

MPNТИ 31.17.29

[https://doi.org/10.18321/cpc24\(3\)361-370](https://doi.org/10.18321/cpc24(3)361-370)

Влияние времени механохимической активации на формирование Fe–Co–MOF и оценка его каталитического воздействия при термическом разложении композиций AP/Al

А.К. Абдрасилова^{1,2*}, Д. Мукталы^{1,3}, К. Камунур^{1,3},
Л.А. Мусапирова^{1,3}, А.Н. Баткал^{1,3}, М.Т. Ыскак¹

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахстанско-Британский технический университет, ул. Толе би, 59, Алматы, Казахстан

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы Казахстан

ARTICLE INFO

Получено
18.05.2026

Получено в исправленном
виде
21.06.2026

Принято
04.08.2026

Ключевые слова:

механохимический синтез;
время активации;
металлорганические
каркасные структуры;
Fe–Co–MOF;
термическое разложение

АННОТАЦИЯ

В работе исследован механохимический синтез биметаллических металлорганических каркасных структур Fe–Co–MOF и влияние продолжительности активации на их структурные, морфологические и термические свойства. Синтез проводили методом механохимической активации при продолжительности обработки 1, 3 и 5 ч. Полученные материалы исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты рентгенофазового анализа показали формирование Fe–Co-содержащей фазы с низкой степенью кристалличности. ИК-Фурье- спектроскопия подтвердила образование координационных связей между ионами металлов и органическим лигандом, а сканирующая электронная микроскопия выявила изменение морфологии от рыхлых агломератов к более плотным и упорядоченным структурам. Наиболее сформированная структура наблюдалась для образца Fe–Co–MOF(5). Исследование термического поведения композитных смесей AP/Al–Fe–Co–MOF методом дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что введение Fe–Co–MOF ускоряет высокотемпературную стадию разложения и повышает интенсивность тепловых эффектов. Полученные результаты подтверждают перспективность применения Fe–Co–MOF в качестве каталитической добавки для регулирования термических характеристик энергетических композиций.

1. Введение

Композиционные твердые топлива на основе перхлората аммония (AP) и алюминия широко применяются в оборонной промышленности благодаря высокой плотности энергии [1]. Однако эффективность горения таких систем часто ограничивается недостаточной интенсивностью тепло- и массопереноса, что приводит к неполному окислению алюминия и снижению тепловыделения. Для ускорения термического разложения AP и повышения скорости горения активно разрабатываются каталитические добавки [2]. Среди наиболее распространенных каталитических

материалов рассматриваются оксиды металлов, углеродные материалы и различные наноструктурированные соединения [3-5]. Однако многие традиционные катализаторы характеризуются ограниченным числом активных центров, склонностью к агрегации и низкой термической стабильностью [6].

В последние годы в качестве перспективных каталитических материалов активно исследуются металлорганические каркасные структуры (MOF), представляющие собой координационные полимеры, построенные из металлических узлов и органических линкеров [7]. Благодаря высокой удельной поверхности, развитой пористой

*Corresponding author: A. Abdrassilova; E-mail address: albina06.07@mail.ru

структуре и возможности направленного регулирования состава и морфологии MOF рассматриваются как перспективные материалы для каталитических применений [8, 9]. Особый интерес представляют биметаллические MOF, поскольку сочетание различных металлических центров позволяет модулировать электронную структуру и координационное окружение материала, обеспечивая синергетический эффект и улучшенные функциональные свойства [9-12].

Среди различных биметаллических систем особое внимание привлекают Fe–Co–MOF материалы, сочетающие каталитическую активность кобальта со способностью железа формировать устойчивые координационные структуры [13-15]. Совместное присутствие Fe и Co может способствовать ускорению процессов переноса электронов и повышению каталитической активности в реакциях термического разложения энергетических композиций [16]. В то же время свойства Fe–Co–MOF в значительной степени определяются условиями синтеза, влияющими на степень кристалличности, морфологию и распределение активных центров в структуре материала [17, 18].

Традиционные методы получения MOF, включая сольвотермальный и гидротермальный синтез, требуют использования органических растворителей, длительного времени обработки и значительных энергетических затрат [19]. Поэтому механохимический синтез рассматривается как более экологичный и энергоэффективный метод получения MOF материалов [20, 21]. Использование сульфосалициловой кислоты в качестве лиганда позволяет проводить синтез без дополнительных органических растворителей. Механохимическая активация осуществляется преимущественно в твердой фазе при минимальном количестве растворителя. Кроме того, изменение параметров обработки, в частности времени активации, позволяет регулировать структурные характеристики материала [22, 23].

Целью данной работы является синтез материалов Fe–Co–MOF методом механохимической активации и исследование их структурных и физико-химических свойств в зависимости от продолжительности механохимической обработки. В отличие от ранее опубликованных работ по Fe–Co–MOF, в настоящей работе использован механохимический синтез с применением сульфосалициловой кислоты в качестве лиганда без применения дополнительных органических растворителей. Кроме того, проведена оценка каталитического влияния полученных материалов

Fe–Co–MOF на процессы термического разложения композиций AP/Al. Полученные результаты могут быть использованы при разработке эффективных каталитических добавок для пиротехнических композиций.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

В качестве исходных реагентов для синтеза Fe–Co–MOF использовали нитрат железа (III) нонагидрат (99%, Sigma-Aldrich), нитрат кобальта (II) гексагидрат (99%, Sigma-Aldrich), сульфосалициловую кислоту (99%, Sigma-Aldrich), изопропиловый спирт (99%, Sigma-Aldrich), перхлорат аммония (99,999%, Sigma-Aldrich), алюминиевый порошок (99,999%, Sigma-Aldrich).

