

文章编号:1006-9941(2023)06-0561-07

Al@Co 微米核壳含能粒子的可控制备与性能

徐向远,郭泽荣,相 宁,陈永鹏,张辉超,马小霞,周遵宁

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

摘要: 为提高铝粉能量释放速率,分别通过置换和先置换后化学镀的方法将微米铝表面的惰性氧化铝层替换为导热系数更高的钴壳层,得到钴壳层厚度分别为 90,150,200,250 nm 的 Al@Co 核壳含能粒子,并对其进行扫描电镜、透射电镜、能量色散谱、振动样品磁强计,以及热性能测试。结果表明,钴壳层致密均匀、厚度可控,且随着钴壳层厚度增加,粒子的自然抗氧化能力逐渐增强;各粒子表现出典型的铁磁滞回线,进一步证实了铁磁性物质钴的存在;包覆有 200 nm 钴壳层的 Al@Co 核壳含能粒子完全克服铝粉吸热,对外表现为剧烈放热,放热量为 $521.40 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,是一种有潜力的新型绿色起爆药燃料组分。

关键词: 绿色起爆药;Al@Co 核壳含能粒子;置换法和化学镀法;壳层厚度可控;高温自蔓延合成反应

中图分类号: TJ55; TB3

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023056

0 引言

起爆药是一类军用或民用的敏感含能材料,能够在低外部刺激(如火焰、针刺、摩擦、静电等)条件下发生爆燃或爆炸,并释放出足够的能量引发下级装药^[1]。传统的起爆药如雷酸汞、叠氮化铅等含有重金属物质,具有水解不稳定、污染环境等缺陷^[2]。因此,新型绿色起爆药^[3-6]引起了学者们的广泛关注,其中铝粉由于燃烧热值高($31.07 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)、含量丰富、无毒、成本低廉等^[7-8],常被用做新型绿色起爆药中的燃料组分。因此,提高铝粉的能量释放速率对于提高新型绿色起爆药的起爆能力具有重要意义。

目前提高铝粉能量释放速率的方法主要有 2 种。一是减小粒子尺寸,随着氧化传质距离的缩小,铝粉的能量释放速率能够得到增强^[9],然而纳米级铝粉由于氧化铝含量较高、易团聚、安全性差、生产成本高

等^[10],在实际应用中面临很大的困难。二是表面包覆改性,近年来,表面包覆改性被认为是提高铝粉能量释放速率的有效方法^[11],含氟化合物^[12-14]、金属氧化物^[15]、硝化棉^[16]、镍^[17]、铁^[18]、钴^[19]等作为包覆层都表现良好,其中金属单质钴引起了极大的关注,大量研究认为铝和钴之间的高温自蔓延合成(Self-propagation high-temperature synthesis, SHS)反应能够释放大量的热^[20-21],从而促进铝粉的能量释放;并且过渡金属钴对于起爆药中常用的氧化剂高氯酸铵(AP)等有优异的催化性能^[19]。Wang 等^[22]通过金属有机化学气相沉积设备(MOCVD)进行铁纳米粒子在铝粉表面的包覆,通过调控沉积时间来控制外壳铁的厚度,热性能测试表明包覆有铁的 Al 粉放热量和增重率相较于原始铝粉均有较大提升,其中铁含量为 7.79% 的 Al@Fe (Al 为核,Fe 为壳)核壳粒子表现出最佳的放热性能;Cheng 等^[23]在铝粉表面包覆了不同重量比的空心镍,热性能测试表明,在一定的金属外壳层厚度范围内,铝粉的点火延迟时间随着壳层厚度的增加而降低。而目前钴壳层厚度对 Al@Co (Al 为核,Co 为壳)核壳含能粒子 SHS 反应热力学影响的相关研究较少。

因此本研究选用 1~3 μm 的铝粉进行包覆改性,通过先置换后化学镀的方法制备出均匀致密、厚度可控的 Al@Co 核壳含能粒子,对 Al@Co 核壳含能粒子进行扫描电镜、透射电镜、能量色散谱、振动样品磁强计

收稿日期:2023-03-16;修回日期:2023-04-10

网络出版日期:2023-05-10

基金项目:爆炸科学与技术国家重点实验室青年基金项目(QNKT23-01)

作者简介:徐向远(1998-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:3220200201@bit.edu.cn

通信联系人:马小霞(1991-),女,特别研究员,主要从事含能材料研究。e-mail:maxiaoxia@bit.edu.cn

周遵宁(1969-),男,教授,主要从事含能材料研究。

e-mail:zzn@bit.edu.cn

引用本文:徐向远,郭泽荣,相宁,等. Al@Co 微米核壳含能粒子的可控制备与性能[J]. 含能材料,2023,31(6):561-567.

