

# Optische Gassensorik von Sauerstoff basierend auf $\text{Eu}^{3+}$ -Lumineszenz in metallorganischen Gerüstverbindungen

Optical gas sensing of oxygen based on  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence in  
metal-organic frameworks

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

„Doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

eingereicht von

**Thomas Kasper**

April 2024



Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Fachbereich Biologie und Chemie

Justus-Liebig-Universität Gießen



1. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum

2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Smarsly

Eingereicht am: 18. April 2024



# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Thesis selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Thesis angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Thesis erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten. Entsprechend § 22 Abs. 2 der Allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge dulde ich eine Überprüfung der Thesis mittels Anti-Plagiatssoftware.

Gießen, 18. April 2024

---

Thomas Kasper



# Danksagung

Im Laufe meiner akademischen Laufbahn haben mich viele Leute unterstützt und es mir ermöglicht, diese Arbeit zu verfassen. Dafür danke ich allen und auch denen, die im folgenden nicht direkt genannt sind.

Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum danke ich für das interessante Thema, die regelmäßigen und hilfreichen Gespräche, und für die Möglichkeit meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können.

Prof. Dr. Bernd Smarsly danke ich für die Übernahme und Erstellung des Zweitgutachtens meiner Arbeit.

Prof. Dr. Richard Göttlich und Prof. Dr.-Ing. Maren Lepple danke ich für die Bereitschaft, während meiner Disputation der Prüfungskommission anzugehören.

Dr. Alexander Sedykh danke ich dafür, insbesondere in Sachen Photolumineszenz immer einen Rat zu haben und dass ich in der Hinsicht viel lernen konnte.

Dr. Fabian Schönfeld danke ich für die meist schnelle Hilfe im Umgang mit der Autosorb und den ein oder anderen Tipp zur Durchführung von gasabhängigen Photolumineszenzmessungen.

Meinen Studentinnen Victoria Drescher und Matilde Pavan möchte ich für die Mitarbeit an meinem Projekt danken. Ich hatte Spaß an der Zusammenarbeit mit euch und der Betreuung eurer Studienprojekte und konnte dabei auch selbst immer noch etwas dazulernen.

Für das Korrekturlesen der Thesis danke ich Dr. Alexander Sedykh, Ruben Maile und Dr. Ronja Haas.

Ich möchte allen, die mit mir zusammen in B 129 (und angrenzend) saßen, für den ein oder anderen wissenschaftlichen Austausch, die oft sehr spaßige und manchmal auch etwas ablenkende Atmosphäre danken.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die tolle Atmosphäre und die spaßigen Mario Kart- und Filmabende und auch anderen Aktivitäten.

Zuletzt möchte ich meiner Familie und Freunden danken, die mich im Laufe der Jahre immer unterstützt haben.



# Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden metallorganische Gerüstverbindungen (*metal-organic frameworks*; MOFs) für die optische Sauerstoffsensorik untersucht. Dabei wurde auf  $\text{Eu}^{3+}$ -basierte Lumineszenz als Observable zurückgegriffen, die entweder intrinsisch im MOF vorhanden ist oder nachträglich durch post-synthetische Modifizierung eingeführt wird. In Präsenz von Sauerstoff wird die Lumineszenz gelöscht (sog. *Quenching*), sodass der Sensoreffekt beobachtet werden kann.

