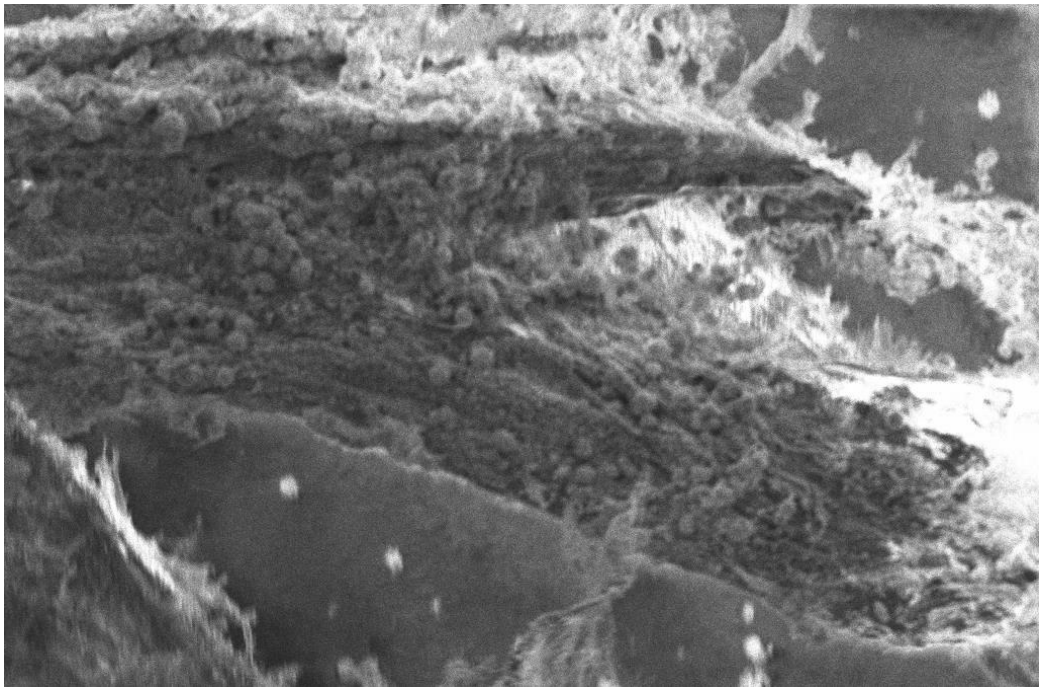
CHALMERS



# Cellulosa som bärarmaterial för metallorganiska ramverksföreningar

*Framställning och karakterisering av CelluMOF-kompositer med hydrolysegenskaper.*

Examensarbete inom högskoleingenjörsprogrammet Kemiteknik

DAVID BJÖRKSTRÖM, PONTUS AGVALL

**INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK**
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2026
Telefon +46 31 772 1000
Handledare Gunnar Westman, Institution för Kemi och kemiteknik
Examinator: Lars Öhrström, Institution för Kemi och kemiteknik
www.chalmers.se

# Sammanfattning

Detta examensarbete undersöker möjligheten att kombinera funktionaliserad cellulosa med metallorganiska ramverksföreningar, främst MOF-818 och i viss utsträckning MOF-808, för att skapa kompositmaterial med potential att både adsorbera och bryta ner farliga ämnen. Bakgrunden är att kemiska stridsmedel och andra toxiska ämnen fortfarande utgör ett allvarligt hot, samtidigt som dagens skyddsmaterial ofta bygger på adsorption utan att själva oskadliggöra ämnena. Målet har varit att framställa och karakterisera cellulosa/MOF-kompositer som på sikt kan fungera som mer praktiskt användbara och aktiva skyddsmaterial.

I arbetet användes cellulosafibrer (CF) och cellulosa nanokristaller (CNC), vilka modifierades med olika syror och anhydrider för att förändra ytkemin och förbättra interaktionen med MOF-materialen. Därefter syntetiserades MOF-818 med två olika metoder samt MOF-808 via ett zirkoniumbaserat oxokluster. De framställda materialen och kompositerna analyserades med FTIR, XRD/PXRD och SEM. För att undersöka materialens potential för nedbrytning av simulantämnen användes även 4-nitrofenylfosfat som modellsubstrat, följt av visuella observationer och UV-vis-analys.

Resultaten visade att anhydridebaserad modifiering gav tydliga kemiska förändringar hos både CF och CNC. MOF-808 kunde verifieras strukturellt med tydligast resultat, medan MOF-818 också bildades men visade större känslighet för syntesförhållanden, där metod 2 gav mer kristallint material än metod 1. För de CF-baserade CelluMOF-kompositerna visade FTIR, PXRD och SEM att MOF-strukturer hade integrerats i materialet. Visuella observationer och UV-vis-analyser av hydrolysförsöken med 4-nitrofenylfosfat indikerade dessutom att både rena MOF-material och flera CelluMOF-kompositer uppvisade katalytisk aktivitet, särskilt vid högre MOF-innehåll. Sammanfattnings visar arbetet att funktionaliserad cellulosa är en lovande bärare för MOF-baserade kompositer med möjlig framtida användning inom skydd och detoxifiering.

Sökord: CelluMOF, metallorganiska ramverksföreningar, MOF-818, MOF-808, cellulosa, cellulosananokristaller, funktionaliserad cellulosa, kompositmaterial, kemiska stridsmedel, pNPP-hydrolys.

# Abstract

This bachelor's thesis investigates the possibility of combining functionalized cellulose with metal-organic frameworks, primarily MOF-818 and, to a lesser extent, MOF-808, to create composite materials with the potential to both adsorb and degrade hazardous substances. The background to the work is that chemical warfare agents and other toxic compounds still pose a serious threat, while many current protective materials are based on adsorption without chemically neutralizing the captured substances. The aim was therefore to synthesize and characterize cellulose/MOF composites that, in the long term, could function as more practical and active protective materials.

In this work, cellulose fibers (CF) and cellulose nanocrystals (CNC) were used and modified with different acids and anhydrides to alter the surface chemistry and improve interactions with the MOF materials. MOF-818 was then synthesized using two different methods, while MOF-808 was synthesized via a zirconium-based oxocluster route. The prepared materials and composites were analyzed using FTIR, XRD/PXRD and SEM. To investigate the materials' potential for degradation of simulant compounds, 4-nitrophenyl phosphate was used as a model substrate, followed by visual observations and UV-Vis analysis.

The results showed that anhydride-based modification gave clear chemical changes in both CF and CNC. MOF-808 could be structurally verified with the clearest results, while MOF-818 was also formed but showed greater sensitivity to synthesis conditions, where method 2 produced a more crystalline material than method 1. For the CF-based CelluMOF composites, FTIR, PXRD and SEM showed that MOF structures had been integrated into the material. Visual observations and UV-Vis analyses of the hydrolysis experiments with 4-nitrophenyl phosphate further indicated that both pure MOF materials and several CelluMOF composites exhibited catalytic activity, especially at higher MOF contents. Overall, the work shows that functionalized cellulose is a promising carrier for MOF-based composites with potential future use in protective and detoxifying materials.

Keywords: CelluMOF, metal-organic frameworks, MOF-818, MOF-808, cellulose, cellulose nanocrystals, functionalized cellulose, composite materials, chemical warfare agent, pNPP hydrolysis.

# Förord

Detta examensarbete har genomförts inom högskoleingenjörsprogrammet i kemiteknik vid Chalmers tekniska högskola.

Vi vill rikta ett stort tack till vår handledare Gunnar Westman och vår examinator Lars Öhrström för att ha gett oss möjligheten att arbeta med detta projekt. Vi vill också tacka för ert stöd, ert engagemang och era värdefulla synpunkter under arbetets gång.

Vidare vill vi rikta ett särskilt tack till våra labbhandledare William Reinholdsson**,** Jelka Feldhusen och Chandra Kanth Patlolla för all praktisk hjälp i laboratoriet, för vägledning under experimentens genomförande och för att ni alltid har tagit er tid att svara på frågor och bidra med kunskap.

Slutligen vill vi även tacka alla som på olika sätt har stöttat oss under arbetets gång.

1. INTRODUKTION 1

1.1 Bakgrund 1

1.2 Syfte 2

1.3 Avgränsningar 2

1.4 Frågeställning 3

2. TEORI 4

2.1 Kemiska stridsmedel och behov av nedbrytning 4

2.2 Metallorganiska ramverksföreningar, MOF 5
2.2.1 MOF-808 5
2.2.2 MOF-818 6

2.3 Cellulosa som bärarmaterial 7
2.3.1 Cellulosafibrer, CF 8
2.3.2 Cellulosa nanokristaller, CNC 8
2.3.3 Funktionalisering av cellulosa för förbättrad interaktion 9

2.4 Kompositmaterial 10
2.4.1 CelluMOF - kompositer 11

2.5 Karakteriseringsmetoder 12
2.5.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR 12
2.5.2 X-Ray Diffraction, XRD 12
2.5.3 Scanning electron microscopy, SEM 13

3. METOD 14

3.1 Modifiering av Cellulosa 14
3.1.1 Modifiering av cellulosafiber 14
3.1.2 Modifiering av CNC 15

3.2 Syntes av MOF-material 15
3.2.1 Syntes av MOF-818, metod 1 15
3.2.2 Syntes av MOF-818, metod 2 16
3.2.3 $Zr6$-Oxokluster 16
3.2.4 Syntes av MOF-808 16

3.3 Framställning av CelluMOF-kompositer 16
3.3.1 CF-baserade CelluMOF-818-kompositer 16
3.3.2 CNC-baserade CelluMOF-818-kompositer 17
3.3.3 In situ-framställd CelluMOF-818-komposit 18

3.4 CWA-simulantanalys med pNPP 18

**4. RESULTAT** 19

**4.1 Karakterisering av modifierad cellulosa** 19
4.1.1 FTIR-analys av modifierade cellulosafiber 19
4.1.2 FTIR-analys av modifierad cellulosa nanokristaller 20

**4.2 Karakterisering av MOF-material** 21
4.2.1 Karakterisering av MOF-818 21
4.2.2 Karakterisering av MOF-808 23

**4.3 Karakterisering av CelluMOF-kompositer** 25
4.3.1 FTIR-analys av CelluMOF-kompositer 25
4.3.2 XRD/PXRD- analys av CelluMOF-kompositer 29
4.3.3 SEM-analys av CelluMOF-kompositer 32

**4.4 CWA-simulantanalys med pNPP** 36
4.4.1 UV-Vis-analys av pNPP-hydrolys 37

**5. DISKUSSION** 43

**5.1 Funktionaliseringen av cellulosa** 43

**5.2 Syntes och struktur av MOF-materialen** 44

**5.3 Struktur och aktivitet hos CelluMOF-kompositer** 45

**6. SLUTSATS** 47

**REFERENSLISTA** 48

# 1. Introduktion

Kemiska stridsmedel och andra toxiska ämnen utgör fortfarande ett allvarligt kemiskt hot mot människor, samhälle och miljö. Dessa ämnen kan orsaka snabba och omfattande skador på exempelvis nervsystem, hud, ögon och andningsvägar samt att vissa dessutom kan finnas kvar i omgivningen under längre tid efter exponering [1,2]. Trots internationella förbud och regleringar kvarstår risken genom bland annat befintliga lager, olyckor och möjlig otillåten användning [1].

Dagens skydd mot kemiska stridsmedel bygger ofta på adsorption eller dekontaminering. Adsorberande material kan minska den direkta exponeringen genom att fånga upp farliga ämnen, men ämnena bryts nödvändigtvis inte ner. Det innebär att materialen kan fungera som tillfälliga lagringsplatser och förlora effekt när de blir mättade. Dekontamineringssystem kan samtidigt vara svåra att hantera, korrosiva eller ge upphov till avfallsproblem [2–4]. Därför finns ett behov av funktionella material som både kan fånga upp och bryta ner farliga ämnen [2,5].

## 1.1 Bakgrund

Metallorganiska ramverk, eller *Metal-Organic Frameworks* (MOF), är porösa kristallina material som byggs upp av metalljoner eller metallkluster som binds samman av organiska molekyler, så kallade länkar [5,6]. Denna uppbyggnad ger upphov till tredimensionella nätverk med hög porositet och stor specifik yta, vilket gör att MOF-material kan ta upp, hålla kvar och i vissa fall även bryta ner olika molekyler [5]. En stor styrka hos MOF-material är att deras egenskaper kan anpassas genom variation av metallnoder och organiska länkar, denna egenskap gör att man kan designa MOF-material för bland annat adsorption, separation och katalys [5,6].

För de kemiska stridsmedel som idag anses mest relevanta ur ett dekontaminerings- och MOF-perspektiv är det framför allt organofosforbaserade nervgaser som innehåller fosforbindningar. För nedbrytning av giftiga organiska fosforföreningar har zirkoniumbaserade MOF-material fått särskilt stor uppmärksamhet [5]. MOF-808 beskrivs ofta som ett av de mer reaktiva Zr-baserade MOF-systemen för hydrolys av organofosforbaserade nervgassimulantämnen, eftersom dess struktur ger god tillgång till aktiva zirkoniumnoder [7]. MOF-818 är samtidigt intressant av andra skäl. Det har beskrivits som ett kemiskt robust och mesoporöst material med stora burformade porer, och det är stabilt i vatten över ett brett pH-intervall mellan 2 och 12 [8]. Detta gör MOF-818 särskilt relevant i system där vatten spelar en viktig roll i själva nedbrytningsprocessen, till exempel vid hydrolys.

Att kombinera MOF-808 eller MOF-818 med cellulosa är fördelaktigt både ur ett kemiskt och praktiskt perspektiv. Cellulosa är ett förnybart, lågkostnadsbaserat och lättillgängligt material som kan fungera som bärare för MOF-kristaller eller som underlag för MOF-tillväxt [9,10]. Samtidigt har cellulosa hygroskopiska egenskaper, vilket innebär att materialet kan binda och hålla kvar vatten. Det kan vara en fördel i system där tillgång till vatten påverkar hur effektiv den hydrolytiska nedbrytningen blir. Cellulosa har även många funktionella grupper på ytan, vilket kan underlätta interaktionen mellan cellulosa och MOF-strukturen [9].

MOF-material erhålls ofta som pulver. Även om sådana material kan vara mycket effektiva i laboratoriemiljö, är de inte alltid optimala i praktiska tillämpningar där materialet också måste vara stabilt, hanterbart och möjligt att integrera i exempelvis filter, membran eller andra bärarsystem [9,10]. Genom att kombinera MOF med cellulosa kan man i stället skapa ett kompositmaterial där cellulosan bidrar med mekanisk stabilitet och formbarhet, medan MOF-delen står för porositet och aktiva säten [10]. I bästa fall kan ett sådant material både fånga upp ett farligt ämne och samtidigt bidra till kemisk nedbrytning direkt i materialet, vilket är en tydlig fördel jämfört med lösningar som enbart bygger på adsorption [2,5].

Mot denna bakgrund undersöks i detta arbete möjligheten att kombinera MOF-818 med cellulosabärare i form av cellulosafibrer (CF) och cellulosa nanokristaller (CNC). Parallellt undersöks även MOF-808 med avseende på möjligheten till in situ-reaktion tillsammans med cellulosabärare. Målet är att bidra till utvecklingen av material som inte bara kan ta upp giftiga ämnen, utan också har potential att bryta ner dem på ett mer effektivt och praktiskt användbart sätt.

## 1.2 Syfte

Syftet med detta arbete är att framställa och karakterisera kompositmaterial bestående av funktionaliserad cellulosa och MOF-818 samt, i viss utsträckning, MOF-808. Arbetet syftar även till att undersöka materialens potential för nedbrytning av kemiska stridsmedelssimulantämnen.

## 1.3 Avgränsningar

Detta examensarbete avgränsas till framställning och karakterisering av kompositmaterial baserade på funktionaliserad cellulosa och MOF-818, samt i viss utsträckning även MOF-808. Arbetet omfattar modifiering av cellulosabärare, syntes av MOF-material samt undersökning av materialens struktur, kristallinitet, morfologi och potentiella lämplighet för framtida nedbrytning av farliga ämnen.

Arbetet omfattar inte försök med verkliga kemiska stridsmedel. I stället används ett relevant simulantämne med liknande egenskaper. Arbetet omfattar inte heller fullständig optimering av syntesparametrar, storskalig tillverkning av materialen eller en fullständig teoretisk fördjupning i MOF-strukturer. Endast de parametrar som är relevanta för arbetets syfte behandlas.

## 1.4 Frågeställning

Arbetet undersöker om cellulosa kan funktionaliseras och användas som bärarmaterial för MOF-818 och MOF-808, samt hur strukturen och egenskaperna i kompositmaterialet påverkas. Följande frågeställningar ligger till grund för arbetet.

- Är det möjligt att funktionalisera cellulosafibrer och cellulosa nanokristaller (CNC) så att de blir lämpliga som bärare för MOF-818 och MOF-808?
- Kan MOF-818 och MOF-808 bindas till de funktionaliserade cellulosamaterialen?
- Hur påverkas materialets struktur, kristallinitet och morfologi när MOF kombineras med funktionaliserad cellulosa?
- Visar det framställda kompositmaterialet potential för nedbrytning av farliga ämnen eller relevanta simulantämnen?

# 2. Teori

Först beskrivs kemiska stridsmedel och andra toxiska ämnen samt varför material som både kan adsorbera och bryta ner sådana ämnen är relevanta. Därefter behandlas metallorganiska ramverksföreningar, MOF, med särskilt fokus på MOF-808 och MOF-818. Kapitlet beskriver även cellulosa, cellulosafibrer och cellulosananokristaller samt hur funktionalisering av cellulosa kan förbättra interaktionen mellan cellulosa och MOF-material. Slutligen presenteras kompositmaterial och de analysmetoder som används för att karakterisera de framställda materialen.

## 2.1 Kemiska stridsmedel och behov av nedbrytning

Kemiska stridsmedel, ofta förkortade till CWA efter engelskans *chemical warfare agents*. CWA, är mycket giftiga kemiska ämnen som har utvecklats eller använts för att skada, döda eller slå ut människor genom kemisk exponering [2,11]. De vanligaste grupperna omfattar nervgaser och blåsbildande ämnen, även kallade vesikanter [2]. Nervgaser är i regel organofosforföreningar och kan delas in i G och V- agens. Vesikanter som exempelvis omfattar senapsgas, verkar fräst genom att störa nervsystemets normala funktion, orsaka svåra skador på hud, ögon, slemhinnor och luftvägar [2,11].

Det som göra CWA särskilt farliga är deras höga toxicitet och deras förmåga att snabbt orsaka allvarliga effekter även vid låg exponering [2,12]. Nervgaser kan ge symptom inom kort tid genom att hämma acetylkolinesteras, vilket stör nervsystemets nervsignaler och i värsta fall kan det leda till andningssvårigheter, förlamning eller dödsfall [2]. Många av dessa ämnen kan även spridas i miljön och i vissa fall finnas kvar på ytor eller i material under en längre tid, vilket innebär en fortsatt risk efter den initiala [12].

Det traditionella skyddet mot CWA bygger ofta på adsorption, exempelvis med aktivt kol eller andra porösa material. Adsorption är användbart eftersom giftiga molekyler snabbt kan fångas upp och minskar exponeringen. En begränsning är att ämnena inte bryts ner.
Ett material som enbart adsorberar kemiska stridsmedel (CWA) kan fortfarande innehålla det giftiga ämnet i aktiv form, vilket medför risk för läckage, desorption och sekundär kontaminering [12,13]. Adsorberande material kan fungera i praktiken som tillfälliga lagringsplatser snarare än som en permanent lösning. Ett material som inte bara kan fånga upp toxiska ämnen utan även bryta ner dem till mindre skadliga produkter förändrar strategin från lagringsplats till permanent lösning. En nedbrytning, t.ex hydrolys eller oxidation minskar risken för att det adsorberade ämnet frigörs och gör skyddsmaterialet mer funktionellt och säkrare i praktiska tillämpningar [2,13]. Forskningen har i allt större utsträckning riktats in mot material som kan kombinera adsorption och katalytisk nedbrytning under realistiska användningsförhållanden, där målet är att både fånga upp och oskadliggöra farliga ämnen [2,12].

## 2.2 Metallorganiska ramverksföreningar, MOF

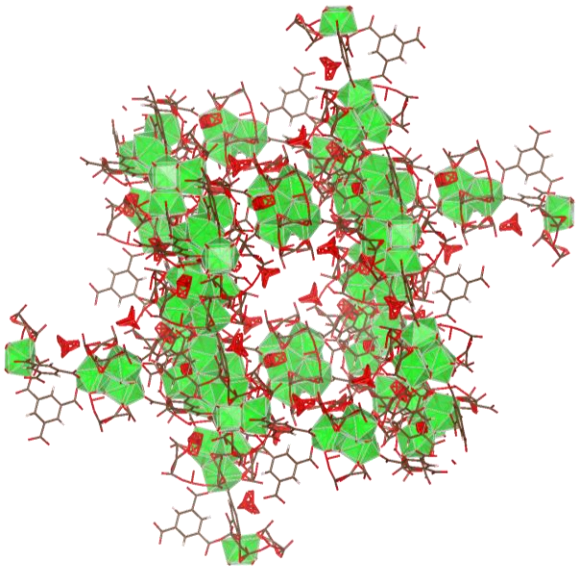
Metallorganiska ramverksföreningar, förkortat MOF efter engelskans *Metal-Organic Framework* är hybridmaterial som byggs upp av oorganiska metalljoner eller metallkluster som binds samman av organiska länkar. Denna uppbyggnad resulterar i tredimensionella kristallina nätverk med hög porositet och stor specifik yta [5,14]. En av de främsta styrkorna med MOF-material är deras enorma syntetiska mångsidighet [5]. Genom att variera valet av metallnoder och organiska länkar, samt modifiera länkarna med specifika funktionella grupper är det möjligt att på molekylär nivå skräddarsy materialens fysikaliska och kemiska egenskaper [5,14]. Denna anpassningsbarhet gör det möjligt för MOF-material att bland annat introducera specifika elektrostatiska interaktioner, justera materialets hydrofobicitet eller integrera reaktiva ytor inuti materialets porer [5,14].

Tack vare denna strukturella och kemiska flexibilitet har MOF-material blivit mycket intressanta för en rad olika tillämpningsområden, däribland gaslagring, separation, sensorer och katalys. Särskilt intressant för denna studie är användningen av Zr-baserade MOF-material som heterogena katalysatorer för hydrolytisk nedbrytning av kemiska stridsmedel. Flera tidigare studier har visat att Zr-baserade MOF:ar, exempelvis NU-1000, UiO-66 och MOF-808, uppvisar hög aktivitet för hydrolys av organofosforbaserade nervgaser och deras simulantmolekyler [7,14].