XU Xiang-yuan, GUO Ze-rong, XIANG Ning, et al. Controlled Preparation and Properties of Al@Co Micron Core-shell Energetic Particles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(6):561-567.

测试,并在氩气气氛下进行了热性能测试,研究不同钴层厚度对SHS反应放热的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

铝粉(平均粒径1~3 μm),河南远洋粉体科技有限公司。六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯,北京化工厂。氟化铵(NH_4F),分析纯,艾览(上海)化工科技有限公司。明胶($\text{C}_{102}\text{H}_{151}\text{O}_{39}\text{N}_{31}$)、柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。马来酸($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$),分析纯,天津光复精细化工研究所。氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),质量分数为25%~28%,北京市通广精细化工公司。

日本JEOL JEM 2100F扫描透射电子显微镜(STEM),附有JED-2300T型X射线能量色散谱(EDS);德国ZEISS GeminiSEM 300扫描电子显微镜(SEM);日本Rigaku SmartLab SE型X射线衍射仪(XRD);Lakeshore 7404型振动样品磁强计(VSM);Mettler TGA/DSC3+型热重及同步热分析仪。

1.2 Al@Co核壳含能粒子样品制备

Al@Co核壳含能粒子通过先置换后化学镀的方法进行制备。置换法的实验过程为:首先称取1.00 g铝粉、0.50 g明胶、0.50 g六水合氯化钴置于250 mL两口烧瓶中,并加入50 mL去离子水,在30 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中快速搅拌,5 min后加入0.25 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟化铵溶液50 mL,反应15 min。反应结束后将产物进行磁分离并用去离子水或乙醇多次洗涤,在装有干燥剂的密封罐中干燥12 h获得黑色粉末样品,记为Al@Co-0。将

由置换法得到的粒子进行二次包覆(即化学镀),实验过程为:将Al@Co-0、六水合氯化钴、柠檬酸钠、马来酸置于250 mL两口烧瓶中,并加入100 mL去离子水,在65 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中快速搅拌40 min,随后缓慢滴加氨水,使溶液pH保持在9.0左右,直至溶液pH不再发生变化,视为反应结束,随后将黑色产物进行磁分离并洗涤干燥。通过改变六水合氯化钴的浓度(0.01, 0.02, 0.05 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),获得3种样品,分别记为Al@Co-1、Al@Co-2、Al@Co-3。

1.3 Al@Co核壳含能粒子的制备原理

通过先置换后化学镀的方法制备不同壳层厚度的Al@Co核壳含能粒子,原理如图1所示。铝粉表面自然包覆有一层致密的氧化膜,氧化铝作为一种两性物质在酸性或碱性条件下均可被溶解,然而在强酸强碱条件下,内部活性铝被大量腐蚀,且还原得到的金属单质也很难沉积在Al粉表面。氟化铵溶液主要发挥2个作用,一是提供弱酸性环境,使得氧化铝可以被溶解($\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$);二是通过 Al^{3+} 和 F^- 之间的络合反应($\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- \rightarrow [\text{AlF}_6]^{3-}$)降低溶液中 Al^{3+} 的浓度,适当加速了氧化铝的去除,从而缓慢裸露出具有强还原能力的活性铝,溶液中的 Co^{2+} 便可以通过置换反应($2\text{Al} + 3\text{Co}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Co}$)原位沉积在活性铝表面。随着反应的进行,在活性铝表面包覆一层薄薄的Co壳层,该壳层能够保护内部活性铝不再被氧化,但同时也阻断了活性铝与 Co^{2+} 的反应通道。为增加钴壳层的厚度,将置换法得到的粒子进行二次包覆(即化学镀)。柠檬酸钠作为络合剂,可以将溶液中的 Co^{2+} 黏附在钴壳层,在碱性环境(pH=9.0)下通过次亚磷酸钠便可以将黏附在外壳层的 Co^{2+} 还原