2.2. Условия проведения синтеза Fe–Co–MOF

На рис. 1 представлена схема синтеза Fe–Co–MOF. В качестве органического лиганда использовали сульфосалициловую кислоту. Нитрат железа (III) нонагидрат, нитрат кобальта (II) гексагидрат и сульфосалициловую кислоту смешивали в массовом соотношении 1:1:1,5.

Как показано на рис. 1, реакционную смесь помещали в размольный стакан планетарной шаровой мельницы вместе со стальными измельчительными шарами при массовом соотношении шаров к порошку 10:1. Механохимическую обработку проводили при постоянной скорости вращения мельницы 300 об/мин.

Продолжительность механической активации составляла 1, 3 и 5 ч. Выбор времени механической активации основан на результатах предварительных экспериментов [24]. Для каждого времени обработки готовили отдельные образцы. После завершения механохимической активации полученные образцы подвергали промывке изопропиловым спиртом с целью удаления непрореагировавших реагентов и побочных продуктов, а также очистки поверхности частиц от адсорбированных соединений. Затем образцы фильтровали, высушивали 48 ч при комнатной температуре и использовали для дальнейших исследований.

Далее, полученные материалы обозначали как Fe–Co–MOF(1), Fe–Co–MOF(3) и Fe–Co–MOF(5) в зависимости от продолжительности механической активации, составлявшей 1, 3 и 5 ч соответственно.



Рис. 1. Схема синтеза Fe–Co–MOF.

2.3. Физико-химические характеристики синтезированных образцов

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре DRAWELL DW-XRD-27 mini (Cu K α , 40 кВ, 40 мА) в диапазоне $2\theta = 4-60^\circ$ с шагом 0.02° . Функциональные группы в полученных образцах определяли методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье-спектроскопии). ИК-спектры регистрировали в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$ с разрешением

4 см^{-1} на спектрометре ALPHA II FTIR (Bruker, США). Термическую стабильность образцов оценивали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе BAXIT BXT-TGA-103 (Пекин, Китай). Исследование проводили в атмосфере азота в диапазоне температур $25-1200^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Морфологию полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Quattro Thermo Scientific (США).

2.4. Исследование термических свойств композитных смесей

Для исследования каталитической активности готовили смеси, содержащие перхлорат аммония (AP), порошок алюминия (Al) и Fe–Co–MOF, при массовом соотношении AP:Al 75:25 с добавлением 5 мас.% Fe–Co–MOF. Смесь без Fe–Co–MOF использовали в качестве сравнительного образца. Полученные композиции гомогенизировали в шаровой мельнице при скорости вращения около 120 об/мин в течение 15 мин для обеспечения равномерного распределения компонентов в системе.

Термическое поведение композитных смесей исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Анализ проводили на приборе DSC 600 в среде инертного газа с использованием алюминиевых тиглей. Нагрев осуществляли в диапазоне температур $25-500^\circ\text{C}$ при скорости $15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Все эксперименты выполняли в трехкратной повторности.

3. Результаты и обсуждение

Структурные особенности синтезированных образцов исследованы методом РФА. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

На малоугловой рентгенограмме образца Fe–Co–MOF(5) наблюдается интенсивный дифракционный максимум при $2\theta \approx 6,1^\circ$, характерный для металлорганических каркасных структур (рис. 2). Наличие данного пика указывает на формирование более упорядоченной структуры материала [9].

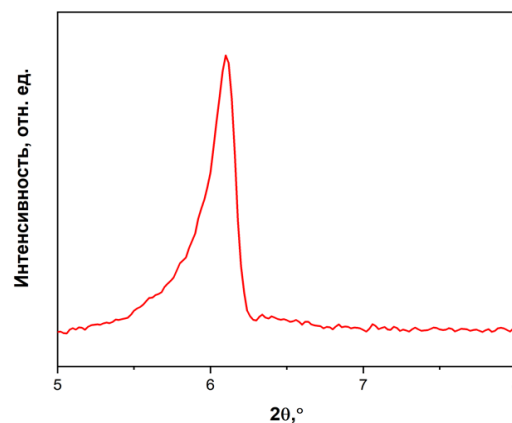


Рис. 2. Малоугловая рентгенограмма образца Fe–Co–MOF(5).

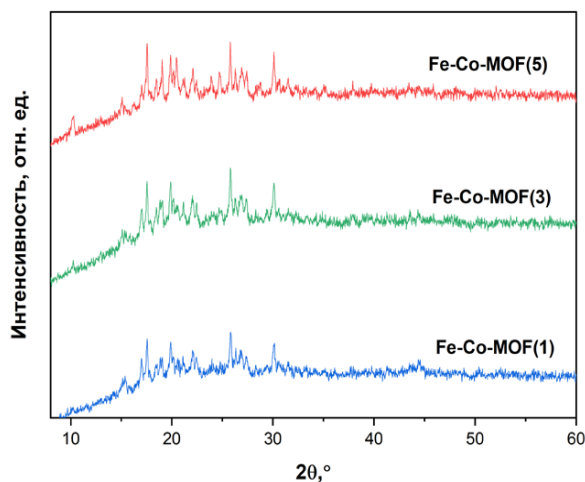


Рис. 3. Широкоугольный рентгенофазовый анализ Fe–Co–MOF при различном времени механохимической обработки (1, 3 и 5 ч).