### 2.2.1 MOF-808

MOF-808 är ett zirkoniumbaserat metallorganiskt ramverk som tillhör familjen Zr-MOF:ar och är känt för sin höga kemiska stabilitet, stora porvolymer och goda katalytiska aktivitet [15]. Materialet är uppbyggt av zirkoniumbaserade $Zr_6$-oxokluster som sammanbinds av den trikarboxyliska länkmolekylen 1,3,5-bensentrikarboxylsyra (BTC), även kallad trimesinsyra [15]. I strukturen fungerar $Zr_6$-oxoklustren som SBU (sekundära byggstenar, SBU), där flera Zr(IV)-joner binds samman genom syre- och hydroxobryggor till stabila oxokluster [15].

I MOF-808 är $Zr_6$-noderna placerade vid hörnen av tetraedriska burstrukturer medan BTC-liganderna binder mellan klustren och bildar ett tredimensionellt poröst nätverk [15]. Tio sammanhängande tetraedriska burar bygger tillsammans upp större hålrum med en inre diameter på omkring 18,4 Å. Materialet uppvisar dessutom hög specifik yta och porvolym som visas i figur 1 [15].



*Figur 1: Struktur för MOF-808 [15]. (Ritad med VESTA)*

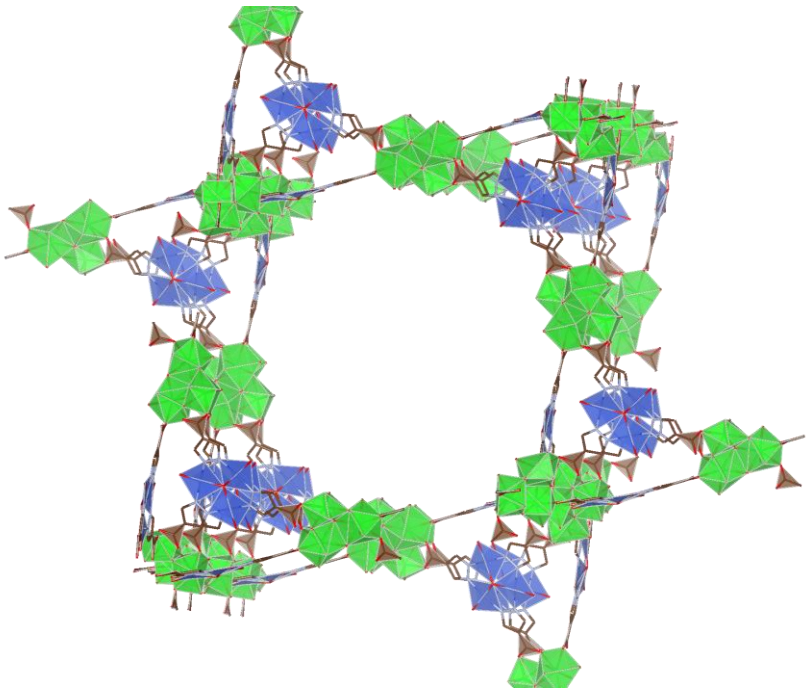
En viktig egenskap hos MOF-808 är att materialet är uppbyggt av 6-kopplade $Zr_6$-oxokluster, vilket ger upphov till flera tillgängliga $Zr\text{-}OH$ och $Zr\text{-}OH_2$ säten jämfört med mer högkopplade Zr-MOF-strukturer [1, 15]. Tidigare studier har visat att lägre nodkonnektivitet generellt leder till fler tillgängliga aktiva säten och därmed högre katalytisk aktivitet vid hydrolysreaktioner [14].

MOF-808 har därmed blivit särskilt intressant för hydrolytisk nedbrytning av organofosforföreningar, inklusive nervgassimulanten dimetyl-4-nitrofenylfosfat (DMNP). Den katalytiska mekanismen bygger på att fosforylgruppen i organofosfatet koordinerar till de Lewis-sura Zr(IV)-centra i MOF-noden [14,15]. Denna interaktion stabiliserar substratet vid den katalytiska noden och underlättar nukleofil attack från vatten eller hydroxyljoner, vilket leder till hydrolytisk klyvning av fosforesterbindningen [14].

Flera tidigare studier har visat att MOF-808 uppvisar mycket snabb hydrolys av DMNP jämfört med andra Zr-MOF-material. Den höga aktiviteten har kopplats till kombinationen av stora porer, god diffusion och hög tillgänglighet till de aktiva Zr-säterna [14].

### 2.2.2 MOF-818

MOF-818 är en specifik metallorganisk ramverksförening som utmärker sig genom sin unika mesoporösa struktur och goda stabilitet. Materialet syntetiseras genom att använda en kort organisk länkmolekyl vid namn 1-H-pyrazol-4-karboxylsyra ($H_2PyC$), som binder samman två olika typer av metallnoder, även kallade SBU [8]. Dessa byggstenar utgörs av zirkoniumbaserade (Zr-SBU) och kopparbaserade (Cu-SBU) kluster där länkmolekylens karboxylatgrupper koordinerar till zirkonium och pyrazolgrupperna koordinerar till koppar. Konfiguration som bildas ger upphov till stora mesoporösa burstrukturer i materialet, specifikt en så kallad *wuh*-bur med en inre diameter på 38 Å [8].



*Figur 2: Struktur för MOF-818 [8]. (Ritad med VESTA)*

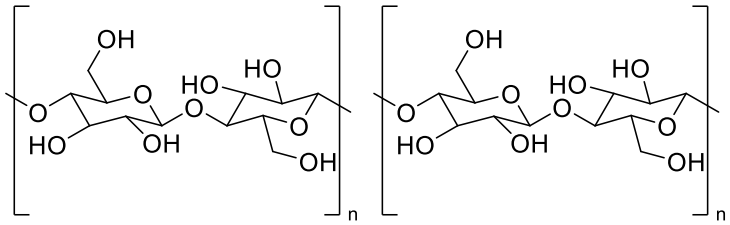
Likt MOF-808 innehåller MOF-818 Zr-baserade oxokluster med Lewis-sura Zr(IV)-centra som teoretiskt och experimentellt visats fungera som katalytiskt aktiva säten för hydrolytisk nedbrytning av organofosforföreningar [14]. Den katalytiska mekanismen antas därför vara liknande den som observerats för andra Zr-baserade MOF-material, där fosforylgruppen i exempelvis DMNP koordinerar till Zr(IV)-centra och därmed underlättar hydrolytisk klyvning av fosforesterbindningen [14].

Jämfört med MOF-808 skiljer sig MOF-818 främst genom sin större porstorlek och kombination av både Zr- och Cu- baserade noder. Medan MOF-808 har porer omkring 18 Å, uppvisar MOF-818 betydligt större mesoporösa hålrum på 38 Å [8,15]. Den större porstorleken kan potentiellt förbättra diffusion av större molekyler till de aktiva sätena och därmed vara fördelaktig vid katalytisk detoxifiering av kemiska stridsmedel vid användning i funktionella skyddsmaterial.

## 2.3 Cellulosa som bärarmaterial

Cellulosa är en naturligt förekommande linjär polysackarid och en av de mest förekommande biopolymererna i naturen [9,16]. Den utgör en viktig strukturell komponent i växters cellväggar, men förekommer även i bland annat alger, vissa bakterier och andra biologiska system [16,17]. Kemiskt består cellulosa av upprepande D-glukosenheter som är sammanlänkade genom β-(1→4) – glykosidbindningar (se figur 3), vilket ger upphov till långa, relativt styva polymerkedjor [9,16]. Varje glukosenhet innehåller en primär

hydroxylgrupp och två sekundära hydroxylgrupper, vilket gör materialet hydrofilt och samtidigt kemiskt modifierbart.




*Figur 3. Kemisk struktur för cellulosa. (Ritad med Chemdraw)*

Cellulosans struktur stabiliseras av både intra- och intermolekylära vätebindningar. Dessa bidrar till materialets höga mekaniska styrka, kemiska stabilitet och semikristallina uppbyggnad [16,17]. Samtidigt är det just detta vätebindningsnätverk som gör cellulosa svårlösligt i vatten och i de flesta vanliga organiska lösningsmedel [16]. För att anpassa cellulosans egenskaper till olika tillämpningar används ofta kemisk modifiering eller kombination med andra material [17,18]. I kompositsystem kan cellulosa fungera som stödmaterial, bärare eller bindare, och dess låga kostnad, förnybara ursprung och goda mekaniska egenskaper gör materialet särskilt intressant för utveckling av hybridmaterial, såsom cellulosa/MOF-kompositer [18,19].

### 2.3.1 Cellulosafibrer, CF

Cellulosafibrer är fibrösa strukturer som byggs upp av mikrofibriller av cellulosa och återfinns i exempelvis trä, bomull och andra växtbaserade råmaterial [16,19]. Dessa fibrer kännetecknas av stor längd i förhållande till diameter samt god mekanisk hållfasthet, vilket gör dem användbara i bland annat textilier, papper, membran och olika typer av kompositmaterial [16]. I växtcellväggen är cellulosafibrer organiserade hierarkiskt, där mindre strukturella enheter bygger upp större fibrösa nätverk som ger materialet både styrka och stabilitet [17].

Som bärarmaterial är cellulosafibrer intressanta eftersom de kombinerar en sammanhängande fysisk struktur med en kemiskt aktiv yta [18,19]. Hydroxylgrupperna på fiberytan kan modifieras för att förbättra interaktionen med andra material, exempelvis metalljoner eller MOF-strukturer [9,18]. I cellulosa/MOF-kompositer kan cellulosafibrer därmed bidra med både mekanisk stabilitet och med en yta som underlättar förankringen av MOF-kristaller [18]. Cellulosafibrer utgör en vanlig utgångspunkt vid framställning av cellulosa/MOF-kompositer, där ex situ-metoder ofta används beroende på fibrernas morfologi och önskad slutstruktur [19].

### 2.3.2 Cellulosa nanokristaller, CNC

Cellulosananokristaller, CNC, är en nanostrukturerad form av cellulosa där främst de kristallina delarna av cellulosan har bevarats. Benämningen CNC kommer från engelskans *cellulose nanocrystals.* CNC framställs genom att de amorfa delarna av cellulosan avlägsnas, till exempel genom syrabaserad hydrolys, så att huvudsakligen de kristallina regionerna återstår [16,17]. CNC förekommer typiskt som stav- eller nålformade partiklar i nanoskala och kännetecknas av hög kristallinitet, hög specifik yta och hög mekanisk styvhet [16,17]. I litteraturen beskrivs CNC ofta med bredd i nanometerskala och längd från hundratals nanometer upp till omkring 1000 till 2000 nm, beroende på råmaterial och framställningsmetod [16,17].

Jämfört med större cellulosafibrer erbjuder CNC en betydligt högre ytarea och mer uttalade gränsyteseffekter, vilket gör dem särskilt intressanta i avancerade kompositer [17,19]. Ytan innehåller många tillgängliga hydroxylgrupper, vilket möjliggör vidare funktionalisering och därmed anpassning av materialets interaktion med andra komponenter [9,17]. I cellulosa/MOF-kompositer är detta relevant eftersom CNC kan fungera som en nanostrukturerad bärare med många möjliga förankringspunkter mellan cellulosafasen och MOF-materialet [18,19]. CNC används i sammanhang där man vill kombinera låg densitet, förnybarhet och hög ytaktivitet med möjlighet till kontrollerad materialuppbyggnad på nanoskalig nivå [18].

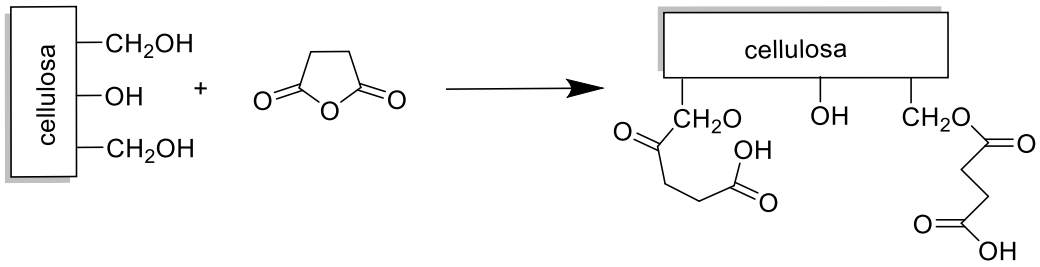
### 2.3.3 Funktionalisering av cellulosa för förbättrad interaktion

Cellulosa innehåller ett stort antal hydroxylgrupper, vilket gör materialet kemiskt modifierbart och möjligt att anpassa för olika användningsområden [9,16]. Funktionalisering av cellulosa används för att förändra ytkemin och kan påverka egenskaper såsom laddning, hydrofilicitet, ytenergi och reaktivitet [17,18]. Detta är särskilt viktigt i kompositmaterial, där gränsytan mellan två materialfaser ofta har stor betydelse för materialets stabilitet och funktion.

Vanliga metoder för funktionalisering av cellulosa är bland annat karboxylering, oxidation, fosforylering, sulfonering, acetylering, esterifiering, eterifiering och amidation [17,18]. Genom sådana modifieringar kan nya funktionella grupper introduceras på cellulosaytan, vilket kan förbättra interaktionen med andra material, exempelvis metalljoner eller MOF-strukturer [9,18,19]. I CelluMOF-system är detta särskilt relevant eftersom funktionella grupper på cellulosaytan kan skapa fler förankringspunkter mellan cellulosan och MOF-materialet [9,19].

En viktig väg för modifiering av cellulosa är reaktion med organiska anhydrider, där cellulosans hydroxylgrupper kan reagera genom esterifiering och ge upphov till nya funktionella grupper på ytan [20]. Genom denna typ av modifiering kan karboxylinnehållande strukturer introduceras, vilket kan öka affiniteten mellan cellulosa och metallbaserade material. Detta är relevant i arbeten där cellulosa används som bärarmaterial för MOF, eftersom karboxylgrupper kan bidra till koordinativa och elektrostatiska interaktioner med

metalljoner eller metallkluster [9,18]. Funktionalisering påverkar dock inte enbart cellulosans ytkemi, utan kan även påverka dess inre struktur. Cellulosans egenskaper styrs i hög grad av dess vätebindningsnätverk och av balansen mellan kristallina och amorfa regioner [16,17]. När hydroxylgrupper på cellulosan modifieras kan detta förändra de intra- och intermolekylära vätebindningarna, vilket i sin tur kan påverka materialets ordnade struktur och kristallinitet [16]. Hur stor denna påverkan blir beror bland annat på vilket modifieringsreagens som används, hur reaktivt det är och hur starkt det stör den ursprungliga packningen i cellulosan. Olika anhydrider kan påverka cellulosans struktur på olika sätt. Bärnstenssyraanhydrid är en relativt enkel cyklisk anhydrid som kan reagera med cellulosans hydroxylgrupper och införa karboxylinnehållande sidogrupper utan att nödvändigtvis orsaka en omfattande störning av de kristallina regionerna se figur 4 [20]. I sådana fall kan cellulosans ursprungliga ordnade struktur till stor del bevaras, vilket innebär att tydliga diffraktionstoppar fortfarande kan observeras i XRD- eller PXRD-analys. Andra modifieringsreagenser kan däremot påverka vätebindningssystemet och den regelbundna packningen i cellulosan i större utsträckning. Om modifieringen leder till en mer oregelbunden kemisk struktur eller större störning av de kristallina områdena kan detta ge upphov till minskad kristallinitet, bredare toppar eller svagare signaler i diffraktionsmönstret [16,17].




*Figur 4: Schematisk illusstration av esterifiering exempel av cellulosa med bärnstenssyraanhydrid. (Ritad med Chemdraw)*

## 2.4 Kompositmaterial

Kompositmaterial är material som består av två eller flera olika komponenter som kombineras för att erhålla egenskaper som de enskilda materialen inte kan uppnå var för sig [9,18,19]. Inom MOF-baserade kompositer används vanligtvis ett stöd- eller bärarmaterial tillsammans med MOF-strukturen för att förbättra exempelvis mekanisk stabilitet, processbarhet, flexibilitet eller tillgängligheten till aktiva ytor [9,19]. Själva MOF-materialet bidrar främst med sin höga porositet, stora specifika yta och katalytisk eller adsorptiv funktionalitet medan bärarmaterialet kan förbättra materialets praktiska användbarhet.

Flera olika typer av bärarmaterial används idag i MOF-kompositer beroende på användningsområde. Vanliga bärarmaterial i MOF-kompositer är polymerbaserade material, eftersom de kan bidra med mekanisk hållfasthet och flexibilitet, dessa polymerer kan formas

till filmer, membran eller fibrer [18]. En nackdel med polymerbaserade bärare är att de kan täcka delar av MOF-strukturen och därmed minska tillgängligheten till porer och aktiva säten.

Utöver polymerbaserade bärarmaterial så finns även kolbaserade material såsom grafenoxid, kolnanorör och aktivt kol. Det finns även keramiska och andra oorganiska bärare, exempelvis kiseldioxid och aluminiumoxid, vilka främst används när hög kemisk och termisk stabilitet eftersträvas [23]. Textila och fibrösa material används som bärare för MOF-strukturer inom exempelvis filter och skyddsmaterial. Bland dessa olika alternativ har det fibrösa materialet cellulosa blivit särskilt intressant i detta arbete tack vare dess hygroskopiska egenskaper och möjligheten till funktionalisering.

### 2.4.1 CelluMOF - kompositer

Cellulosa tillsammans med MOF, ofta kallade CelluMOF-kompositer är hybridmaterial där cellulosabaserade material används som bärare för MOF-strukturer [9,18,19]. I dessa kompositer kombineras cellulosans mekaniska och hygroskopiska egenskaper med MOF-materialens höga porositet och katalytiskt aktiva centra [9,19]. Kombinationen är särskilt intressant för Zr-baserade MOF-material eftersom hydrolytisk nedbrytning av organofosforföreningar är beroende av tillgång till vatten, samtidigt som MOF-material i pulverform ofta har begränsad praktisk hanterbarhet [14,19,22].

Genom att kombinera dessa MOF-material med cellulosa kan kompositmaterial framställas där cellulosan fungerar som ett strukturellt stöd samtidigt som den potentiellt kan bidra med lokal vattenretention genom sina hygroskopiska egenskaper [18,19,22]. Detta kan vara fördelaktigt vid hydrolysreaktioner eftersom vatten krävs för att nukleofil attack mot fosforcentrumet ska kunna ske [13,14].

En annan viktig aspekt i CelluMOF-kompositer är interaktionen mellan cellulosaytan och MOF-strukturen. Som tidigare beskrivits innehåller cellulosa ett stort antal hydroxylgrupper som kan modifieras genom exempelvis esterifiering eller oxidation [9,21]. Genom funktionalisering med karboxylgrupper kan cellulosaytan få ökad affinitet för metalljoner och metallkluster vilket kan underlätta MOF-nukleation och förbättra förankringen mellan MOF-kristallerna och cellulosabäraren [9,18,19]. Detta är särskilt relevant för Zr-baserade MOF-material eftersom karboxylgrupper kan interagera med Zr-baserade oxokluster genom koordinativa och elektrostatiska interaktioner [9].

CelluMOF-kompositer kan framställas både genom in-situ och ex-situ syntes [9,18,19]. Vid in-situ syntes sker MOF-bildningen direkt på cellulosaytan, vilket ofta ger en jämnare distribution av MOF-kristaller och starkare kontakt mellan materialen [9]. Vid ex-situ syntes framställs i stället MOF-materialet separat innan det kombineras med cellulosan genom exempelvis adsorption eller mekanisk blandning [9,19]. Valet av metod påverkar bland annat kompositens struktur, MOF-fördelning och tillgänglighet till de aktiva sätena.

Tidigare studier har visat att Zr-baserade CelluMOF-kompositer kan användas i filter, textilier och skyddsmaterial för adsorption och nedbrytning av kemiska stridsmedel och deras simulantmolekyler [5,6]. Kombinationen av hög porositet, katalytiskt aktiva Zr-centra och cellulosabaserade fibrösa strukturer gör dessa material särskilt intressanta för funktionella skyddsmaterial där både adsorption och katalytisk detoxifiering eftersträvas.

## 2.5 Karakteriseringsmetoder

### 2.5.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) är en karakteriseringsmetod för att identifiera funktionella grupper och kemiska bindningar. Metoden bygger på att provet bestrålas med infraröd strålning. När ljuset träffar materialet absorberas vissa våglängder, beroende på hur atomerna i molekylerna vibrerar [24]. Olika bindningar så som O-H eller C-O absorberar ljuset vid olika ljusvågor, vilket ger ett spektrumresultat som fungerar som fingeravtryck av materialet. FTIR används för att undersöka om cellulosan har funktionaliserats och för att identifiera funktionella grupper efter modifiering. Genom att jämföra spektra för ren cellulosa, modifierad cellulosa, rena MOF-material och CelluMOF-kompositer kan förändringar i funktionella grupper och tecken på MOF-integrering identifieras [23–25].

För Zr-baserade MOF-material, såsom MOF-808 och MOF-818 kan karakteristiska absorptionsban kopplas till både karboxylatgrupper och metallnoder. Band omkring 1600–1400 $cm^{-1}$ kan tillskrivas symmetriska och asymmetriska vibrationer från karboxylatgrupper koordinerade till $Zr^{4+}$-noderna [15, 23–25]. Vid de lägre vågtal associeras ofta Zr-O bindningar och metall-ligandvibrationer i ramverket [25]. FTIR kan därmed användas för att bekräfta att koordinering mellan organiska linkers och metallnoder har skett korrekt vid syntesen av MOF-materialet.

I MOF-818 som bygger på pyraxol-karboxylatlinkers förekommer i band relaterade till pyrazolringen C=N och C–N-vibrationer, vilket gör FTIR särskilt användbart för att identifiera den organiska strukturen efter syntes och modifiering [23, 25].

### 2.5.2 X-Ray Diffraction, XRD

Röntgendiffraktion, XRD, är en icke-destruktiv karakteriseringsmetod som används för att undersöka kristallina materials struktur och kristallinitet. Metoden bygger på att ett prov bestrålas med röntgenstrålning. När strålningen träffar ett kristallint material diffrakteras den av atomplanen i materialet, vilket ger upphov till ett diffraktionsmönster [26]. Diffraktionsmönstret kan användas för att identifiera kristallina faser, jämföra prover med referensmönster och bedöma graden av kristallinitet [26].

I detta arbete används XRD och PXRD för att undersöka om de syntetiserade MOF-materialen har bildats och om deras kristallina struktur bibehålls efter kombination med cellulosa. Genom att jämföra diffraktionsmönster för rena MOF-material, modifierad

cellulosa och CelluMOF-kompositer kan strukturförändringar efter kompositbildning bedömas. För MOF-material är metoden särskilt viktig eftersom deras funktion ofta är starkt kopplad till den ordnade porösa kristallstrukturen.

### 2.5.3 Scanning electron microscopy, SEM

Scanning electron microscopy (SEM) används för att få fram detaljerad ytinformation analysera morfologin av material på mikro och nanonivå. Metoden bygger på att en fokuserad elektronstråle sveper över provet [27]. Vilket omvandlas till en detaljerade bilder där information om ytstruktur, partikelstorlek, form och hur jämnt materialet är fördelade [27]. SEM kan användas för att analysera främst strukturen på CelluMOF samt att MOF-kristallerna har fördelats på cellulosans yta samt bildats på önskat sätt och om några agglomerat eller ojämnheter förekommer.

