priedų, kai potencialo kitimo greitis v (mV/s): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

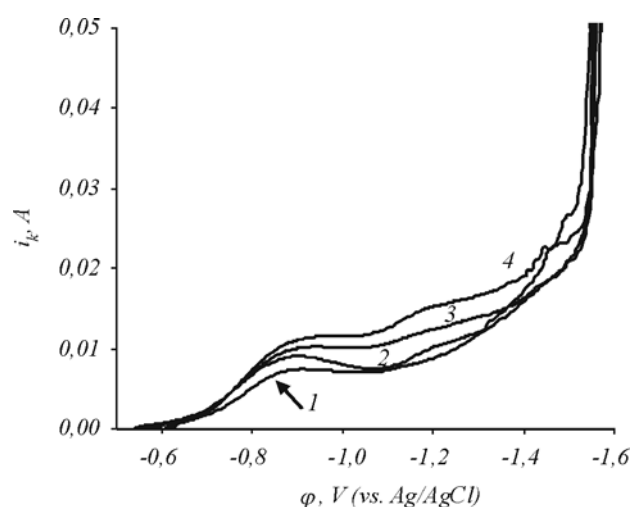
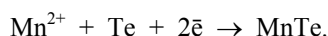


2 pav. i_{max} priklausomumas nuo $v^{1/2}$ rūgščiajame manganavimo elektrolite be priedų

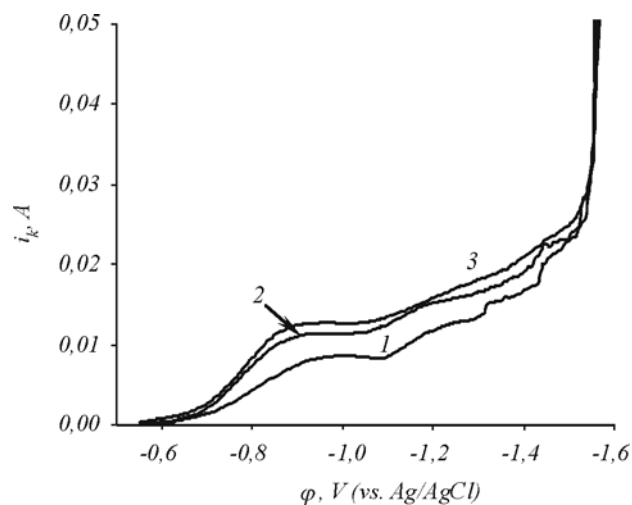
Tuo tarpu manganavimo elektrolite su Te(VI) maksimali ribinė srovė i_{max} šiame potencialų intervale, esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams v , auga didėjant Te(VI) koncentracijai elektrolite (3 pav.).

Rūgščiajame manganavimo elektrolite esant Te(VI) koncentracijai 2,20 mmol/l, keičiant potencialo skleidimo greitį v , ribinės srovės maksimumas auga (4 pav.). Be to,

nustatyta, jog esant bet kuriai Te(VI) koncentracijai, priklausomybė $i_{\text{max}} = f[v^{1/2}]$ nėra einanti per koordinacių pradžią, o ribinės srovės maksimumo vertė ~ 2 kartus didesnė (5 pav.). Tai leidžia daryti prielaidą, jog minėtame potencialų intervale vyksta mišrūs procesai, todėl difuzijos procesas nėra limituojantis. Manoma, jog be vandenilio išsiskyrimo vyksta elektrocheminė ir cheminė (dalyvaujant atominiam H) Te(VI) redukcija iki Te(IV) bei elementinio Te. Katodo paviršiuje susidaręs elementinis Te depoliarizuoja katodą bei lemia tolesnį didesnės ribinės srovės atsiradimą potencialų intervale nuo -1,1 V iki -1,2 V. Manoma, kad tada vyksta Mn^{2+} jonų redukcija susidarant mangano telūridui (MnTe), kuris turi teigiamos įtakos tolesniam elementinio mangano elektrocheminio nusodinimo procesui:

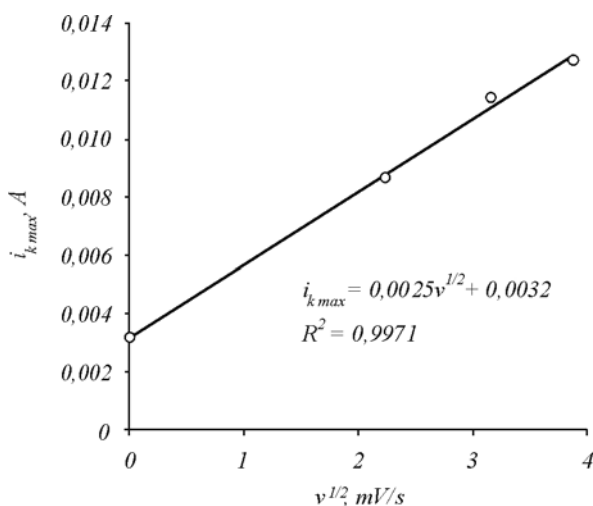


3 pav. Pleninio katodo poliarizacija ($v = 10$ mV/s) rūgščiajame manganavimo elektrolite, kai Te(VI) koncentracija (mmol/l): 1 – 0; 2 – 0,55; 3 – 1,10; 4 – 2,20



