

# 复合诱饵用 $K_2CO_3$ 热分解和高温电离特性

李晓霞, 郭宇翔

(电子工程学院 安徽省红外与低温等离子体重点实验室, 安徽 合肥, 230037)

**摘 要:** 为了分析  $K_2CO_3$  作为红外/雷达复合诱饵添加剂的可行性, 利用 TG-DSC 技术考察了  $K_2CO_3$  的热分解特性, 并采用化学平衡计算软件(CEA)计算了  $K_2CO_3$  在 2 200~2 600K 下的自由电子密度和热解焓。结果表明:  $K_2CO_3$  在 293~1 473K 的热分解焓为 -595.7kJ/mol; 在 2 200~2 600K 温度下的热解焓为 1 147.0~1 179.6kJ/mol, 分解产物以气态 K 为主, 自由电子密度达  $10^{20} \sim 10^{21}$  数量级。该结果有助于进一步研究红外/雷达复合诱饵的合理配方及其热电离特性。

**关键词:** 红外诱饵;  $K_2CO_3$ ; 热分解; CEA; 自由电子密度

中图分类号: TQ560 文献标识码: A

## Thermo-decomposition Characteristics of $K_2CO_3$ Used as Composite Decoy Additive

LI Xiao-xia, GUO Yu-xiang

(Key Lab of Infrared and Low Temperature Plasma of Anhui Province, Electronic Engineering Institute, Hefei, 230037)

**Abstract:** To investigate the feasibility of  $K_2CO_3$  to be used as additive of infrared/radar composite decoy, thermo-decomposition characteristics of  $K_2CO_3$  at 293~1 473K were measured by TG-DSC, and free electron density and enthalpy of  $K_2CO_3$  at 2 200~2 600K were calculated by CEA (Chemical Equilibrium with Application). The results show that decomposition enthalpy of  $K_2CO_3$  at 293~1 473K is -595.7kJ/mol. And the thermo-decomposition products of  $K_2CO_3$  at 2 200~2 600K is mainly composed of K gas, while the degree of free electron densities are  $10^{20} \sim 10^{21}$ , and heat needed is 1 147.0~1 179.6 kJ/mol. The results help to a furth study on optimal formula and thermo-ionization characteristics of IR/Radar composite decoy.

**Key words:** Infrared decoy;  $K_2CO_3$ ; Thermo-decomposition; CEA; Free electron density

在目前新兴的红外/雷达复合诱饵技术中, 易电离物质的添加日益受到重视<sup>[1-2]</sup>。如在重诱饵表面涂覆易电离物质来模拟目标穿越大气层时的等离子体尾迹特征; 或将其添加在红外诱饵中, 借助诱饵燃烧产生的强热迅速电离, 模拟目标的射频散射特性。电离能较低的碱金属盐类, 如  $CsNO_3$  往往是易电离材料的首选。笔者已经对  $CsNO_3$  的热分解特性、动力学机理及其与红外诱饵的兼容性进行了研究<sup>[3-4]</sup>。但由于  $CsNO_3$

属于稀有碱金属盐, 价格昂贵, 而红外/雷达复合诱饵为一次性消耗的干扰器材,  $CsNO_3$  的添加和使用会增大诱饵的制造和使用成本, 降低效费比。

$K_2CO_3$  原料易得、成本低廉, 且 1mol $K_2CO_3$  含有 2mol 易电离的 K 元素, 具有作为复合诱饵添加剂的潜力。本文将利用 TG-DSC 技术考察  $K_2CO_3$  的热分解特性, 并采用化学平衡计算软件(CEA)对  $K_2CO_3$  热分解产生的自由电子密度和热分解需要的能量进

收稿日期: 2008-04-29

作者简介: 李晓霞(1969-), 女, 教授, 博士, 主要从事光电对抗及相关材料技术研究。

基金项目: 某国防预研项目

行计算,以期对进一步研究复合诱饵的合理配方及其热电离特性提供理论和实验指导。

## 1 实验

采用国药集团试剂公司的  $K_2CO_3$  (A.R.) 试剂; 仪器为日本岛津公司的 DTG-60H 热重-差热综合分析仪; 样品初始质量为 6.610 mg, 实验气氛为空气, 温度变化范围为 20~1 200 °C, 升温速率为 10 °C·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1. $K_2CO_3$ 的 TG-DSC 特性分析