На рентгенодифракционных кривых Fe–Co–MOF наблюдаются дифракционные пики при $2\theta = 17.60^\circ, 19.94^\circ, 22.02^\circ, 24.80\text{--}26.78^\circ, 27.36^\circ$ и 30.82° (рис. 3). Эти пики соответствуют диапазонам, характерным для Fe- и Co-содержащих металлорганических каркасных структур, описанных в литературе [13].

Кроме того, с увеличением времени механохимической активации прослеживаются изменения структуры. Для образца Fe–Co–MOF(1) максимум в области 10° не фиксируется. В образце Fe–Co–MOF(3) начинает проявляться слабый пик, тогда как для Fe–Co–MOF(5) при $2\theta = 10.26^\circ$ наблюдается пик низкой интенсивности. Это может указывать на формирование более упорядоченной структуры [25]. Одновременно отмечается увеличение интенсивности дифракционных пиков и их незначительное сужение. С уменьшением ширины и повышением интенсивности дифракционных пиков при увеличении времени обработки наблюдается тенденция к повышению степени структурной упорядоченности и увеличению размеров кристаллических доменов [26]. В то же время сохранение уширенных рефлексов и повышенного фона указывает на относительно низкую степень кристалличности и возможное наличие дефектов в структуре Fe–Co–MOF [27].

Инфракрасные спектры образцов Fe–Co–MOF, полученных методом механохимического синтеза при различной продолжительности обработки (1, 3 и 5 ч), представлены на рис. 4. Во всех спектрах наблюдается широкая полоса в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям OH групп, что связано с присутствием адсорбирован-

ной влаги и гидроксильных групп в структуре материала. Подобные полосы характерны для MOF материалов и часто уменьшаются при формировании более стабильной структуры [28].

Полосы в области $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ и $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп $\Delta\nu [\nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})]$, что указывает на координацию органического лиганда с ионами металлов Fe и Co, характерную для формирования металлорганических каркасов (рис. 4). Разность $\Delta\nu [\nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})]$ уменьшается от 196 см^{-1} до 188 и 182 см^{-1} с увеличением времени механохимической обработки, что свидетельствует об усилении координационного взаимодействия лиганда с металлическими центрами. Аналогичные особенности FTIR-спектров наблюдаются для биметаллических Fe–Co–MOF, где подтверждается образование координационных связей металл-лиганд [13]. Интенсивные полосы в области $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям S=O и C–O, что обусловлено присутствием функциональных групп сульфосалициловой кислоты и подтверждает участие данного лиганда в формировании координационной структуры. В низкочастотной области $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям связей металл-кислород (Fe–O и Co–O), что является характерным признаком образования MOF каркаса [14]. С увеличением времени механохимической обработки до 5 ч наблюдается повышение интенсивности и четкости характерных полос, а также уменьшение ширины полосы OH, что может указывать на снижение содержания адсорбированной воды, а также на формирование более упор-

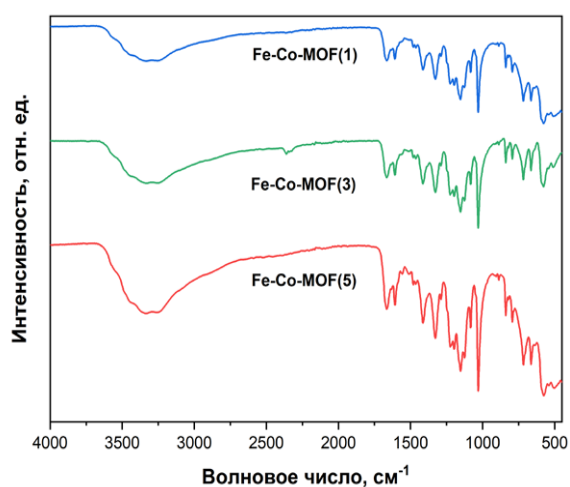


Рис. 4. ИК-Фурье спектры Fe–Co–MOF, синтезированных методом механохимической обработки при различной продолжительности (1, 3 и 5 ч).

рядоченной структуры материала. Полученные результаты ИК-Фурье-спектроскопии хорошо согласуются с данными РФА, подтверждая формирование металлоорганической структуры и увеличение степени ее упорядоченности с ростом времени механохимической активации.

Для изучения морфологических особенностей и поверхностной структуры синтезированных образцов проведен анализ методом СЭМ [29]. Полученные СЭМ-рисунки показали, что морфология образцов существенно зависит от времени механохимической обработки (рис. 5).