4 pav. Pleninio katodo poliarizacija rūgščiajame manganavimo elektrolite esant 2,20 mmol/l Te(VI) koncentracijai, kai potencialo skleidimo greitis v (mV/s): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

Šias prielaidas patvirtina elementinė dangų analizė ir rentgenografinės analizės duomenys. Iš stabilaus manganavimo elektrolito su Te(VI), kai $i_k = 15 \text{ A/dm}^2$, gautos Mn dangos, turinčios iki 0,85 % telūro (greičiausiai MnTe pavidalo). Manoma, kad Te ir jo junginiai, panašiai kaip ir Se bei jo junginiai, pasyvuoja katodo paviršių bei nusėdusią mangano dangą, sulėtina dangos savaiminį tirpimą labai rūgščiame manganavimo elektrolite. Tai patvirtina tyrimai, kad iš rūgščiojo manganavimo elektrolito be Te(VI) mangano dangų nusodinti nepavyko, nes visame tirtame katodo potencialų intervale skiriasi tik H₂ dujos.



5 pav. i_{\max} priklausomumas nuo $v^{1/2}$, kai Te(VI) koncentracija rūgščiajame manganavimo elektrolite 2,20 mmol/l

Išvados

1. Nustatyta, kad stabilus laike manganavimo elektrolitas su Te(VI) gaunamas, kai jo pH < 3,7. Jo sudėtis yra 0,095 mol/l (NH₄)₂SO₄; 0,62 mol/l MnSO₄·5H₂O. Te(VI) priedu elektrolite naudojamas natrio telūratas (Na₂TeO₄·2H₂O). Optimali priedo koncentracija 2,20 mmol/l.
2. Nedidelės (0,55–2,20 mmol/l) Te(VI) koncentracijos manganavimo elektrolite lemia elektrolitinių mangano dangų nusodinimo procesą: depoliarizuoja katodą bei padidina H⁺ ir Mn²⁺ išsikrovimo ribines sroves.

Literatūra

1. Мулин Е. В., Кистостуров Н. И., Тарасенкова В. П., Соловьев В. А. Влияние циркуляции католита и добавок в него хлористого аммония на выход по току марганца при электролизе раствора хлористого марганца // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 11. С. 1429–1434.
2. Агладзе Р. И., Гофман Н. Т. Электрохимия марганца. Тбилиси, 1957. Т. 1. С. 5–14.
3. Матулис Ю. Ю. Блестящие электролитические покрытия. Вильнюс, 1969.
4. Иванова Н. Д., Кладницкая К. Б. Электроосаждение марганца из фторосодержащих электролитов // Укра-

инский химический журнал. 1981. Т. 47, № 11. С. 1199–1201.

5. Gonsalves M., Pletcher D. A study of the electrodeposition of manganese from aqueous chloride electrolytes // J. Electroanal. Chem. 1990. N 285. P. 185–193.
6. Tajima S., Baba N., Midorikava T. Electrodeposition of high purity manganese from low temperature (~ -16 °C) chloride electrolyte // J. Appl. Electrochem. 1976. N 6. P. 243–250.
7. Гирчене Б. Ю., Тулевичене В. С., Стульпинас Б. Б. О поляризации при электроосаждении марганца из формиатных электролитов // Исследования в области электроосаждения металлов: научная конф., 15–16 декабря 1968 г. Вильнюс, 1968. С. 62–66.
8. Чкония А. К., Гофман Н. Т., Курашвили М. И., Миндин В. Ю. Некоторые данные о катодном разряде марганца из сернокислых растворов высокой чистоты // Электрохимия марганца. Тбилиси, 1979. Т. 8. С. 95–102.
9. Гофман Н. Т., Садунишвили М. И. К катодному разряду марганца // Электрохимия марганца. Тбилиси, 1975. Т. 6. С. 164–202.
10. Ваграмян А. Т., Красовский А. И., Петрова Ю. С., Соловьева З. А. Роль пассивирования в процессе электроосаждения металлов // ЖФХ. 1960. Т. 34, № 6. С. 1255–1259.
11. Агладзе Р. И., Легран А. Э. Электродный потенциал марганца в водных растворах // ЖФХ. 1950. Т. 24, № 6. С. 1122–1127.
12. Бондарев Р. У., Гамали И. В. Влияние содержания йонов аммония и аммиака на электроосаждение марганца // ЖПХ. 1970. Т. 43, № 6. С. 1244–1245.
13. Трофименко В. В., Гамали И. В., Василевская А. В. Восстановление марганца на ртутном капельном электроде из аммонийно-аммиачных растворов // Электрохимия. 1971. Т. 7, № 8. С. 1230–1234.
14. Керене Я. К., Стульпинас Б. Б. Исследование электроосаждения марганца из неаммонийных электролитов // Научные труды ВУЗ-ов Лит. ССР. Хим. и хим. технология. 1975. № 27. С. 195–199.
15. Гамали И. В., Рыбальская О. С. О выделении марганца из неаммонийных электролитов // ЖПХ. 1973. Т. 46, № 1. С. 185–187.
16. Полукаров М. Н., Шульгина Н. Т. Влияние селена и теллура на электроосаждение марганца и его свойства // В сб.: Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов. Москва, 1969. С. 66–72.
17. Frari D. D., Diliberto S., Stein N., Boulanger C., Lecuire J. M. Comparative study of the electrochemical preparation of Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and (Bi_xSb_{1-x})Te₃ films // Thin Solid Films. 2005. Vol. 483. P. 44–49.
18. Yoo B. Y., Huang C. K., Lim J. R., Herman J., Ryan M. A., Fleurial J. P., Myung N. V. Electrochemically deposited thermoelectric n-type Bi₂Te₃ thin films // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. P. 4371–4377.
19. Yang J., Zhu W., Gao X., Bao S., Fan X. Electrochemical aspects of the formation of Bi₂Te₃ thin film via the route of ECALE // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2005. Vol. 577. P. 117–123.
20. Kensuke Kuroda, Toshiyuki Kobayashi, Takahiro Sakamoto, Ryoichi Ichino, Masazumi Okido. Formation of ZnTe compounds by using the electrochemical ion exchange reaction in molten chloride // Thin Solid Films. 2004. Vol. 478. P. 223–227.