Zunächst werden in einem umfassenden Vergleich sechs Archetyp-MOFs (UiO-66(Zr), UiO-67(Zr), UiO-67(Zr)-bipy, MIL-68(In), MIL-100(In) und DUT-5(Al)) mit  $\text{Eu}^{3+}$  imprägniert und deren Eigenschaften in der Sauerstoffsensorik miteinander und mit einem MOF mit intrinsischer,  $\text{Eu}^{3+}$ -basierter Lumineszenz (MOF-76(Eu)) verglichen. Die Messungen zur Sauerstoffsensorik werden aus einem Hochvakuum durchgeführt, in das Sauerstoff dosiert und spezifische Drücke eingestellt werden. Die imprägnierten MOFs zeigen eine schnelle Reaktion gegenüber Sauerstoff, die in einem gut sichtbaren „*turn off*“-Effekt resultiert, der sofort eintritt und zu einem nahezu vollständigen Quenching der Lumineszenz führt. Der Quenching-Prozess ist zudem umkehrbar, sodass beim Evakuieren der Atmosphäre ein „*turn on*“-Effekt beobachtet wird. Alle untersuchten MOFs zeigen bereits bei geringen Sauerstoffdrücken Änderungen in der Lumineszenzintensität, wobei die MOFs mit dem stärksten Quenching hier die größten Änderungen und damit größte Sensitivität zeigen. Des Weiteren folgt der untersuchte Quenching-Prozess der zur Beschreibung eines solchen Quenchings etablierten Stern-Volmer-Gleichung, die eine Beschreibung dessen mit einer linearen Gleichung erlaubt. Dieser Zusammenhang gilt allerdings nicht über den vollständigen Druckbereich, da das Quenching bei kleinen Sauerstoffdrücken stärker ist. Ein Zyklisieren der MOFs über zehn Zyklen zwischen Vakuum und Sauerstoffatmosphäre bestätigt die beobachtete Reversibilität, während Untersuchungen mit anderen atmosphärischen Gasen (Stickstoff, Kohlenstoffdioxid) einen geringen Einfluss auf die Lumineszenzintensität zeigen und damit die Untersuchung vervollständigen.

Die Zugänglichkeit der Mikroporen beeinflusst die Eigenschaften von MOFs maßgeblich und wird vor allem von Lösungsmittelrückständen aus der Synthese beeinträchtigt. Obwohl das Entfernen dieser Lösungsmittelrückstände (sog. Aktivierung) eine gängige Prozedur bei MOFs ist, wurde der Einfluss der Aktivierung auf die lumineszenzbasierte Sauerstoffsensorik mit MOFs noch nicht untersucht. MOF-76(Eu), welches intrinsisch Lumineszenz aufweist, wird zu diesem Zweck bei verschiedenen Temperaturen aktiviert und auch ein Lösungsmittelaustausch mit Methanol zum Erhalt einer Probe mit größtmöglicher Oberfläche durchgeführt. Dadurch werden unterschiedliche Oberflächen erhalten und auch die Zugänglichkeit der Mikroporen wird deutlich verändert. So wird die Lumineszenz von MOF-76(Eu) ohne ausreichende Aktivierung in Sauerstoffatmosphäre nicht vollständig

gequencht und das Quenching läuft deutlich langsamer ab, während bei ausreichend aktiviertem MOF-76(Eu) ein sofort auftretendes und nahezu vollständiges Quenching beobachtet werden kann. Diese Beobachtungen werden von den Physisorptionsmessungen bestätigt, in denen bei unzureichender Aktivierung keine Mikroporosität zu erkennen ist. Des Weiteren wird gezeigt, dass auch die Wiederverwendbarkeit durch eine schlechte Zugänglichkeit der Mikroporen eingeschränkt wird und die volle Intensität beim Zyklisieren nicht wiederhergestellt werden kann. Bei ausreichender Aktivierung hingegen wird vollständige Reversibilität erreicht.

Insgesamt konnte damit gezeigt werden, dass MOFs mit  $\text{Eu}^{3+}$ -basierter Lumineszenz zum einen für eine spontane („*on-the-fly*“-)Sensorik mit dem Auge und zum anderen für eine hochsensitive Detektion von Sauerstoff geeignet sind. Dabei wurden verschiedene Einflüsse auf den Sensormechanismus aufgezeigt, die sowohl für die Funktion des Sensors als auch für die Quantifizierung relevant sind.