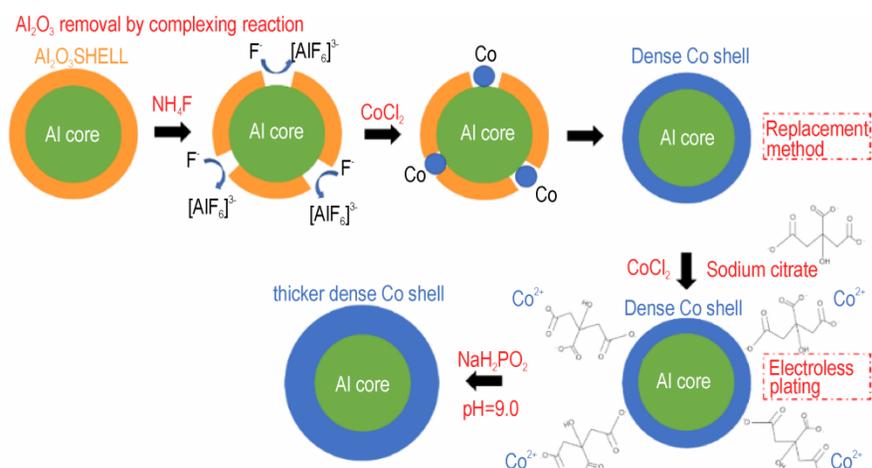


图1 Al@Co核壳含能粒子制备原理

Fig.1 Schematic of preparation of Al@Co core-shell energetic particle

($2\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{OH}^- + [\text{CoC}_6\text{H}_5\text{O}_7]^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{Co} + \text{H}_2 \uparrow + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$), 获得致密细腻的钴壳层, 同时也可以通过简单调整溶液中 Co^{2+} 浓度来改变钴壳层的厚度, 获得厚度可控的 Al@Co 核壳含能粒子。

1.4 性能表征

采用 STEM 和 SEM 进行样品的微观形貌分析, STEM 和 SEM 所用的加速电压分别为 200.00 kV 和 3.00 kV;

采用 EDS 进行样品的元素分析, 在 20.00 kV 的电压下对选定区域进行元素分析;

采用 XRD 进行样品的物相组成分析, 以 Cu 靶作为靶材, 测量的 2θ 范围为 10° 到 80° , 以 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度进行扫描;

采用 VSM 在室温下进行样品的磁性能测试, 磁场范围为 $-20000 \sim 20000$ Oe;

采用 DSC 进行样品的热性能分析, 升温速率为 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围为室温 $\sim 900^\circ \text{C}$, 气氛为氩气。

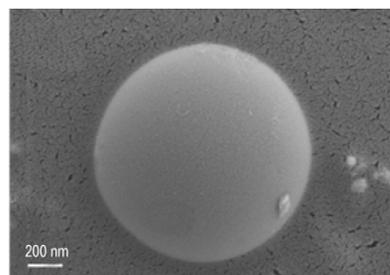
2 结果与讨论

2.1 Al@Co 核壳含能粒子的 SEM 分析

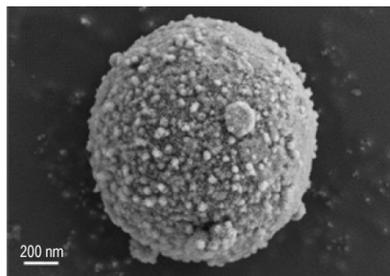
利用 SEM 对 Al 和不同壳层厚度 Al@Co 核壳含能粒子的表面形貌进行表征, 结果如图 2 所示。对于未经任何处理的 Al 而言, 其表面天然包覆有一层致密的 Al_2O_3 , 因此十分光滑(图 2a)。各 Al@Co 核壳含能粒子表面都均匀包覆有区别于光滑 Al_2O_3 的物质。对于由置换法得到的 Al@Co-0 而言(图 2b), 其表面均匀包覆有多个球状粒子, 十分粗糙。由先置换后化学镀得到的 Al@Co 核壳含能粒子(图 2c~2e), 其表面由许多相互交联的纳米片均匀包覆。出现此形貌差异的主要原因在于反应速率的快慢^[24], 置换法反应较快, 使 Co 晶粒在短时间内大量生成, 成核速率远快于生长速率, 因此晶粒择优取向生长受到极大限制, 形成了 Co 球形粒子; 而化学镀过程较缓慢, 确保了 Co 晶粒的择优取向生长, 从而形成了 Co 纳米片。

