

DISS. ETH NO. 27951

# Functionalization of Wood Materials by Metal-organic Frameworks

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Kunkun Tu

Master of Engineering, Chinese Academy of Forestry

born on *27.08.1990*

citizen of China

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ingo Burgert, ETH Zürich, examiner

Dr. Tobias Keplinger, ETH Zürich, co-examiner

Prof. Dr. Cordt Zollfrank, Technische Universität München, co-examiner

Prof. Dr. Tobias Kraus, Leibniz Institute for New Materials, co-examiner

2021

# Abstract

Many materials have been explored to attain carbon neutrality and address climate change and resources scarcity. Among these, metal-organic frameworks (MOFs) are one of the most promising materials owing to their porous properties, structural diversity, and tunable pore structure. They have been widely used in various environmentally friendly applications, such as gas storage and separation, water treatment, catalysis, and energy production. However, due to their crystalline morphology, they most commonly occur as powders, and their processability and handling remain a significant challenge.

In recent years, research activities towards integrating MOFs into cellulose substrates, to produce engineered materials broaden their utilization. The resulting MOF/cellulose composites with hierarchical porosity, sophisticated multi-layered networks, and highly accessible MOF active sites have been used in many applications. In the first part of thesis, we summarize current state-of-the-art routes for the fabrication and applications of MOF/cellulose composites. We found that the most extensively utilized ways for fabricating structured MOF/cellulose composites are time and energy-consuming bottom-up methods, resulting in relatively weak mechanical properties.

Instead, wood is an ideal alternative support for MOFs as wood is a material with a natural hierarchical structure and strong mechanical performance. Hence, in the second part of this thesis, we introduced a versatile green synthesis method for the *in situ* growth of MOFs within wood substrates. Nucleation sites for MOFs were created by a sodium hydroxide treatment, which was demonstrated to be broadly applicable to different wood species. The resulting MOF/wood composites exhibited hierarchical porosity, CO<sub>2</sub> adsorption capacity, and superior mechanical properties, which surpassed those obtained for polymer/cellulose substrates.

Based on this approach, in the third part of the thesis, we were able to solve the problem of the weak polarizability of native wood by functionalizing it with a MOF (ZIF-8) and a common elastomer (PDMS). We assembled the two parts into wood triboelectric nanogenerators (W-TENGs), which are a mechanical energy-harvesting device with extremely promising applications for smart buildings. The functionalization of wood surfaces widened the spectrum of triboelectric polarities by selecting the crystal size of ZIF-8, wood species, and cutting direction. We demonstrate the applicability of our W-TENG in smart buildings by using it to power household lamps, calculators, and electrochromic windows.

In the final part of the thesis, we address the challenge of catalyst reusability and large-scale operation by structuring palladium-based catalysts on MOF functionalized wood microreactors for continuous-mode H<sub>2</sub> generation from ammonia borane. By exploiting amine-containing linkers, we demonstrate the uniform growth of distinct MOFs over the internal surfaces of different wood species. Surface functionalization of wood with MOFs is essential to stabilize well-dispersed palladium nanoparticles at high metal content. Evaluation of the structured catalysts in the continuous dehydrogenation of ammonia borane demonstrates high hydrogen production performance. In addition, the modular design of the structured catalysts is readily scalable. This part emphasized the relationship between the selected wood species and catalysis activity.

In this thesis, the developed strategies offer a stable, sustainable, and scalable platform for fabricating multifunctional MOF/wood-derived composites, showing the potential applications in environmental and energy-related fields. The research provides a deep understanding of the principle of enhancing the affinity between wood and MOFs, and wood structure-fabrication-performance relations, opening up new avenues in the utilization of wood/MOF composites.

# Zusammenfassung

Viele Materialien wurden bereits erforscht, um Kohlenstoffneutralität zu erreichen und dem Klimawandel und der Ressourcenknappheit zu begegnen. Unter diesen sind metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) aufgrund ihrer porösen Eigenschaften, strukturellen Vielfalt und kontrollierbaren Porenstruktur eines der vielversprechendsten Materialien, die in verschiedenen umweltfreundlichen Anwendungen wie Gasspeicherung und -trennung, Wasseraufbereitung, Katalyse und Energieerzeugung weit verbreitet sind. Aufgrund der kristallinen Beschaffenheit von MOFs liegen sie jedoch meist in Pulverform vor, und ihre Verarbeitbarkeit und Handhabung stellen nach wie vor eine grosse Herausforderung dar.