# 3. Metod

I detta arbete användes cellulosa i form av CF som vi benämner BKPLE efter framställningsmetoden, *bleached kraft pulp liquid exchanged* och CNC (CelloForce). Cellulosamaterialen modifierades genom esterifiering med olika karboxylsyror och anhydrider. Den modifierade cellulosan användes därefter som bärarmaterial i kombination med syntetiserade MOF-material, MOF-808 och MOF-818.

Arbetet delades in i tre huvudmoment, modifiering av cellulosa, syntes av MOF-material samt framställning och karakterisering av CelluMOF-kompositer. Materialen analyserades med FTIR, XRD och PXRD för att undersöka funktionella grupper, kemiska förändringar, kristallinitet och interaktionen mellan cellulosan och MOF-materialen.

## 3.1 Modifiering av Cellulosa

Modifieringen av cellulosafibrer och cellulosananokristaller utfördes i syfte att introducera funktionella grupper på cellulosaytan och därmed öka möjligheten till interaktion med MOF-strukturer.

### 3.1.1 Modifiering av cellulosafiber

Modifierade CF framställdes genom reaktion med två olika anhydrider, bärnstenssyraanhydrid (BSA) och maleinsyraanhydrid (MSA). Modifieringen utfördes med ett molförhållande mellan anhydrid och cellulosa på 1:10. BKPLE antogs ha en molmassa på 162 g/mol och materialets torrhalt var 95 %. För varje prov vägdes 500 mg BKPLE upp i en förslutningsbar behållare, invägningen justerades efter materialets torrhalt. Därefter vägdes 30 mg BSA respektive 30 mg MSA upp i separata prov. Anhydriderna löstes upp med 0,5 ml acetonitril. De upplösta anhydriderna fördes över till behållarna med BKPLE. Blandningen skakades i 2–3 minuter tills cellulosan bildade en sammanhängande massa. Därefter tillsattes 0,5 ml acetonitril och skakades i 30 sekunder. Massan spreds därefter ut över en petriskål och torkades i ugn vid 70 °C i 2 timmar. Cellulosan fick därefter stå i rumstemperatur i 10 timmar.

Cellulosan filtrerades med sugfiltrering genom ett nylonfilter med 50 ml fraktioner av destillerat vatten (DI) med totalt 400 ml DI och sköljdes med aceton. Tvättningen upprepades med DI tills konduktiviteten var lägre än 5 µS/cm. Därefter tvättades materialet med 20 ml 0,1 M HCl, följt av 100 ml DI. Materialet torkades därefter i ugn vid 50 °C i 3 timmar. De torkade proverna i tabell 1 analyserades därefter med FTIR.

| **Prov** | **Modifieringsreagens** |
|---|---|
| BKPLE-BSA | Bärnstenssyraanhydrid |
| BKPLE -MSA | Maleinsyraanhydrid |
| BKPLE | Omodifierad cellulosafiber |

*Tabell 1: Modifieringsreagens som användes vid framställning av modifierade CF-prover.*

### 3.1.2 Modifiering av CNC

Modifierad CNC framställdes genom att 1 g CNC blandades med 0,6 g av respektive modifieringsreagens (se tabell 2). Blandningen bearbetades i mortel tillsammans med cirka 0,5–1 ml acetonitril. Blandningen knådades i 1 till 2 minuter och fördes över till ett urglas. Reaktionen genomfördes i ugn vid 80 °C i 2 timmar. Den färdigreagerade produkten tvättades därefter med DI och centrifugerades vid 7000 rpm i 10 minuter, varefter supernatanten dekanterades och pH mättes. Vid surt pH utfördes ytterligare tvätt med DI och centrifugerades återigen tills ett neutralt pH hade uppnåtts. En mindre mängd av varje produkt placerades på ett urglas och spreds ut till en tunn film som sedan torkades i ugn vid 50 °C. Proverna (se tabell 2) analyserades därefter med FTIR.

| **Prov** | **Modifieringsreagens** |
|---|---|
| CNC-ÄS | Äppelsyra |
| CNC-IS | Itakonsyra |
| CNC-MSA | Maleinsyraanhydrid |
| CNC-ISA | Itakonsyraanhydrid |
| CNC | Omodifierad CNC |

*Tabell 2: Modifieringsreagens som användes vid framställning av modifierade CNC-prover.*

## 3.2 Syntes av MOF-material

De MOF-material som användes i arbetet syntetiserades innan de kombinerades med modifierad cellulosa. MOF-818 framställdes med två olika metoder, medan MOF-808 syntetiserades via ett $Zr_6$-oxokluster. Syftet var att erhålla MOF-material som kunde användas som aktiv komponent i CelluMOF-kompositer.

### 3.2.1 Syntes av MOF-818, metod 1

Vid syntesen av MOF-818 användes 10 ml dimetylformamid (DMF). DMF värmdes till 50 °C innan reagenserna tillsattes. Därefter tillsattes 120 µl trifluorättiksyra (TFA), 32,5 mg $H_2PyC$, 42,5 mg $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ och 62,0 mg $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ i nämnd ordning. Blandningen förslöts och upphettades vid 100 °C i 10 timmar. Efter reaktionens slut fick provet svalna till rumstemperatur, vilket resulterade i bildning av blå kristaller i botten av reaktionsbehållaren. Produkten lämnades därefter i DMF i 12 timmar. Därefter filtrerades produkten genom filterpapper, och reaktionskärlet sköljdes med en mindre mängd aceton eller etanol. Slutligen sköljdes produkten med DMF, filtrerades på nytt och fick torka på filterpapperet. Därefter analyserades produkten med FTIR, XRD och PXRD.

### 3.2.2 Syntes av MOF-818, metod 2

MOF-818 syntetiserades enligt en modifierad metod baserat på metod 1. 10 ml DMF värmdes upp till 50 °C innan reagenserna tillsattes. Därefter tillsattes 120 µl trifluorättiksyra (TFA), 32,5 mg $H_2PyC$, 42,5 mg $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ och 31 mg $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, varefter reaktionen förslöts och upphettades till 100 °C. Reaktionen fick fortgå i 10 timmar och därefter tillsattes en ytterligare omgång av 31,0 mg $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ i reaktionen. Temperaturen hölls därefter vid 100 °C i ytterligare 24 timmar. Sedan filtrerades produkten genom filterpapper, och reaktionskärlet sköljdes med en mindre mängd aceton. Slutligen sköljdes produkten med 10 ml DMF och filtrerades på nytt. Produkten torkades slutligen på filterpapperet. Efter produkten torkades analyserades den med FTIR, XRD och PXRD.

### 3.2.3 $Zr_6$-Oxokluster

$Zr_6$-oxokluster framställdes genom att 1,5 ml ättiksyra och 2,5 ml isopropanol blandades under omrörning vid 500 rpm. Blandningen upphettades därefter till 120 °C. Därefter tillsattes 1,0 g $ZrCl_4$ och reaktionen fick fortgå vid 120 °C under omrörning i 60 minuter. Efter reaktionen tvättades produkten med aceton två gånger och samlades upp genom centrifugering i 4500 rpm i 9 minuter och därefter torkades i ugn på 50 °C i en timme.

### 3.2.4 Syntes av MOF-808

MOF-808 syntetiserades med zirkoniumbaserat oxokluster. Först löstes 0,6 g $Zr_6$-oxokluster i 3 ml myrsyran under omrörning vid 600 rpm. Därefter tillsattes 5 ml av avjoniserat vatten och blandningen omrördes. När lösningen blivit färglös tillsattes 150 mg 1,3,5-bensentrikarboxylsyra. Reaktionen kvar stod under omrörning i 24 timmar. Därefter centrifugerades lösningen i 7700 rpm i 14 minuter för att samla upp fast material. Därefter tvättades produkten med 40 ml avjoniserat vatten och 40 ml etanol, därefter lades produkten ut på ett urglas och torkades i ugn vid 50 °C i 1 timme. Produkten analyserades senare med XRD och PXRD.

## 3.3 Framställning av CelluMOF-kompositer

I detta avsnitt beskrivs framställningen av CelluMOF-kompositer, där modifierad cellulosa användes som bärarmaterial för MOF-818 och MOF-808. Kompositerna framställdes genom att funktionaliserade cellulosafibrer eller cellulosananokristaller kombinerades med syntetiserade MOF-material.

### 3.3.1 CF-baserade CelluMOF-818-kompositer

CelluMOF-kompositer framställdes genom att cellulosafibrer kombinerades med syntetiserad MOF-818. För att undersöka hur mängdförhållandet mellan MOF-818 och CF påverkade materialet framställdes prover med tre olika massförhållanden mellan MOF-818 och CF, 1:10, 1:2 och 1:1.

För provet med massförhållandet mellan MOF-818 och modifierad CF 1:10 användes 5 mg MOF-818 och 50 mg modifierad CF. Provet med förhållandet 1:2 användes 10 mg MOF-818 och 20 mg modifierad CF och med förhållandet 1:1 användes 15 mg MOF-818 och 15 mg

modifierad CF (se tabell 3). Till varje prov tillsattes 1,5 ml metanol och 1,5 ml vatten. Blandningarna omrördes vid rumstemperatur och 600 rpm i 24 timmar. Efter reaktionen analyserades proverna med FTIR och PXRD.

| **Prov** | **MOF-818** | **Modifierad CF** |
|---|---|---|
| CelluMOF-818-BKPLE-BSA 1:10 | 5 mg | 50 mg |
| CelluMOF-818-BKPLE-BSA 1:2 | 10 mg | 20 mg |
| CelluMOF-818-BKPLE-BSA 1:1 | 15 mg | 15 mg |
| CelluMOF-818-BKPLE-MSA 1:10 | 5 mg | 50 mg |
| CelluMOF-818-BKPLE-MSA 1:2 | 10 mg | 20 mg |
| CelluMOF-818-BKPLE-MSA 1:1 | 15 mg | 15 mg |

*Tabell 3: Provmängder och massförhållanden som användes vid framställning av CelluMOF-818-kompositer med modifierade cellulosafibrer. Massförhållandet anges som MOF-818:CF*

### 3.3.2 CNC-baserade CelluMOF-818-kompositer

Vid syntes av CNC-baserade CelluMOF-komposit används modifierade CNC och syntetiserad MOF-818. Två typer av funktionaliserad CNC användes, CNC modifierad med itakonsyraanhydrid (CNC-ISA) och maleinsyraanhydrid (CNC-MSA). CelluMOF-kompositerna framställdes med ett massförhållande på 1:10 mellan MOF-818 och modifierad CNC. För varje prov användes 50 mg torr modifierad CNC och 5 mg MOF-818. Eftersom de modifierade CNC-proverna innehöll olika mängd vatten justerade invägningen efter respektive torrhalt. CNC-ISA torrhalt var 7,96 %, vilket innebar 628mg våt CNC-ISA vägdes upp för att motsvara 50 mg torr CNC-ISA. CNC-MSA torrhalt var 12,5 % där 400 mg våt CNC-MSA vägdes för att motsvara 50 mg torr (CNC-MSA). De funktionaliserade CNC och MOF-818 lades i pyrexvialer tillsammans med 1,5 ml destillerat vatten och 1,5 ml metanol motsvarande ett volymförhållande på 1:1. Blandningen omrördes vid 900 rpm under rumstemperatur i 20 timmar. Efter reaktionen analyserades proverna i tabell 4 med FTIR och PXRD.

| **Prov** | **Modifierad CNC Torrhalt** | **Modifierad CNC (våt vikt)** | **Modifierad CNC (torrvikt)** | **MOF-818** |
|---|---|---|---|---|
| CelluMOF-818-CNC-ISA 1:10 | 7,96 % | 628 mg | 50 mg | 5 mg |
| CelluMOF-818-CNC-MSA 1:10 | 12,5 % | 400 mg | 50 mg | 5 mg |

*Tabell 4: Provmängder som användes vid framställning av CNC-baserade CelluMOF-818-kompositer. Massförhållandet anges 1:10 mellan MOF-818 och modifierad CNC*

### 3.3.3 In situ-framställd CelluMOF-818-komposit

Efter försöken med funktionaliserad CNC och färdigsyntetiserad MOF-818 undersöktes även en in situ-strategi med MOF-808.

CelluMOF-komposit med CNC-MSA och MOF-808 framställdes genom in situ-syntes. Syntesen baserades på metoden för MOF-808 som beskrivs i avsnitt. 3.2.4. Metoden modifierades genom att CNC-MSA tillsattes under syntes. CNC-MSA i vatten, med känd torrvikt (se tabell 4) tillsattes i ett massförhållande 1:1 mot det teoretiska utbytet av MOF-808 vid steget där avjoniserat vatten. Därefter följdes metoden i avsnitt. 3.2.4 fram tills filtreringssteget. Efter filtreringen överfördes produkten till en petriskål för torkning. Produkten analyserades därefter med FTIR och PXRD.

## 3.4 CWA-simulantanalys med pNPP

För att undersöka materialens förmåga att interagera med eller bryta ned ett CWA-simulantämne användes 4-nitrofenylfosfat (pNPP). Vid hydrolys av pNPP bildas 4-nitrofenol/4-nitrofenolat (PNP) vilket ger en gulaktig färg.

En stamlösning bereddes genom att en tablett pNPP löstes i 20 ml Milli-Q-vatten. Lösningen motsvarade en Tris-buffrad lösning med koncentrationen 0,2 M och en substratkoncentration på 1000 ppm. Inför analysen späddes stamlösningen från 1000 ppm till 500 ppm med Milli-Q-vatten. Därefter vägdes cirka 1,0 mg av respektive material upp i separata vialer.

De material som analyserades var ren CNC, ren BKPLE, ren MOF-818, ren MOF-808, CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1, CelluMOF-818-CNC-ISA 1:10 samt CelluMOF-818-BKPLE-MSA och CelluMOF-818-BKPLE-BSA med massförhållandena 1:1, 1:2 och 1:10,

En blank utan tillsatt material bereddes också som kontrollprov. Till varje vial tillsattes 500 ppm-pNPP lösning i en volym som motsvarade den uppvägda provmassan, enligt förhållandet 1 ml lösning per 1 mg material. Proverna placerades därefter på vibrationsplatta och blandades i 10 minuter för att säkerställa god kontakt mellan materialet och lösningen.

Efter blandningen placerades proverna i kylskåp under 24 timmar för att bromsa reaktionen inför vidare analys. Därefter analyserades proverna genom visuell observation och UV-Vis-spektroskopi. UV-Vis utfördes genom att absorbansen mättes i området 300–500 nm. Bildning av PNP följdes vid cirka 400 nm. Blankprovet utan tillsatt material användes som kontrollprov.

# 4. Resultat

## 4.1 Karakterisering av modifierad cellulosa

För att utvärdera den kemiska modifieringen av cellulosamaterialen analyserades referens och modifierad cellulosa prover av både BKPLE och CNC med FTIR. Genom att jämföra spektra mellan referenser och modifierad cellulosa kan förändringarna observeras.

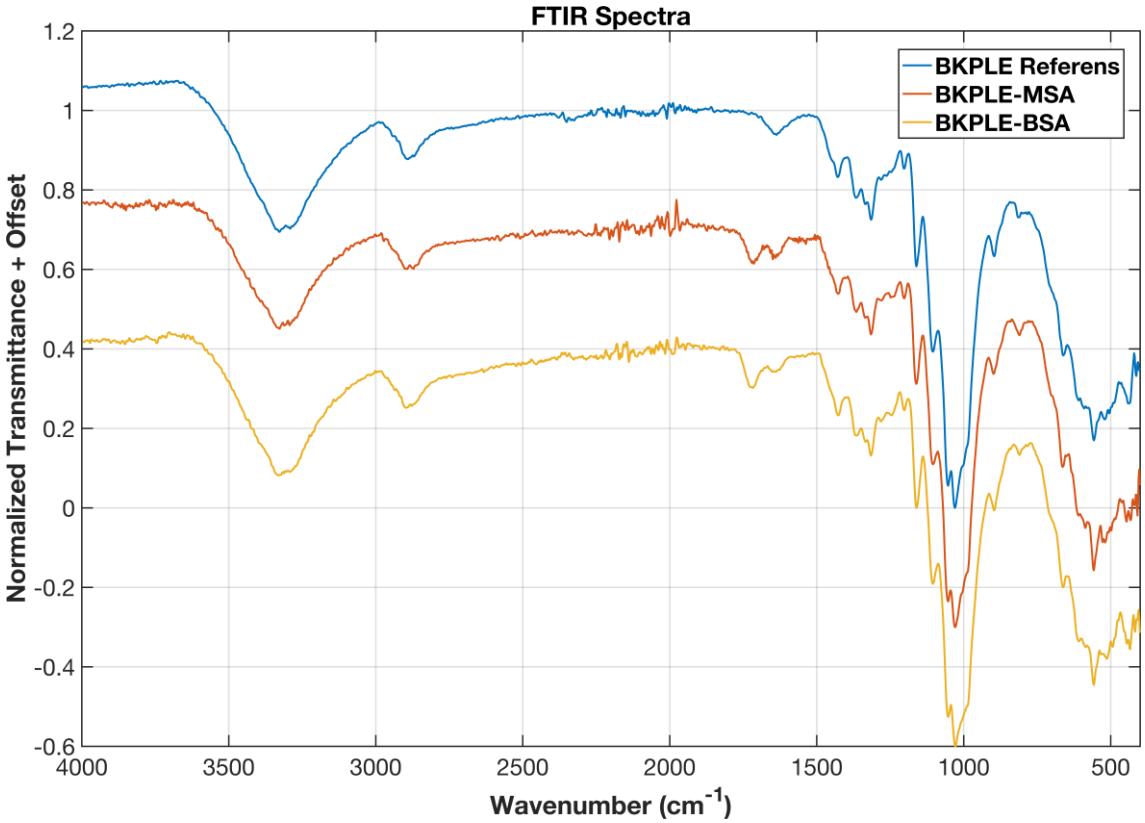
### 4.1.1 FTIR-analys av modifierade cellulosafiber

FTIR-analyser utfördes för att undersöka om modifiering av cellulosafibrerna med maleinsyraanhydrid (BKPLE-MSA) och bärnstenssyraanhydrid (BKPLE-BSA) hade skett. Resultaten jämfördes med omodifierad referenscellulosa (BKPLE Referens), vilket visas i figur 5.

De mest relevanta förändringarna observerades i karbonylområdet omkring 1700–1730 $cm^{-1}$ (se figur 5), vilket är karakteristiskt för C=O-vibrationer från ester- och karboxylgrupper. Både BKPLE-MSA och BKPLE-BSA uppvisade förändringar i detta område jämfört med referenscellulosan, vilket indikerar att reaktion mellan cellulosans hydroxylgrupper och anhydriderna hade skett genom esterifiering. BKPLE-BSA uppvisade den tydligaste förändringen i karbonylområdet.

För BKPLE-MSA observerades i stället större förändringar i hydroxylområdet kring 3300 $cm^{-1}$ samt i fingerprintområdet mellan cirka 1500 och 500 $cm^{-1}$ (se figur 5). Förändringarna i hydroxylområdet indikerar påverkan på cellulosans vätebindningsnätverk, medan förändringarna i fingerprintområdet tyder på förändringar i den lokala bindningsmiljön hos cellulosans C–O- och C–O–C-strukturer efter modifieringen.

Resultaten visar därmed att båda anhydriderna framgångsrikt modifierade cellulosafibrerna, men att bärnstenssyraanhydrid gav tydligare karbonylrelaterade förändringar medan maleinsyraanhydrid gav större påverkan på cellulosans övergripande bindningsmiljö och struktur.




*Figur 5: FTIR-spektrum för omodifierad referenscellulosa (BKPLE Referens), maleinsyraanhydrid cellulosa (BKPLE-MSA) och bärnstenssyraanhydridmodifierad cellulosa (BKPLE-BSA).*

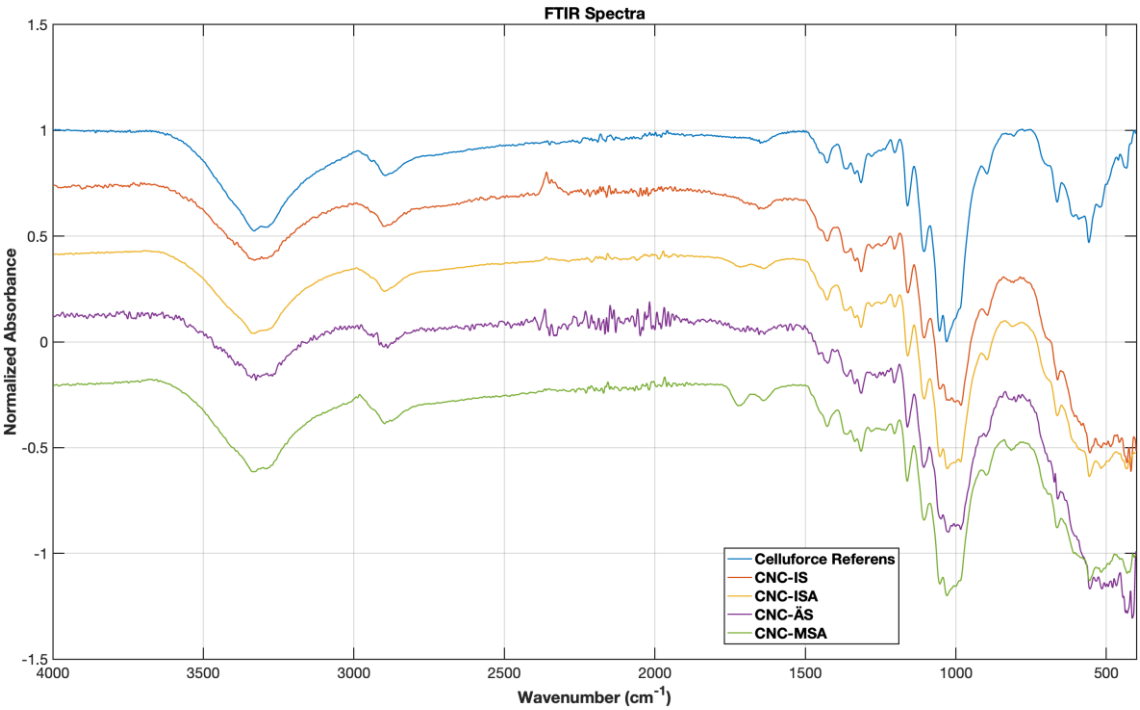
### 4.1.2 FTIR-analys av modifierad cellulosa nanokristaller

FTIR-analyser för referens-CNC (Celluforce Referens) samt modifierade CNC-prover behandlade med olika syror och anhydrider visas i figur 6. De mest framträdande förändringarna observerades i karbonylområdet omkring 1700–1730 $cm^{-1}$, vilket är karakteristiskt för C=O-vibrationer från ester- och karboxylgrupper. CNC-MSA och CNC-ISA uppvisade tydliga band i detta område, vilket indikerar introduktion av karbonylgrupper och därmed en högre grad av esterifiering. För CNC-IS och CNC-ÄS observerades endast mindre förändringar jämfört med referensprovet.