2.2 Al@Co 核壳含能粒子的 STEM 及 EDS 分析

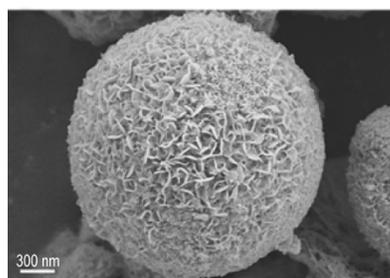
采用 STEM 进一步观察 Al@Co 核壳含能粒子微观形貌, 并通过 EDS 进行元素组成、分布、含量分析。由置换法得到的单个 Al@Co-0 粒子 STEM 及 EDS 结果如图 3a 所示。Al@Co-0 表现出明显的核壳结构, 即以 Al 为核、Co 为壳, 且 Al 和 Co 之间接触紧密, 通过 Al 和 Co 的元素叠图可以得到钴壳层厚度在 90 nm 左右。由先置换后化学镀得到的 Al@Co 核壳含能粒子 STEM



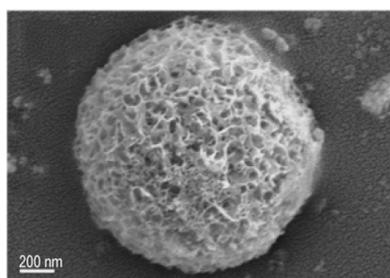
a. Al



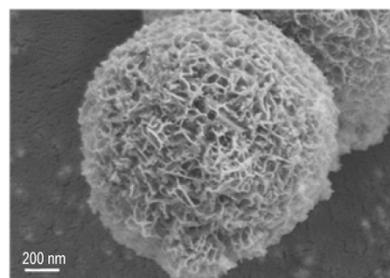
b. Al@Co-0



c. Al@Co-1



d. Al@Co-2



e. Al@Co-3

图 2 Al 及 Al@Co 核壳含能粒子的 SEM 图

Fig.2 SEM images of Al and Al@Co core-shell energetic particles

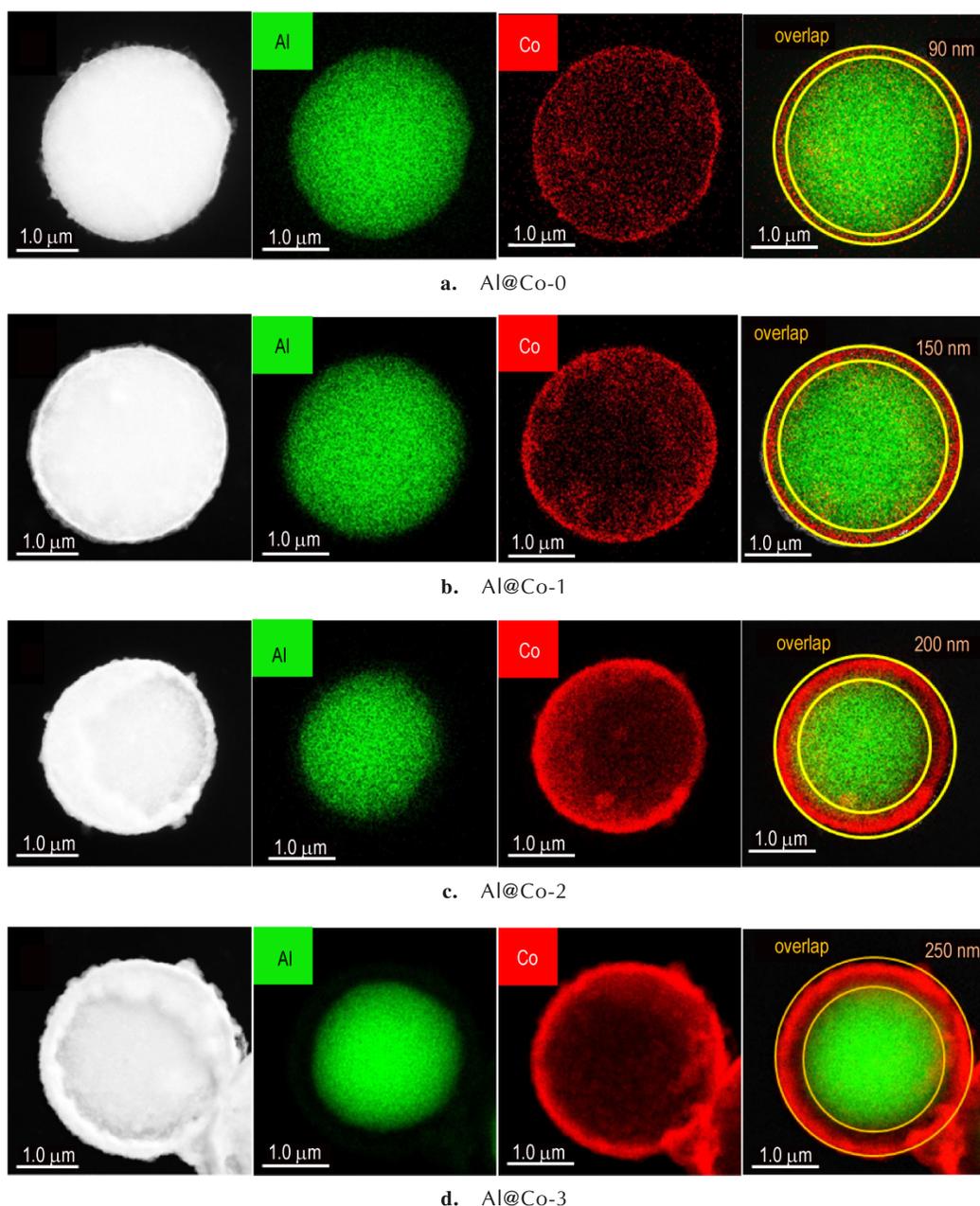


图3 Al@Co核壳含能粒子的STEM及EDS面扫分析图

