

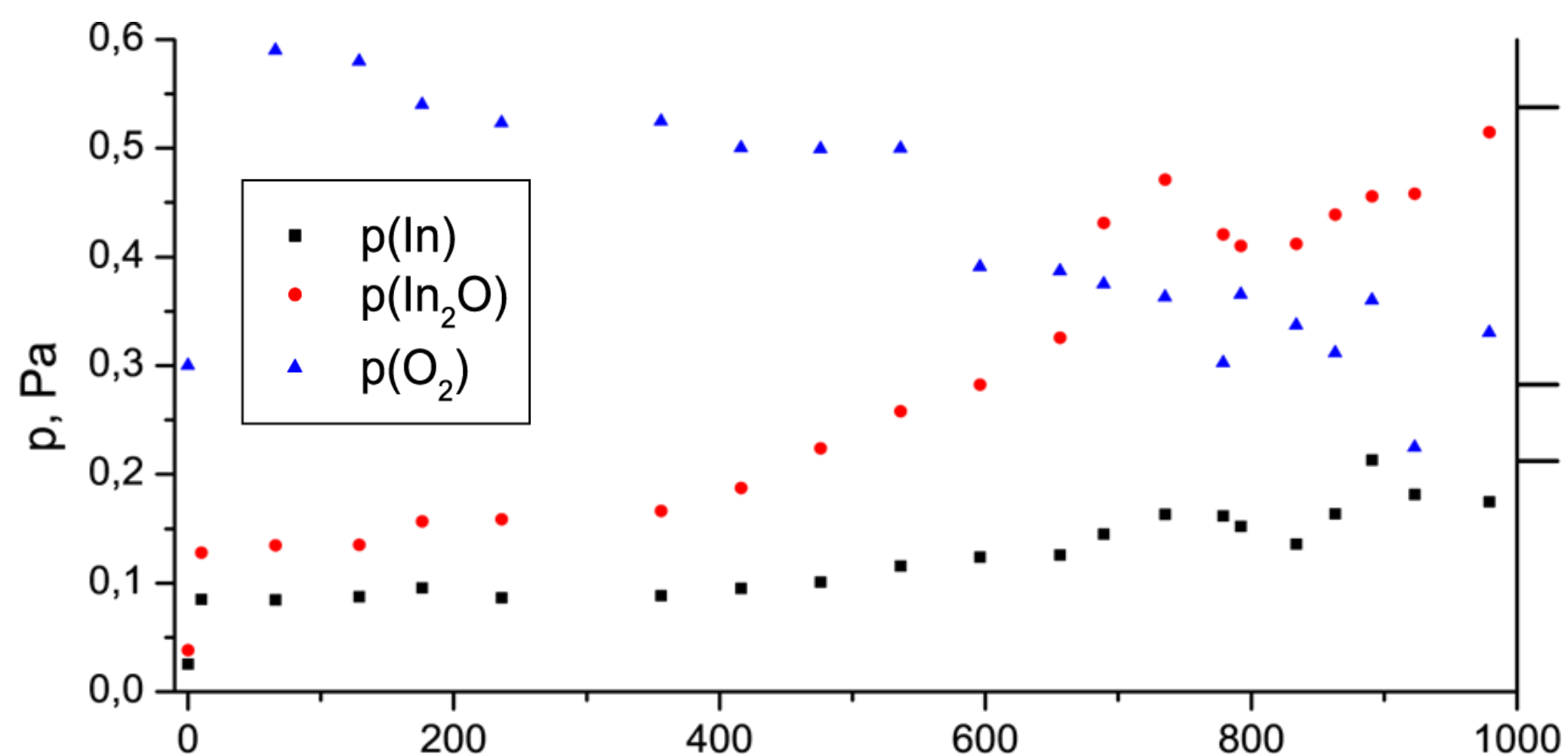
# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ПАРООБРАЗОВАНИИ $\text{In}_2\text{O}_3$ В ПРИСУТСТВИИ Pt

## ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.

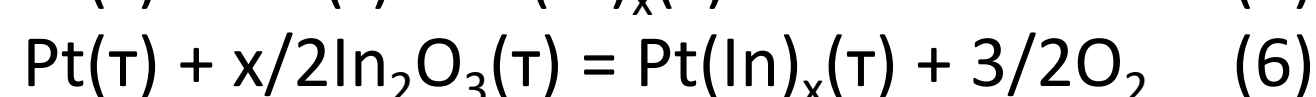
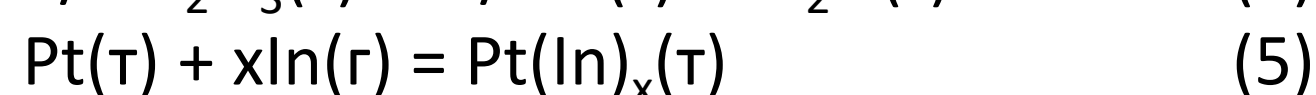
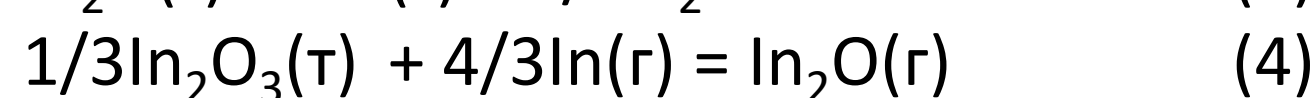
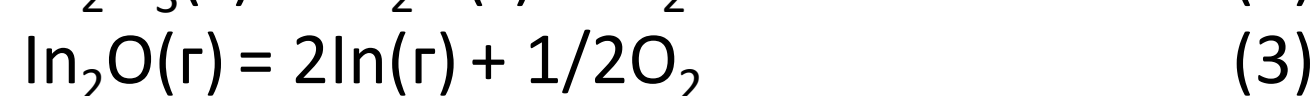
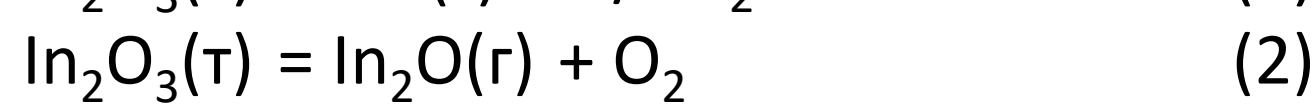
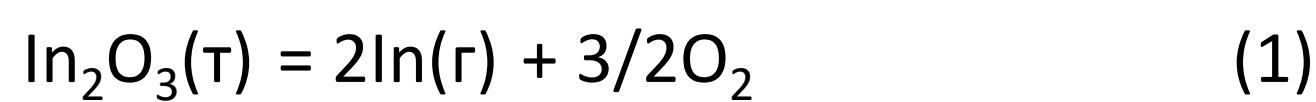
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Работа была проведена с целью изучения влияния благородных металлов на процессы парообразования оксидов, содержащих в насыщенном паре металл как один из основных компонентов. Исследование совместного парообразования  $\text{In}_2\text{O}_3$  в присутствии Pt выполнено эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы на высокотемпературном масс-спектрометре в изотермических условиях при 1550 К. Эффузионный эксперимент проводили до полного испарения навески  $\text{In}_2\text{O}_3$ , помещенной вместе с платиновой фольгой в кварцевую эффузионную камеру.