Samtliga modifierade prover uppvisade även förändringar i O–H-bandet kring 3300 $cm^{-1}$ samt i fingerprintområdet mellan cirka 1500 och 500 $cm^{-1}$, vilket tyder på att modifieringen påverkat cellulosans vätebindningsnätverk och lokala bindningsmiljö. Resultaten av MSA och ISA gav de tydligaste kemiska förändringarna av CNC-materialet, medan IS och ÄS hade en mer begränsad effekt.

Baserat på de tydligare förändringarna i karbonylområdet samt förändringar i fingerprintområdet bedömdes CNC-MSA vara den mest framgångsrikt modifierade

produkten. Detta material valdes för vidare arbete med framställning av CelluMOF-kompositer.




*Figur 6: FTIR-spektrum för omodifierad celluforce (Celluforce Referens), CNC itakonsyra (CNC-IS), CNC itakonsyraanhydrid, CNC äppelsyra (CNC-ÄS) och CNC maleinsyraanhydrid (CNC-MSA).*

## 4.2 Karakterisering av MOF-material

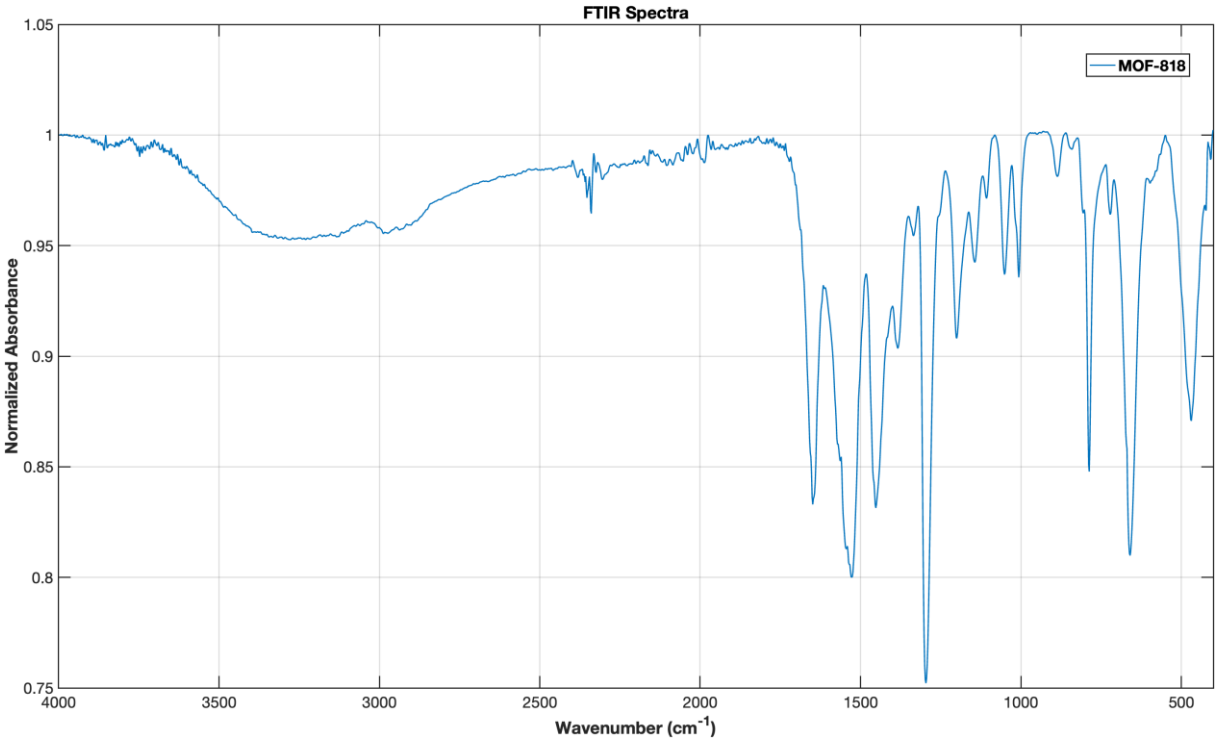
De syntetiserade MOF-materialen analyserades innan de användes vid framställning av CelluMOF-kompositer. Syftet var att undersöka om MOF-818 och MOF-808 hade bildats samt att jämföra materialens kristallinitet och strukturella egenskaper med hjälp av FTIR och XRD/PXRD.

### 4.2.1 Karakterisering av MOF-818

Vid syntes av MOF-818 erhölls ett blått kristallint material efter filtrering och torkning. Materialet analyserades med FTIR, SCXRD och PXRD för att undersöka om den önskade MOF-strukturen hade bildats.

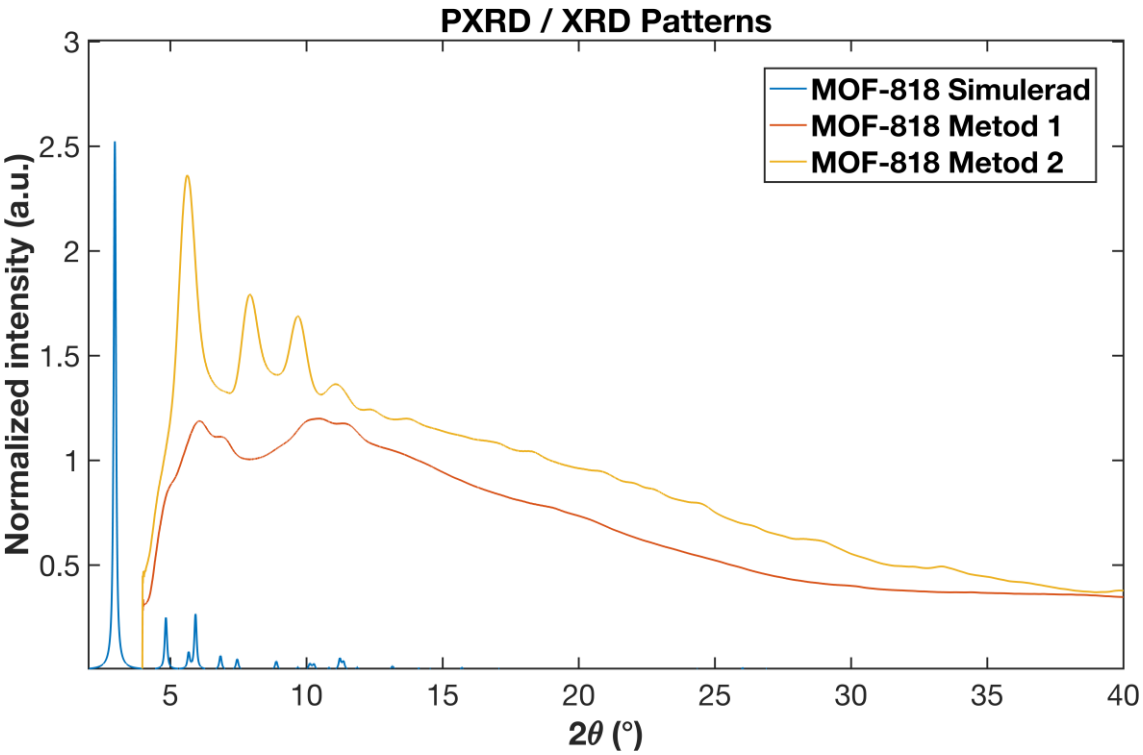
FTIR-spektrumet för MOF-818 visas i figur 7 och uppvisar flera karakteristiska absorptionsband som kan kopplas till MOF-818:s metall-organiska ramverksstruktur. Ett brett band omkring 3300–3400 $cm^{-1}$ observerades och kan tillskrivas O–H-sträckningar, vilket sannolikt härrör från adsorberat vatten och hydroxylgrupper i materialet. Svagare signaler omkring 2900–3000 $cm^{-1}$ kan kopplas till C–H-sträckningar från den organiska linkern. MOF-818 uppvisade även karakteristiska absorptionsband för den pyrazol-

karboxylatbaserade ramverksstrukturen. Banden i området ca 1650–1600 $cm^{-1}$ kan kopplas till C=O- och karboxylatrelaterade vibrationer, medan banden kring ca 1550–1500 $cm^{-1}$ attribueras till C=N-sträckningar i pyrazolringen. Banden omkring 1450–1400 $cm^{-1}$ och 1300–1250 $cm^{-1}$ relateras till pyrazolringens skelettvibrationer samt C–N/C–O-sträckningar. De tydliga banden i det lägre vågtalsområdet, ca 800–500 $cm^{-1}$, indikerar metall–ligandvibrationer kopplade till MOF-818:s metallnoder.




*Figur 7: FTIR-spektrum för framställd MOF-818.*

XRD-diffraktogrammen för MOF-818 framställda med metod 1 respektive metod 2 visas i figur 8 tillsammans med ett simulerat referensmönster för MOF-818. Båda proverna uppvisade reflexer vid låga diffraktionsvinklar, framför allt kring $2\theta \approx 5–6°$ samt i området 8–12°, vilket överensstämmer med de områden där karakteristiska reflexer för MOF-818 återfinns i det simulerade mönstret. Reflexerna var dock betydligt bredare och mindre väldefinierade än i referensmönstret, vilket tyder på lägre kristallinitet eller förekomst av amorfa inslag i materialen. Metod 2 uppvisade generellt högre toppintensiteter och tydligare reflexer än metod 1, vilket indikerar att denna syntesmetod gav upphov till ett mer kristallint material. Resultaten tyder därmed på att MOF-818 sannolikt bildades i båda proverna, men att metod 2 gav den högsta graden av strukturordning.

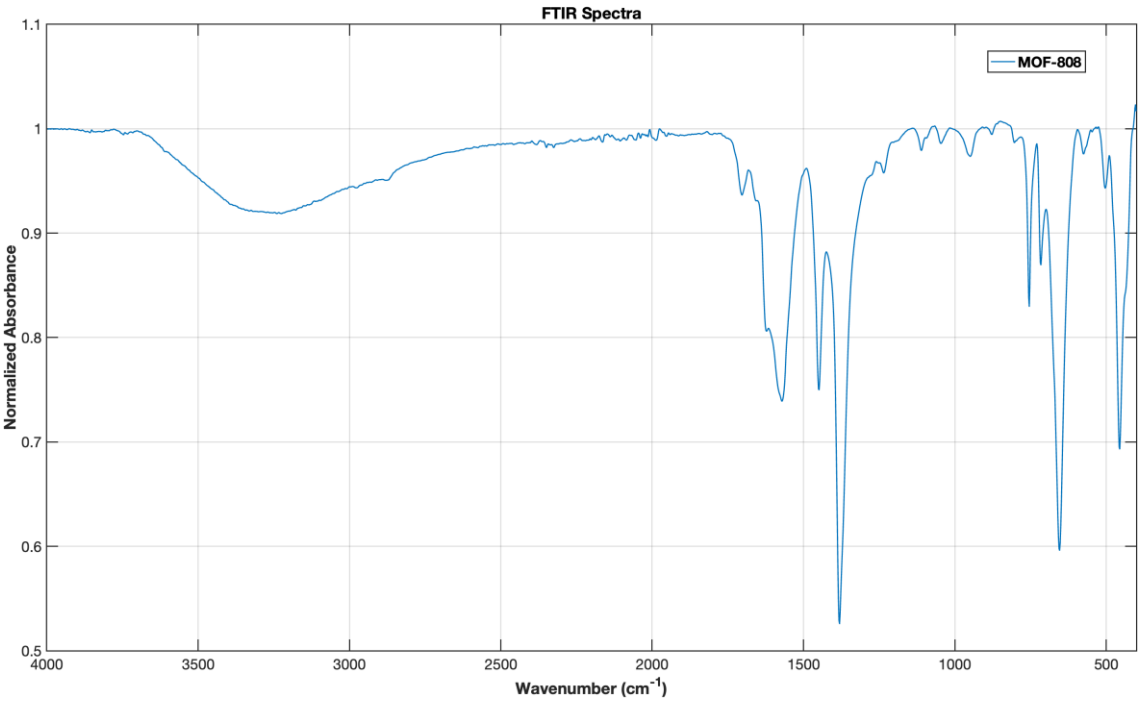



*Figur 8: XRD-diffraktogram för MOF-818 framställd med metod 1 och metod 2 jämfört med ett simulerat referensmönster för MOF-818.*

### 4.2.2 Karakterisering av MOF-808

Efter syntes av MOF-808 erhölls ett vitt fast material som analyserades vidare med FTIR och PXRD för att verifiera bildningen av den önskade MOF-strukturen.

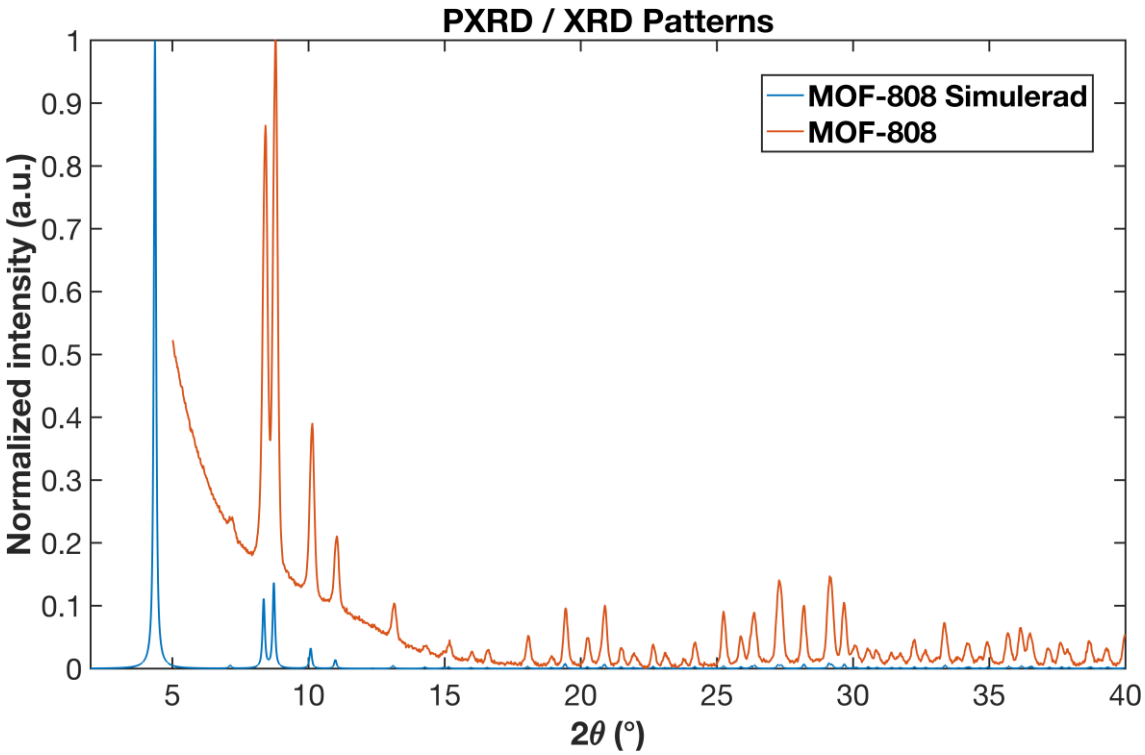
FTIR-spektrumet för MOF-808 visas i figur 9 och uppvisar likt MOF-818 ett brett band omkring 3300–3400 $cm^{-1}$, vilket attribueras till O–H-sträckningar från adsorberat vatten och hydroxylgrupper. De mest karakteristiska banden observerades i områdena cirka 1650–1550 $cm^{-1}$ och 1450–1380 $cm^{-1}$ och kan kopplas till asymmetriska respektive symmetriska vibrationer från karboxylatgrupper koordinerade till Zr(IV)-noderna. Detta indikerar att koordinering mellan BTC-linkern och Zr(IV)-noderna har skett. I fingerprintområdet mellan cirka 1200 och 500 $cm^{-1}$ observerades flera absorptionsband som kan relateras till C–O-vibrationer i linkern samt metall–ligandvibrationer i MOF-strukturen.



*Figur 9: FTIR-spektrum för framställd MOF-808.*

PXRD-analys utfördes för att undersöka kristalliniteten hos syntetiserad MOF-808. Diffraktogrammet för det syntetiserade provet jämfördes med ett simulerat referensmönster för MOF-808, vilket visas i figur 10.

PXRD-mönstret för det syntetiserade materialet visas i figur 10 tillsammans med ett simulerat referensmönster för MOF-808. Flera diffraktionstoppar överensstämde väl med referensmönstret, särskilt i området $2\theta \approx 8–10°$. De tydliga diffraktionstopparna visar att materialet var kristallint och att den önskade MOF-808-strukturen hade bildats. Kombinationen av FTIR- och PXRD-resultaten indikerar därmed att syntesen gav upphov till MOF-808.




*Figur 10: PXRD-mönster för framställd MOF-808 jämfört med referensmönster av MOF-808.*

## 4.3 Karakterisering av CelluMOF-kompositer

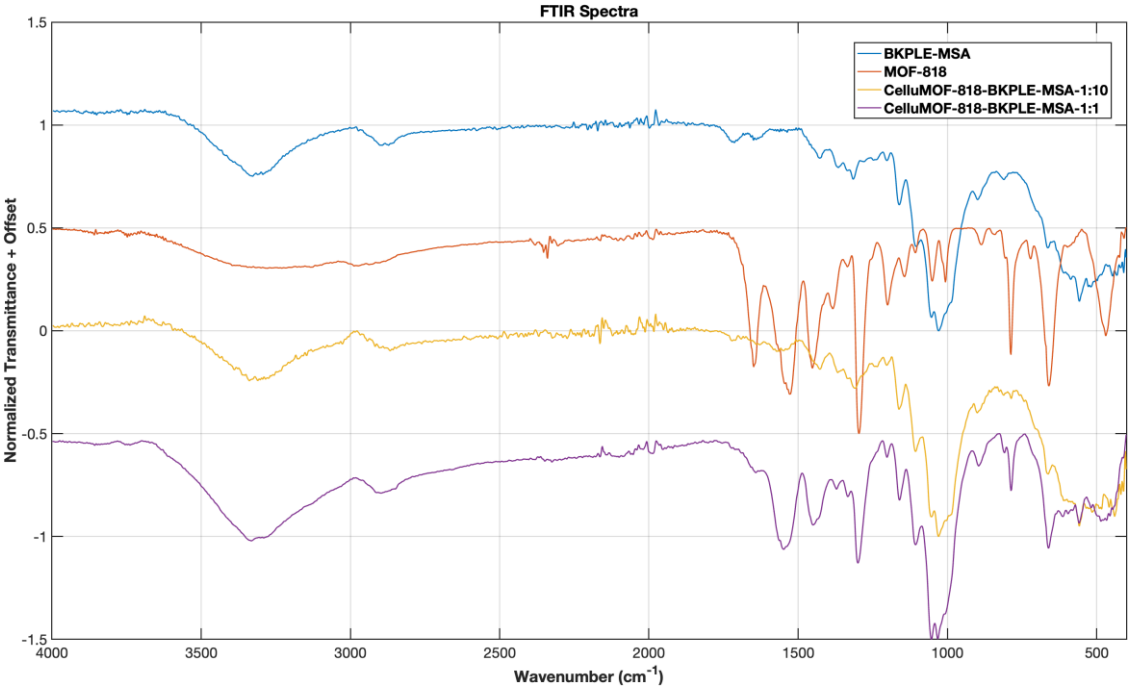
Flera olika CelluMOF-kompositer framställdes genom kombination av modifierad cellulosa och MOF-material. För cellulosafibrer framställdes kompositer med både BKPLE-MSA och BKPLE-BSA i olika massförhållanden.

### 4.3.1 FTIR-analys av CelluMOF-kompositer

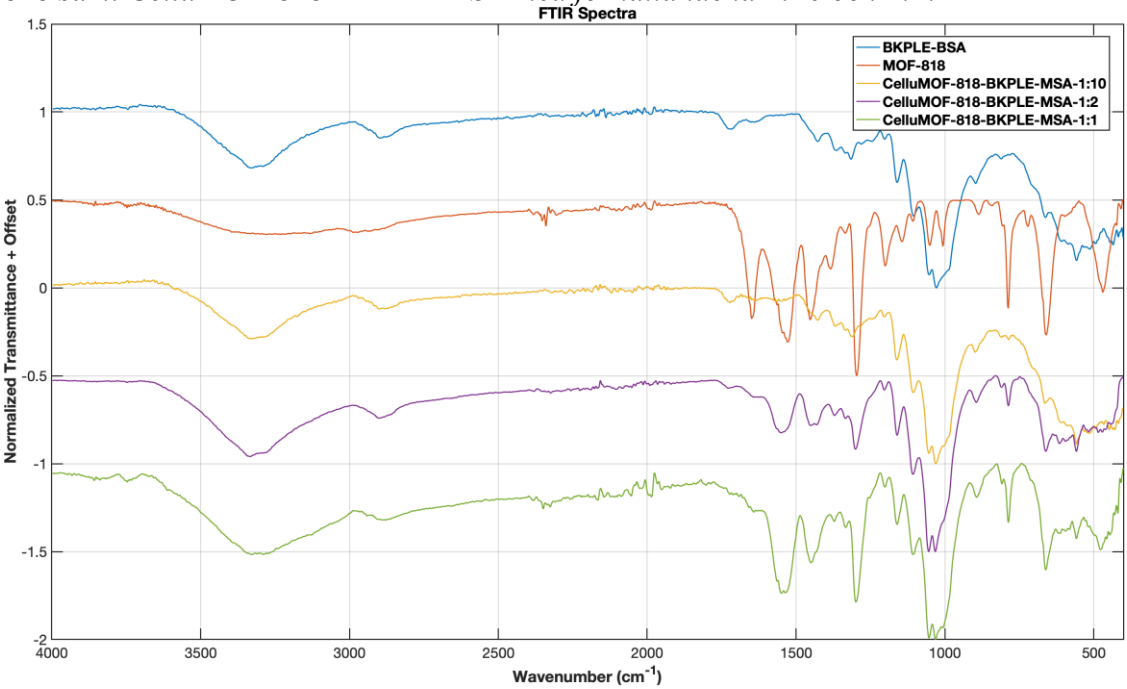
FTIR-analyser utfördes för att undersöka kemiska förändringar efter syntes av CelluMOF-818-kompositer. Samtliga CelluMOF-kompositer som visas i figur 11 och figur 12 uppvisade karakteristiska absorptionsband från både modifierad cellulosa och MOF-818-strukturen. Förändringar observerades i området omkring 1650–1500 $cm^{-1}$, vilket kan kopplas till karboxylatrelaterade vibrationer samt C=N-vibrationer från den pyrazol-karboxylatbaserade MOF-818-strukturen. Dessa band blev tydligare med ökande mängd MOF-818 i kompositmaterialet, särskilt för proverna med förhållandet 1:2 och 1:1, vilket indikerar interaktioner mellan modifierad cellulosa och Zr(IV)-noderna i MOF-strukturen.

