

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНООКСИДНОТИТАНОВЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Д. В. Малевич\*, В. Б. Дроздович, И. М. Жарский

УДК 541.138.3

Белорусский государственный технологический университет,  
220630, Минск, ул. Свердлова, 13а

(Поступила 5 марта 1996)

*Проведено исследование платинооксидтитановых пленок, полученных термолизом  $H_2PtCl_6$  в присутствии  $NO_3^-$  на титановой поверхности, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что введение в состав композиции нитратов приводит к увеличению содержания окисленных форм платины и появлению титана в пленке.*

*Ключевые слова:* пленка, электрод, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, платина, титан.

Одна из основных проблем в реализации различных электрохимических технологий (электроосаждение покрытий, создание источников тока, органической и неорганической синтезы, очистка сточных вод и извлечение ценных компонентов и др.) — отсутствие универсального анода, обладающего высокими электрокаталитической активностью и коррозионной стойкостью в различных средах. В настоящее время проявляется повышенный интерес к пленочным электродам на титановой основе, промотированной микроколичествами платинового металла [1, 2]. Их основное достоинство заключается в относительно небольшой стоимости из-за низкого содержания благородного металла ( $10-1$  г/м<sup>2</sup> и ниже) и в то же время в высокой электрокаталитической активности, иногда превышающей активность платинового электрода [3]. Помимо электрохимических технологий, подобные пленочные структуры могут быть использованы для нужд микроэлектроники при создании низкоточных и высокоточных элементов.

Существует ряд методов синтеза подобных структур, таких, как гальваническое осаждение [4], плазменно-ионное текстурирование [5], катодное напыление благородного металла на электродную подложку [6] и многие другие, основные недостатки которых — сложное аппаратное оформление, повышенный расход легирующей добавки, невозможность обработки сложнопрофильных, крупногабаритных поверхностей. Одним из перспективных направлений в этой области является создание термически платинированных титановых электродов (ТПТЭ) путем термолиза солей благородного металла на поверхности электродной матрицы. Наиболее информативный метод изучения подобных пленочных структур — сочетание электрохимических и спектроскопических исследований, что позволяет проводить анализ пленок толщиной несколько десятков или сотен нанометров.

Электрохимическая коррозия — один из факторов, разрушающих платиновое покрытие на титане при анодной поляризации [7]. Для уменьшения скорости анодной коррозии были синтезированы и испытаны электроды, в которых верхний слой электрокатализатора находится в окисленном состоянии, поскольку известно, что оксидные электроды обладают значительно более высокой электрохимической стойкостью, чем металлические [8]. Оксиды платины получали путем сплавления хлоридов платины с нитратами щелочных металлов [9].

Методика изготовления образцов заключалась в химической обработке поверхности титановых электродов во фторсодержащих серно-кислых средах, нанесении фиксированного количества раствора  $H_2PtCl_6$  и сушке. Содержание платины в слое составляло 40 мкг/см<sup>2</sup>. После нанесения 5—6 слоев на поверхность насыпался слой твердой соли  $NaNO_3$  и проводилась тер-

мообработка при температуре 450–500 °С в течение 30 мин. Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры были получены на электронном спектрометре ЕС2401 с использованием К-линии рентгеновского излучения алюминия с энергией 1486,6 эВ. Разрешающая способность прибора 1,2 эВ, точность определения энергии связи 0,2 эВ. Запись спектра осуществлялась путем многократного ска-

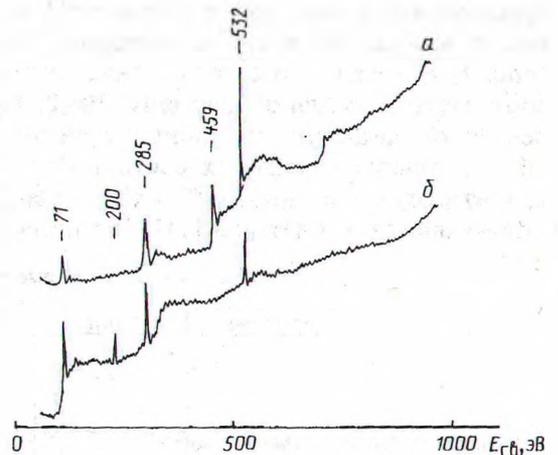


Рис. 1. Обзорные РФЭ спектры образцов, термообработанных в присутствии (а) и в отсутствие (б) нитрат-ионов

нирования исследуемого участка. Глубина исследуемого слоя 2–3 нм. Анализ проводился по следующим энергетическим уровням: Pt 4f, 01s, Ti 2p, Cl 2p.

При компьютерном моделировании спектров принималось, что экспериментальные данные описываются кривой распределения Гаусса–Лоренца с коэффициентом формы 0,5. Вели-

Т а б л и ц а 1. Элементный состав поверхностного слоя образцов с окисленным (№ 1) и неокисленным (№ 2) электрокатализаторами

Образец	№ 1				№ 2	
	Pt	Ti	O	Cl	Pt	O
Относительная интенсивность пика	1,000	4,140	12,205	0,444	1,000	1,815

\*Отношение интенсивности пика элемента к интенсивности пика Pt 4f.