Образец, полученный после 1 ч обработки (рис. 5а), характеризуется рыхлой и неоднородной структурой с агломератами неправильной формы, что типично для материалов на ранних стадиях механохимического синтеза [26]. При увеличении времени обработки до 3 ч наблюда-

ется уплотнение структуры и укрупнение частиц, что связано с развитием процессов агрегации и усилением взаимодействий между частицами (рис. 5б). Для образца, обработанного в течение 5 ч (рис. 5в), характерно формирование более упорядоченной морфологии с появлением пластинчатых структур и плотных агломератов, что указывает на более полное формирование материала [27, 30]. Полученные данные СЭМ согласуются с результатами ИК-Фурье-спектроскопии и указывают на усиление координационного взаимодействия и формирование более устойчивой структуры при увеличении времени обработки. Таким образом, полученные результаты показывают, что образец Fe–Co–MOF(5) характеризуется наиболее выраженной степенью структурной упорядоченности и сформированности по сравнению с другими образцами.

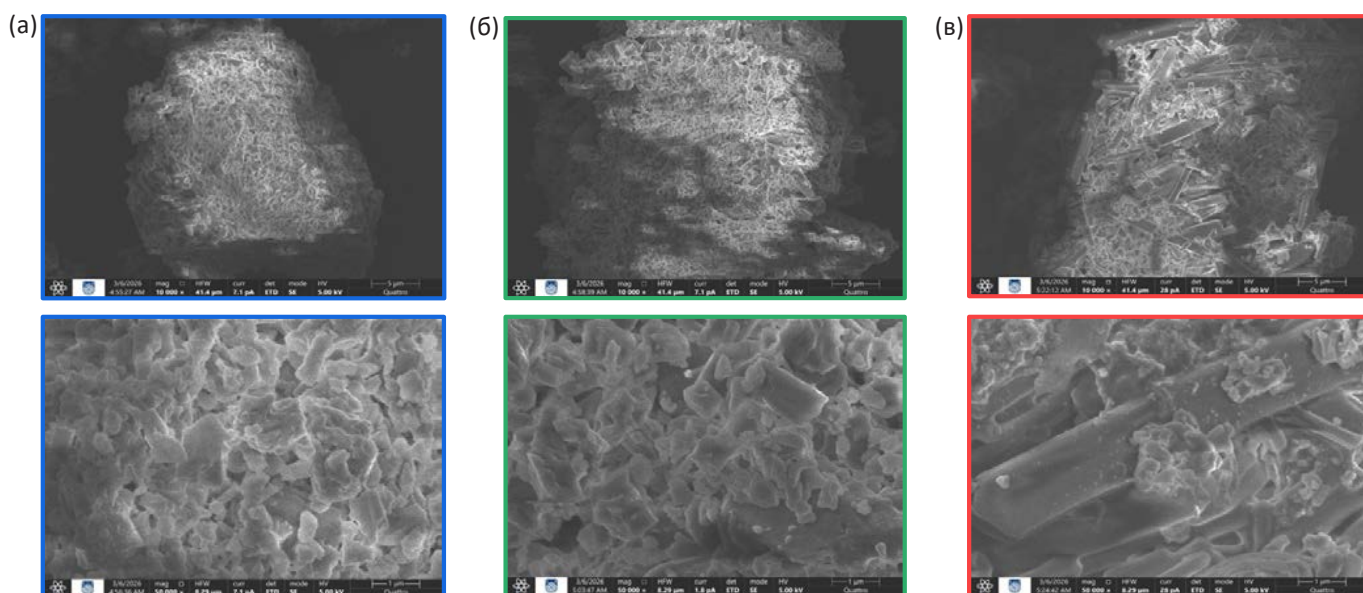


Рис. 5. СЭМ-изображения Fe–Co–MOF, полученных при различной продолжительности механохимической обработки: а) 1 ч, б) 3 ч и в) 5 ч.

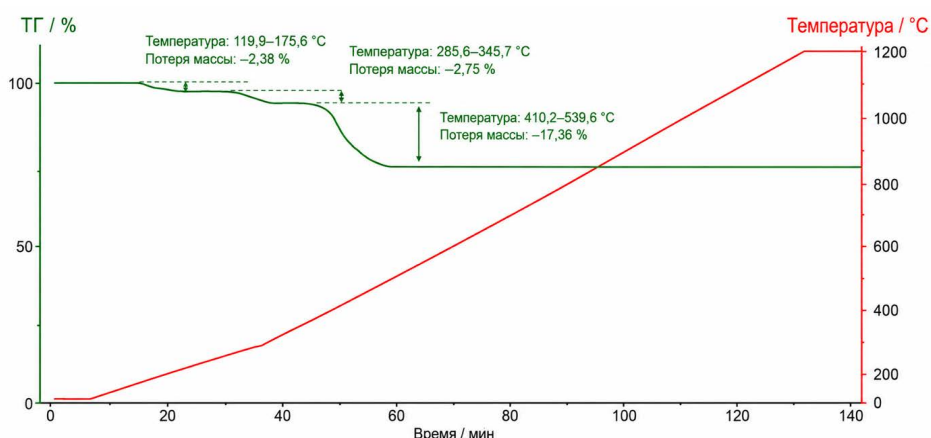


Рис. 6. ТГА-кривая механохимически синтезированного Fe–Co–MOF(5).