In den letzten Jahren wurden Forschungsaktivitäten zur Integration von MOFs in Zellulosesubstrate unternommen, um die Nutzung solcher Funktionsmaterialien zu erweitern. Die daraus resultierenden MOF/Zellulose-Verbundwerkstoffe mit hierarchischer Porosität, ausgeklügelten mehrschichtigen Netzwerken und gut zugänglichen aktiven MOF-Stellen wurden in vielen Anwendungen eingesetzt. Im ersten Teil der Arbeit wird der aktuelle Stand der Forschung zur Herstellung und Anwendung von MOF/Zellulose-Verbundwerkstoffen vorgestellt und zusammengefasst. Dabei sind die am häufigsten genutzten Methoden zur Herstellung von strukturierten MOF/Zellulose-Verbundwerkstoffen zeit- und energieaufwendige Bottom-up-Methoden, die zu Hybridmaterialien mit relativ eingeschränkten mechanischen Eigenschaften führen.

Im Gegensatz dazu, ist Holz eine ideales alternatives Trägermaterial für MOFs, da es mit einer natürlichen hierarchischen Struktur und sehr guten mechanischen Eigenschaften ausgestattet ist. Daher beschäftigt sich der zweite Teil dieser Arbeit mit einer vielseitigen grünen Synthesemethode für das in-situ-Wachstum von MOFs in Holzsubstraten. Die «Keimstellen» für das MOF Wachstum wurden durch eine Natriumhydroxid-Behandlung geschaffen, die auf verschiedene Holzarten anwendbar ist. Die daraus resultierenden MOF/Holz-Verbundwerkstoffe wiesen eine hierarchische Porosität, eine hohe CO<sub>2</sub>-Adsorptionskapazität und sehr gute mechanische Eigenschaften auf, welche die mit Polymer/Zellulose-Substraten erzielten Eigenschaften übertrafen.

Auf der Grundlage dieses Ansatzes gelang es im dritten Teil der Arbeit, das Problem der schwachen Polarisierbarkeit von nativem Holz zu überwinden, indem es mit einem MOF (ZIF-8) und einem gängigen Elastomer (PDMS) funktionalisiert wurde. So konnte ein triboelektrischer Holz-Nanogenerator (W-TENG) entwickelt werden, der als mechanischer Energiespeicher mit vielversprechenden Anwendungen im Bereich intelligente Gebäude

fungieren kann. Durch die Wahl der Kristallgröße von ZIF-8, der Holzart und der Schnittrichtung kann das Mass der Polarität gesteuert werden. Die Anwendbarkeit des W-TENG in intelligenten Gebäude, konnte durch die Stromversorgung von Haushaltslampen, Taschenrechnern und elektrochromen Fenstern demonstriert werden.

Im letzten Teil der Arbeit stand die Wiederverwendbarkeit von Katalysatoren im Vordergrund. Dazu wurden Katalysatoren auf Palladiumbasis auf MOF-funktionalisierten Holzmikroreaktoren für die kontinuierliche H<sub>2</sub>-Erzeugung aus Ammoniak-Boran strukturiert. Durch die Nutzung aminhaltiger Linker konnte ein gleichmäßiges Wachstum verschiedener MOFs auf den inneren Oberflächen verschiedener Holzarten erreicht werden. Die Oberflächenfunktionalisierung von Holz mit MOFs ist für die Stabilisierung von dispergierten Palladium-Nanopartikeln mit hohem Metallgehalt unerlässlich. Die Untersuchung der strukturierten Katalysatoren hinsichtlich der kontinuierlichen Dehydrierung von Ammoniak-Boran zeigt eine hohe Leistung bei der Wasserstoffproduktion. Darüber hinaus ist der modulare Aufbau der strukturierten Katalysatoren leicht skalierbar.

Die in dieser Arbeit untersuchten Strategien bieten einen nachhaltigen und skalierbaren Ansatz für die Herstellung multifunktionaler MOF/Holz-Verbundwerkstoffe und zeigen das Potenzial für Anwendungen in umwelt- und energiebezogenen Bereichen auf. Die Doktorarbeit trägt damit zu einem tieferen Verständnis der Prozesse zur Verbesserung der Affinität zwischen Holz und MOFs und der Wechselwirkungen zwischen Holzstruktur und Herstellung bei und eröffnet somit neue Wege für die Nutzung von Holz/MOF-Verbundwerkstoffen.