

文章编号:1006-9941(2009)03-0278-05

## 纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的制备及对 AP 热分解的催化

吴秉衡, 胡双启

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:**采用油/水界面间的化学共沉淀反应制备了纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体,并运用差示扫描量热仪(DSC)研究了纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体的热分解特性,利用 XRD,TEM 对不同温度煅烧生成的纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  进行了表征,采用 DSC 研究了不同含量纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  对高氯酸铵(AP)热分解的催化影响。结果表明:300 °C 左右尖晶石型  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  已开始形成,随温度升高,晶化趋于完全,而粒子的晶粒度逐渐增大,500 °C 下可获得粒径较小、结晶良好的尖晶石型纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; 在 AP 中添加纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  后,可使 AP 在较低温度下发生热分解,并且对 AP 热分解的催化作用随其含量增加而增强。

**关键词:**物理化学; 纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; 油酸钠; 高氯酸铵; 热分解; 催化作用

**中图分类号:** TJ763; TQ426.8; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.007

### 1 引言

端羟基聚丁二烯复合固体推进剂(AP/HTPB 推进剂)具有黏度低、工艺与力学性能良好、可容纳较高固体含量以及燃速调节范围宽等优点<sup>[1]</sup>,因而适合于研制高固体含量配方和大型浇铸工艺装药,使推进剂能达到优良的综合性能,因而在战略、战术导弹的火箭发动机中获得广泛应用。在 AP/HTPB 推进剂中,高氯酸铵(AP)作为氧化剂,一般占推进剂总质量的 65%~71%,因而 AP 的热分解特性与推进剂的燃烧性能密切相关,研究 AP 的热分解特性可以推测推进剂的燃烧性能<sup>[2]</sup>。

目前,许多学者研究了不同纳米氧化物粉体,如 NiO, PbO, CuO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等对 AP 热分解过程的催化作用<sup>[3-6]</sup>,如纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  均对 AP 的热分解过程表现出良好的催化效果。在一定条件下,复合金属氧化物可结合多种金属氧化物的性质,从而在某些方面表现出较单一金属氧化物更好的催化性能<sup>[7]</sup>。作为典型的尖晶石结构铁氧体,纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  不仅具有纳米材料赋予的特殊物理和化学性能,还具有特殊的磁性能和催化性能,除广泛应用于磁记录介质、磁性流体以及医学诊断等方面外<sup>[8]</sup>,还是合成苯乙烯、癸二酸二乙酯等的有效催化剂<sup>[9-10]</sup>。但是,有关纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  对 AP 热分解反应催化性能的研究尚未见文献报道。

本文采用油/水界面间的化学共沉淀反应制备了

纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体,并运用差示扫描量热仪(DSC)研究了纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体的热分解特性,及 500 °C 条件下煅烧产物对 AP 热分解的催化性能,初步分析了纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的催化作用机理,以为寻找更高效的 AP/HTPB 推进剂燃烧催化剂提供实验依据。

### 2 实验

#### 2.1 试剂及仪器

试剂:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、环己烷、油酸钠、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)均为分析纯。

仪器:H-800 型透射电镜(日本 Hitachi 公司); X 粉末射线衍射仪 Bruker D8(德国 Bruker 公司); SDTQ600 型热分析仪(DSC-TG 美国 TA 公司)。

#### 2.2 纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的制备

将 12.8 g 油酸钠,80 mL 蒸馏水,40 mL 无水乙醇置于 1000 mL 圆底烧瓶中,升温至 75 °C,使其溶解,后加入 200 mL 环己烷和  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.2 g)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.7 g)的混合乙醇水溶液 40 mL,反应 1 h 后,利用蠕动泵滴加 5% (质量分数)的 NaOH 水溶液至 pH 值约为 11,继续回流 2 h 后,冷却至室温,经分液、离心、洗涤后于 70 °C 干燥 12 h 后制得前驱体。将前驱体研碎后,分别在 300,500,700,900 °C 下煅烧 8 h,通过固相反应生成  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米晶体粒。