# Abstract

In this work, metal-organic frameworks (MOFs) have been investigated for optical oxygen sensing.  $\text{Eu}^{3+}$ -based luminescence, either intrinsic to the MOF or introduced by post-synthetic modification, was used as the observable. In the presence of oxygen, the luminescence is quenched so that the sensor effect can be observed.

First, six archetype MOFs (UiO-66(Zr), UiO-67(Zr), UiO-67(Zr)-bipy, MIL-68(In), MIL-100(In) and DUT-5(Al)) were impregnated with  $\text{Eu}^{3+}$ . Their properties were compared with each other and with a MOF possessing intrinsic luminescence (MOF-76(Eu)). The oxygen sensing measurements are carried out from high vacuum, into which oxygen is dosed and specific pressures are set. The impregnated MOFs show a fast response to oxygen, resulting in a clearly visible “turn off” effect that occurs immediately and leads to almost complete quenching of the luminescence. The quenching process is reversible, so that a “turn on” effect is observed upon evacuation of the atmosphere above the MOF. All investigated MOFs show changes in luminescence intensity already at low oxygen pressures, whereby the MOFs with the strongest quenching show the largest changes and thus sensitivity. Furthermore, the quenching process investigated follows the Stern-Volmer equation, which is an established model to describe this type of quenching allowing it to be described by a linear relation. However, this relationship does not apply over the entire pressure range, as quenching is stronger at low oxygen pressures. Cycling the MOFs over ten cycles between vacuum and oxygen atmosphere confirms the observed reversibility, while investigations with other atmospheric gases (nitrogen, carbon dioxide) show a minor influence on the luminescence intensity, thus completing the investigation.

The accessibility of the micropores significantly influences the properties of MOFs and is mainly affected by solvent residues from the synthesis. Although the removal of these solvent residues (so-called activation) is a common procedure for MOFs, the influence of activation on luminescence-based oxygen sensing with MOFs has not yet been investigated. For this purpose, MOF-76(Eu) is activated at different temperatures and a solvent exchange with methanol is performed to obtain a sample with the highest possible surface area. This results in different surface areas and also significantly changes the accessibility of the micropores. Therefore, without sufficient activation the luminescence of MOF-76(Eu) is not fully quenched in an oxygen atmosphere and quenching is significantly slower, whereas with sufficiently activated MOF-76(Eu), immediate and almost complete quenching can be observed. This observation is confirmed by physisorption analysis, which shows no microporosity in case of insufficient activation. Furthermore, it is shown that the reusability is also limited by poor accessibility of the micropores and that the full intensity cannot be restored during cyclization. With sufficient activation, however, complete reversibility is achieved.

Overall, it was shown that MOFs with  $\text{Eu}^{3+}$ -based luminescence are suitable for “*on-the-fly*” sensing with the eye on the one hand and for highly sensitive detection of oxygen on the other. Various influences on the sensing mechanism, which are relevant for the proper functioning of the sensor as well as for the quantification, have been clarified.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>III</b>
<b>Danksagung</b>	<b>V</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Metallorganische Gerüstverbindungen . . . . .	3
2.2 Post-synthetische Modifizierung von MOFs . . . . .	7
2.3 Diffusion . . . . .	7
2.4 Lumineszenz dreiwertiger Lanthanide . . . . .	9
2.5 Lumineszenzbasierte Sauerstoffsensoren . . . . .	11
<b>3 Ergebnisse</b>	<b>15</b>
3.1 Forschungsziele . . . . .	15
3.2 On the validity of rapid optical sensing of dioxygen by means of sensitivity, stability, and reversibility for archetype MOFs post-synthetically modified with Eu <sup>3+</sup> (1. Publikation) . . . . .	17
3.3 The impact of activation on the performance of optical oxygen sensing with the luminescent metal-organic framework MOF-76(Eu) (2. Publikation) . . . . .	31
<b>4 Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>45</b>
<b>Literatur</b>	<b>49</b>
<b>Anhang</b>	<b>53</b>
Supporting Information 1. Publikation . . . . .	55
Supporting Information 2. Publikation . . . . .	72
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>83</b>
<b>Wissenschaftliche Beiträge</b>	<b>85</b>
Publikationen . . . . .	85
Konferenzbeiträge . . . . .	85