实验所得  $K_2CO_3$  的热重、差热曲线分别如图 1、图 2 所示。图 1 表明,  $K_2CO_3$  样品在 880 °C 左右开始明显分解, 升温至 1 200 °C 以后剩余物质质量基本恒定, 在 1 142 °C 时失重率达 90.02%。

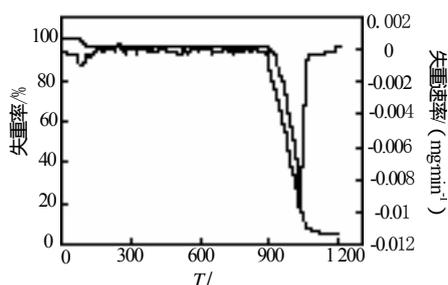


图 1  $K_2CO_3$  在空气中热分解的 TG-DrTG 曲线

Fig.1 TG and DrTG curves of  $K_2CO_3$  heated in air

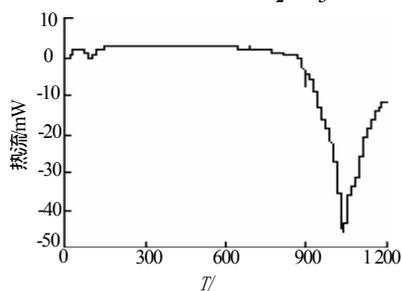


图 2  $K_2CO_3$  在空气中热分解的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of  $K_2CO_3$  heated in air

对照图 1 和图 2 可以看出,  $K_2CO_3$  的热分解主要包括 3 个吸热过程, 各过程对应的温度范围、温度峰值及热效应列于表 1。

第 1 个吸热过程发生在 76.8~123.3 °C 之间, 峰顶温度 98.4 °C。其 TG-DrTG 曲线在该处有明显失重发生, 这可归因于  $K_2CO_3$  的内部结晶水蒸发。在

890.7~904.4 °C 出现了第 2 个吸热峰, 峰顶温度 898.6 °C, 吸热焓为 -1.44 kJ/mol, 在 TG 和 DrTG 曲线上没有相应的质量损失 鉴于  $K_2CO_3$  的熔点为 891 °C, 因此, 该吸热对应  $K_2CO_3$  的熔化过程。随着温度进一步升高, DSC 曲线在 973.6~1 093.6 °C 区间出现了第 3 个吸热峰, 峰顶温度为 1 039.2 °C, 吸热焓为 -584.6 kJ/mol 与 TG 曲线 1 040 °C 附近 90.0% 的失重完全对应, 显然可归因于  $K_2CO_3$  的吸热分解。  $K_2CO_3$  由常温固态至完全热分解的热效应为上述 3 个吸热焓之和, 即 -595.7 kJ/mol, 约为相同条件下  $CsNO_3$  分解热效应的 10 倍<sup>[3]</sup>。显然,  $K_2CO_3$  在此阶段的热分解较  $CsNO_3$  困难得多。这主要是由于碱金属碳酸盐的热稳定性远大于碱金属硝酸盐, 其热分解反应需要在高温下进行的缘故。

表 1  $K_2CO_3$  受热过程的热效应

Tab.1 Enthalpies of  $K_2CO_3$  heated in air

DSC 峰值	$T$ / °C	$T_{\text{峰顶}}$ / °C	$H$ / (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$H_{\text{总}}$ / (kJ·mol <sup>-1</sup> )
1	76.8~123.3	98.4	-9.68	
2	890.7~904.4	898.6	-1.44	-595.7
3	973.6~1 093.6	1 039.2	-584.6	

在随后 1 000~1 200 °C 之间  $K_2CO_3$  质量基本处于恒定值, 但依然存在明显的吸热过程, 由于实验条件限制, 不能准确描述剩余物质在温度继续升高条件下的状态变化, 可以推测, 剩余的凝聚相物质以及气态产物会随温度的升高进一步发生复杂的热解反应。要进一步确定  $K_2CO_3$  的高温热解产物及电离性能, 还需借助一定的计算方法对其热解产物和自由电子密度进行计算。

### 2.2 $K_2CO_3$ 热解产物和自由电子密度的计算

#### 2.2.1 最小自由能原理计算平衡组分

对  $K_2CO_3$  热分解产物组分进行准确计算, 能够确定产物中的自由电子密度, 对推断  $K_2CO_3$  作为诱饵添加剂的可行性具有重要意义。  $K_2CO_3$  的热分解是一个复杂的化学反应过程, 产物组成相对较复杂, 较难根据经典的化学反应方程准确计算产物的组分, 可利用最小自由能原理通过计算机编程进行计算。