Fig.3 STEM and EDS mapping of Al@Co core-shell energetic particle

及EDS元素分析如图3b~3d所示, Al@Co-1、Al@Co-2、Al@Co-3样品也展现出明显的核壳结构, Al和Co之间接触紧密, 并且通过元素叠图也可以得到钴壳层厚度分别约为150, 200, 250 nm。

对所制得的Al@Co核壳含能粒子进行EDS元素分析, Al、Co、O、P元素原子占比结果如图4所示。由图4可以得出, 随着镀液中 Co^{2+} 浓度的增加, Al原子占比逐渐降低, Co原子占比逐渐增大, 这与钴壳层厚度逐渐增加的趋势是一致的。在元素分析时, 由先置换后化学镀制备得到的Al@Co-1、Al@Co-2、Al@Co-3

中P原子占比分别为0.04%, 1.35%, 3.01%, 由于在化学镀中次亚磷酸钠担当还原剂, 还原过程中发生了Co和P的共沉积。同时, 由于制备过程中复杂的溶液环境以及储存时的有氧环境, 少量的钴壳层不可避免被氧化, 且随着钴壳层的厚度增加, O原子占比逐渐降低, 复合粒子的自然抗氧化能力得到了提升。

2.3 Al@Co核壳含能粒子的XRD分析

为进一步确定复合粒子的物相组成, 对各Al@Co核壳含能粒子进行XRD测试, 结果如图5所示。未经处理过的铝粉在 38.5° , 44.8° , 65.1° , 78.2° 出现Al的