# 1 Einleitung

Sauerstoff kommt in einer Vielzahl an Verbindungen vor und ist das am häufigsten in der Erdkruste vorkommende Element. In Reinform liegt es unter Normalbedingungen gasförmig als Disauerstoff vor und macht mit 21 % den zweitgrößten Anteil der Atmosphäre aus. Durch diese hohe Präsenz war Sauerstoff nicht nur an der Entwicklung des Lebens beteiligt, sondern beeinflusst dieses auch weiterhin. Aber auch viele weitere chemische Prozesse werden von Sauerstoff beeinflusst, z. B. bilden Metalle eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche. Viele Prozesse werden bereits durch geringe Mengen an Sauerstoff oder Abweichungen von einer spezifischen Konzentration verändert. In der Produktion von organischen Leuchtdioden (*organic light emitting diodes*; OLEDs) zum Beispiel führt Sauerstoff zur Zersetzung der organischen Leuchtstoffe<sup>[1]</sup> und damit zum Defekt der Leuchtdiode. Die richtige Sauerstoffkonzentration ist auch für den Menschen von Bedeutung, da eine zu niedrige Konzentration das Wachstum von Tumoren begünstigen kann,<sup>[2]</sup> während eine zu hohe Konzentration zur Bildung reaktiver Sauerstoffspezies führt, die zum Zelltod führen.<sup>[3]</sup> Diese Prozesse verdeutlichen die Notwendigkeit Sauerstoff detektieren zu können.

Die Sauerstoffsensorik ist aus den genannten Gründen bereits ein umfassend untersuchtes Thema, das verschiedene Detektionskonzepte mit jeweils eigenen Vor- und Nachteilen umfasst. Die wichtigste Eigenschaft eines Sensors ist die Empfindlichkeit für den gewünschten Analyten (Sensitivität), welche aussagt wie geringe Konzentrationen (bzw. Partialdrücke bei Gasen) detektiert werden können. Des Weiteren sind die Reaktionszeit und Selektivität zentrale Parameter für die Charakterisierung eines Sensors, da möglichst der Ist-Zustand abgebildet und der Messwert nicht durch die Präsenz anderer Gase verfälscht werden soll. Außerdem ist die Reversibilität des Prozesses, der die Veränderungen am Sensor verursacht, von großer Relevanz, damit eine Wiederverwendbarkeit des Sensors gegeben ist. Eine einfache Methode zur Detektion von Sauerstoff ist die Messung des Widerstands von Halbleitern, da sich dieser mit der Menge an auf der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff verändert.<sup>[4]</sup> Die Selektivität dieses Konzepts ist allerdings limitiert, da eine solche Änderung auch durch andere oxidierende und reduzierende Gase verursacht werden kann.<sup>[5]</sup> Eine weitere Methode zur Detektion von Sauerstoff nutzt die hohe Sauerstoffleitfähigkeit von Zirkoniumdioxid bei hohen Temperaturen aus und wird zur Messung der Sauerstoffkonzentration im Abgas verwendet. Dabei entsteht durch die unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen in Abgas und Umgebungsluft eine Potentialdifferenz im Zirkoniumdioxid, welche gemessen wird.<sup>[6]</sup> Aber auch optische Sensoren sind weit verbreitet: In der Medizin werden Pulsoximeter zur Bestimmung der Sauerstoffsättigung im Blut verwendet, welche die verschiedenen Absorptionsbanden von sauerstoffreichem (Oxy-) und sauerstoffarmen (Desoxy-)Hämoglobin erfassen.<sup>[7]</sup> Des Weiteren werden lumineszenzbasierte Sensoren zur

Messung von gasförmigen und gelösten Sauerstoff verwendet.<sup>[8]</sup> Diese Art von Sensoren basieren auf der Auslöschung (*Quenching*) der Lumineszenz durch einen Triplett-Triplett-Energietransfer zwischen Sensor und Sauerstoff. Da dieser Mechanismus hoch selektiv ist, wird er direkt neben der Erfassung einer Reihe anderer Parameter, wie z. B. gelöstem Kohlenstoffdioxid und pH-Wert, durchgeführt.