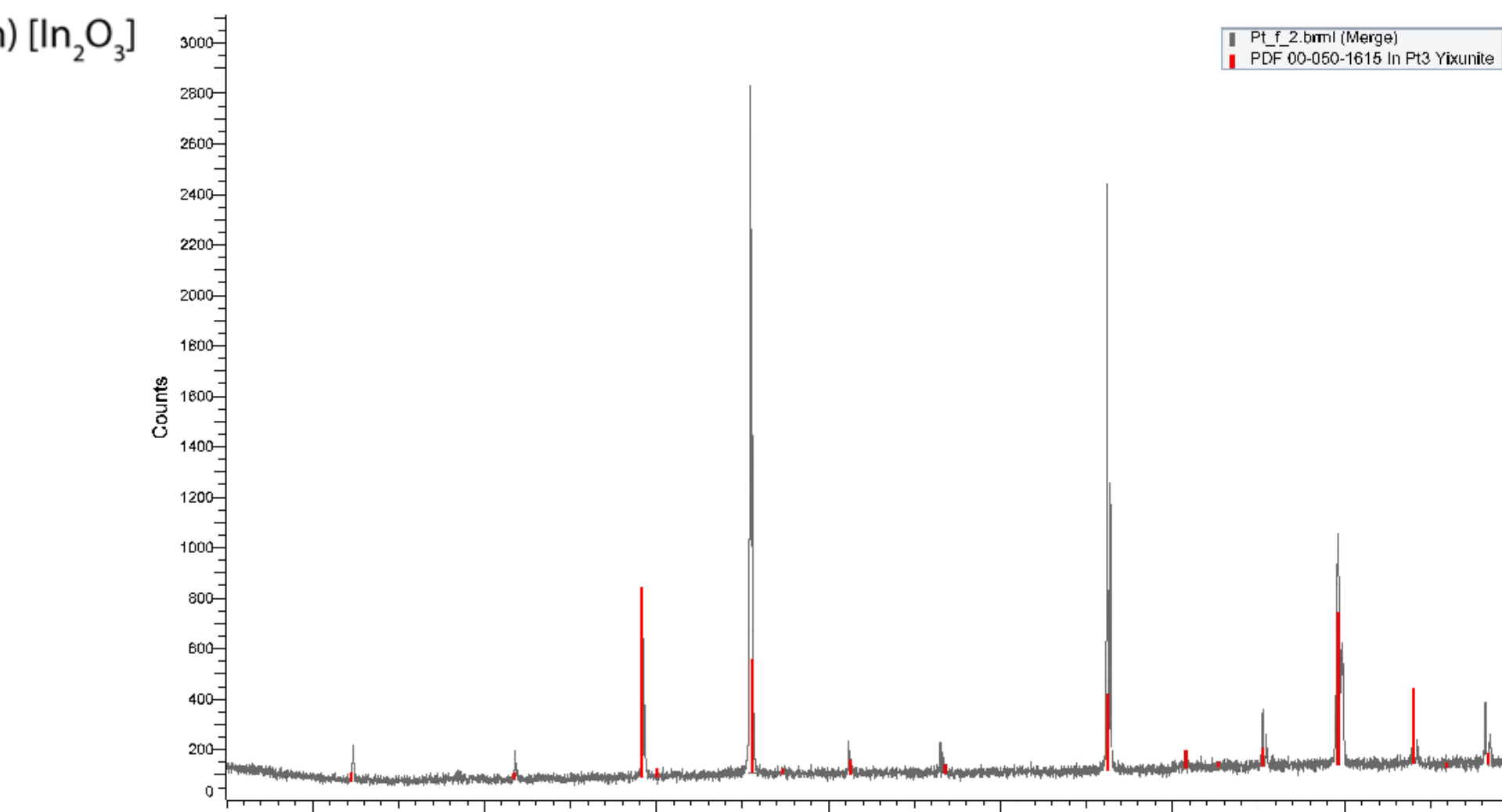
Изменение парциальных давлений компонентов пара над  $\text{In}_2\text{O}_3$  в присутствии Pt.  $p(\text{In})[\text{In}_2\text{O}_3]$ ,  $p(\text{In}_2\text{O})[\text{In}_2\text{O}_3]$ ,  $p(\text{O}_2)[\text{In}_2\text{O}_3]$  – значения парциальных давлений компонентов пара чистого  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