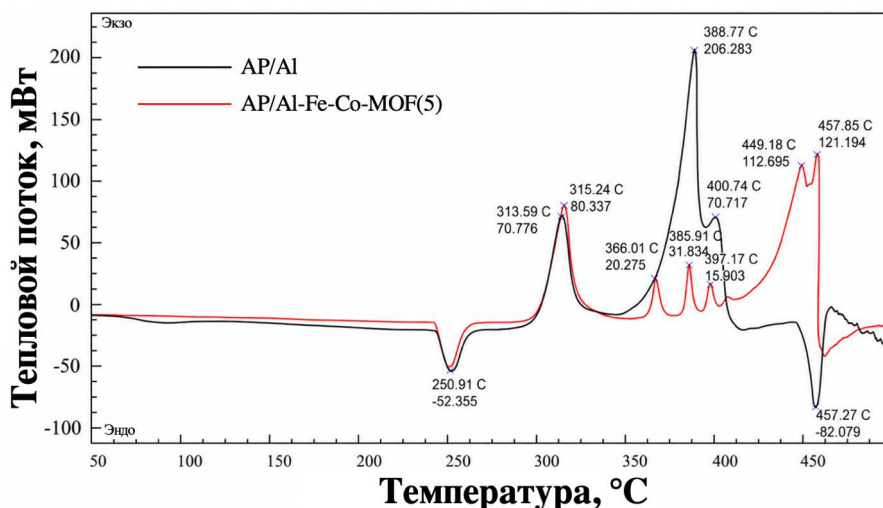


Рис. 7. ДСК-кривые термического разложения AP/Al и AP/Al–Fe–Co–MOF(5).

Для оценки термической стабильности механохимически синтезированного Fe–Co–MOF(5) проведен ТГА в атмосфере азота (рис. 6).

На ТГА-кривой наблюдаются три стадии потери массы (рис. 6). В диапазоне температур 119,9–175,6 °C зарегистрирована потеря массы 2,38%, обусловленная удалением физически адсорбированной влаги и остаточных летучих компонентов. Вторая стадия разложения, протекающая в диапазоне 285,6–345,7 °C, сопровождалась потерей массы 2,75% и может быть отнесена к начальной деструкции органического лиганда. В интервале 410,2–539,6 °C наблюдается потеря массы 17,36%, которая может быть связана с разложением органического каркаса Fe–Co–MOF(5) [31]. При температурах выше 540 °C изменение массы практически отсутствовало, что указывает на образование термически стабильного остатка. Полученные результаты свидетельствуют о наличии термически стабильного остатка, содержащего Fe- и Co-содержащие фазы, которые могут участвовать в каталитических процессах.

Далее, для определения влияния на термическое разложение AP/Al использован образец Fe–Co–MOF(5), показавший наилучшие характеристики. ДСК-кривые AP/Al и AP/Al–Fe–Co–MOF(5) представлены на рис. 7.

На рисунке представлены кривые ДСК систем AP/Al и AP/Al–Fe–Co–MOF(5). Для обоих образцов в области 250,91 °C наблюдается выраженный эндотермический эффект, соответствующий фазовому переходу AP (рис. 7). Положение данного пика практически не изменяется при введении Fe–Co–MOF(5), что свидетельствует об отсутствии существенного влияния катализатора на процесс

фазового перехода AP [32]. Основные различия между образцами проявляются в области экзотермического разложения. Для системы AP/Al основной экзотермический пик регистрируется при 315,24 °C с тепловым эффектом около

80,337 мВт. В дальнейшем наблюдаются несколько менее интенсивных экзотермических эффектов при 366,01, 385,91 и 397,17 °C, что указывает на многостадийный характер термического разложения и окисления компонентов системы [33]. Для системы AP/Al–Fe–Co–MOF(5) основной экзотермический пик фиксируется при 313,59 °C и сопровождается последующим формированием интенсивных экзотермических эффектов при 388,77 и 400,74 °C. Наиболее интенсивный пик наблюдается при 388,77 °C, при этом тепловыделение достигает 206,283 мВт, что значительно превышает значения для системы AP/Al [34]. Полученные результаты свидетельствуют об изменении характера термического разложения системы AP/Al в присутствии Fe–Co–MOF(5). Наблюдаемые тепловые эффекты обусловлены совокупным вкладом процессов разложения AP, окисления алюминия и возможного каталитического воздействия Fe–Co–MOF. Повышение интенсивности экзотермических эффектов может быть связано с каталитической активностью центров Fe и Co, способствующих ускорению процессов разложения и окисления компонентов системы [15]. В высокотемпературной области для системы AP/Al наблюдаются дополнительные экзотермические эффекты при 449,18 и 457,85 °C, связанные с дальнейшими стадиями окисления алюминия. Для системы AP/Al–Fe–Co–MOF(5) в области 457,27 °C регистрируется выраженный эн-

дотермический эффект, который может быть связан со структурными и фазовыми превращениями в продуктах термического разложения системы [35]. Таким образом, введение Fe–Co–MOF(5) оказывает выраженное каталитическое воздействие на процесс термического разложения системы AP/Al, изменяя характер разложения и повышая интенсивность тепловыделения.

4. Заключение

Методом механохимической активации были синтезированы Fe–Co–MOF материалы при продолжительности обработки 1, 3 и 5 ч. По данным РФА, ИК-Фурье-спектроскопии и СЭМ установлено, что увеличение времени механохимической обработки оказывает влияние на изменение структурных и морфологических характеристик материала. Для образца Fe–Co–MOF(5) наблюдались более выраженные признаки структурной упорядоченности по сравнению с образцами Fe–Co–MOF(1) и Fe–Co–MOF(3). Исследование термического поведения композиции AP/Al с добавлением Fe–Co–MOF(5) методом ДСК показало изменение характера термического разложения и увеличение интенсивности тепловых эффектов по сравнению с исходной системой AP/Al. Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с каталитическим воздействием Fe–Co–MOF(5), а также с совокупным вкладом процессов, протекающих в системе при нагревании. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего изучения Fe–Co–MOF в качестве каталитических добавок для регулирования термических характеристик пиротехнических композиций.