I fingerprintområdet mellan cirka 1500 och 500 $cm^{-1}$ observerades tydliga förändringar jämfört med de modifierade cellulosaproverna. Särskilt förändringar omkring 1300–1000 $cm^{-1}$ samt 800–500 $cm^{-1}$ kunde observeras (se figur 11 och 12), vilka kan associeras med vibrationer från pyrazol-karboxylatlinkern samt metall–ligandvibrationer kopplade till MOF-818:s metallnoder.

Resultaten indikerar därmed att hybridmaterial med karakteristiska drag från både modifierad cellulosa och MOF-818 hade bildats efter syntesen av CelluMOF-kompositerna.




*Figur 11: FTIR-spektrum för maleinsyraanhydridmodifierad cellulosa (BKPLE-MSA), MOF-818 samt CelluMOF-818-BKPLE-MSA med förhållandena 1:10 och 1:1.*

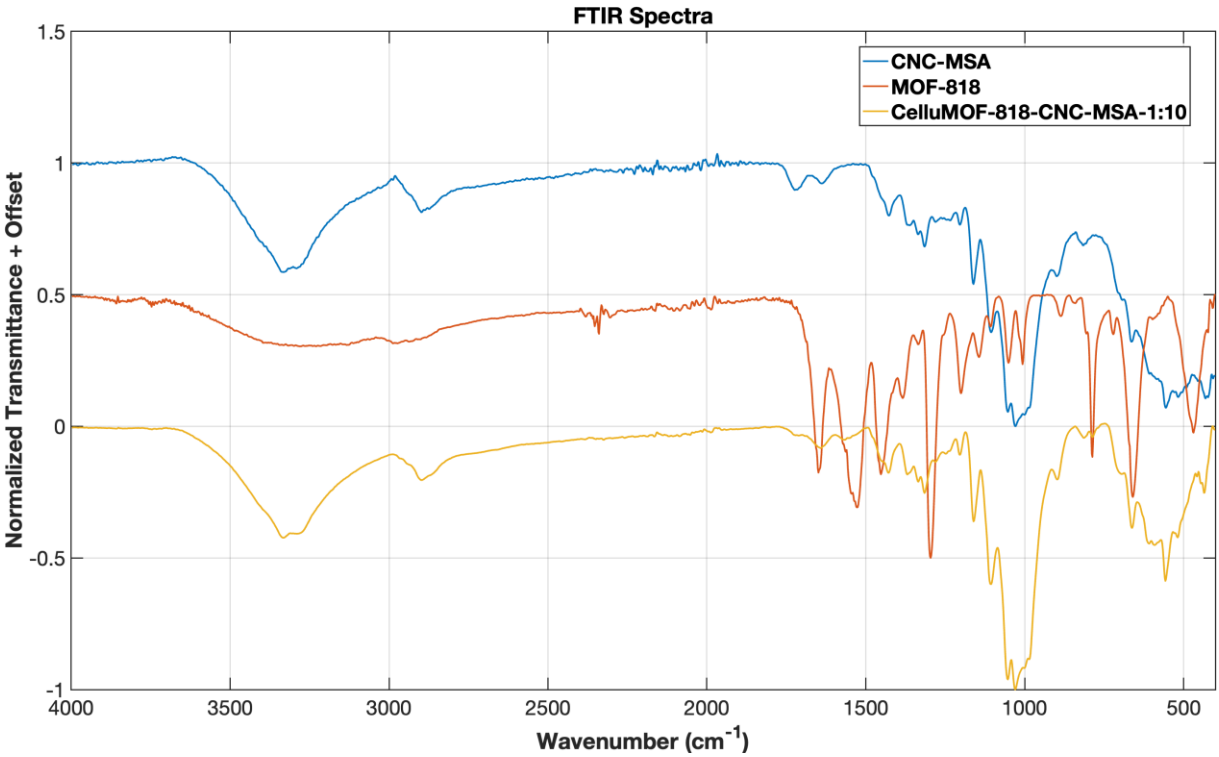



*Figur 12: FTIR-spektrum för bärnstenssyraanhydridmodifierad cellulosa (BKPLE-BSA), MOF-818 samt CelluMOF-818-BKPLE-BSA med förhållandena 1:10, 1:2 och 1:1.*

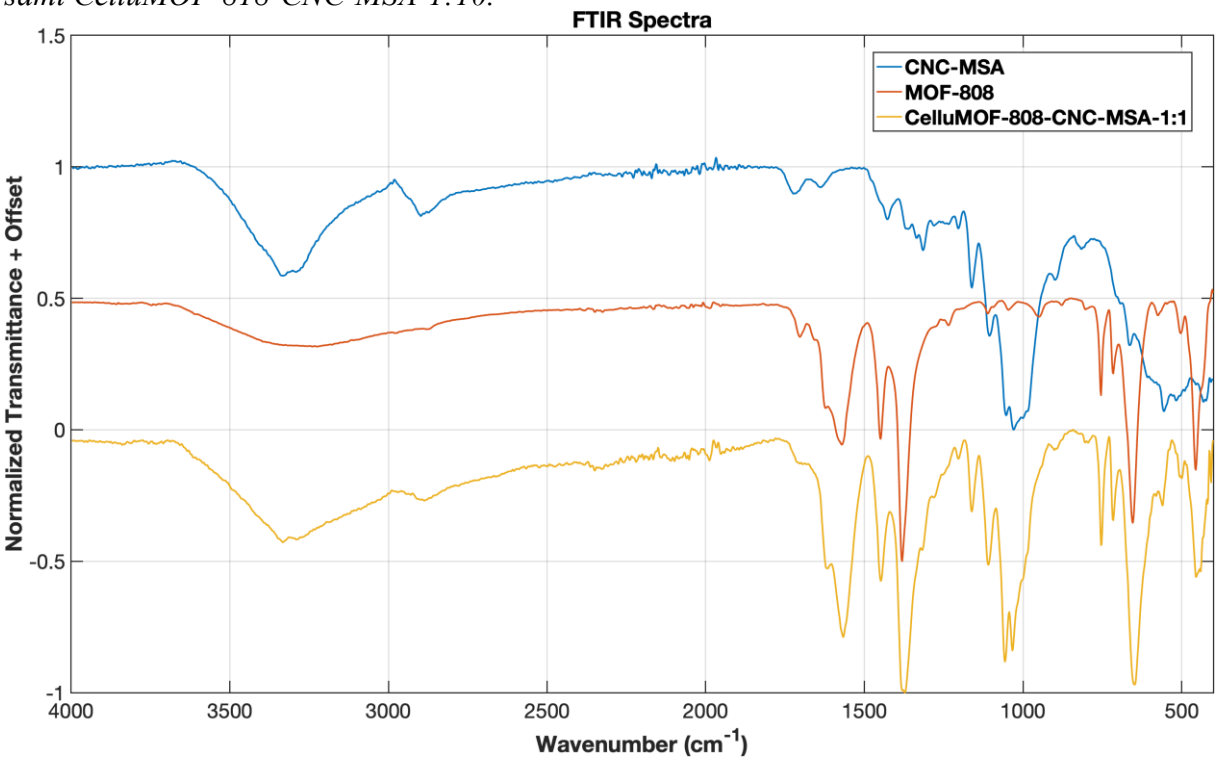
FTIR-analyser utfördes för att undersöka kemiska förändringar efter syntes av CNC-baserade CelluMOF-kompositer innehållande MOF-818 respektive MOF-808. Resultaten jämfördes med maleinsyraanhydridmodifierad CNC (CNC-MSA) samt respektive MOF-material.

För både CelluMOF-818-CNC-MSA-1:10 i figur 13 och CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1 i figur 14 observerades absorptionsband från både CNC-MSA och MOF-strukturerna, vilket indikerar att hybridmaterial hade bildats. Förändringar observerades särskilt i området omkring 1650–1400 $cm^{-1}$, där karboxylatrelaterade vibrationer från MOF-strukturerna kunde urskiljas. Dessa band blev tydligare i kompositmaterialen jämfört med den modifierade CNC:n, vilket tyder på interaktioner mellan karboxylgrupperna på CNC-MSA och metallnoderna i MOF-materialen. Vidare observerades förändringar i området mellan cirka 950 och 500 $cm^{-1}$. För CelluMOF-818-CNC-MSA-1:10 kunde vibrationer associerade med den pyrazol-karboxylatbaserade MOF-818-strukturen urskiljas, medan CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1 uppvisade metall–ligandrelaterade vibrationer typiska för MOF-808. I båda kompositmaterialen observerades även förändringar i O–H-bandet omkring 3300 $cm^{-1}$, vilket indikerar förändrade vätebindningar efter MOF-syntesen.

FTIR-resultaten indikerar för både MOF-818 och MOF-808 hade integrerats på den modifierade CNC-strukturen och att hybridmaterial med karakteristiska drag från både CNC MSA och respektive MOF hade bildats.




*Figur 13: FTIR-spektrum för maleinsyraanhydridmodifierad CNC (CNC-MSA), MOF-818 samt CelluMOF-818-CNC-MSA-1:10.*




*Figur 14: FTIR-spektrum för maleinsyraanhydridmodifierad CNC (CNC-MSA), MOF-808 samt CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1.*

### 4.3.2 XRD/PXRD- analys av CelluMOF-kompositer

Figur 15 och 16 visar PXRD-diffraktogram för BKPLE-MSA respektive BKPLE-BSA, referensmaterialet MOF-818 samt CelluMOF-818-kompositer syntetiserade vid massförhållandena 1:10, 1:2 och 1:1 mellan cellulosa och MOF.

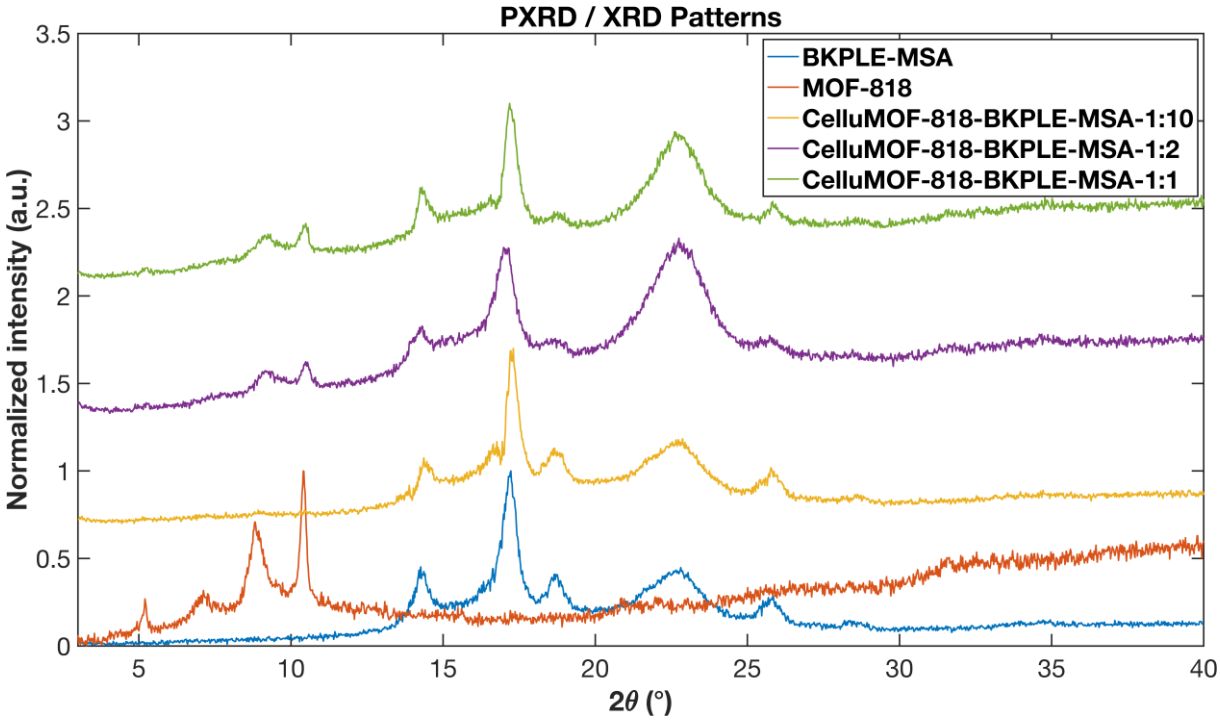
BKPLE-MSA, samt BKPLE-BSA som visas i figur 15 och 16 uppvisar ett typiskt cellulosamönster med reflexer vid ungefär 15-18° och 22-23° 2θ, vilket indikerar en huvudsakligen semikristallin struktur. De skarpa topparna som syns vid cirka $2\theta \approx 14{,}3°$ samt 17,2° är ej representativa för cellulosa signalen, dessa associeras med förankringsmetoden som användes vid PXRD analys och uppstår från användningen av tejp. Dessa toppar återkommer i alla CelluMOF-kompositer modifierade med MSA samt BSA-1:10.

MOF-818 uppvisar som tidigare presenterats reflexer vid $2\theta \approx 5°$, vilket överensstämmer med en av de karakteristiska reflexerna för MOF-818.

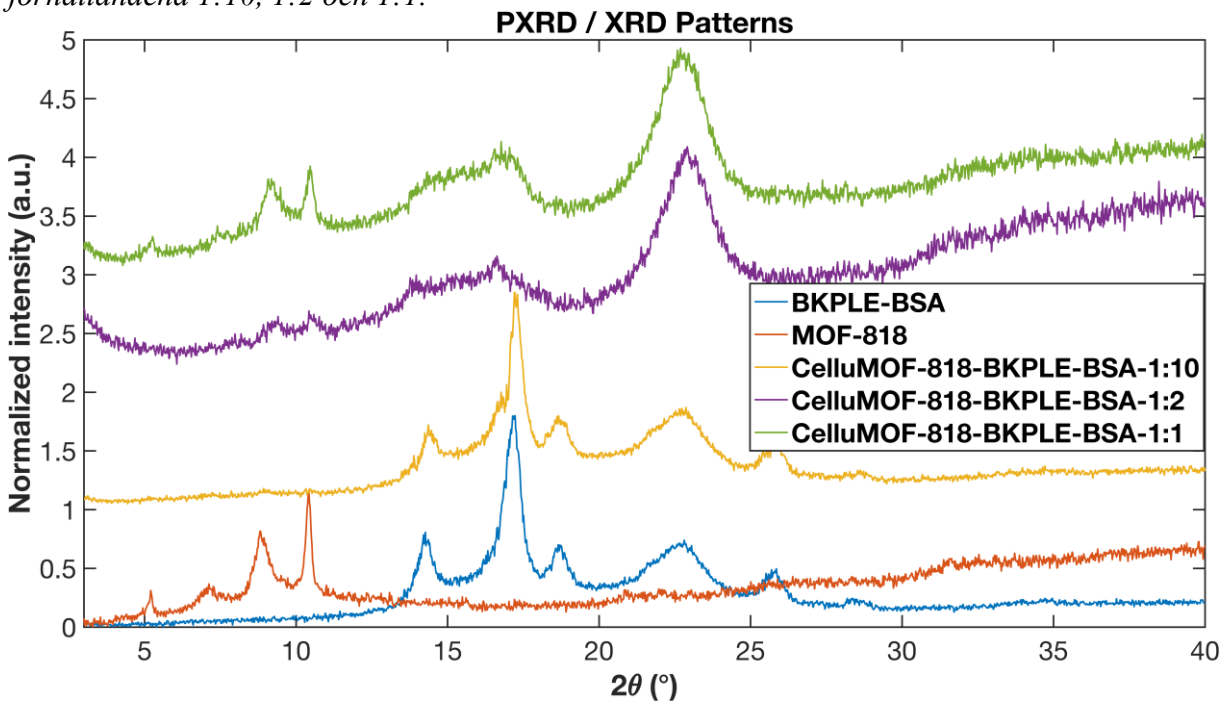
För de MSA-baserade kompositerna i figur 15 observerades att intensiteten hos de MOF-relaterade reflexerna ökade med ökande MOF-andel. Provet CelluMOF-818-BKPLE-MSA-1:10 uppvisade de svagaste reflexerna samtidigt som den breda signalen från cellulosafibrerna kring cirka 22–23° framträdde tydligt. Detta tyder på att cellulosakomponenten dominerar diffraktionsmönstret vid låg MOF-halt. För proverna med förhållandena 1:2 och särskilt 1:1 blev de MOF-relaterade reflexerna tydligare och mer väldefinierade, vilket indikerar en högre andel kristallint MOF-818 i materialen.

Ett liknande mönster observerades för de BSA-baserade kompositerna i figur 16. Även här framträdde MOF-relaterade reflexer tydligare med ökande MOF-innehåll. Provet CelluMOF-818-BKPLE-BSA-1:10 uppvisade bredare och mindre intensiva toppar, medan proverna med förhållandena 1:2 och 1:1 visade mer väldefinierade reflexer. Jämfört med MSA-serien framstod de karakteristiska MOF-reflexerna något tydligare i BSA-kompositerna vid motsvarande förhållanden, vilket kan indikera en något högre grad av kristallinitet eller bättre bibehållen MOF-struktur.

Generellt visar resultaten att MOF-818 har immobiliserats framgångsrikt på både maleinsyraanhydrid- och bärnstenssyraanhydridmodifierad cellulosa. Samtidigt kvarstår bidrag från cellulosans breda diffraktionssignaler, vilket bekräftar att båda komponenterna är närvarande i kompositmaterialen. Högre MOF-andel gav genomgående tydligare diffraktionssignaler och en mer tydligare kristallin struktur, medan prover med lägre MOF-innehåll dominerades av den amorfa eller semikristallina cellulosamatrisen.




*Figur 15: PXRD-mönster för MOF-818 samt CelluMOF-818-BKPLE-MSA med förhållandena 1:10, 1:2 och 1:1.*



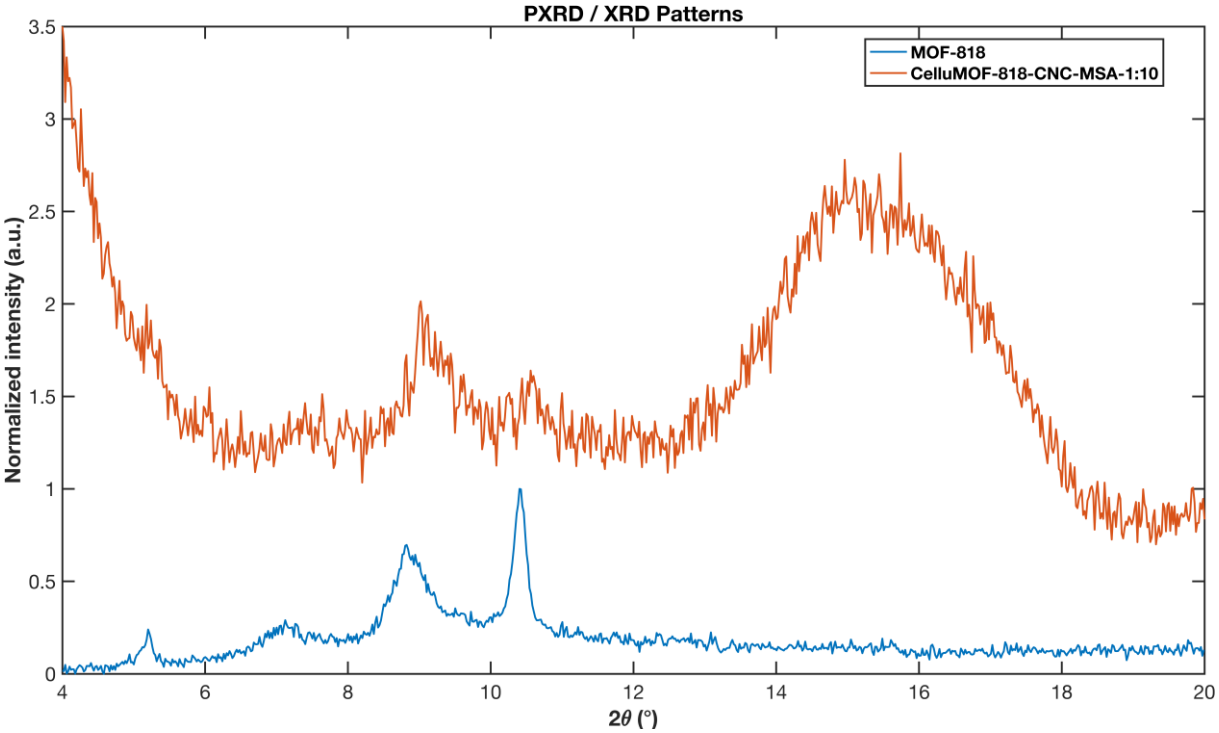

*Figur 16: PXRD-mönster för MOF-818 samt CelluMOF-818-BKPLE-BSA med förhållandena 1:10, 1:2 och 1:1.*

PXRD-analysen visar att de CNC-baserade CelluMOF-proverna uppvisar diffraktionssignaler som kan kopplas till respektive MOF-struktur.

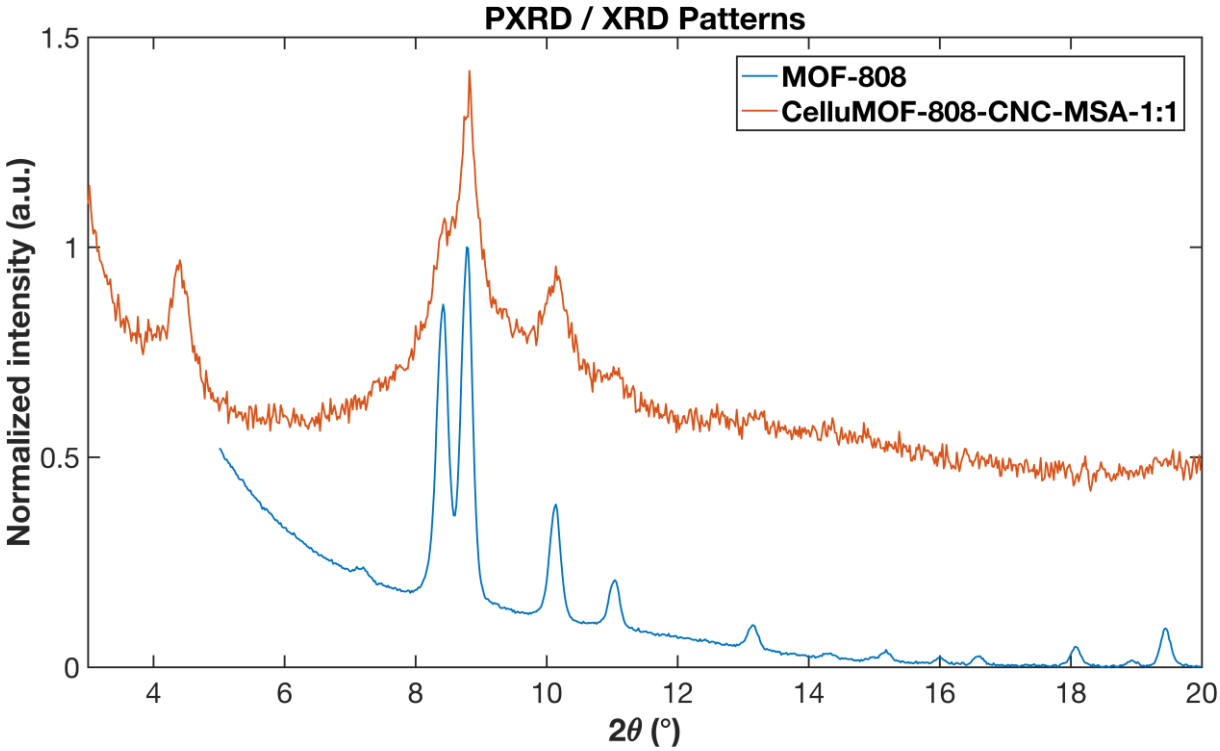
För CelluMOF-818-CNC-MSA-1:10 i figur 17 observeras också diffraktionssignaler vid låga 2θ-vinklar, bland annat en tendens till topp omkring $2\theta \approx 5°$, vilket är karakteristiskt för MOF-818. Signalerna är relativt svaga, vilket tyder på att MOF-818 har påträffats men att kristalliniteten är begränsad i kompositmaterialet. Detta kan bero på mindre kristallitstorlek, lägre MOF-mängd eller att CNC-komponenten delvis maskerar MOF-topparna.

För CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1 i figur 18 observeras tydliga toppar vid låga 2θ-vinklar, vilket överensstämmer med bildning av kristallin MOF-808. Topparna är dock bredare och svagare än för rent MOF-808, vilket sannolikt beror på den lägre relativa MOF-halten i kompositen samt bidrag från CNC-materialet.

PXRD-resultaten indikerar att både MOF-818 och MOF-808 finns i de CNC-baserade CelluMOF-materialen, men att kristalliniteten är lägre än för rena MOF-pulver. Detta är rimligt för kompositmaterial där den kristallina MOF-fasen kombineras med en cellulosabaserad bärare.




*Figur 17: PXRD-mönster för CelluMOF-818-CNC-MSA-1:10 jämfört med vår syntetiserade för MOF-818.*



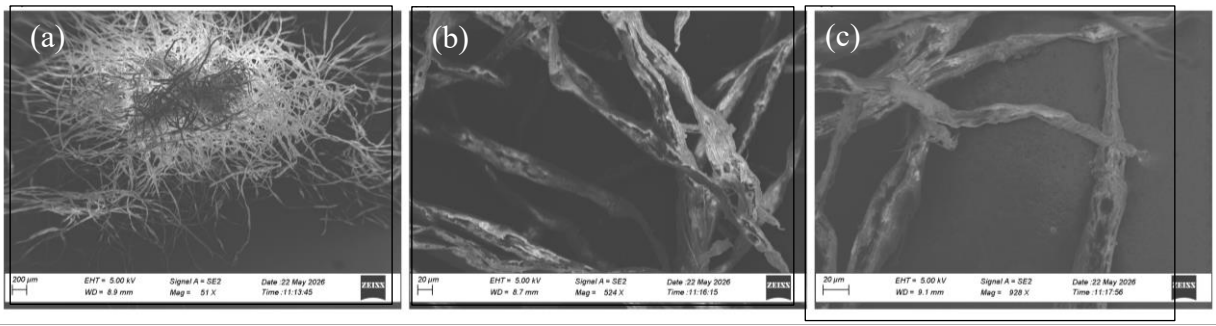

*Figur 18: PXRD-mönster för CellMOF-808-CNC-MSA-1:1 jämfört med vår syntetiserade MOF-808.*

### 4.3.3 SEM-analys av CelluMOF-kompositer

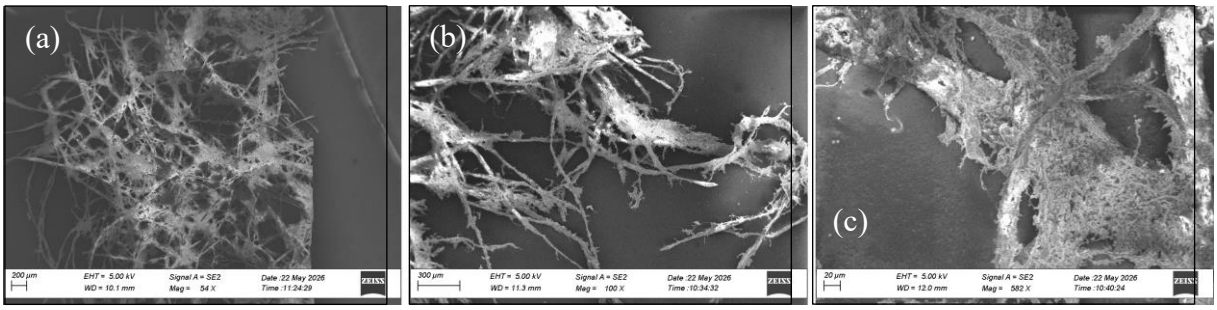
SEM användes för att undersöka morfologi och ytstruktur hos de framställda CelluMOF-kompositerna. De CF-baserade proverna uppvisade överlag en sammanhängande fiberstruktur, där fibrernas övergripande morfologi kunde urskiljas även efter kombination med MOF-materialet. Samtidigt observerades skillnader i ytstruktur mellan proverna med olika massförhållanden.

CelluMOF-818-BKPLE-MSA 1:10 uppvisade ett sammanhängande och relativt regelbundet fibernätverk, se figur 19a. Vid högre förstoringar observerades inga tydliga indikationer på större mängder MOF-818 på cellulosaytan, se figur 19b–c. Detta tyder på att den låga MOF-andelen gav begränsad synlig förankring av MOF-partiklar på fiberytan.

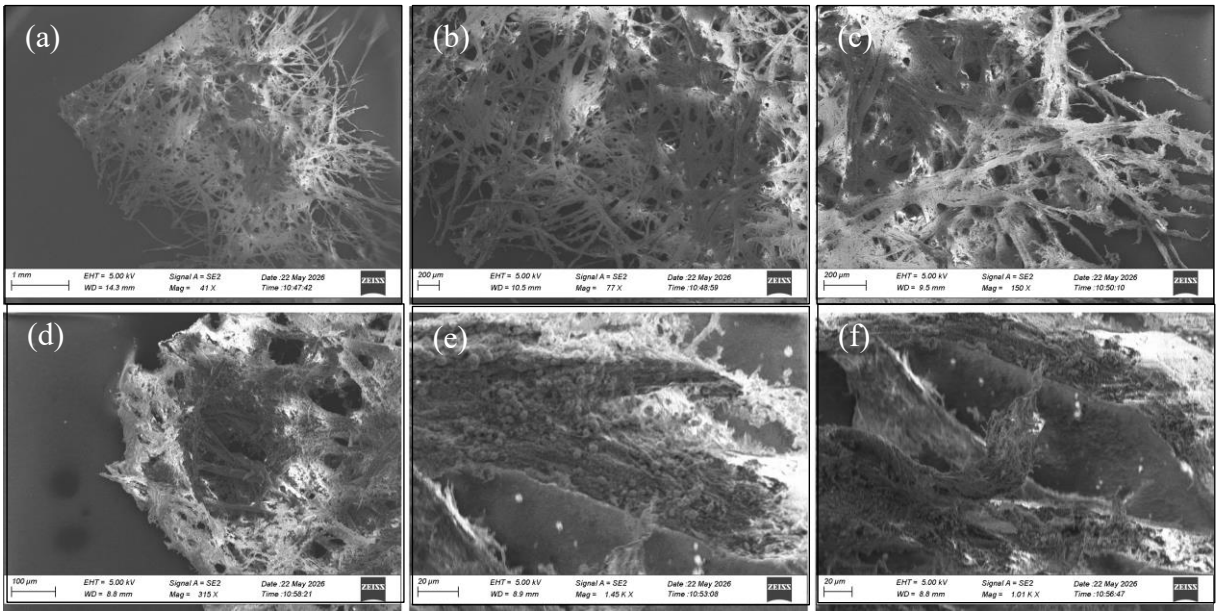
För proverna med högre MOF-innehåll, CelluMOF-818-BKPLE-MSA 1:1 och CelluMOF-818-BKPLE-BSA 1:1, observerades ett mer oregelbundet och kompakt fibernätverk, se figur 20 och 21. Vid högre förstoringar framträdde en grövre ytstruktur och partikelliknande områden på eller omkring fibrerna. Detta kan indikera att MOF-818-partiklar förekom på cellulosaytan i större utsträckning än i 1:10-provet. De observerade strukturförändringarna stödjer därmed resultaten från FTIR och PXRD, där högre MOF-andel gav tydligare MOF-relaterade signaler.




*Figur 19: CelluMOF-818-BKPLE-MSA 1:10 a) översiktsbild av det fiberbaserade nätverket, (b) högre förstoring där enskilda fibrer och fiberbuntar framträder tydligare, samt (c) högsta förstoring där den sammanflätade fibrösa strukturen kan observeras i detalj.*

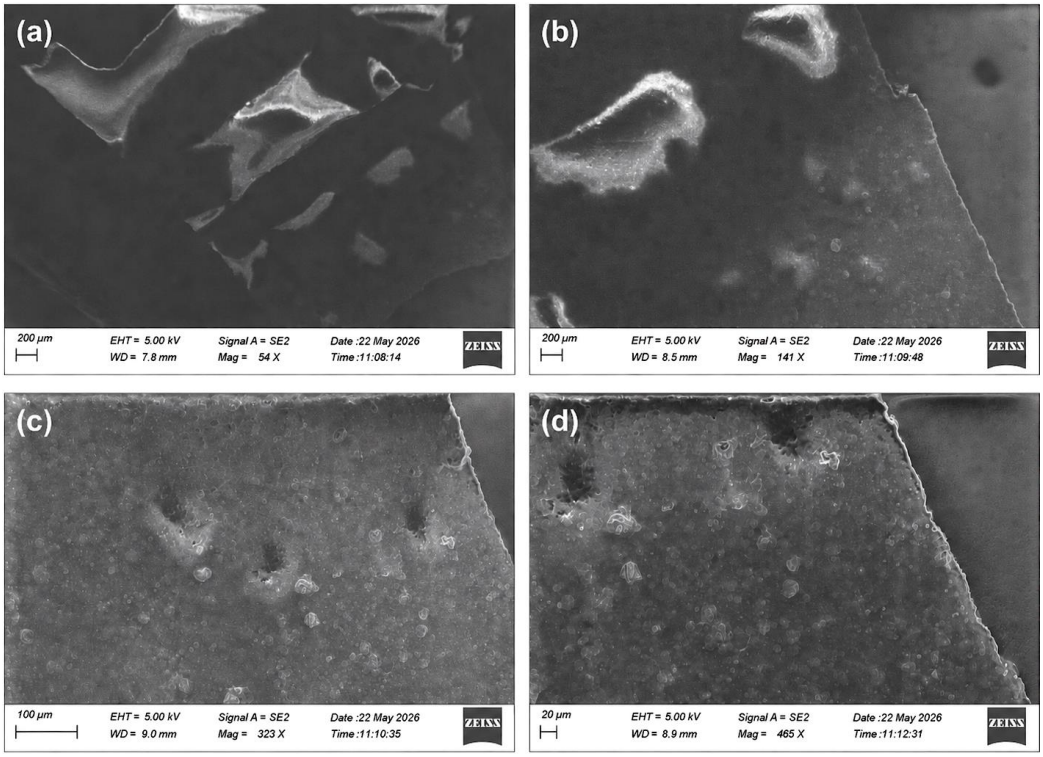



*Figur 20: SEM-bilder av CelluMOF-CF-MSA 1:1 vid olika förstoringar: (a) översiktsbild av CelluMOF-CF-MSA 1:1 fibernätverk, (b) mellanbild som visar CelluMOF-CF-MSA 1:1 fiberbuntar och oregelbunden morfologi, samt (c) hög förstoring av CelluMOF-CF-MSA 1:1 fibernätverk.*



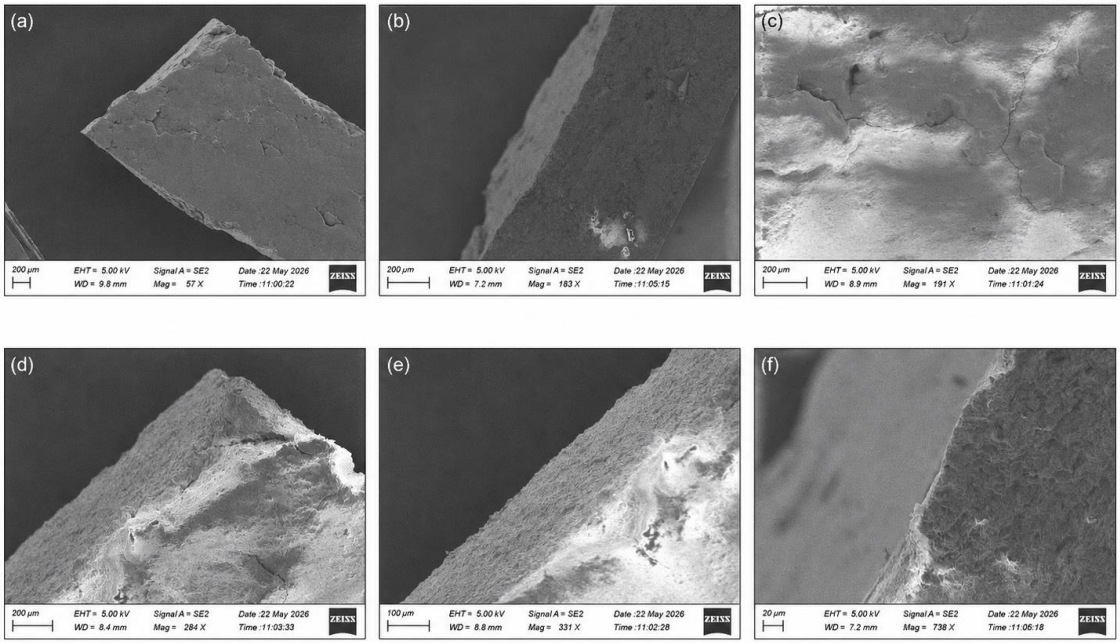

*Figur 21: SEM-bilder av CelluMOF-CF-BSA 1:1 vid olika förstoringar: (a) översiktsbild av provets fibernätverk, (b–c) bilder som visar sammanflätade fibrer och lokala variationer i täthet, samt (d–f) högre förstoring där mer kompakta områden och grov ytstruktur framträder tydligare.*

För CelluMOF-818-CNC-MSA 1:10 observerades en kompakt och sammanhängande morfologi, se figur 22a. Ytan framstod delvis slät vid lägre förstoring, och inga tydliga större MOF-strukturer kunde urskiljas. Vid högre förstoringar observerades dock mindre partikelliknande strukturer över provytan, se figur 22b–d. Detta kan tyda på att MOF-818 förekom i materialet, men att fördelningen var begränsad eller svår att särskilja från den kompakta CNC-matrisen.




*Figur 22: SEM-bilder av CelluMOF-818-CNC-MSA 1:10 vid olika förstoringar: (a) översiktsbild 54X (b) låg förstoring,141X, samt (c–d) hög förstoring, 323X samt 465X*

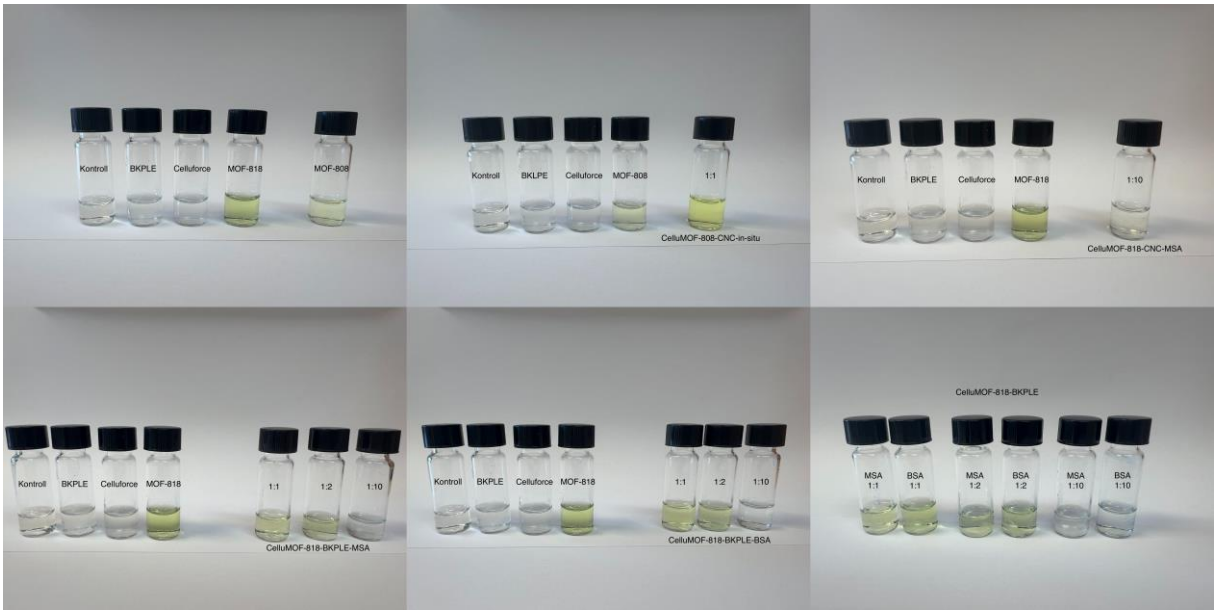
CelluMOF-808-CNC-MSA in situ uppvisade en kompakt och sammanhängande struktur, se figur 23a. Vid lägre förstoringar framträdde materialet som ett kompakt, kakliknande prov med lokala sprickor och ojämnheter, se figur 23b–c. Vid högre förstoringar observerades en grövre ytstruktur och mer markerade kantområden, se figur 23d–f. Denna morfologi skiljer sig från de CF-baserade kompositerna och tyder på att in situ-syntesen med CNC gav ett mer kompakt material snarare än ett öppet fibernätverk.




*Figur 23: SEM-bilder av CelluMOF-808-CNC in situ vid olika förstoringar: (a) översiktsbild av provets kompakta morfologi, (b–c) låg förstorings bilder som visar den sammanhängande ytstrukturen med lokala sprickor och oregelbundenheter, (d) högre förstorings bilder samt (f) visar hög förstoring av en kantbild.*

## 4.4 CWA-simulantanalys med pNPP

Reaktion med 4-nitrofenylfosfat observerades tydliga färgskillnader mellan proverna. I alla samtliga bilder i figur 24 att kontrollprovet var färglöst efter reaktionstiden. Även proverna med BKPLE och Celluforce var huvudsakligen färglösa eller endast svagt grumliga. I Figur 24 ser vi de rena MOF-proverna uppvisade en tydligare färgförändring. Både MOF-818 och MOF-808 gav en gulaktig lösning efter reaktionen. Färgförändringen var särskilt tydlig för MOF-818, medan MOF-808 uppvisade en svagare gul ton. För CelluMOF-808-CNC-in-situ i bild 2 observerades en gul färg i provet med förhållandet 1:1. Samtidigt i bild 3 med CelluMOF-818-CNC-MSA som observerades att endast en svag färgförändring i provet med förhållandet 1:10. Provet var huvudsakligen färglöst till svagt gulaktigt efter reaktionen. CelluMOF-818-BKPLE-MSA observerades skillnader i bilder 4 och 6 mellan de olika massförhållandena. Proverna med förhållandena 1:1 och 1:2 uppvisade en svagt gul färg, medan provet med förhållandet 1:10 var mer färglöst eller endast svagt färgat. För CelluMOF-818-BKPLE-BSA observerades en liknande variation mellan proverna som man kan tydligt se i bild 6. Proverna med förhållandena 1:1 och 1:2 hade en gulaktig ton, medan provet med förhållandet 1:10 var svagare färgat. För CelluMOF-818-BKPLE, där både MSA- och BSA-modifierade prover jämfördes, var proverna med förhållandena 1:1 och 1:2 gulaktiga, medan proverna med förhållandet 1:10 var mer färglösa. De visuella resultaten visade därmed att de största färgförändringarna främst observerades i prover som innehöll MOF-818 eller MOF-808, samt i vissa CelluMOF-kompositer med högre MOF-innehåll.




*Figur 24: Visuella observationer av prover efter reaktion med 4-nitrofenol fosfat (pNPP).*

### 4.4.1 UV-Vis-analys av pNPP-hydrolys

UV-vis-spektrum för standardlösningarna visas i figur 25. pNPP uppvisade ett starkt absorptionsband vid cirka 310–320 nm, medan 4-nitrofenolstandarden uppvisade ett ytterligare absorptionsband omkring 400 nm. Detta band användes som indikator på bildning av 4-nitrofenol/fenolat vid hydrolys av pNPP. Skillnaderna mellan standarderna möjliggjorde därmed en kvalitativ bedömning av produktbildning efter reaktion med de olika materialen.

För cellulosaproverna i figur 26 observerades inga tydliga absorptionsband i området kring 400 nm. Absorptionen liknade i huvudsak pNPP-standarden, vilket indikerar att endast begränsad eller ingen bildning av 4-nitrofenol skedde. Resultaten tyder därmed på att de modifierade cellulosamaterialen i sig inte uppvisar någon märkbar katalytisk aktivitet mot pNPP-hydrolys.

För de rena MOF-materialen i figur 27 observerades tydligare signaler i området omkring 400 nm. MOF-818 uppvisade den starkaste absorptionen i detta område, medan MOF-808 gav en svagare signal. Detta indikerar att båda materialen katalyserade hydrolysen av pNPP men att MOF-818 gav högre bildning av 4-nitrofenol under de använda försöksbetingelserna och därmed uppvisade högre katalytisk aktivitet.