#### 2.3 对 AP 热分解的催化性能测试

按质量比为 99 : 1,98 : 2,95 : 5,分别称量 AP 与纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  在一定量的乙醇溶液中混合、研磨,待乙醇溶剂挥发后对样品进行 DSC 热分解特性分析,升温速度为 20 °C/min,  $\text{N}_2$  气流速 20 mL/min,试样量

收稿日期:2008-12-04; 修回日期:2009-03-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 550774068)

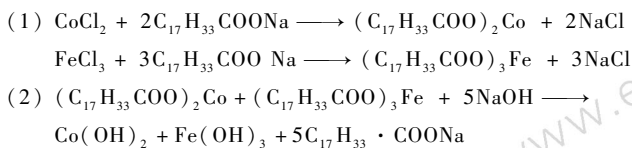
作者简介:吴秉衡(1967-),男,实验师,硕士,主要从事含能材料性能测试研究。e-mail: wbh@nuc.edu.cn

1.5 mg左右,量程 50 ~ 550 °C,使用常压开口的氧化铝坩埚,根据 AP 热分解温度和表观分解热的变化衡量催化剂的活性。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的制备过程分析

由制备过程可知,反应体系包含环己烷油相及水相,纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体制备过程主要分为两步:



由(1)(2)可知,油酸钠在反应过程中起着尤为重要的作用,在反应(1)中, $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 与油酸钠生成油溶性的 $(\text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{COO})_2\text{Co}$ 和 $(\text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{COO})_3\text{Fe}$ ,随后由水相转移到油相中,随着 NaOH 水溶液的滴加,在油/水界面发生反应(2),从而生成包覆表面活性剂油酸钠的纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体  $\text{Co}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

对前驱体样品进行 DSC-TG 热分解特性分析,结果见图 1。从图 1 中可看出,在 149.8 °C 之前,DSC 曲线上有微小的吸热峰,对应 TG 曲线上样品的质量损失为 7.1%,这主要是因样品表面吸附的残留有机物和水分的挥发所造成。在 149.8 ~ 311.3 °C 范围内,DSC-TG 为强放热峰,为  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  脱水反应的吸热过程和  $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应生成无定形  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的放热过程,以及表面油酸钠热分解吸热过程的综合热效应,这一范围对应样品质量损失为 9.9%,其中,当温度达到 217.1 °C 时,放热量急剧增加,与之对应的 TG 曲线也急剧下滑,至 224.3 °C 时出现拐点,此时放热量达到最大值,之后热质量损失速率降低。311.3 °C 以后,从 DSC 曲线上可看出,产生的是吸热效应,这是无定形尖晶石晶格逐渐转变为晶态尖晶石所引起的,说明在 300 °C 左右尖晶石型  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  已经开始形成。据此选择煅烧温度在 300 °C 以上。

#### 3.2 纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的 XRD 谱和 TEM 表征

图 2 为纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱物在不同温度下煅烧后的 XRD 图。由图 2 可见,经 70 °C 干燥后的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体峰形很宽,除(311)晶面外,基本没有出现其他特征峰,表明前驱体结晶很不完整;300 °C 煅烧后, $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  晶体结构虽然已经形成,但结晶不完整,存在晶体缺陷,这一点与 TG-DSC 的分析结果相一致;500 °C 煅烧后,产物晶化已较完全,其特征峰与 PDF 卡中的 79-1744 (尖晶石结构的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) 标准图谱相吻合,无其他杂质

峰,说明在 500 °C 下焙烧可得到晶化的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  产物。随着焙烧温度的升高,产物的结晶度逐渐提高且有的特征峰发生分裂,说明晶体趋于完美,特征峰强度逐渐变大,峰型越来越尖锐,半高峰宽(FWHM)急剧减小,从而导致粒子的晶粒度逐渐变大。根据 Scherrer 公式<sup>[3]</sup>  $D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$  可以计算出纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  粒子的平均晶粒度,其中  $k = 0.89$ ,  $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ,  $\beta$  为(110)晶面的半峰宽(弧度), $\theta$  为衍射角。根据 Scherrer 公式计算出的粒子的平均晶粒度见表 1。

图 3 为采用油/水界面间的化学共沉淀反应制备的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体经 300 °C 和 500 °C 煅烧后的 TEM 照片和粒度分布曲线。