### Гетерогенные равновесия в эффузионной камере



### Константы равновесия и энтальпии реакций, полученные в системе In-O-Pt и для чистого $\text{In}_2\text{O}_3$ \*

$t_{\text{эксп}}$ , мин	$K_p^\circ$ (1)	$K_p^\circ$ (2)	$K_p^\circ$ (3)	$K_p^\circ$ (4)
10	7.58E-12	1.04E-20	1.37E-9	4.07E6
66	7.73E-12	9.72E-21	1.26E-9	4.89E6
129	7.62E-12	1.02E-20	1.34E-9	4.26E6
176	8.23E-12	1.09E-20	1.33E-9	4.67E6
236	8.06E-12	8.52E-21	1.06E-9	7.21E6
356	8.49E-12	8.98E-21	1.06E-9	7.60E6
416	9.11E-12	9.67E-21	1.06E-9	8.10E6
476	1.09E-11	1.08E-20	9.93E-10	1.10E7
536	1.25E-11	1.42E-20	1.13E-9	9.75E6
596	1.08E-11	1.13E-20	1.05E-9	9.75E6
656	1.23E-11	1.15E-20	9.39E-10	1.39E7
689	1.57E-11	1.46E-20	9.25E-10	1.84E7
735	1.67E-11	1.76E-20	1.06E-9	1.49E7
779	1.24E-11	1.31E-20	1.06E-9	1.11E7
792	1.46E-11	1.54E-20	1.06E-9	1.31E7
834	1.35E-11	1.09E-20	8.05E-10	2.09E7
863	1.33E-11	1.41E-20	1.06E-9	1.19E7
891	1.60E-11	2.97E-20	1.86E-9	4.63E6
923	1.00E-11	1.06E-20	1.06E-9	8.97E6
979	1.65E-11	1.75E-20	1.06E-9	1.48E7
$\text{In}_2\text{O}_3$	<b>1.47E-11</b>	<b>2.00E-20</b>	<b>1.35E-9</b>	<b>8.00E6</b>

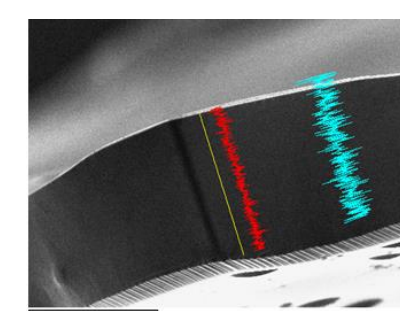


### Фазовый состав образца

Начальный:  $[\text{Pt}+\text{In}_2\text{O}_3]$

Конечный:  $[\text{Pt}_3\text{In}+\text{In}_2\text{O}_3]$

Образование и состав интерметаллида  $\text{Pt}_3\text{In}$  установлены на основании РФА, весового ( $x(\text{In}) = 24.7\%$ ) и элементного анализа ( $x(\text{In}) = 27.24\%$ ).



Распределение элементов (Pt – синий, In – красный) вдоль линии сканирования (EDS)

$t_{\text{эксп}}$ , мин	$\Delta_r H^\circ_0$ (1)	$\Delta_r H^\circ_0$ (2)	$\Delta_r H^\circ_0$ (3)	$\Delta_r H^\circ_0$ (4)
66	900.7	1406.8	506.0	-37.1
129	902.5	1408.6	506.2	-36.6
176	901.5	1407.7	506.3	-37.0
236	901.7	1410.9	509.2	-38.9
356	901.0	1410.2	509.2	-39.1
416	900.1	1409.3	509.2	-39.4
779	896.2	1405.4	509.2	-40.7
792	889.5	1396.0	506.4	-41.1
834	890.5	1400.5	509.9	-43.1
863	893.7	1402.0	508.3	-40.9
891	892.9	1394.8	501.9	-37.0
923	900.4	1410.5	510.1	-40.0
979	896.8	1408.8	511.9	-42.4
$\text{In}_2\text{O}_3$	<b>889.2±12.7</b>	<b>1394.6±14.6</b>	<b>505.3±12.4</b>	<b>-40.4±9.9</b>

\* Smirnov AS, Gribchenkova NA, Alikhanyan AS. Vaporization thermodynamics of  $\text{In}_2\text{O}_3$  by Knudsen effusion mass spectrometry. The standard enthalpy of formation of  $\text{In}_2\text{O}(\text{g})$ . Rapid Commun Mass Spectrom. 2021 Aug 15;35(15):e9127. doi: 10.1002/rcm.9127.

Непротиворечивость полученных величин энтальпий реакций парообразования  $\text{In}_2\text{O}_3$  методом расчета «по третьему закону термодинамики» при исследовании  $\text{In}_2\text{O}_3$  в присутствии Pt и чистого  $\text{In}_2\text{O}_3$  обусловлена сохранением в эффузионной камере Кнудсена состояния системы In-O-Pt близкого к равновесному ( $a(\text{In}_2\text{O}_3)$  близка к 1). При этом абсолютные значения парциальных давлений компонентов пара существенно отличаются от величин, соответствующих чистому  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Таким образом, при высокотемпературных исследованиях в неокислительной атмосфере, Pt и подобные металлы не являются инертными относительно оксидов, содержащих в насыщенном паре металл, а получаемые в таких условиях результаты могут быть некорректно интерпретированы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086)