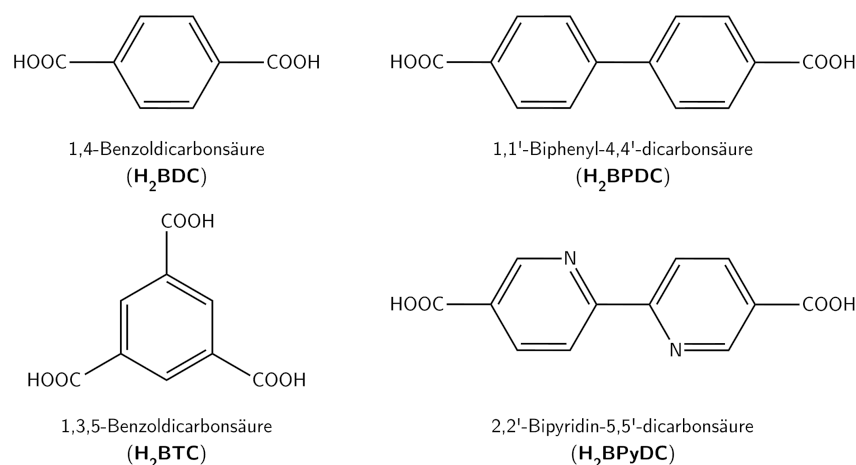
Für die lumineszenzbasierte Sauerstoffsensorik können verschiedene Arten von Verbindungen verwendet werden,<sup>[9–12]</sup> in dieser Arbeit liegt der Fokus auf metallorganischen Gerüstverbindungen (*metal-organic frameworks*; MOFs). Diese Art von Verbindungen besteht aus Metallionen oder -clustern, die von mehrzähligen Liganden koordiniert werden und dadurch geordnete, poröse Strukturen bilden. Die hohe Porosität geht mit einer großen inneren Oberfläche einher, die wiederum als Grenzfläche zur Interaktion mit anderen Molekülen bzw. Gasen fungiert. Dadurch bieten MOFs gute Voraussetzungen für die Gassensorik und eine hohe Sensitivität. Entsprechend gibt es bereits einige Publikationen zur Sauerstoffsensorik mit MOFs,<sup>[9,10,12–21]</sup> welche eine gute Eignung dieser für die lumineszenzbasierte Sauerstoffsensorik aufzeigen, aber auch das Potential für weitere Untersuchungen. Diese Arbeit greift die Untersuchung von MOFs mit auf Lanthaniden basierender Lumineszenz (sowohl imprägniert als auch intrinsisch) auf. Für diese Systeme wurde bisher eine geringe Sensitivität und hohe Reaktionszeit im Vergleich zu MOFs mit intrinsischer, ligandenbasierter Lumineszenz beobachtet. Gleichzeitig ist die Lumineszenz von einigen dreiwertigen Lanthaniden für das menschliche Auge aber gut wahrnehmbar, sodass ein Quenching ohne Sensor beobachtet werden kann.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Metallorganische Gerüstverbindungen