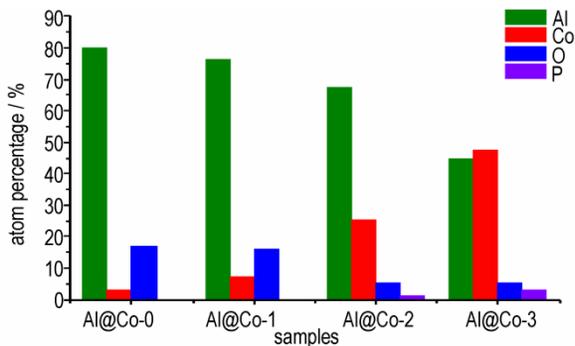


图4 Al@Co核壳含能粒子中Al,Co,O,P原子占比图

Fig.4 Atom percentage of Al,Co,O and P in Al@Co core-shell energetic particles

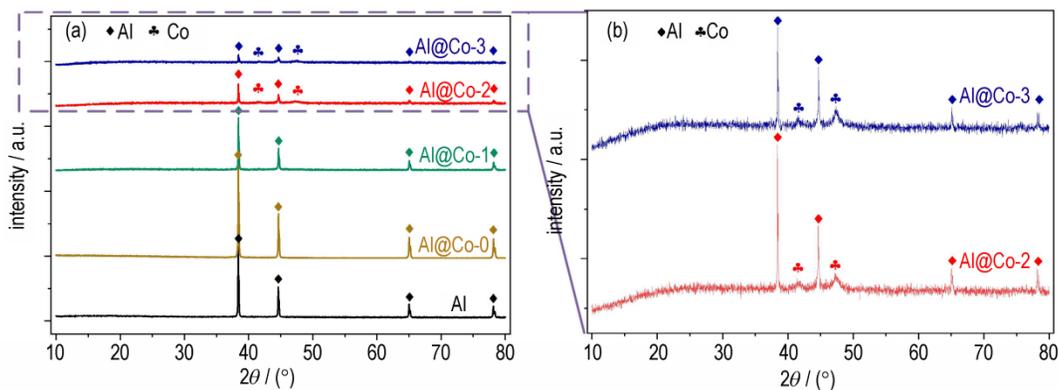


图5 Al,Al@Co-0,Al@Co-1,Al@Co-2,Al@Co-3的XRD谱图

Fig.5 XRD patterns of Al, Al@Co-0, Al@Co-1, Al@Co-2 and Al@Co-3

2.4 Al@Co核壳含能粒子的VSM分析

Al@Co核壳含能粒子中Co的存在也可以由磁性能进一步表征,各粒子VSM结果如图6所示。4种Al@Co核壳含能粒子均表现出典型的铁磁滞回线,证明其中铁磁性物质Co金属单质的存在。同时,随着钴壳层厚度的增加,Al@Co核壳含能粒子的饱和磁化强度逐渐增强,与粒子中Co含量的逐渐增大趋势一致。

2.5 Al@Co核壳含能粒子的热性能分析

为确定不同钴壳层厚度对Al@Co核壳含能粒子SHS反应的影响,进行了DSC测试。在氩气气氛下,由于没有氧化剂的存在,复合粒子不能发生氧化反应^[25],放热仅源于Al和Co之间的SHS反应。Al@Co核壳含能粒子中Al和Co之间接触紧密,通过Al原子和Co原子之间的相互扩散进行SHS反应。DSC结果如图7所示。对于未经任何处理的铝粉而言,仅在660℃处出现了1个铝粉的熔化吸热峰(吸热量为 $397.80 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)。对于Al@Co核壳含能粒子而言,钴层的包覆相较于惰性氧化铝而言具有更高的导热系数和更低的比热容^[26],加速了内部铝核的热积累;同时,Al@Co中Al和Co之间紧密的接触也促进了Al原子和

特征衍射峰,分别对应Al的面心立方结构的(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)、(3 1 1)晶面(JCPDS:04-0787)。对于Al@Co-0和Al@Co-1而言,其XRD谱图与铝粉相似,并未出现Co的特征衍射峰,这是由于在置换法以及低浓度化学镀过程中,沉积的Co以非晶态形式存在。而对于Al@Co-2和Al@Co-3而言(图5b),随着化学镀反应的进行,沉积的Co逐渐向晶态转变,在 41.7° 和 47.6° 出现了Co的特征衍射峰,分别对应Co的(1 0 0)、(1 2 1)晶面(JCPDS:05-0727),且由Al@Co-2到Al@Co-3,Al与Co的特征衍射峰强度比降低,说明Co的含量在逐渐增大,与钴壳层厚度的增加现象一致。

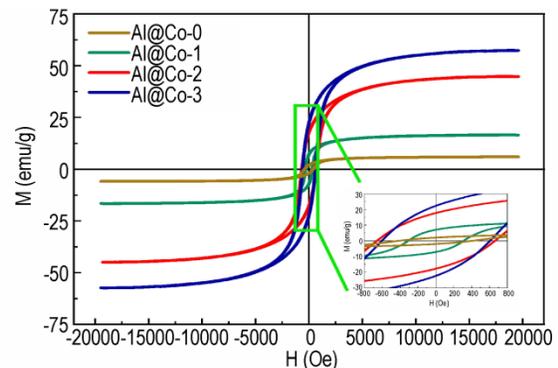


图6 Al@Co-0,Al@Co-1,Al@Co-2,Al@Co-3的VSM图

Fig.6 VSM curves of Al@Co-0, Al@Co-1, Al@Co-2 and Al@Co-3

Co原子之间扩散,使SHS反应能够快速进行,并且释放出巨大的热量。因此,在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 之间(铝粉熔点附近)均出现了由SHS反应引起的放热峰。Al@Co-0和Al@Co-1由于SHS反应放热较少,无法完全克服铝粉熔化产生的吸热,对外表现出1个放热峰和1个吸热峰。而Al@Co-2和Al@Co-3则对外完全表现为放热,放热量分别为 $521.40 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $429.33 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,其中Al@Co-2放热峰十分尖锐,说明该粒子SHS反应速