Author Contributions

Albina Abdrasilova – Conceptualization; Data curation; Methodology; Writing – Original Draft; Writing – Review and Editing. **Dinara Mukhtaly** – Formal Analysis; Conceptualization. **Kaster Kamunur** – Writing – Original Draft; Investigation; Supervision. **Lyazzat Musapirova** – Formal Analysis; Software; Investigation; Conceptualization. **Aisulu Batkal** – Conceptualization; Visualization; Formal Analysis. **Magzhan Yskak** – Data Curation; Methodology; Investigation.

Заявление о конфликте интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация о финансировании

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант BR28712843).

References

- [1]. J. Dai, T. Yang, Y. Sun, B. Zhu. A study on modification of aluminum powder by ammonium perchlorate and glycidyl azide polymer to improve its combustion. *Combustion and Flame* 268 (2024) 113620. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2024.113620>.
- [2]. X. Gou, X. Sun, J. Yang, J. Shi, S. Yan, et al. Improvement of the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate and Combustion of Aluminum Powder by Dual Core–Shell Ammonium Perchlorate-Based Composites Based on Self-Assembly Coating. *Langmuir* 41 (2025) 11674–11689. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c00796>.
- [3]. C. Tu, X. Chen, F. Chen, Y. Zhuang, W. Cai, et al. Effect of aluminum and ammonium perchlorate particle sizes on the condensed combustion products characteristics of aluminized NEPE propellants. *Scientific Reports* 14 (2024) 19462. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-70168-1>.
- [4]. S. Chaturvedi, P. Dave. Nano-metal oxide: potential catalyst on thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Experimental Nanoscience* 7 (2012) 205–231. <https://doi.org/10.1080/17458080.2010.517571>.
- [5]. T. Chen, Y. W. Hu, C. Zhang, Z. Gao. Recent progress on transition metal oxides and carbon-supported transition metal oxides as catalysts for thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Defence Technology* 17 (2021) 1471–1485. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2020.08.004>.
- [6]. L. Jimenez-Lopez, R. Morales Ospino, L.G. de Araujo, A. Celzard, V. Fierro. Latest developments in the synthesis of metal-organic frameworks and their hybrids for hydrogen storage. *Nanoscale* 17 (2025) 6390–6413. <https://doi.org/10.1039/D4NR03969F>.
- [7]. A. Zhengis, A. Ospanova, Y. Amrenova, P. Askar, A. Aldongarov, et al. Zwitterion-MOF Functional Interface Enabling Robust Ion and Dye Rejection in Water Filtration. *ACS Applied Materials & Interfaces* 17 (2025) 65048–65062. <https://doi.org/10.1021/acsami.5c16282>.
- [8]. H. Ling, B. Tian, X. Hu, W. Wang, J. Zhang, et al. Applications of Metal-Organic Frameworks and

