

Title	Studies on the Photoinduced Charge-Transfer Processes on Metal-Organic Framework Nanoparticles and Their Composites
Author(s)	Choi, Jun Rye
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27634">https://hdl.handle.net/11094/27634</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【16】

氏名	崔 俊 禮
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 24187 号
学位授与年月日	平成 22 年 9 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on the Photoinduced Charge-Transfer Processes on Metal-Organic Framework Nanoparticles and Their Composites (多孔性金属-有機骨格ナノ粒子およびその複合材料における光誘起電荷移動過程に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 真嶋 哲朗  (副査) 教授 三浦 雅博 教授 神戸 宣明 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 生越 専介 教授 関 修平 教授 安蘇 芳雄 教授 芝田 育也

## 論文内容の要旨

In this study, by utilizing various spectroscopic methods including single-particle fluorescence microscopy as well as time-resolved spectroscopic method, systematic studies of interfacial electron transfer between photoexcited MOFs particles and various organic compounds were carried out.

Chapter 1, we reported the nature of luminescence transitions in MOF-5<sub>n</sub> and the interfacial charge transfer from the photoexcited MOF-5<sub>n</sub> to the surface adsorbents. Basically, the optical transition responsible for the green emission of MOF-5 is similar to that observed from ZnO. However, there are significant differences in the temperature dependences of the PL intensity change and peak-energy shift, and in the activation energies for the thermal quenching or activation processes. From the steady-state and time-resolved PL measurements, the bimolecular reaction rates between the photoexcited MOF-5<sub>n</sub> and S, such as aromatic sulfides and amines, were determined. The one-electron oxidation reaction

of S during the 355 nm laser flash photolysis of MOF-5<sub>n</sub> in acetonitrile was directly examined using TDR spectroscopy. The relatively high oxidation efficiency of MOF-5<sub>n</sub> compared to P-25 TiO<sub>2</sub> photocatalyst was found from the comparative studies on the amount of adsorbates and the concentration of S<sup>•+</sup>. It should be noted that S<sup>•+</sup> generated in the MOF-5 system has a significantly long lifetime of over 50 μs. Based on the Marcus theory for the electron transfer reactions revealed that relatively low HT rate and long lifetime of S<sup>•+</sup> obtained for the MOF-5 system can be ascribed to the larger value of λ<sub>v,D</sub> = 1.2 eV, contrary to ZnO and TiO<sub>2</sub>. It is believed that the flexibility of the MOF structure and the accessibility of solvent molecules into the porous structure play important roles in overall reorganization of the charge transfer system. Moreover, the influence of adsorbed water on the photoinduced reaction processes of MOF-5<sub>n</sub> was examined. Although the spectral assignment is incomplete, the electron transfer reactions with S were observed during the 355 nm laser flash photolysis of water-treated MOF-5<sub>n</sub> (MOF-5<sub>aq</sub>) powder in acetonitrile. It was concluded that the excited triplet state of terephthalate, which is dissociated from the MOF structure, is involved in the redox processes.

Chapter 2, the one-electron oxidation processes of organic compounds under photoirradiation of nanosized and microsized Eu-MOF particles has been studied by combining time-resolved emission and absorption spectroscopy, confocal microscopy, and theoretical calculation based on the Marcus theory. These results suggest that Eu-MOFs work as an efficient photocatalyst under UV light irradiation and exhibit apparent size-selectivity for the organic compounds.

Chapter 3, in situ observations of host-guest interactions in individual dye-encapsulated MOFs by utilizing single-molecule, single-particle fluorescence spectroscopy were carried out. Well-defined MOF-177 particles were found to act as good protection material against solvent penetration even if the MOF structure allowed the incorporation of rather large chromophores such as DNS.

As a relatively new class of materials, MOFs will continue to attract interest and inquiry by both academia and industry. They exhibit considerable potential applications of molecular recognitive MOF photocatalysts for extending their photosensitivity toward the visible light region by varying both the length of the organic backbone of the ligands and the degree of conjugation in the ligands. It can be developed a strategy to fabricate novel host-guest composites of MOFs and a variety of functional molecules suitable for new applications including photoelectronic and optical devices.

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、分離、ガス貯蔵、非線形光学、触媒への応用の可能性から関心を集めている多孔性金属-有機骨格(MOF)について研究した。これまで多くの MOF が合成され、MOF の機能発現においては、構成金属と有機リンカーの適切な選択、合理的な設計、選択的ネットワーク形成の精密制御が重要であるとわかってきた。一方、MOF の光化学および光物理的な性質、個々の MOFs 粒子のホスト-ゲスト相互作用についての研究は少なく、まだ不明な点が多い。そこで本研究では、分子レベルでの MOF の性質を制御すること目的に、MOF 内の光誘起電荷移動過程や MOF 内の分子の相互作用について検討した。本論文における主な成果を要約すると以下の通りである。

(1) 光励起 MOF-5 と有機分子との電荷移動過程による有機分子ラジカルカチオンの生成を、時間分解拡散反射過渡吸収測定法によって調べた。MOF-5 の発光スペクトルの温度依存性を ZnO のナノ粒子の場合と比較した。355 nm レーザーフラッシュホトリシスから、よく知られた光触媒である TiO<sub>2</sub> P-25 粉末による芳香族硫化物やアミンの一電子酸化反応と比較し、MOF-5 のほうがはるかに高い効率で進行することを明らかにした。この電荷移動過程はマールカス理論で解釈できることを明らかにした。また、MOF-5 結晶構造が水吸着によって変化することを明らかにした。

(2) ランタノイド MOF では光励起による有機リンカーの励起エネルギーがランタノイドに移動し、電荷受容分子との間で電荷移動反応が起こると考えられる。そこで、Eu-MOF ナノ粒子と、これに吸着した有機化合物との間の光誘起電荷移動過程について時間分解過渡吸収法、単一分子・単一粒子蛍光分光法を使って調べた。電荷移動反応は、マールカス理論で説明できることを明らかにした。

(3) 極性に敏感な蛍光プローブである 4-ジメチルアミノ-4'-ニトロベンゼン (DNS) を用いて、MOF-177 内におけるホスト-ゲスト相互作用を単一分子・単一粒子蛍光分光法によって観測した。MOF-177 中に取り込まれた分子は、溶媒をトルエンからクロロホルムに変化させることによって変化すること、また、MOF-177 への取り込みにより、ゲ

スト DNS 分子が溶媒分子および酸素分子から保護されていることがわかった。さらに、MOF-177 中の単一 DNS 分子について光ブリンキング現象を観測した。

以上のように、本論文は、MOF-5 ナノ粒子の発光の性質と、光励起された MOF-5 および EuMOF ナノ粒子において芳香族硫化物や芳香族アミンなどの有機化合物との界面の光電荷移動を定常状態、時間分解蛍光分光法を用いて明らかにした。さらに、極性に敏感な蛍光プローブである DNS を用いて、個々の MOF-177 粒子でのホスト-ゲストの相互作用を単一粒子蛍光分光法を用いて明らかにした。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。