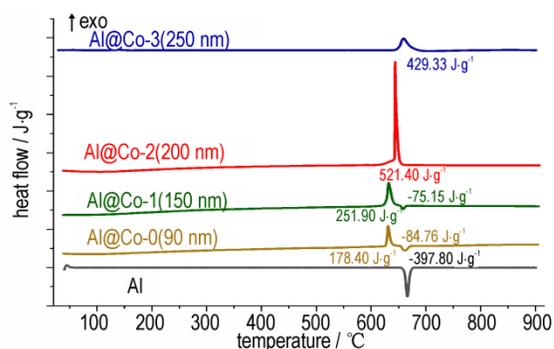


图7 Al, Al@Co-0, Al@Co-1, Al@Co-2, Al@Co-3的DSC图
Fig.7 DSC curves of Al, Al@Co-0, Al@Co-1, Al@Co-2 and Al@Co-3

率极快。而Al@Co-3由于钴壳层过厚合成了低生成热的较高钴含量金属间化合物^[27],对外表现出较差的放热量。结果表明,包覆有200 nm钴外壳层的Al@Co-2核壳含能粒子表现出最佳的放热性能。

3 结论

(1)通过置换法和先置换后化学镀的方法成功制备出包覆均匀致密的Al@Co核壳含能粒子,且可以通过简单调控化学镀液浓度获得不同壳层厚度的Al@Co核壳含能粒子。

(2)4种典型Al@Co核壳含能粒子的钴壳层厚度分别约为90,150,200,250 nm,随着钴壳层厚度的增加,粒子的自然抗氧化能力增强,饱和磁化强度增大。

(3)包覆有200 nm厚钴壳层的Al@Co-2在氩气气氛下反应速度最快,克服铝粉吸热后释放的能量为 $521.40 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 劳允亮, 盛涤伦. 火工药剂学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2011.
- [2] LAO Yun-liang, SHENG Di-lun. The science of initiating explosive and relative composition[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2011.
- [3] ILICH J Z, KERSTETTER J E. Nutrition in bone health revisited: a story beyond calcium[J]. *Journal of the American College of Nutrition*, 2000, 19(6):715-737.
- [4] ELBASUNEY S, HAMED A, YEHIA M, et al. The significant impact colloidal nanothermite particles ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$) on HMX kinetic decomposition[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021: 1-16.
- [5] FAHD A, BARANOVSKY A, DUBOIS C, et al. Superior performance of quaternary NC/GO/Al/ KClO_4 nanothermite for high speed impulse small-scale propulsion applications[J]. *Combustion and Flame*, 2021:111527.
- [6] LUO Qing-ping, LONG Xin-ping, NIE Fu-de, et al. The safety properties of a potential kind of novel green primary explosive: Al/ Fe_2O_3 /RDX nanocomposite[J]. *Materials*, 2018, 11(10):1930.
- [7] QIAO Zhi-qiang, SHEN Jin-peng, Wang Jun, et al. Fast deflagration to detonation transition of energetic material based on a quasi-core/shell structured nanothermite composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 107:113-119.
- [8] XIA Guang-lin, ZHANG Hong-yu, LIANG Ming, et al. Unlocking the lithium storage capacity of aluminum by molecular immobilization and purification[J]. *Advanced Materials*, 2019:1901372.
- [9] ZHU Bao-zhong, FAN Li, SUN Yun-lan, et al. The effects of additives on the combustion characteristics of aluminum powder in steam[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(10):5725-5732.
- [10] SUNDARAM D, YANG V, ZARKO V, et al. Combustion of nano aluminum particles (Review)[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Wave*, 2015, 51:173-196.
- [11] CHENG Zhi-peng, CHU Xiao-zhong, ZHAO Wei, et al. Controllable synthesis of Cu/Al energetic nanocomposites with excellent heat release and combustion performance[J]. *Applied Surface Science*, 2020: 513.
- [12] 刘勇, 白海军, 甘巧玉, 等. 含能铝粉表面改性技术研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(10): 1017-1025.
- [13] LIU Yong, BAI Hai-jun, GAN Qiao-yu, et al. Surface modification technology of energetic Aluminum powders: A review[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(10): 1017-1025.
- [14] 汪慧思, 陶博文, 张小平等. 铝/改性氟橡胶复合燃料的制备及应用[J]. 含能材料, 2021, 29(11): 1068-1075.
- [15] WANG Hui-si, TAO Bo-wen, ZHANG Xiao-ping, et al. Preparation and application of Al/Modified-fluororubber composite fuel[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11):1068-1075.
- [16] KIM D W, KIM K T, MIN T S, et al. Improved energetic behaviors of spontaneously surface mediated Al particles[J]. *Scientific Reports*, 2017: 4659.
- [17] XIAO Fei, LIANG Tai-xin. Preparation of hierarchical core-shell Al-PTFE@TA and Al-PTFE@TA-Fe architecture for improving the combustion and ignition properties of aluminum[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 412:127073.
- [18] CHENG J L, HNG H H, NG H Y, et al. Synthesis and characterization of self-assembled nanoenergetic Al- Fe_2O_3 thermite system[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2010, 71(2):90-94.
- [19] LIU Song-song, YE Ming-quan, HAN Ai-jun, et al. Preparation and characterization of energetic materials coated super-fine aluminum particles[J]. *Applied Surface Science*, 2014: 349-355.
- [20] KIM D W, KIM K T, KWON G H, et al. Self-propagating heat synthetic reactivity of fine aluminum particles via spontaneously coated nickel layer[J]. *Scientific Reports*, 2019:1033.
- [21] ALI R, ALI F, ZAHOO A, et al. Preparation and oxidation of aluminum powders with surface alumina replaced by iron coating[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020(1):243-257.
- [22] CHENG Zhi-peng, CHU Xiao-zhong, YIN Jing-zhou, et al. Formation of composite fuels by coating aluminum powder with a cobalt nanocatalyst: Enhanced heat release and catalytic performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019:385.
- [23] MILANSES C, MAGLIA F, TACCA A, et al. Ignition and reac-