- Their Derivatives in Fuel Cells. *Molecules* 30 (2025) 981. <https://doi.org/10.3390/molecules30050981>.
- [9]. B. Kumar, A. Uttam, G. K. Agrahari, V. S. Sistla. Effect of distinct carboxylic acid modulators on Ni-Zn MOF synthesis and their application in “hydroxy naphthol blue” dye removal from aqueous solutions. *Materials Science and Engineering: B* 325 (2026) 119074. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.119074>.
- [10]. H.N. Abdelhamid, S. Sultan, A.P. Mathew. Binder-free Three-dimensional (3D) printing of Cellulose-ZIF8 (CelloZIF-8) for water treatment and carbon dioxide (CO₂) adsorption. *Chemical Engineering Journal* 468 (2023) 143567. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143567>.
- [11]. Q. Zhang, S. Yan, X. Yan, Y. Lv. Recent advances in metal-organic frameworks: Synthesis, application and toxicity. *Science of The Total Environment* 902 (2023) 165944. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165944>.
- [12]. Z. Han, Y. Yang, J. Rushlow, J. Huo, Z. Liu, et al. Development of the design and synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) – from large scale attempts, functional oriented modifications, to artificial intelligence (AI) predictions. *Chemical Society Reviews* 54 (2025) 367-395. <https://doi.org/10.1039/D4CS00432A>.
- [13]. F.T. Alshorifi, S.M. El Dafrawy, A.I. Ahmed. Fe/Co-MOF Nanocatalysts: Greener Chemistry Approach for the Removal of Toxic Metals and Catalytic Applications. *Materials Science ACS Omega* 7 (2022) 23421-23444. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C01770>.
- [14]. V. Singh, D.K. Singh, M. Yadav, S. Singh, V. Rathour, et al. A Co and Fe bimetallic MOF with enhanced electrocatalytic oxygen evolution performance: exploring the electronic environment modifications upon Fe incorporation. *Energy Advances* 3 (2024) 636-647. <https://doi.org/10.1039/D3YA00572K>.
- [15]. C. Feng, B. Ye, W. Cheng, S. Shi, F. Zhao, et al. Microflower-like Fe-Co-MOF with enhanced catalytic performance for decomposition of ammonium perchlorate and combustion of ammonium perchlorate-based composite propellants. *Case Studies in Thermal Engineering* 56 (2024) 104281. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2024.104281>.
- [16]. T. Van Huynh, V.H. Nguyen, O.T.K. Nguyen. Application of Co/Fe-MOF Bimetallic Catalyst for the Synthesis of α -Acyloxy Ethers via Direct Activation of the α -C(sp³)-H Bond in Cyclic Ether. *ChemistrySelect* 10 (2025) e02981. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202502981>.
- [17]. J. Guo, Y. Gao, X. Cao, X. Rong, S. Chi, et al. Fe-Co bimetallic MOF-derived carbon directly application as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Inorganic Chemistry Communications* 170 (2024) 113394. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113394>.
- [18]. A. Škrjanc, C. Byrne, N. Z. Logar. Green Solvents as an Alternative to DMF in ZIF-90 Synthesis. *Molecules* 26 (2021) 1573. <https://doi.org/10.3390/molecules26061573>.
- [19]. J. Beamish-Cook, K. Shankland, C.A. Murray, P. Vaqueiro. Insights into the Mechanochemical Synthesis of MOF-74. *Crystal Growth & Design* 21 (2021) 3047-3055. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00213>.
- [20]. S. Arfelis, A. I. Martín-Perales, R. Nguyen, A. Pérez, I. Cherubin, et al. Linking mechanochemistry with the green chemistry principles: Review article. *Heliyon* 10 (2024) e34655. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34655>.
- [21]. T. Friščić, C. Mottillo, H.M. Titi. Mechanochemistry for Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* 59 (2020) 1018-1029. <https://doi.org/10.1002/anie.201906755>.
- [22]. J.M. Marrett, F. Effaty, X. Ottenwaelder, T. Friščić. Mechanochemistry for Metal-Organic Frameworks and Covalent-Organic Frameworks (MOFs, COFs): Methods, Materials, and Mechanisms. *Advanced Materials* 37 (2025) 2418707. <https://doi.org/10.1002/adma.202418707>.
- [23]. M. Akmal, M.A. Iqbal, T.H. Mawat, H.K.R. Al-Sharifi, G. Iram, et al. Synthesis of metal organic frameworks (MOFs) mechanochemically. *Inorganic Chemistry Communications* 175 (2025) 114105. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114105>.
- [24]. A. Abdrasilova, L. Mussapyrova, A. Batkal, I. Bagina, O. Chervyakova, et al. The Catalytic Effect of a Mechanochemically Synthesized Co-Fe Metal-Organic Framework on the Thermal Decomposition Behavior of Ammonium Perchlorate-Aluminum Composite Mixtures. *Materials* 19 (2026) 2524. <https://doi.org/10.3390/ma19122524>.
- [25]. J. Martí-Rujas. Structural elucidation of microcrystalline MOFs from powder X-ray diffraction. *Dalton Transactions* 49 (2020) 13897-13916. <https://doi.org/10.1039/D0DT02802A>.
- [26]. C. Pathak, S. Mistry, S. Seth. Morphological variation of metal-organic frameworks and its impacts on their functional properties. *Coordination Chemistry Reviews* 543 (2025) 216928. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216928>.

- [27]. H.K. Lee, H.R. Moon. A mechanochemical synthetic strategy of isorecticular flexible metal-organic frameworks with pre-designed mixed metal clusters. *RSC Mechanochemistry* 2 (2025) 426-431. <https://doi.org/10.1039/D5MR00010F>.
- [28]. K. Al-Amin, M. Kawsar, M.T.R.B. Mamun, M.S. Hossain. Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review. *Nanoscale Advances* 7 (2025) 6677-6702. <https://doi.org/10.1039/D5NA00522A>.
- [29]. H.R. Abid, M.R. Azhar, S. Iglauder, Z.H. Rada, A. Al-Yaseri, et al. Physiochemical characterization of metal organic framework materials: A mini review. *Heliyon* 10 (2023) e23840. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23840>.
- [30]. J. Łuczak, M. Kroczevska, M. Baluk, J. Sowik, P. Mazierski, et al. Morphology control through the synthesis of metal-organic frameworks. *Advances in Colloid and Interface Science* 314 (2023) 102864. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102864>.
- [31]. M.A. de Oliveira, E.S. Souza, J.J. Santana, N. Łukasik, B.S.L. da Silva, et al. M-BDC (M = Co and/or Fe) MOFs as effective catalysts for hydrogen generation via hydrolysis of sodium borohydride. *Applied Surface Science* 628 (2023) 157361. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157361>.
- [32]. P. Zhou, S. Zhang, Z. Ren, Y. Wang, Y. Zhang, et al. Study on the thermal decomposition behavior of ammonium perchlorate catalyzed by Zn-Co cooperation in MOF. *Inorganic Chemistry Frontiers* 9 (2022) 5195-5209. <https://doi.org/10.1039/D2QI00968D>.
- [33]. F. Yang, Z. He, R. Zhang, Q. Wang. MOFs with hydrazide and 3-amino-1,2,4-oxadiazole-substituted hydroxytetrazole as novel nitrogen-rich ligands: a new class of energetic materials for ammonium perchlorate decomposition catalysis. *CrystEngComm* 28 (2026) 1931-1937. <https://doi.org/10.1039/D5CE01001B>.
- [34]. Z. Zhao, Y. Yang, X. Yu, G. Zhang, S. Li, et al. Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate by symmetric floral CoMg-MOF and its derived carbon composites: Higher heat release and enhanced catalytic performance. *Fuel* 403 (2026) 136147. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136147>.
- [35]. J. Zhang, B. Jin, R. Peng. Encapsulation of transition metals in lead-based MOF pores to facilitate efficient thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Dalton Transactions* 54 (2025) 16582-16592. <https://doi.org/10.1039/D5DT02030A>.