21. **Iwanowski R. J., Heinonen M. H., Janik E.** Sputter cleaning and annealing of zinc – blende MnTe surface – XPS study // *Applied Surface Science*. 2005. Vol. 249. P. 222–230.
22. **Takahiro Ishizaki, Nagahiro Saito, Osamu Takai, Shuichi Asakura, Kaori Goto, Akio Fuwa.** An investigation into the effect of ionic species on the formation of ZnTe from a citric acid electrolyte // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50. P. 3509–3516.
23. **Bozzini B., Baker M. A., Cavallotti P. L., Cerri E., Lenardi C.** Electrodeposition of ZnTe for photovoltaic cells // *Thin Solid Films*. 2000. P. 388–395.
24. **Medvedkin G. A., Ishibashi T., Nishi T., Hayata K., Hasegawa Y., Sato K.** Room temperature ferromagnetism in novel diluted magnetic semiconductor Cd_{1-x}MnxGeP₂ // *Japanese Journal of Applied Physics. Part 2-letters*. 2000. Vol. 39. P. 949–951.
25. **Zhang Q., Whatmore R. W.** Sol-gel PZT and Mn-doped PZT thin films for pyroelectric applications // *Journal of Physics D – Applied Physics*. 2001. N 34. P. 2296–2301.
26. **Sharma R. K., Singh G., Shula Y. G., Kima H.** Mechanism of manganese (mono and di) telluride thin-film formation and properties // *Physica B*. 2007. Vol. 390. P. 314–319.
27. **Sharma R. K., Rastogi A. C., Singh G.** Electrochemical growth and characterization of manganese telluride thin films // *Materials Chemistry and Physics*. 2004. Vol. 84. P. 46–51.
28. Perkin–Elmer. Analytical methods for atomic absorption spectrometry Perkin–Elmer 503. Perkin–Elmer. 1973.
29. Справочник химика. Т. 2. Москва–Ленинград, 1965.
30. **Самсонов А. И.** Электрохимическое исследование прикатодного слоя в процессе электроосаждения марганца (автореферат диссертации). Днепропетровск, 1982.
31. **Шульчюс А.** Влияние селената аммония на электроосаждения сплава Mn-Ni (диссертация). Каунас, 1982.
32. **Deltombe E., De Zoubov N., Pourbaix M.** Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution. Editor M. Pourbaix. Pergamon Press, 1966. P. 560–571.

N. Galvanauskaitė, E. Griškonis, A. Šulčius

Mn–Te ELECTROLYTIC DEPOSITION: SEARCH OF ELECTROLYTE AND INVESTIGATION OF POLARISATION

S u m m a r y

Preparation of stable manganese electrolyte with Te(VI) additive was investigated. The best Te(VI) additive was found to be orthotelluric acid H₆TeO₆ which does not muddle the manganese electrolyte at pH < 3.7. Orthotelluric acid was obtained from sodium tellurate Na₂TeO₄·2H₂O solution during its acidification with concentrated sulphuric acid.

The influence of Te(VI) additive on cathode polarization in manganese electrolyte was investigated. At low (0.55–2.20 mmol/l) concentrations of Te(VI) additive, electrodeposition of manganese, electrochemical and chemical Te(VI) reduction to Te(IV) and elemental Te take place on the surface of the steel cathode. The current efficiency of manganese coatings electrodeposited from acid manganese electrolyte with 2.20 mmol/l Te(VI) additive reached 35%, and the concentration of tellurium inserted in coatings was 0.85%. No manganese coating from electrolyte without Te(VI) additive was obtained.