- tion mechanism of Co—Al and Nb—Al intermetallic compounds prepared by combustion synthesis[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2006:156–162.
- [21] GENNARIS, ANSEMI-TAMBURINI U, MAGILIA F, et al. Modeling the ignition of self-propagating combustion synthesis of transition metal aluminides[J]. *Intermetallics*, 2010:2385–2393.
- [22] WANG Zhen-ye, HU Mu-lin, CHEN Zhi-an, et al. Study on the structure and properties of core-shell Fe/Al composite powder synthesized by MOCVD in fluidized bed [J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(2).
- [23] CHENG Jia-liang, HNG H H, NG H Y, et al. Improved thermal properties of Al powders coated with submicron-sized hollow nickel particles[J]. *Journal of Materials Research*, 2009: 3220–3225.
- [24] LIU Zhao-ping, YANG You, LIANG Jian-bo, et al. Synthesis of copper nanowires via a complex-surfactant-assisted hydrothermal reduction process[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003:12658–12661.
- [25] LEE S, NOH K, LIM J, et al, Thermo-physical characteristics of nickel-coated aluminum powder as a function of particle size and oxidant [J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2016:1244–1255.
- [26] KIM S, LIM J, LEE S, et al, Study on the ignition mechanism of Ni coated aluminum particles in air [J]. *Combustion and Flame*, 2018:24–39.
- [27] MCALISTER A J. The Al-Co (Aluminum-Cobalt) system [J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1989, 10: 646–650.

Controlled Preparation and Properties of Al@Co Micron Core-shell Energetic Particles

XU Xiang-yuan, GUO Ze-rong, XIANG Ning, CHEN Yong-peng, ZHANG Hui-chao, MA Xiao-xia, ZHOU Zun-ning

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to enhance the energy-release efficiency of aluminum powder, the inert alumina layer of micron-sized aluminum was replaced by cobalt layer with higher thermal conductivity via combining the replacement and subsequent electroless plating methods. Thus the Al@Co core-shell particles were obtained. The cobalt shell thickness was respectively confirmed as 90, 150, 200 and 250 nm. Scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, energy dispersion spectrum, vibrating-sample magnetometer, and thermal tests were conducted. The results show that the cobalt shell is dense and uniform with controllable thickness, and the natural oxidation resistance of the particles rises with the increasing shell thickness. And the particles exhibit typical ferrohysteresis loops, further confirming the presence of ferromagnetic cobalt. Al@Co core-shell particle with 200 nm-cobalt coating can fully overcome the endotherm resulting from the melting of aluminum, showing sharp exothermic with the enthalpy energy of $521.40 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, which is a promising selection of fuel component in novel green primary explosives.

Key words: green primary explosives; Al@Co core-shell energetic particle; replacement and electroless plating methods; tunable shell thickness; self-propagation high-temperature synthesis reaction

CLC number: TJ55; TB3

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023056

Grant support: Youth Foundation of State Key Laboratory of Explosive Science and Technology (No. QNKT23-01)

(责编:王馨逸)