About the Authors

A. Abdrassilova – PhD, Leading Researcher at the Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
E-mail: albina06.07@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9560-6464>

D. Mukhtaly – PhD, Leading Researcher at the Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
E-mail: dinara.mukhtaly@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1139-5488>

K. Kamunur – PhD, Leading Researcher at the Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
E-mail: kamunur.k@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-0013-1926>

L. Mussapyrova – PhD, Leading Researcher at the Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
E-mail: lyazzat.mussapyrova@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9881-1324>

A. Batkal – PhD Student, Researcher at the Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
E-mail: abatkalova@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2271-6953>

M. Yskak – Junior Researcher at the Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
E-mail: magzhanyskak02@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-2700-0881>

Effect of Mechanochemical Activation Time on the Formation of Fe-Co-MOF and its Catalytic Effect on the Thermal Decomposition of AP/Al Compositions

A. Abdrasilova^{1,2*}, D. Mukhtaly^{1,3}, K. Kamunur^{1,3}, L. Mussapyrova^{1,3}, A. Batkal^{1,3}, M. Yskak¹

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbay Batyr Str., 172, Almaty, Kazakhstan

²Kazakh-British Technical University, Tole Bi Str., 59, Almaty, Kazakhstan

³Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi Ave., 71, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

This study investigates the mechanochemical synthesis of bimetallic Fe–Co–MOF metal-organic framework structures and the effect of activation time on their structural, morphological, and thermal properties. The synthesis was carried out by mechanochemical activation with processing times of 1, 3, and 5 h. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and differential scanning calorimetry. X-ray diffraction results confirmed the formation of a Fe–Co containing phase with a low degree of crystallinity. Fourier-transform infrared spectroscopy confirmed the formation of coordination bonds between metal ions and the organic ligand, while scanning electron microscopy revealed a morphological transformation from loose agglomerates to denser and more ordered structures. The most developed structure was observed for the Fe–Co–MOF(5) sample. Investigation of the thermal behavior of AP/Al–Fe–Co–MOF composite mixtures by differential scanning calorimetry showed that the introduction of Fe–Co–MOF accelerates the high-temperature decomposition stage and increases the intensity of thermal effects. The obtained results confirm the potential of Fe–Co–MOF as catalytic additives for regulating the thermal characteristics of energetic compositions.

Keywords: mechanochemical synthesis, activation time, metal-organic frameworks, Fe–Co–MOF, thermal decomposition

Механохимиялық активация уақытының Fe-Co-MOF түзілуіне және оның AP/Al композитінің термиялық ыдырауына каталитикалық әсері

А.К. Абдрасилова^{1,2*}, Д. Мұқталы^{1,3}, Қ. Қамұнұр^{1,3}, Л.А. Мусапирова^{1,3}, А.Н. Батқал^{1,3}, М.Т. Ысқақ¹

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

²Қазақстан-Британ техникалық университеті, Төле би к., 59, Алматы, Қазақстан

³Әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даң., 71, Алматы, Қазақстан

АНДАТПА

Бұл жұмыста Fe–Co–MOF биметалдық металлоорганикалық каркасты құрылымдарының механохимиялық синтезі және активация уақытының олардың құрылымдық, морфологиялық және термиялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Синтез 1, 3 және 5 с ұзақтығында механохимиялық активация әдісімен жүргізілді. Алынған материалдар рентгенфазалық талдау, ИҚ-Фурье спектроскопиясы, сканерлеуші электрондық микроскопия және дифференциалдық сканерлеуші калориметрия әдістерімен зерттелді. Рентгенфазалық талдау нәтижелері кристалдылығы төмен Fe–Co құрамды фазаның түзілгенін көрсетті. ИҚ-Фурье спектроскопиясы металл иондары мен органикалық лиганд арасындағы координациялық байланыстардың түзілуін растады, ал сканерлеуші электрондық микроскопия морфологияның борпылдақ агрегаттардан тығыз әрі реттелген құрылымдарға дейін өзгеретінін көрсетті. Ең қалыптасқан құрылым Fe–Co–MOF(5) үлгісінде байқалды. AP/Al–Fe–Co–MOF композиттік қоспаларының термиялық қасиеттері дифференциалдық сканерлеуші калориметрия әдісімен зерттелді. Зерттеу нәтижелері Fe–Co–MOF қоспасының жоғары температуралы ыдырау сатысын жеделдетіп, жылу эффектілерінің қарқындылығын арттыратынын көрсетті. Алынған нәтижелер Fe–Co–MOF материалдарын энергетикалық композициялардың термиялық сипаттамаларын реттеуге арналған каталитикалық қоспалар ретінде қолданудың перспективтілігін растайды.

Түйін сөздер: механохимиялық синтез, активация уақыты, металлоорганикалық каркасты құрылымдар, Fe–Co–MOF, термиялық ыдырау