чины энергии связи электрона, соответствующие максимумам кривых, принимались согласно [10]. Интенсивность линий спектра подбиралась таким образом, чтобы сумма площадей парциальных пиков отличалась от площади экспериментального пика не более чем на 5 %.

Обзорные РФЭ спектры полученных образцов представлены на рис. 1. Элементный состав поверхностного слоя (по данным РФЭ спектров окисленного и неокисленного электродов) приведен в табл. 1. Участием титана в протекающих при формировании слоя химических процессах, вероятно, объясняется его присутствие в поверхностном слое образца (№ 1). Можно

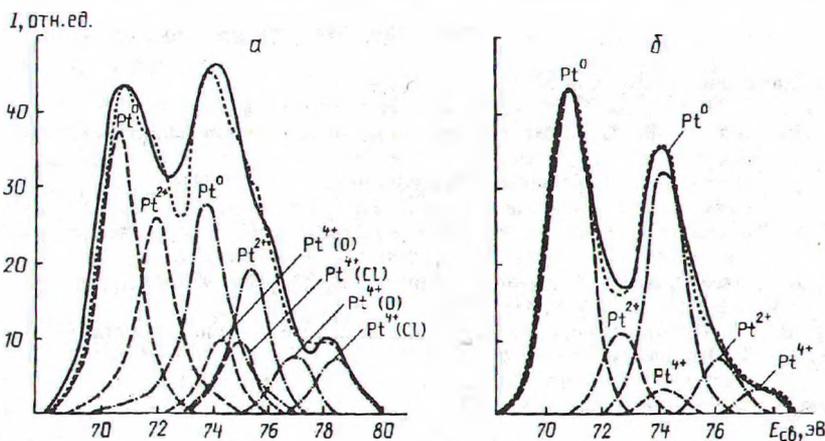


Рис. 2. Участки спектра, соответствующие энергетическому уровню Pt 4f для образцов с нитратным окислением (а) и без него (б); сплошная линия — экспериментальный пик, штриховая и штрихпунктирная — парциальные пики, соответствующие 7/2 и 5/2 для различных состояний Pt, пунктирная линия — суммирующая парциальных пиков

предположить, что при термической обработке происходит травление титановой поверхности расплавом солей, в состав которого входят ионы  $\text{NO}_3^-$ . Анализ участка Pt 4f РФЭ спектра (рис. 2) показал, что соотношение интенсивностей пиков 4f 5/2 и 4f 7/2 составляет 1,05 и 0,78 соответственно для образцов № 1 и 2, тогда как в эталонном спектре на платине—0,75. Увеличение соотношения интенсивностей пиков 5/2 и 7/2, по-видимому, объясняется суперпозицией нескольких валентных состояний платины. Действительно, линия 4f 7/2, соответствующая валентному состоянию  $\text{Pt}^{4+}$  с энергией связи электрона 74,3 эВ, совпадает с линией 4f 5/2 для ноль-валентной платины [11], что приводит к возрастанию суммарной интенсивности пика.

Т а б л и ц а 2. Основные параметры линий Pt 4f для различных образцов

Электрод	Линия	Валентное состояние	$E_{\text{св}}$ , эВ	$I$ , отн. ед.
№ 1	7/2	$\text{Pt}^0$	70,90	34,5
		$\text{Pt}^{+2}$	72,20	24,0
		$\text{Pt}^{+4}(\text{O})$	74,40	8,0
		$\text{Pt}^{+4}(\text{Cl})$	75,00	8,0
	5/2	$\text{Pt}^0$	74,00	26,0
		$\text{Pt}^{+2}$	75,50	18,0
		$\text{Pt}^{+4}(\text{O})$	77,00	7,0
		$\text{Pt}^{+4}(\text{Cl})$	78,50	6,0
№ 2	7/2	$\text{Pt}^0$	70,75	40,0
		$\text{Pt}^{+2}$	72,50	10,0
		$\text{Pt}^{+4}$	74,10	3,0
	5/2	$\text{Pt}^0$	74,10	30,0
		$\text{Pt}^{+2}$	76,00	7,5
		$\text{Pt}^{+4}$	77,40	2,3

П р и м е ч а н и е. Номера электродов соответствуют табл. 1.

Компьютерная обработка пика Pt 4f выявила наличие четырех форм химического состояния платинового катализатора:  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ , а также 4-валентной платины в виде оксида и хлорида. Полученные в результате компьютерного моделирования пика Pt 4f данные приведены в табл. 2. При расчетах в компьютер вводились данные только о четыреххлористой платине. Однако расхождение суммарного и экспериментального пиков в области 72,5—73,5 эВ, вероятно, объясняется присутствием  $\text{PtCl}_2$ , для которой пик 4f 7/2 будет находиться в указанной области.