自由能是封闭体系中化学反应达到平衡的判据。当化学反应在恒温、恒压下进行, 并且体系对外只做体积功时, 体系的自由能随着反应的进行而不断下降, 当下降到最小值时, 反应达到平衡状态, 此时反

反应物和生成物的混合组分就是平衡组分<sup>[4]</sup>。用此原理可以求得产物的组成和比例。

假设 $N$ 种反应产物中共有 $L$ 种化学元素,包括 $m$ 种气相产物和 $N - m$ 种凝聚相产物。

根据能量守恒原理有:

$$\sum_{j=1}^N a_{ij} n_j - b_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, L) \quad (1)$$

式(1)中: $b_i$ 代表第 $i$ 种元素的初始质量, $n_j$ 表示第 $j$ 种产物的摩尔数, $a_{ij}$ 表示第 $j$ 种产物中第 $i$ 种元素的摩尔质量。

体系的自由能可以表示为:

$$G = \sum_{j=1}^N \mu_j n_j \quad (2)$$

式(2)中: $\mu_j$ 表示第 $j$ 种产物的化学势,其可以表示为:

$$\mu_j = \begin{cases} \mu_j^0 + RT \ln \frac{n_j}{n} + RT \ln P & (j=1, 2, \dots, m) \\ \mu_j^0 & (j=m+1, \dots, N) \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中: $\mu_j^0$ 表示第 $j$ 种产物的标准化学势, $P$ 为系统的压力。

式(1)、(2)构成了最小自由能计算化学平衡产物组分的基本方程,通过计算机编程即可计算出化学反应平衡时各种产物的组分。

CEA (Chemical Equilibrium with Application) 是美国路易宇航中心开发的基于最小自由能原理,用于计算复杂化学反应平衡的程序<sup>[5]</sup>。利用CEA可以计算出在一定温度和压力条件下分解的产物组分,包括自由电子摩尔数。在等压 $1.033 \text{ kg/cm}^2$ 条件下, $\text{K}_2\text{CO}_3$ 热分解产物各组分与温度的关系如表2所示。

表2  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 主要热解产物的摩尔数 mol

$T/K$	2 200	2 300	2 400	2 500	2 600
$n_e \times 10^{-4}$	0.7	1.2	1.9	3.1	4.8
$n_{\text{CO}_2}$	0.29	0.28	0.27	0.26	0.24
$n_{\text{K}}$	0.52	0.53	0.53	0.53	0.52
$n_{\text{KO}}$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04
$n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$	0.01	-	-	-	-
$n_{\text{K}_2\text{O}}$	0.01	-	-	-	-
$n_{\text{O}_2}$	0.12	0.12	0.13	0.13	0.14
$n_{\text{CO}}$	-	0.01	0.02	0.03	0.04

注:除了自由电子外,表1所列物质的摩尔数均大于0.01。

由于 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 热分解所需温度较高,在较低温度时产物体系中存在大量凝聚态组分,计算软件无法完成

计算。表2中仅列出2 200~2 600K温度下 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 热分解产物组分。由表2可以看出,产物中K蒸汽占绝对优势,且随温度升高没有明显变化;而自由电子摩尔数却随温度上升逐渐增大。热解产物中有一定的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{O}_2$ 存在,还有极少量的气态KO和CO组分。

### 2.2.2 自由电子密度计算

自由电子密度是影响复合诱饵中射频干扰性能的一个关键参数,计算不同温度下 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 热分解产物中自由电子密度对设计诱饵配方、评估诱饵的干扰性能有重要意义。从表2可以看出,在温度达到2 200K以后,分解产物中凝聚态组分基本可以忽略。根据理想气态状态方程可得在温度 $T$ 时,1mol气态产物体积为:

$$V = 22.4 \frac{T}{T_0} \times 10^{-3} \quad (\text{m}^3) \quad (T_0=273.15\text{K}) \quad (4)$$

则相应的自由电子密度 $N_e$ 为:

$$N_e = \frac{n_e N_A}{22.4 \frac{T}{T_0} \times 10^{-3}} \quad (5)$$

式(5)中: $n_e$ 为自由电子摩尔数, $N_A$ 为阿伏加德罗常数。

根据不同温度下自由电子的摩尔数 $n_e$ ,可得相应的自由电子密度 $N_e$ 结果列于表3。从表3可知 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 在2 200K时产生的自由电子密度为 $2.33 \times 10^{20} / \text{m}^3$ ,且随温度的升高而逐渐增大,至2 600K时达到 $1.36 \times 10^{21} / \text{m}^3$ ,与 $\text{CsNO}_3$ 的自由电子密度在同一数量级<sup>[6]</sup>。