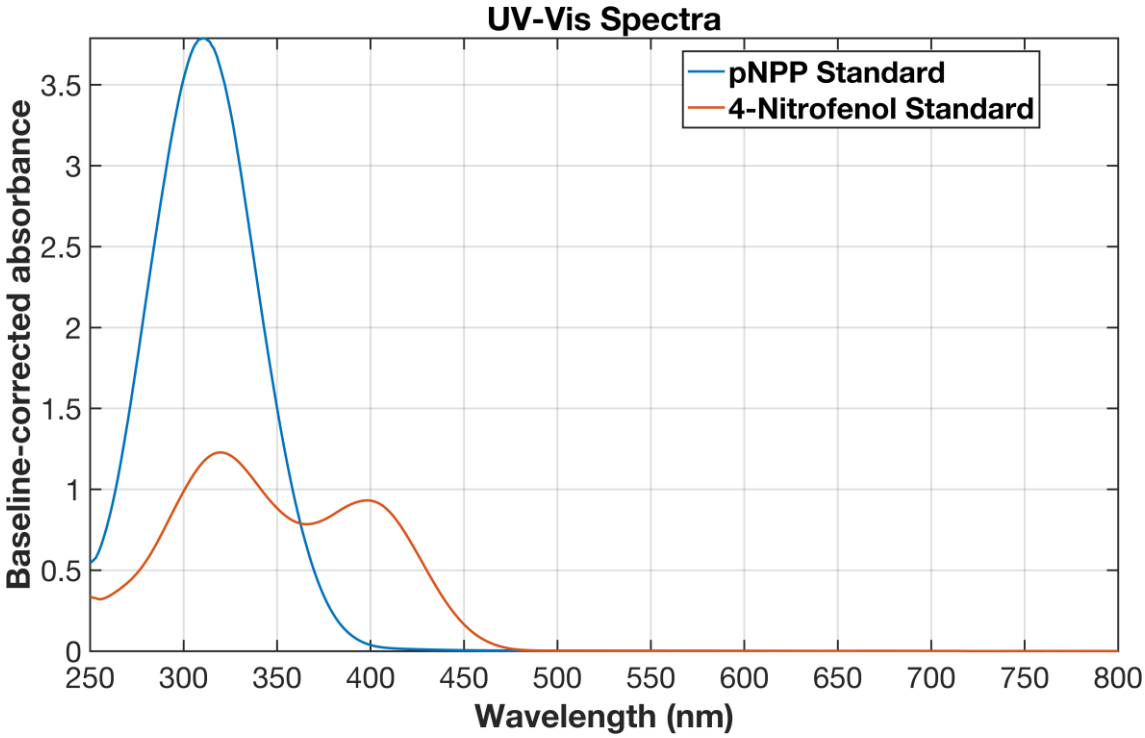
För CelluMOF-818-BKPLE-MSA i figur 28 observerades absorptionsband kring 400 nm för samtliga kompositer, men signalerna var tydligast för proverna med förhållandena 1:1 och 1:2. Detta tyder på att MOF-818 bibehöll sin katalytiska aktivitet efter immobilisering på den maleinsyraanhydridmodifierade cellulosan. Provet med förhållandet 1:10 uppvisade däremot endast en svag signal och liknade i större utsträckning pNPP-standarden, vilket indikerar lägre produktbildning vid lägre MOF-halt.

CelluMOF-818-BKPLE-BSA i figur 25 uppvisade också absorptionsband i området kring 400 nm, vilket visar att även dessa kompositer katalyserade hydrolysen av pNPP. Signalerna var dock generellt något svagare än för motsvarande MSA-baserade material vilket tyder på lägre bildning av 4-nitrofenol och därmed något lägre katalytisk aktivitet.

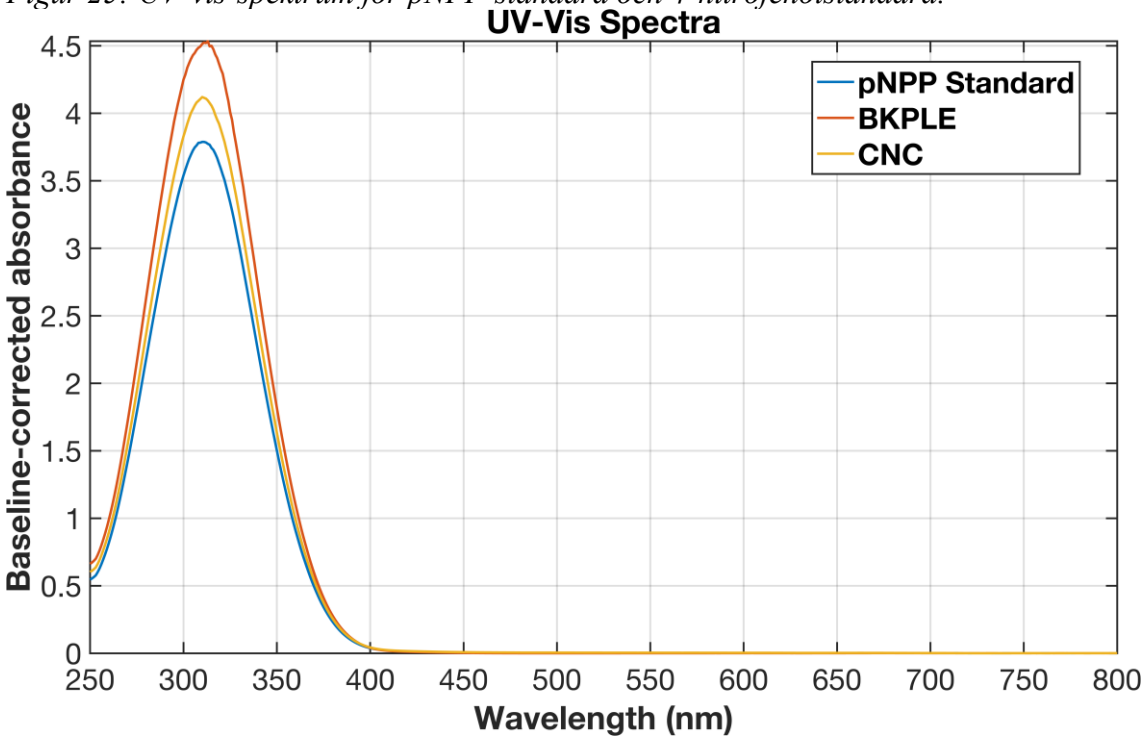
För CelluMOF-818-CNC-MSA-1:10 i figur 26 observerades endast en väldigt svag absorption i produktområdet omkring 400 nm. Spektrumet låg nära pNPP-standarden och betydligt under nivån för rent MOF-818, vilket tyder på begränsad produktbildning. Detta kan förklaras av den låga MOF-halten eller att de aktiva sätena varit mindre tillgängliga i CNC-kompositen.

För CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1 i figur 27 observerades däremot ett tydligt absorptionsband i området omkring 400 nm. Signalen var högre än för rent MOF-808, vilket indikerar att kompositmaterialet uppvisade högre katalytisk aktivitet mot pNPP-hydrolys än vad referensmaterialet MOF-808 hade under de använda försöksbetingelserna.

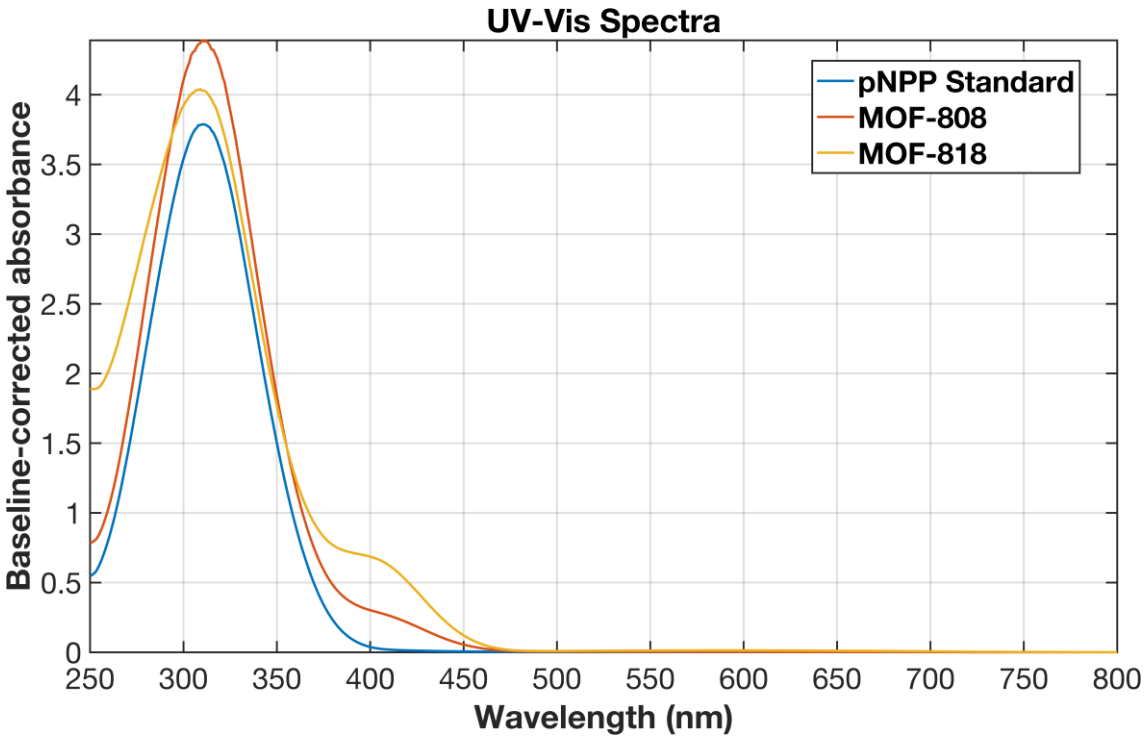
Den sammanfattande jämförelsen i figur 28 visar att MOF-818 uppvisade den starkaste signalen i produktområdet omkring 400 nm och därmed den högsta katalytiska aktiviteten. Bland kompositmaterialen gav CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1 den tydligaste produktsignalen, följt av CelluMOF-818-BKPLE-MSA-1:1 och CelluMOF-818-BKPLE-BSA-1:1. CelluMOF-818-BKPLE-MSA-1:1 uppvisar även högre produktbildning än vad MOF-808 uppvisar på egen hand. Resultaten indikerar att immobilisering av MOF på cellulosa kan bibehålla den katalytiska funktionen, men att aktivitetens storlek påverkas av både MOF-typ, bärare och kompositens sammansättning.



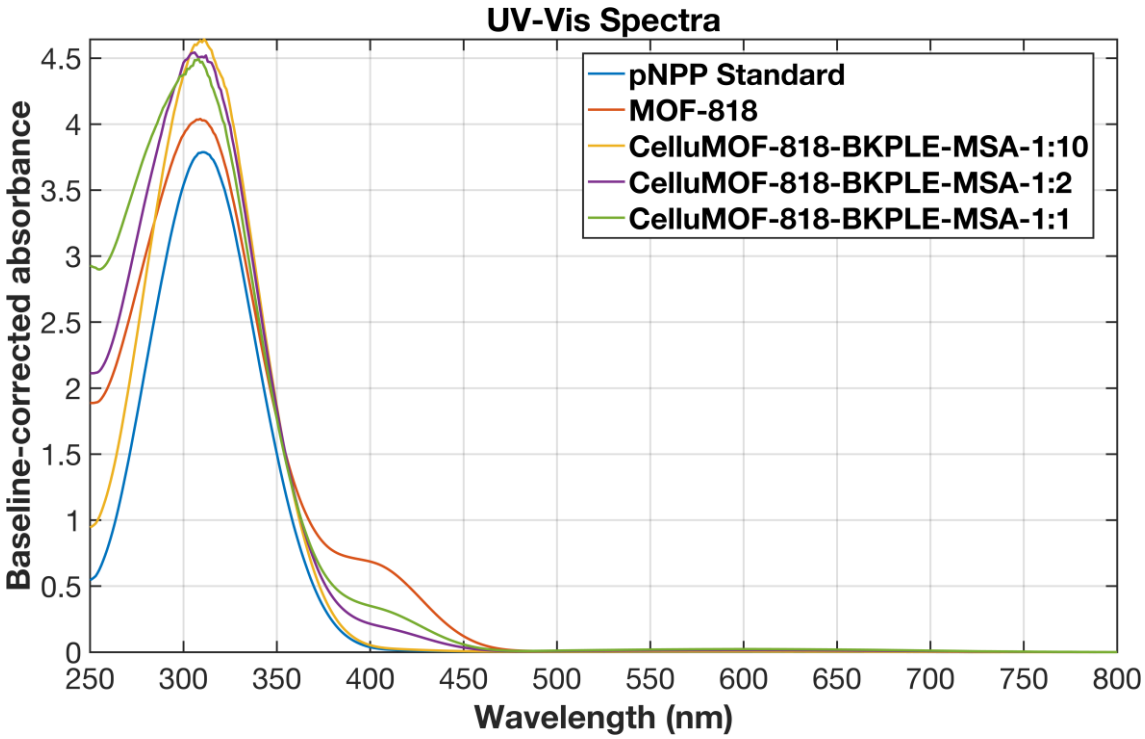

*Figur 25: UV-vis-spektrum för pNPP-standard och 4-nitrofenolstandard.*



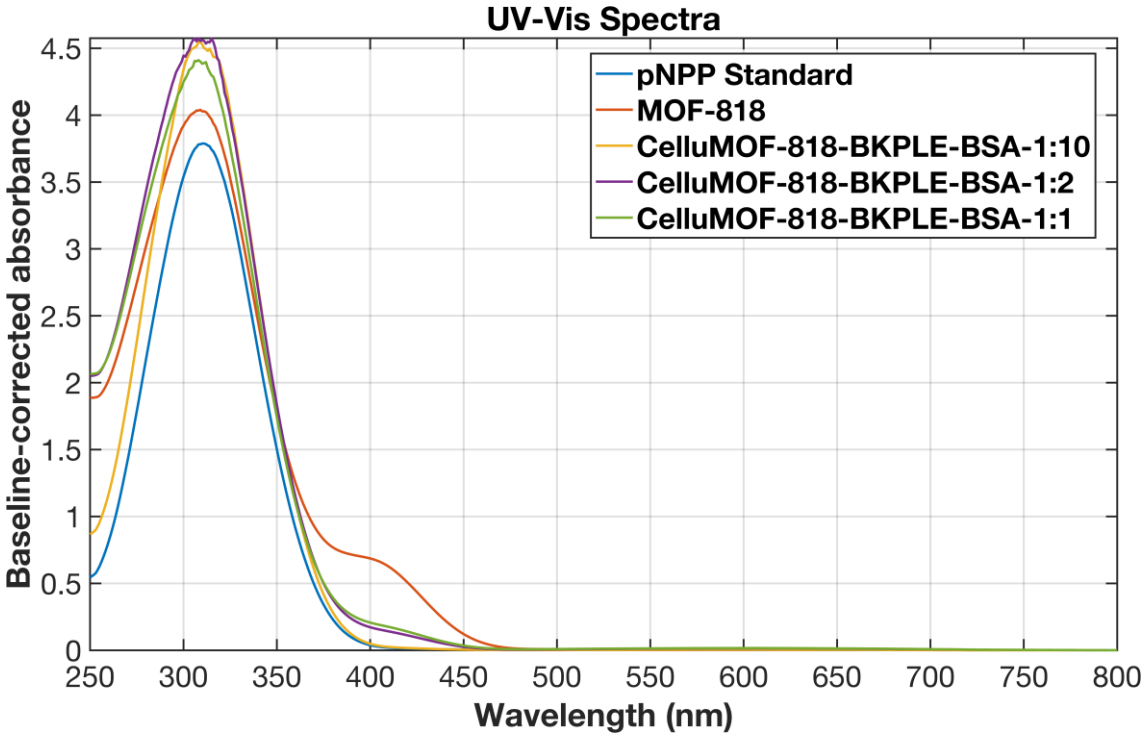

*Figur 26: UV-vis-spektrum för pNPP efter reaktion med cellulosamaterialen BKPLE och CNC.*



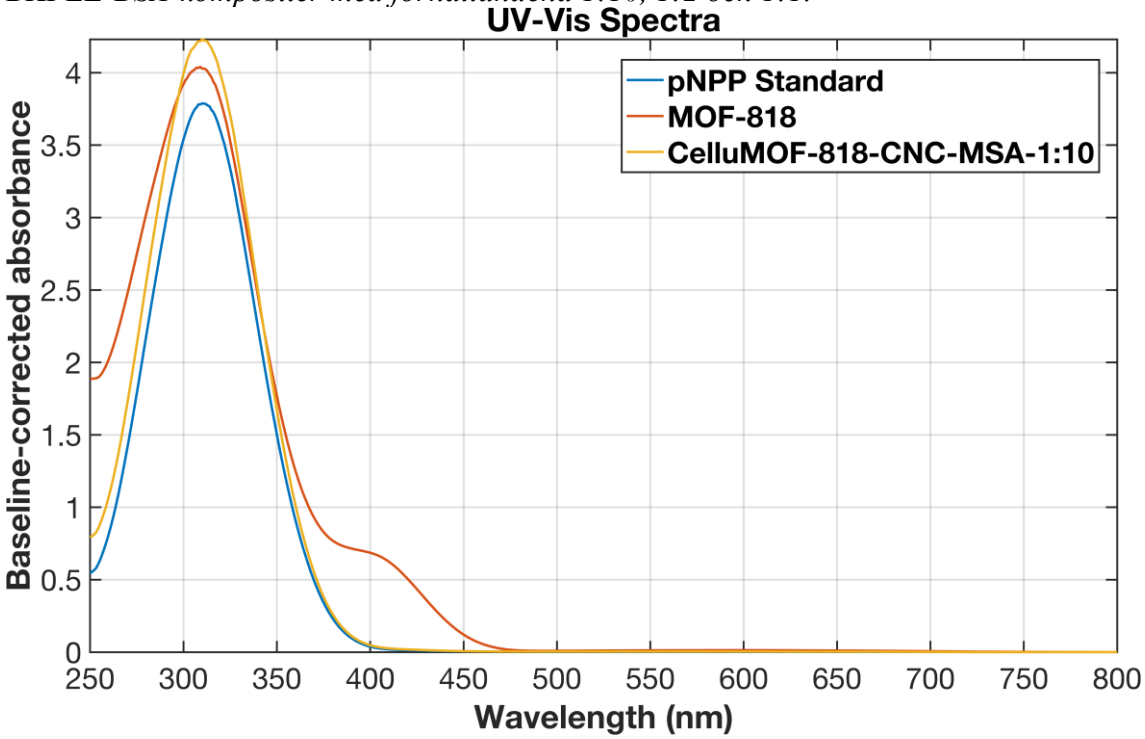

*Figur 27: UV-vis-spektrum för pNPP efter reaktion med MOF-808 och MOF-818.*



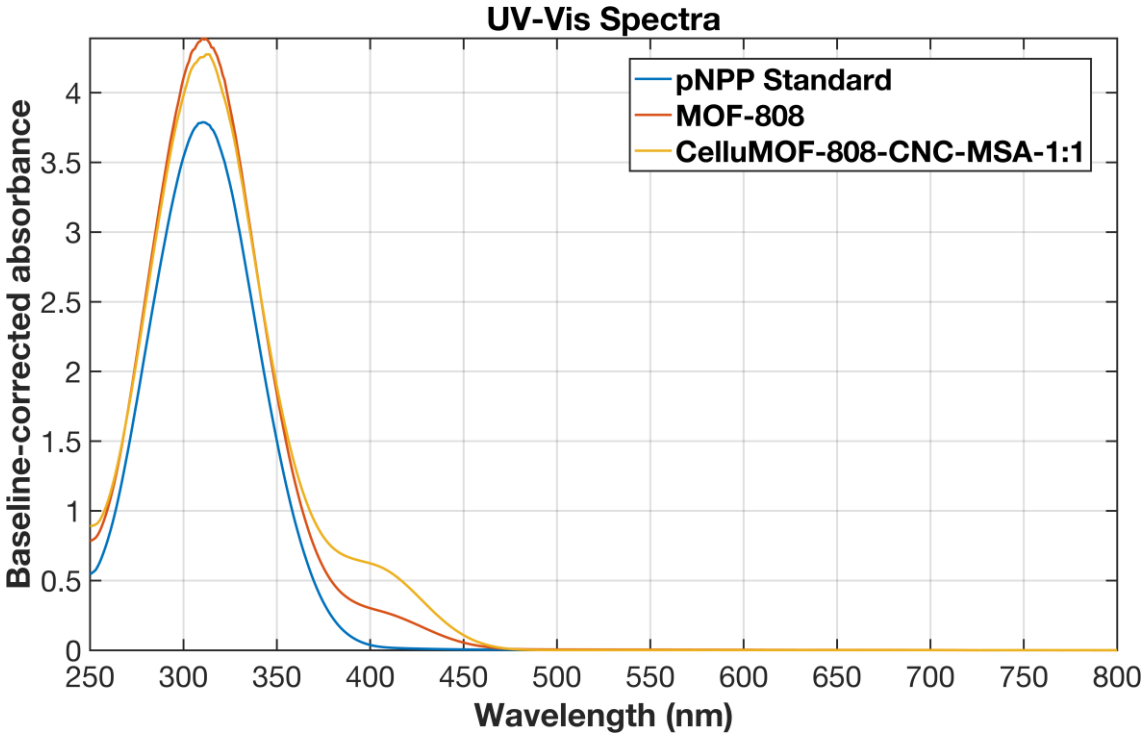

*Figur 28: UV-vis-spektrum för pNPP efter reaktion med MOF-818 samt CelluMOF-818 BKPLE-MSA-kompositer med förhållandena 1:10, 1:2 och 1:1.*



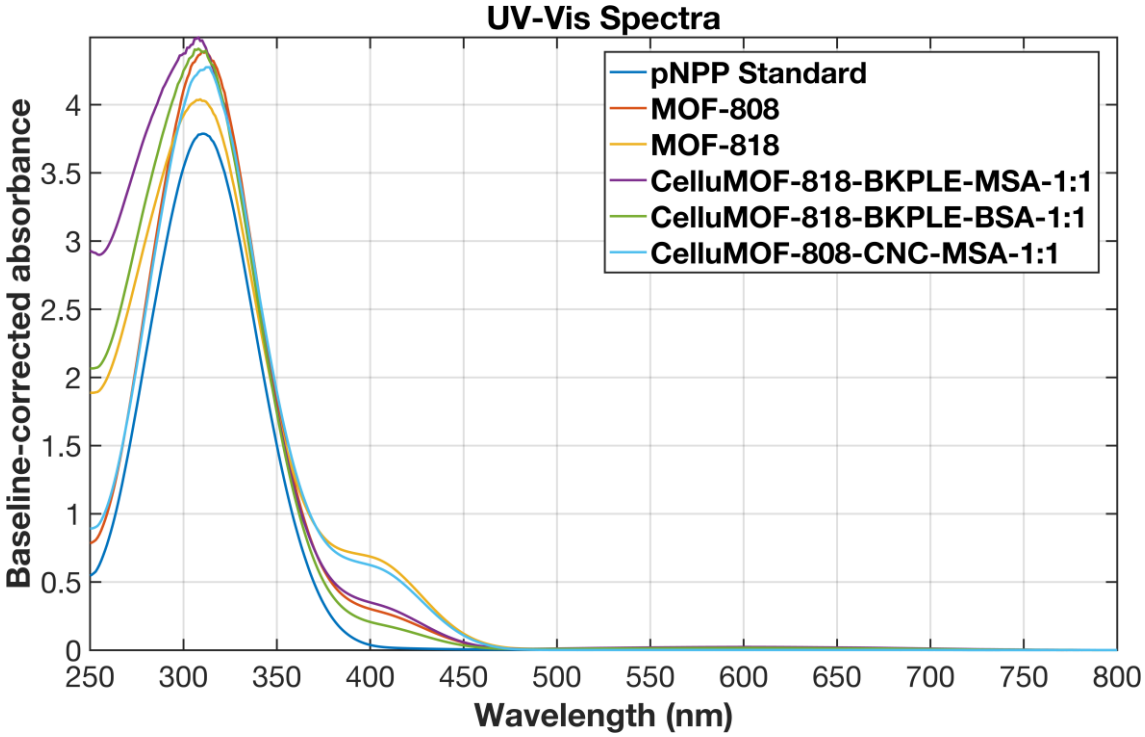

*Figur 29: UV-vis-spektrum för pNPP efter reaktion med MOF-818 samt CelluMOF-818-BKPLE-BSA-kompositer med förhållandena 1:10, 1:2 och 1:1.*




*Figur 30: UV-vis-spektrum för pNPP efter reaktion med MOF-818 och CelluMOF-818-CNC-MSA-1:10.*




*Figur 31: UV-vis-spektrum för pNPP efter reaktion med MOF-808 och CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1.*




*Figur 32: UV-vis-spektrum för pNPP-standard, MOF-808, MOF-818, CelluMOF-818-BKPLE-MSA-1:1, CelluMOF-818-BKPLE-BSA-1:1 samt CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1 efter reaktion med pNPP.*

# 5. Diskussion

## 5.1 Funktionaliseringen av cellulosa

Modifieringen av cellulosa var en central del av arbetet eftersom cellulosan skulle fungera som bärarmaterial för MOF-818 och MOF-808. Syftet med modifieringen var att förändra cellulosans ytkemi och introducera funktionella grupper som potentiellt kan förbättra interaktionen mellan cellulosa och MOF-material. Eftersom både CF och CNC innehåller hydroxylgrupper på ytan kunde dessa grupper användas som reaktiva punkter vid esterifiering med anhydrider.