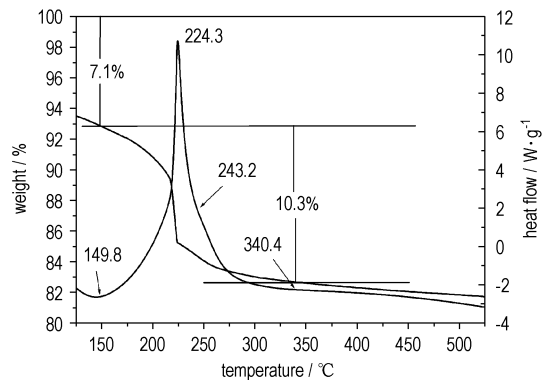


图 1 纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体的 DSC-TG 曲线

Fig. 1 DSC-TG curves of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles precursor

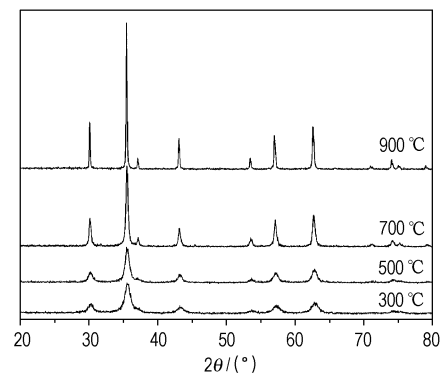


图 2 不同煅烧温度制备的纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  粉体的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles calcined at different temperatures

表 1 煅烧温度对  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  晶粒度的影响

Table 1 Effect of calcined temperature on crystallite size of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles

T/ °C	300	500	700	900
$D_{311}/\text{nm}$	20.3	26.7	50.3	107.1

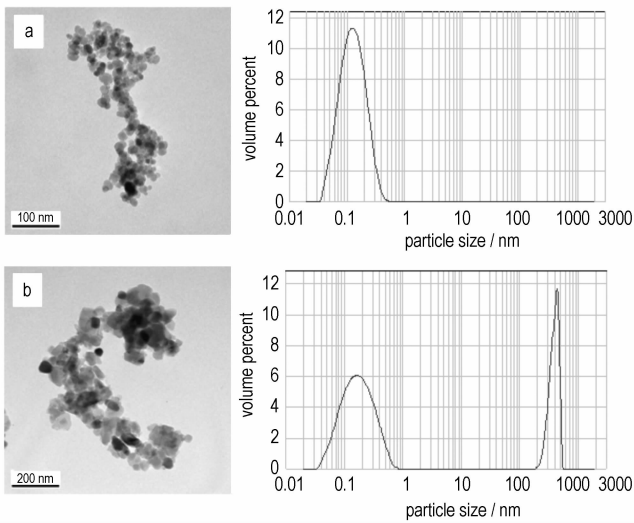


图3 经 300 °C (a) 和 500 °C (b) 煅烧后纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles calcined at 300 °C (a) and 500 °C (b)

从图3可以看出,采用油/水界面间的化学共沉淀反应制备的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体经 300 °C 煅烧后制得的样品晶粒约 20 nm 左右,呈椭球形;经 500 °C 煅烧制得的样品晶粒稍大,约 30 nm,呈立方形,这与 XRD 图谱及 Scherrer 公式计算结果相一致,进一步说明煅烧温度对纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  粒子晶型和粒径的影响,经 500 °C 煅烧后的样品晶型与 300 °C 煅烧制得的样品相比,晶化更加完全,粒径略有增加。粒度分析结果与透射电镜结果呈现出差异性,主要与两者的测试原理不同有关,前者测试的是纳米材料的二次粒度大小,而后者为原始粒度,说明纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  容易团聚,粒度测试结果为软团聚的粒度大小。

图4为采用直接共沉淀法制备的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体经 300 °C 和 500 °C 煅烧后的 TEM 照片。