表3  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 热解产物的自由电子密度

$T/K$	2 200	2 300	2 400	2 500	2 600
$n_e \times 10^{20} / \text{m}^3$	2.33	3.83	5.81	9.10	13.6

### 2.2.3 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 热解所需热量的计算

$\text{K}_2\text{CO}_3$ 热分解反应需要吸收大量的热,只有达到一定温度才能电离产生高密度等离子体。实际使用过程中,必须合理配制诱饵配方,以便能释放足够的热量,满足 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 热解的需要。

根据热力学原理,等压条件下如果系统只对外做体积功,则系统吸收的热量等于其焓变<sup>[7]</sup>。CEA计算结果 $H_{\text{产物}}^0$ 中包含产物体系的标准生成焓,因此,只要查得 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 标准生成焓,就可计算出分解前后系统的焓变,获得 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 分解需要的热量。即:

$$\Delta H = H_{\text{产物}}^0 \bar{M} - H_f^0 (298.15) \quad (6)$$

$K_2CO_3$ 在不同温度下分解产物的标准生成焓及平均分子量列于表4。已知 $K_2CO_3$ 的 $H_f^0(298.5) = -151.0 \text{ kJ/mol}$ <sup>[8]</sup>，则可由式(6)计算出相应的热解焓变，结果列于表4，于是得到每摩尔 $K_2CO_3$ 热解所需要的能量。与在2 200~2 600K条件下的计算结果相比， $K_2CO_3$ 的热解焓变约为 $CsNO_3$ 的2倍，较两者在293~1 473K阶段的热分解焓变差别明显减小。因为此阶段 $K_2CO_3$ 已分解得较完全，所吸收的热量主要用于做体积功以及K的电离。

表4  $K_2CO_3$ 的热解焓变Tab.4 Thermo-decomposition enthalpies of  $K_2CO_3$ 

T/K	2 200	2 300	2 400	2 500	2 600
$H_{\text{产物}}^0 / (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	-97.87	98.94	269.48	455.86	674.00
$\bar{M}$	41.28	40.59	40.21	39.85	39.44
$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1 147.00	1 155.02	1 161.84	1 169.17	1 177.59

由于在此计算过程中假设系统只对外做体积功，因此计算结果仅仅是理想状态下所需的最小能量，实际需要能量必然大于此能量。

### 3 结论

(1)  $K_2CO_3$ 在293~1 473K的热分解焓为-595.7 kJ/mol。

(2) CEA计算结果表明， $K_2CO_3$ 在2 200~2 600K温度下的分解产物以气态K为主，自由电子密度达到 $10^{20} \sim 10^{21}$ 数量级，所需热量为1 147.0~1 177.6kJ/mol。

(3) 与 $CsNO_3$ 相比， $K_2CO_3$ 的初期分解比较困难，需要消耗大量的热能；在高温阶段，热解对能量的需求减弱，体系中自由电子密度与 $CsNO_3$ 在同一数量级。

#### 参考文献：

- [1] 陈永生, 胡宏伟. 国外红外诱饵现状与发展趋势[J]. 光电技术应用, 2003(3):14-15.
- [2] 郭宇翔, 李晓霞. 基于等离子体反射特性的雷达诱饵技术研究[J]. 光电技术应用, 2006,21(6):18-21.
- [3] 李晓霞, 郭宇翔. 复合诱饵用 $CsNO_3$ 添加剂的热分解动力学研究[J]. 火工品, 2008(1):29-31.
- [4] 崔庆忠, 焦清介. 基于最小自由能原理设计黑火药组成[J]. 含能材料, 2004(4):214-217.
- [5] Sanford Gordon, McBride Bonnie J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications[R]. I. Analysis, NASA RP-1311, 1994.
- [6] 郭宇翔, 李晓霞. 硝酸铯热分解特性研究[J]. 火工品, 2007(1):24-27.
- [7] 常贺英, 夏淑倩, 陈明鸣. 化工热力学[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [8] Michael J. Zehe, Sanford Gordon. A computer code for generating tabular thermodynamic functions from NASA Lewis coefficients[R]. NASA/TP-2001-210959, 2002.