FTIR-resultaten för CF indikerade att både BKPLE-MSA och BKPLE-BSA gav kemiska förändringar jämfört med omodifierad BKPLE. Den tydligaste förändringen observerades i området 1700–1730 $cm^{-1}$, vilket kan kopplas till karbonylgrupper från ester- och karboxylfunktioner. Detta tyder på att anhydriderna reagerade med cellulosans hydroxylgrupper och att en kemisk modifiering av fiberytan skedde. För BKPLE-BSA var karbonylsignalen tydligare än för BKPLE-MSA, vilket indikerar att bärnstenssyraanhydrid gav en mer framträdande esterifiering. BKPLE-MSA visade däremot tydligare förändringar i hydroxylområdet och fingerprintområdet, vilket tyder på att modifieringen påverkade cellulosans vätebindningsnätverk och lokala struktur.

För CNC observerades liknande förändringar i FTIR-spektrumen. Försöken med CNC-ÄS, CNC-IS, CNC-MSA och CNC-ISA visade att anhydridbaserad modifiering gav tydligare förändringar än modifiering med karboxylsyror. Detta var särskilt tydligt genom uppkomsten eller förstärkningen av absorptionsband omkring 1700 $cm^{-1}$. Att anhydriderna gav tydligare FTIR-förändringar är rimligt eftersom anhydrider generellt är mer reaktiva mot hydroxylgrupper än motsvarande karboxylsyror, vilket gör esterbildning mer sannolik under milda reaktionsförhållanden. Resultatet användes som grund för att gå vidare med anhydridmodifierade CNC-prover. Eftersom CNC-MSA uppvisade de tydligaste FTIR-förändringarna och bedömdes ge en lämplig ytkemi för MOF-förankring valdes detta prov som utgångsmaterial för vidare framställning av CelluMOF-kompositer.

Skillnaderna mellan CF och CNC kan kopplas till deras olika struktur och morfologi. CF har en större och mer sammanhängande fiberstruktur, medan CNC har högre specifik yta och fler tillgängliga ytfunktioner per massaenhet. Detta gör CNC mer känsligt för ytkemiska förändringar, men också mer benäget att bilda suspensioner och agglomerat. Modifieringen av CNC kan därför ge tydliga kemiska förändringar, men samtidigt påverka materialets dispersion och hanterbarhet. CF är däremot lättare att hantera som fast bärarmaterial, men har sannolikt färre lättillgängliga reaktiva ytor jämfört med CNC.

En annan viktig aspekt är att modifieringen inte bara påverkar cellulosans kemiska funktionalitet, utan även dess struktur. Förändringar i O–H-området i FTIR-spektrumen tyder på att vätebindningsnätverket i cellulosan påverkades. Detta kan ha betydelse för hur väl cellulosan interagerar med MOF-materialet. Om modifieringen introducerar fler karboxyl-

och karbonylgrupper kan dessa fungera som möjliga förankringspunkter för metallkluster och MOF-strukturer. Samtidigt kan en alltför omfattande modifiering störa cellulosans kristallinitet och minska dess strukturella stabilitet. Balansen mellan kemisk funktionalisering och bevarad cellulosastruktur är därför viktig.

De modifierade cellulosamaterialen bedöms vara relevanta som bärarmaterial för MOF-kompositer eftersom de introducerade funktionella grupperna kan öka interaktionen mellan cellulosa och MOF-strukturer. Detta är särskilt viktigt för Zr-baserade MOF-material, där karboxyl- och hydroxylgrupper på cellulosaytan potentiellt kan bidra till koordinativa eller elektrostatiska interaktioner med Zr-baserade noder. FTIR-resultaten indikerar därmed att både CF och CNC kunde modifieras på ett sätt som gör dem lämpliga för vidare framställning av CelluMOF-kompositer.

## 5.2 Syntes och struktur av MOF-materialen

Syntesen av MOF-818 indikerade att både metod 1 och metod 2 gav material med drag av den önskade MOF-strukturen, men att kristalliniteten skiljde sig mellan metoderna. I båda fallen kunde blått pulver observeras och i metod 2 kunde man se ett mer kristallint material. Samtidigt visade diffraktionsmätningarna att metod 2 gav tydligare och mer väldefinierade toppar än metod 1. Detta tyder på att metod 2 resulterade i ett material med högre kristallinitet och mer ordnad struktur. För metod 1 var diffraktionsmätningarna svagare och bredare, vilket snarare pekar mot lägre kristallinitet. En rimlig förklaring till skillnaden mellan metoderna är att metod 2 gav kristallerna bättre möjlighet att växa fram under mer kontrollerade förhållanden. I metod 1 tillsattes hela mängden $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ direkt från början till skillnad ifrån metod 2, där kopparn tillsattes i två steg i samverkan med en högre syramängd samtidigt som reaktionen fick stå under en längre tid. Detta kan ha gett systemet bättre möjlighet att nå en mer stabil och kristallin struktur. Samtidigt som den stegvisa tillförseln av koppar kan påverkat nukleation och kristallväxten så att färre men mer välordnade kristaller bildades. En annan möjlig förklaring är att MOF-818 är ett relativt komplext material, där både zirkoniumbaserade byggstenar måste organisera korrekt tillsammans med linkern ($H_2PyC$) för att den önskade strukturen ska bildas. Då blir små förändringar i metallförhållanden, tillsatsordningen och reaktionstiden mycket viktiga. Metod 2 verkar därför ha varit bättre anpassad till den långsammare uppbyggnaden av välordnat MOF-818-ramverk.

MOF-808 framstod som betydligt enklare att verifiera strukturellt än MOF-818. Efter syntesen erhölls ett vitt pulver, och både FTIR- och PXRD-analyserna visade tydliga indikationer på att den önskade MOF-strukturen hade bildats. FTIR-spektrumet uppvisade de karakteristiska banden för karboxylatgrupper koordinerade till Zr(IV)-noderna, medan PXRD-diffraktogrammet visade flera väldefinierade diffraktionstoppar som överensstämde väl med det simulerade referensmönstret för MOF-808. Resultaten indikerar därmed att syntesen gav upphov till ett kristallint material med den förväntade strukturen.

Jämfört med MOF-818 uppvisade MOF-808 en högre grad av strukturordning och bättre överensstämmelse med referensmönstret. Detta kan bero på att MOF-808 är en väletablerad Zr-baserad MOF med en relativt robust syntesmetod, där uppbyggnaden av $Zr_6$-klustren och koordineringen till BTC-linkern sker på ett mer reproducerbart sätt. Till skillnad från MOF-818 kräver MOF-808 inte samordning mellan flera olika metallcentra, vilket sannolikt minskar komplexiteten under kristallbildningen och gör materialet mindre känsligt för variationer i syntesförhållanden.
Ur ett tillämpningsperspektiv är både MOF-808 och MOF-818 intressanta material. Båda har i litteraturen visat potential för hydrolytisk nedbrytning av organofosforföreningar och är relevanta som kandidater för framtida CWA-relaterade tillämpningar. Resultaten från detta arbete visar dock att MOF-808 gav den tydligaste strukturella verifieringen, medan MOF-818 krävde mer optimerade syntesförhållanden för att erhålla ett välordnat kristallint material.

## 5.3 Struktur och aktivitet hos CelluMOF-kompositer

Resultaten visar att de framställda CelluMOF-kompositerna i varierande grad lyckades kombinera egenskaper från både cellulosa och MOF-materialen. FTIR-, PXRD- och UV/Vis-analyserna indikerade att modifierad cellulosa kunde fungera som ett bärarmaterial för MOF-818 och MOF-808 samtidigt som en del av MOF-materialens katalytiska aktivitet bibehölls.

För de CF-baserade MOF-818-kompositerna var CelluMOF-818-BKPLE-MSA generellt det mest lovande systemet. UV/Vis-resultaten visade att proverna med förhållandena 1:1 och 1:2 gav tydligare absorption vid 400 nm än 1:10-provet, vilket tyder på högre bildning av 4-nitrofenol/4-nitrofenolat vid pNPP-hydrolys. Detta visar att högre MOF-innehåll gav bättre katalytisk respons. Samma trend observerades även visuellt, där 1:1- och 1:2-proverna gav tydligare gul färg än 1:10-provet. PXRD-resultaten visade tydligare MOF-relaterade diffraktionstoppar vid högre MOF-andel, vilket stödjer att mer kristallin MOF-818 fanns i dessa kompositer.

CelluMOF-818-BKPLE-BSA uppvisade också indikationer på MOF-integrering och viss katalytisk aktivitet, men UV-vis-signalerna var generellt svagare än för motsvarande MSA-baserade kompositer. Detta tyder på att BSA-modifierad cellulosa kunde bära MOF-818, men att den slutliga kompositen gav lägre pNPP-hydrolys än MSA-serien. Skillnaden kan bero på att maleinsyraanhydridmodifieringen gav en mer gynnsam ytkemi för interaktion mellan cellulosa och MOF-818 eller bättre tillgänglighet till MOF-materialets aktiva säten.

De CNC-baserade MOF-818-kompositerna gav svagare resultat än de CF-baserade. CelluMOF-818-CNC-MSA-1:10 visade endast begränsad absorption kring 400 nm och därmed lägre pNPP-hydrolys än både rent MOF-818 och flera av BKPLE-baserade kompositerna. Detta kan bero på den låga MOF-andelen, sämre tillgänglighet till aktiva säten eller aggregering hos CNC-materialet. Trots att CNC har hög specifik yta kan materialets suspensionsegenskaper och starka vätebindningsnätverk göra det svårare att erhålla en jämnt fördelad och tillgänglig MOF-fas.

Vid jämförelse mellan MOF-818- och MOF-808-baserade kompositer gav CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1 en tydlig absorption vid 400 nm och visade därmed katalytisk aktivitet mot pNPP-hydrolys. Resultatet visar att även MOF-808 kunde användas i CelluMOF-systemet. Intressant nog uppvisade CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1 högre absorption än rent MOF-808, vilket indikerar att immobilisering av MOF-808 på den modifierade CNC-strukturen förbättrade den katalytiska responsen. Detta kan bero på förbättrad dispersion av MOF-partiklarna och ökad tillgänglighet till de aktiva Zr(IV)-sätena. Däremot visade de rena MOF-proverna att MOF-818 gav starkare signal än MOF-808 under de använda försöksbetingelserna. MOF-818-baserade BKPLE-MSA-kompositer, särskilt 1:1 och 1:2, samt CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1 visar vara de mest aktiva kompositerna i detta arbete.

Den övergripande jämförelsen visar att CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1 gav den högsta katalytiska responsen vid pNPP-hydrolys bland de analyserade kompositerna. Därefter följde de CF-baserade MOF-818-kompositerna, där CelluMOF-818-BKPLE-MSA generellt uppvisade högre aktivitet än CelluMOF-818-BKPLE-BSA. CelluMOF-818-CNC-MSA-1:10 visade lägst aktivitet bland de undersökta kompositerna. Resultaten indikerar att in situ-framställd CNC/MOF-808 var mest gynnsam under de använda försöksbetingelserna, medan cellulosafibrer framstod som ett mer lämpligt bärarmaterial än CNC vid ex situ-framställning av MOF-818-kompositer. Resultaten visar att högre MOF-andel generellt gav bättre katalytisk aktivitet.

# 6. Slutsats

Syftet med arbetet var att framställa och karakterisera CelluMOF-kompositer baserade på funktionaliserad cellulosa och MOF-materialen MOF-818 och MOF-808, samt att undersöka materialens potential för nedbrytning av kemiska stridsmedelssimulantämnen. Resultaten visar att funktionalisering av cellulosa är en användbar strategi för att förändra cellulosans ytkemi och skapa bättre förutsättningar för interaktion med MOF-strukturer.

FTIR-resultaten indikerade att anhydridbaserad modifiering gav tydliga kemiska förändringar hos både cellulosafibrer och cellulosananokristaller. Bärnstenssyraanhydrid gav tydliga karbonylrelaterade förändringar hos cellulosafibrer, medan maleinsyraanhydrid och itakonsyraanhydrid gav tydliga förändringar hos CNC. Detta visar att valet av modifieringsreagens har betydelse för vilka funktionella grupper som introduceras och hur cellulosans ytkemi påverkas.

MOF-808 kunde framställas och verifieras med tydliga FTIR- och PXRD-resultat, vilket visade att ett kristallint material med förväntad struktur hade bildats. MOF-818 kunde också framställas, men resultaten visade att materialet var mer känsligt för syntesförhållanden. metod 2 gav tydligare diffraktionstoppar och därmed ett mer kristallint material än metod 1.

De framställda CelluMOF-kompositerna visade att modifierad cellulosa kan fungera som bärarmaterial för MOF-strukturer. För de CF-baserade MOF-818-kompositerna indikerade FTIR, PXRD och SEM att MOF-relaterade strukturer hade integrerats i materialen. Högre MOF-innehåll gav tydligare diffraktionssignaler och starkare katalytisk respons vid PNPP-hydrolys, särskilt för CelluMOF-818-BKPLE-MSA med massförhållandena 1:1 och 1:2. BSA-baserade kompositer visade också aktivitet, men generellt svagare än motsvarande MSA-baserade material. De CNC-baserade MOF-818-kompositerna gav mer begränsade resultat, vilket sannolikt beror på låg MOF-andel, aggregering eller sämre tillgänglighet till aktiva säten. Däremot visade den in situ-framställda CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1-kompositen tydlig katalytisk respons vid pNPP-hydrolys och högre absorption omkring 400 nm än rent MOF-808. Detta tyder på att immobilisering av MOF-808 på modifierad CNC kunde förbättra tillgängligheten till de aktiva Zr(IV)-sätena och därmed öka den katalytiska responsen. Den CNC-baserade MOF-818-kompositen uppvisade däremot lägre aktivitet än de CF-baserade MOF-818-kompositerna.

Funktionaliserad cellulosa visar att de är ett relevant och lovande bärarmaterial för MOF-baserade kompositer. Resultaten indikerar att cellulosa och MOF-material påverkar kompositernas struktur och katalytiska aktivitet. De mest lovande systemen i detta arbete var CelluMOF-808-CNC-MSA-1:1 samt de CF-baserade CelluMOF-818-BKPLE-MSA-kompositerna med högre MOF-innehåll. Arbetet visar därmed att CelluMOF-kompositer har potential för framtida användning i skydds- och detoxifieringsmaterial, men att framtida studier krävs för att optimera syntes, stabilitet, återanvändbarhet och katalytisk prestanda under mer realistiska förhållanden.

# Referenslista


1. Econdi S, Caselli A, Marchesi S, Carniato F, Bisio C, Guidotti M. Catalysis and decontamination: a versatile tool in the safe and sustainable degradation of chemical warfare agents. *The European Physical Journal Plus*. 2024;139(9): 782. https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-024-05582-5.

2. Oliver MC, Huang L. Advances in Metal–Organic Frameworks for the Removal of Chemical Warfare Agents: Insights into Hydrolysis and Oxidation Reaction Mechanisms. *Nanomaterials*. 2023;13(15): 2178. https://doi.org/10.3390/nano13152178.

3. Dhyani H, Adivarekar RV, Thakare VB, Bharati S, Dixit A, Vimal M, et al. Performance evaluation of activated carbon fabrics for protection against chemical warfare agents in protective clothing. *Journal of the Indian Chemical Society*. 2025;102(4): 101635. https://doi.org/10.1016/j.jics.2025.101635.

4. Bhuiyan MAR, Wang L, Shaid A, Shanks RA, Ding J. Advances and applications of chemical protective clothing system. *Journal of Industrial Textiles*. 2019;49(1): 97–138. https://doi.org/10.1177/1528083718779426.

5. Islamoglu T, Chen Z, Wasson MC, Buru CT, Kirlikovali KO, Afrin U, et al. Metal–Organic Frameworks against Toxic Chemicals. *Chemical Reviews*. 2020;120(16): 8130–8160. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00828.

6. Liu J, Goetjen TA, Wang Q, Knapp JG, Wasson MC, Yang Y, et al. MOF-enabled confinement and related effects for chemical catalyst presentation and utilization. *Chemical Society Reviews*. 2022;51(3): 1045–1097. https://doi.org/10.1039/D1CS00968K.

7. Guo YL, Guo SN, Liu KQ, Wei Y, Zheng H, Wang JX. Efficient synthesis of MOF-808 nanoparticles for rapid hydrolysis of V-series nerve agent simulant. *Separation and Purification Technology*. 2025;354: 129232. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129232.

8. Liu Q, Song Y, Ma Y, Zhou Y, Cong H, Wang C, et al. Mesoporous Cages in Chemically Robust MOFs Created by a Large Number of Vertices with Reduced Connectivity. *Journal of the American Chemical Society*. 2019;141(1): 488–496. https://doi.org/10.1021/jacs.8b11230.

9. Tu K, Ding Y, Keplinger T. Review on design strategies and applications of metal-organic framework-cellulose composites. *Carbohydrate Polymers*. 2022;291: 119539. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119539.

10. Tao Y, Du J, Cheng Y, Lu J, Min D, Wang H. Advances in Application of Cellulose—MOF Composites in Aquatic Environmental Treatment: Remediation and Regeneration. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023;24(9): 7744. https://doi.org/10.3390/ijms24097744.

11. Irfan A, Gandra UR, Jaoudé MA, Qurashi A, Price GJ, Burrows AD, et al. Advances in synthesis pathways towards metal-organic frameworks-fiber composites for chemical warfare agents and simulants degradation. *Coordination Chemistry Reviews*. 2025;541: 216842. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216842.

12. Liu J, Tang Y, Zhao H, Zhao G. Recent Emerging MOF Textiles for Catalytic Degradation of Chemical Warfare Agents and Their Simulants. *Coatings*. 2025;15(12): 1495. https://doi.org/10.3390/coatings15121495.

13. Cheng Z, Fahy KM, Peterson GW, Kirlikovali KO, Farha OK. Advancing Metal–Organic Framework-Based Composites for Effective Chemical Warfare Agent Detoxification under Real-World Conditions. *Advanced Materials*. 2025;37(52): 2413848. https://doi.org/10.1002/adma.202413848.

14. Bobbitt NS, Mendonca ML, Howarth AJ, Islamoglu T, Hupp JT, Farha OK, et al. Metal–organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents. *Chemical Society Reviews*. 2017;46(11): 3357–3385. https://doi.org/10.1039/C7CS00108H.

15. Dai S, Simms C, Dovgaliuk I, Patriarche G, Tissot A, Parac-Vogt TN, et al. Monodispersed MOF-808 Nanocrystals Synthesized via a Scalable

Room-Temperature Approach for Efficient Heterogeneous Peptide Bond Hydrolysis. *Chemistry of Materials*. 2021;33(17): 7057–7066. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02174.

16. Seddiqi H, Oliaei E, Honarkar H, Jin J, Geonzon LC, Bacabac RG, et al. Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose*. 2021;28(4): 1893–1931. https://doi.org/10.1007/s10570-020-03674-w.

17. Channab BE, El Idrissi A, Essamlali Y, Zahouily M. Nanocellulose: Structure, modification, biodegradation and applications in agriculture as slow/controlled release fertilizer, superabsorbent, and crop protection: A review. *Journal of Environmental Management*. 2024;352: 119928. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119928.

18. Cai Y, Pang Z, Hu J, Qu J, Tian D. Cellulose-metal organic frameworks: Recent advances in design, synthesis, and application. *Chemical Engineering Journal*. 2025;504: 158711. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158711.

19. Abdelhamid HN, Mathew AP. Cellulose–metal organic frameworks (CelloMOFs) hybrid materials and their multifaceted Applications: A review. *Coordination Chemistry Reviews*. 2022;451: 214263. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214263.

20. Xin PP, Huang YB, Hse CY, Cheng H, Huang C, Pan H. Modification of Cellulose with Succinic Anhydride in TBAA/DMSO Mixed Solvent under Catalyst-Free Conditions. *Materials*. 2017;10(5): 526. https://doi.org/10.3390/ma10050526.

21. Spinella S, Maiorana A, Qian Q, Dawson NJ, Hepworth V, McCallum SA, et al. Concurrent Cellulose Hydrolysis and Esterification to Prepare a Surface-Modified Cellulose Nanocrystal Decorated with Carboxylic Acid Moieties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4(3): 1538–1550. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01489.

22. Abdelmigeed MO, Mahle JJ, Peterson GW, Parsons GN. Highly Mesoporous Zr-Based MOF-Fabric Composites: A Benign Approach for Expeditious Degradation of Chemical Warfare Agents and

Simulants. *Small*. 2024;20(49): 2405831. https://doi.org/10.1002/smll.202405831.

23. Ma R, Hou Y, Zhang W, Pan YT, Huo S, Shi C. MOF-based nanocomposites in polymer matrix: progress and prospects. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2025;8(5): 351. https://doi.org/10.1007/s42114-025-01435-6.

24. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR. Introduction to spectroscopy. Fifth edition. Stamford, CT: Cengage Learning; 2015.

25. Feng J, Zhong Y, Xie M, Li M, Jiang S. Using MOF-808 as a Promising Support to Immobilize Ru for Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone. Catal Lett 2021;151:86–94. https://doi.org/10.1007/s10562-020-03277-x.

26. Cullity BD. Elements of X-ray diffraction. Second ed. Reading (Mass.) Menlo Park (Calif.) London [Etc.]: Addison-Wesley publ; 1978.

27. Ul-Hamid A. A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy. Cham: Springer International Publishing; 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7. [Accessed 1st June 2026].

**INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK**
**CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA**
Göteborg, Sverige 2026
www.chalmers.se




CHALMERS