Таким образом, результаты исследований показывают увеличение содержания окисленных форм Pt и появление хлоридов платины при формировании пленки в присутствии ионов  $\text{NO}_3^-$ . Последнее может объясняться замедлением термодиссоциативного распада  $\text{PtCl}_4$  в присутствии нитратов.

#### Список цитируемой литературы

1. Н. В. Коровин, Э. В. Касаткин. Электрохимия, 29 (1993) 448—460
2. Ю. В. Телесня, Д. М. Шуб, П. А. Жлан, Э. В. Касаткин. Электрохимия, 26 (1990) 93—96
3. Т. А. Холкина, В. А. Королева, Е. В. Щитовская. VI Всесоюз. совещ. "Малоизвестные аноды и их применение в электрохимии": Тез. докл., Москва (1987) 41
4. Л. Н. Великодний, В. А. Шепелин, Э. В. Касаткин. Электрохимия, 19 (1983) 341—345
5. А. В. Слипенко, В. В. Максимов, Л. А. Кульский. Химия и технология воды, 15 (1993) 180—231
6. С. И. Нефедкин, Э. Л. Филиппов, Б. Н. Янчук, Е. Е. Романовский. Науч. тр. Московского энергетического института, № 95 (1986) 73—79
7. Л. А. Михайлова, С. Д. Ходкевич, Л. М. Якименко. Электрохимия, 22 (1986) 923—928
8. D. W. McKee, M. S. Rak. J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 516—520
9. В. Н. Ермолаев и др. В кн.: "Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов и их соединений в катализе и современной технике", Иваново (1991) 15—20
10. Handbook of X-rays photoelectron spectroscopy. Prairic: Perkin—Elmer Corp. (1979)
11. E. Rach, J. Heitbaum. Electrochim. Acta, 31 (1986) 477

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ СЕРДЕЧНЫХ  
ТКАНЕЙ ПРИ ПОРАЖЕНИИ КАЛЬЦИНОЗОМП. М. Ларионов<sup>б</sup>, А. Н. Малов<sup>а\*</sup>, А. М. Оришич<sup>а</sup>, В. С. Щукин<sup>б</sup>

УДК 535.37

<sup>а</sup> Институт теоретической и прикладной механики СО РАН,  
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1<sup>б</sup> Институт патологии кровообращения Министерства здравоохранения РФ

(Поступила 12 февраля 1996)

Выполнены исследования спектров лазерно-индуцированной флуоресценции тканей клапана сердца человека, пораженных кальцинозом, в сравнении с аналогичными спектрами кости и миокарда ткани животного, возбуждаемых эксимерным лазером с длиной волны 248 нм. Показано, что здоровая ткань имеет максимум лазерно-индуцированной флуоресценции в области 300—400 нм, что соответствует люминесценции белковой ткани. Для ткани, пораженной кальцинозом, спектры лазерно-индуцированной флуоресценции существенно отличаются от спектров здоровой ткани и имеют максимум в области 400—500 нм. Полученные результаты открывают перспективу применения лазерно-индуцированной флуоресценции для диагностики пораженных кальцинозом тканей при проведении кардиохирургических операций на открытом сердце.

**Ключевые слова:** лазерно-индуцированная флуоресценция, эксимерный лазер, кальциноз, клапан сердца.

Метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) широко используется в медико-биологических исследованиях. В медицине применение данного метода эффективно для диагностики важнейших физиологических процессов, движения лекарств, диагностики большого числа заболеваний. В частности, по изменению спектра ЛИФ удастся идентифицировать ткани, пораженные раком [1], отличить нормальную аорту от больной атеросклерозом [2]. Однако до настоящего времени возможность использования ЛИФ в кардиохирургической практике не рассматривалась.

Известно, что поражение клапанов сердца различной природы сочетается с развитием кальцификации. Так, при вальвуломиах митрального клапана кальцинация обнаруживалась в 35 % случаев и в значительной степени — в 18 % [3]. При гистологическом и гистохимическом исследованиях эндокарда митрального и аортального клапанов больных различных возрастных групп выявлена кальцификация от 8 до 100 % с увеличением возраста [4]. По нашим собственным данным, при оценке митральных клапанов с приобретенными пороками сердца ревматического генеза, а также при исследовании клапанов, удаленных при операциях протезирования в аналогичной группе больных, во всех 56 случаях наблюдалась кальцификация клапанного эндокарда. Причем поражение наблюдалось от тканевого кальциноза типа "пропитывания", выявляемого при гистологическом и гистохимическом исследованиях, до мультифокусного крупноочагового кристаллического кальциноза, который определялся уже макроскопически.

Процесс кальцификации тканей клапанов сердца — решающий лимитирующий фактор пластической кардиохирургии. Кроме того, проведение любых хирургических манипуляций на клапанном аппарате сердца, пораженного кальцинозом, может сопровождаться формированием фрагментирования тканей, что в свою очередь является предпосылкой развития грозного послеоперационного осложнения — материальной эмболии.