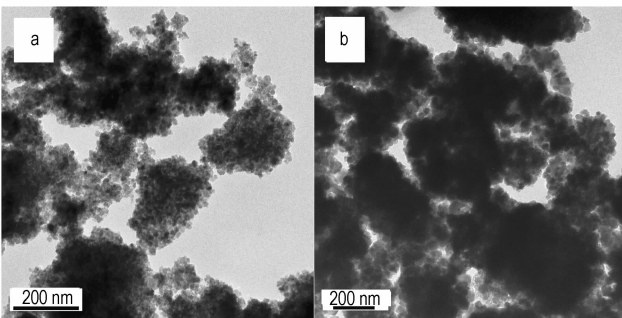


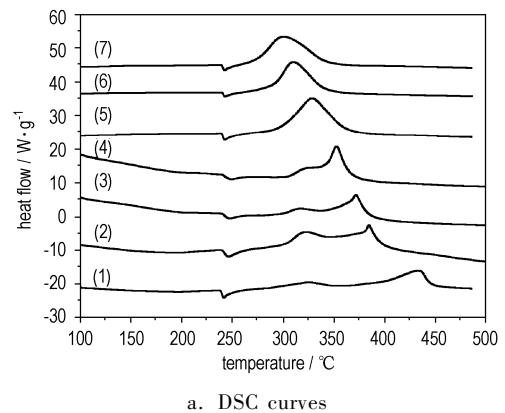
图4 经 300 °C (a) 和 500 °C (b) 煅烧后  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  calcined at 300 °C (a) and 500 °C (b)

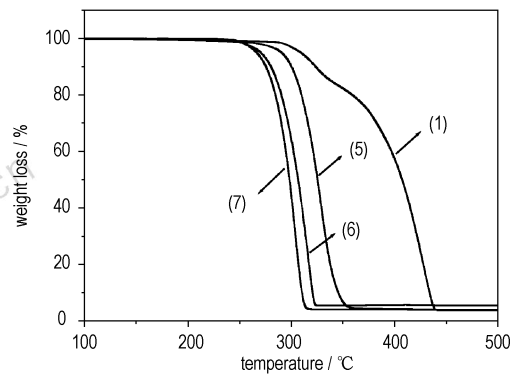
由图4可以看出,经直接共沉淀法制备的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体经 300 °C 和 500 °C 煅烧后,生成的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  粒子发生严重烧结团聚,为不规则块状结构,而且随温度升高,团聚越来越严重。比较图3和图4可见,采用油/水界面间的化学共沉淀反应制备的表面包覆油酸钠  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体,在煅烧过程中,油酸钠的存在,在一定程度上阻止了煅烧过程中磁性材料在磁性作用下的自团聚。

### 3.3 纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 对 AP 热分解的催化活性研究

图5为 AP 与不同含量的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  混合后样品的 DSC-TG 曲线。



a. DSC curves



b. TG curves

图5 不同含量  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  催化 AP 热分解的 DSC-TG 曲线

Fig. 5 DSC-TG curves of AP decomposition catalyzed

by  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles with different contents

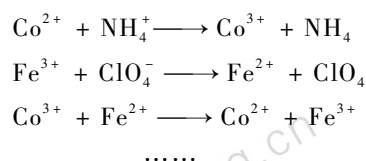
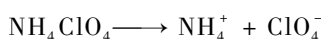
- (1) pure AP, (2) AP + 1% micro- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,
- (3) AP + 2% micro- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (4) AP + 5% micro- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,
- (5) AP + 1% nano- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (6) AP + 2% nano- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,
- (7) AP + 5% nano- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

由图5a可以看出,第一阶段为 AP 的晶型转化过程,AP 由斜方晶系转变为立方晶系(约 242.3 °C);第二阶段为 AP 的低温分解过程<sup>[11-13]</sup>,主要是固-气多相

反应,存在离解与升华过程,分解峰峰温为  $325.7\text{ }^\circ\text{C}$  左右,AP 部分分解为中间产物  $\text{NH}_3(\text{g})$  与  $\text{HClO}_4(\text{g})$ ; 第三阶段为 AP 的高温分解过程,其中气相反应是分解过程的控制步骤,分解峰峰温为  $433.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,AP 完全分解为挥发性产物如  $\text{NO}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等; 不同含量  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  对 AP 的晶型转变温度均无明显影响,其中,不同含量微米级  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  对 AP 的低温分解影响不大,仅使 AP 的高温分解峰峰温提前(分别降低  $48.4$ ,  $61.6$ ,  $80.5\text{ }^\circ\text{C}$ ),表现出一定的催化作用; 而不同含量的纳米级  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  均使 AP 的低温分解峰消失,高温分解峰提前(分别降低  $101.7$ ,  $120.1$ ,  $129.1\text{ }^\circ\text{C}$ ),表明加入纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  催化剂,使 AP 在较低温度下即可发生热分解,对 AP 的热分解具有良好的催化作用,由分解峰峰温可知,微米级  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  对 AP 热分解的催化效果要明显小于相应的纳米级  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 。

由图 5a 可见,当纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的含量为  $1\%$ ,  $2\%$ ,  $5\%$  时,分别使 AP 的高温分解峰峰温下降约  $101.7$ ,  $120.1$ ,  $129.1\text{ }^\circ\text{C}$ ,表观分解热由  $859\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  分别增至  $1308$ ,  $1379$ ,  $1406\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从分解峰的降低程度和表观分解热的增加量两方面来看,纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  对 AP 热分解的催化作用随着  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  含量的增加而增强,表现为其高温放热峰峰温下降及表观分解热提高幅度增大,说明高温分解峰峰温越低,AP 放热越集中(如图 5b, AP 热分解的 TG 曲线斜率增加),从而使放热量越大。当添加  $2\%$  纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  时,其较添加  $1\%$  时高温分解峰峰温下降  $18.4\text{ }^\circ\text{C}$ ,表观分解热提高  $71\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 当添加  $5\%$  纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  时,其较添加  $2\%$  时高温分解峰峰温下降  $9\text{ }^\circ\text{C}$ ,表观分解热提高  $27\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,这表明单纯增加纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的含量,虽其催化性能有所提高,但对 AP 热分解的影响却愈来愈小,而且继续增加纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的含量,因其并非含能物质,势必会影响 AP 热分解的放热量,从而影响其能量性能。

通过研究纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  对 AP 热分解的催化性能,初步分析认为:纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  作为典型的反尖晶石立方晶系铁氧体,由于处于八面体位置的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  可引发电子迁移,从而使其具有独特的电学特性。此外,纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  粒子表面存在大量的晶格缺陷<sup>[14]</sup>,比表面积大,与 AP 能形成良好的接触界面,从而更有助于化学反应的进行。根据文献[3, 15]对 AP 分解过程的研究结果,认为在 AP 的热分解中,电子转移过程可表述如下:



从电子构型上来看,纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  中阳离子的多价态性,可提供良好的电子转移轨道,导致 AP 热分解过程中电荷迁移速度加快,生成的金属高氯化物中间体在热力学上的不稳定性,使 AP 在较低温度下就发生热分解,从而表现出良好的催化作用。

## 4 结 论

(1) 采用油/水界面间的化学共沉淀反应制备了纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  前驱体,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧制得的样品晶粒约  $20\text{ nm}$  左右。

(2) 在反应过程中,油酸钠起着重要的作用,不仅作为反应物参与反应,而且作为表面活性剂有效阻止了前驱体的团聚。

(3) 煅烧温度对纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  晶型及晶粒度有显著的影响,随煅烧温度的升高,产物的晶粒度逐渐增大而晶型趋于完美。

(4) 纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  对 AP 的热分解表现出良好的催化作用,并随纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  含量的增加而增强。

### 参考文献:

- [1] 陈胜,刘云飞,姚维尚.组分对高能 HTPB 推进剂燃烧性能和力学性能的影响[J]. 火炸药学报,2007,30(5): 62-65.  
CHEN Sheng, LIU Yun-fei, YAO Wei-shang. Effect of components on combustion and mechanical properties of HTPB propellant with high energy[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(5): 62-65.
- [2] LIU Lei-li, LI Feng-sheng, TAN Ling-hua, et al. Effects of Ni, Cu, Al and NiCu nanopowders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnic*, 2004, 29(1): 34-38.
- [3] 陈伟凡,李凤生,刘建勋,等. 纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能[J]. 催化学报,2005,26(12): 1073-1077.  
CHEN Wei-fan, LI Feng-sheng, LIU Jian-xun, et al. Preparation of Nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Its Catalytic Performance for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26(12): 1073-1077.
- [4] 马振叶,李凤生,崔平,等. 纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能[J]. 催化学报,2003,24(10): 795-798.  
MA Zhen-ye, LI Feng-sheng, CUI Ping, et al. Preparation of nanometer-sized  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and its catalytic performance for ammonium perchlorate decomposition[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, 24(10): 795-798.
- [5] WANG Yan-ping, ZHU Jun-wu, YANG Xu-jie, et al. Preparation of

- NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 437: 106 – 109.
- [6] 罗元香, 陆路德, 汪信, 等. 纳米级过渡金属氧化物对高氯酸铵催化性能的研究[J]. 含能材料, 2002, 10(4): 148 – 152.  
LUO Yuan-xiang, LU Lu-de, WANG Xin, et al. Study of catalytic activity of nanocrystalline transition metal oxides on  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  [J]. *Chinese Journal of Energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(4): 148 – 152.
- [7] Said A A, Al-Qasbi R. The role of copper cobaltite spinel,  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  during the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 275: 83 – 91.
- [8] JIAO Zheng, GENG Xiang, WU Ming-hong, et al. Preparation of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by spraying co-precipitation and structure characterization [J], *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, 313 – 314: 31 – 34.
- [9] 石晓波, 李春根, 汪德先.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米微粒的制备及其催化性能 [J]. 化学通报, 2002, 65(8): 544 – 546.  
SHI Xiao-bo, LI Chun-gen, WANG De-xian. Preparation and catalytic activity of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ultrafine particle [J]. *Chemistry*, 2002, 65(8): 544 – 546.
- [10] 金华峰, 李宝璋. 纳米复合固体超强酸  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  催化合成癸二酸二乙酯 [J]. 应用化学, 2003, 20(1): 10 – 14.  
JIN Hua-Feng, LI Bao-Zhang. Preparation of nanosized solid superacid  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and catalytic synthesis of diethyl sebacate [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2003, 20(1): 10 – 14.
- [11] Boldyrev V. V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443: 1 – 36.
- [12] 李疏芬, 江治, 赵凤起, 等. 纳米金属粉对高氯酸铵热分解动力学的影响 [J]. 化学物理学报, 2004, (5): 112 – 117.  
LI Shu-fen, JIANG Zhi, ZHAO Feng-qi, et al. The effect of nano metal powders on the thermal decomposition kinetics of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2004, (5): 112 – 117.
- [13] 杨毅, 曹新富, 刘磊力, 等. 纳米过渡金属粉对 AP 热分解的催化作用 [J]. 含能材料, 2005, 13(5): 273 – 278.  
YANG Yi, CAO Xin-fu, LIU Lei-li, et al. Catalysis of nanometer transition metals on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 273 – 278.
- [14] Chiu W. S., Radiman S., Abd-Shukor R., et al. Tunable coercivity of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles via thermal annealing treatment [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 459(1 – 2): 291 – 297.
- [15] Politzer P., Lane P. Energetics of ammonium perchlorate decomposition steps [J]. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1998, 454: 229 – 235.

## Preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles and Their Effects on the Thermal Decomposition of AP

WU Bing-heng, HU Shuang-qi

(College of Chemical Engineering & Environment, North China University, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The precursor of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles was prepared by in situ chemical precipitation at the oil-water interface, and its thermal decomposition characteristics were studied by DSC. The as-prepared  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles calcined at different temperatures were characterized by XRD and TEM, and the effects of catalysis of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with different contents on the ammonium perchlorate decomposition were studied by DSC. Results show that  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with spinel structure initially are formed at 300 °C, and with the increasing of calcination temperature, the crystallization tends to be completed and the crystallite size increases gradually. The  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with small particle size and good crystallinity can be obtained after heat treatment at 500 °C. Adding  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles can remarkably decrease the high temperature decomposition peaks of AP and the catalytic effect is increased with the increasing of content of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles.

**Key words:** physical chemistry;  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticle; sodium oleate; ammonium perchlorate; thermal decomposition; catalysis