Metallorganische Gerüstverbindungen (*metal-organic frameworks*; MOFs) gehören zu den Koordinationspolymeren und wurden 1995 von Omar Yaghi entdeckt.<sup>[22]</sup> Dabei handelt es sich um poröse Strukturen, die aus Metallionen oder -clustern (*secondary building units*; SBUs) bestehen, die von mehrzähligen Liganden (sog. Linker) koordiniert werden und auf diese Weise in Ketten miteinander verbunden sind. Diese Grundstruktur ermöglicht eine Vielzahl an verschiedenen Verbindungen, von denen einige literaturbekannte Beispiele in dieser Arbeit verwendet wurden. Der Vorteil von MOFs ist die hohe Oberfläche aufgrund der Mikroporosität und die Anpassbarkeit dieser durch die Verwendung von Linkern mit funktionellen Gruppen oder längerer Molekülkette, z. B. durch Ersetzen von 1,4-Benzoldicarbonsäure ( $H_2BDC$ ) mit 1,1'-Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure ( $H_2BPDC$ ). Die Porosität der synthetisierten MOFs erlaubt zum einen die Zugänglichkeit für Gase, sodass sie beste Voraussetzungen für die Detektion von Sauerstoff bieten, zum anderen ist es dadurch möglich andere Verbindungen in den Poren einzulagern, sodass auch die optischen Eigenschaften, hier die Lumineszenz, erweitert oder verändert werden können.

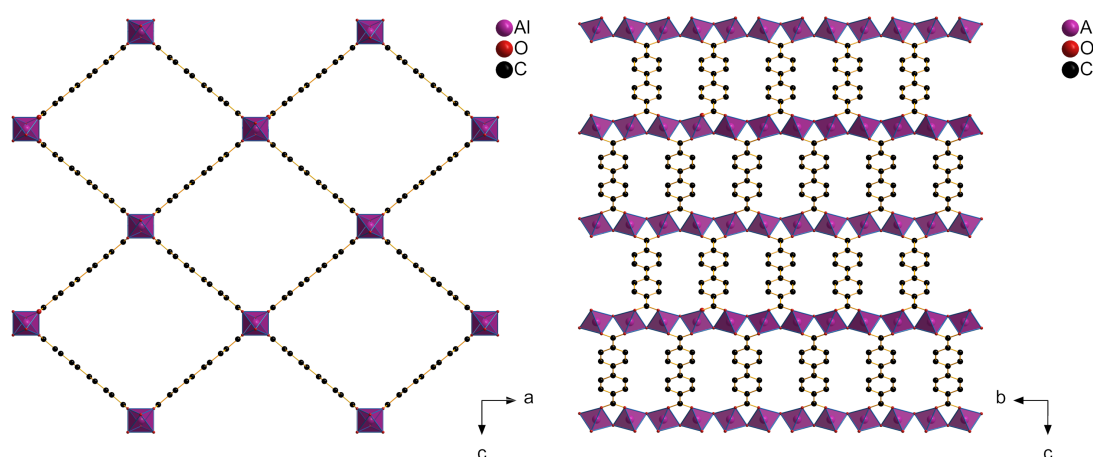
Die in dieser Arbeit verwendeten MOFs wurden in der Literatur bereits sehr gut untersucht und eignen sich damit als Modellsysteme für die Sauerstoffsensorenik. Die zur Synthese verwendeten Linker (Abbildung 2.1) sind entweder Di- oder Tricarboxylate mit einem aromatischen System. Durch die Kombination der Linker mit verschiedenen Metallionen wurden, bedingt durch deren bevorzugte Koordinationsumgebungen, einige sehr unterschiedliche Strukturen erhalten, die nachfolgend vorgestellt werden.



**Abbildung 2.1:** In dieser Arbeit zur Herstellung der MOFs verwendete Linker.

Viele MOFs verfügen neben der chemischen Bezeichnung noch Trivialnamen, die aus Akronymen und einer Nummerierung bestehen, z. B. MOF-5 oder DUT-5. Das Akronym entspricht in vielen Fällen dem Entdeckungsort, z. B. *Dresden University of Technology* (DUT) und kann durch Angabe eines Metallions am Ende der Bezeichnung ergänzt werden. Diese gibt das die Linker verknüpfende (bzw. im Cluster vorkommende) Metallion an und dient der Unterscheidung isostruktureller MOFs mit unterschiedlichen Metallionen. Wenn spezifische Ionen oder Moleküle in die Poren eingebracht werden, wird dies durch ein „@“ deutlich gemacht, z. B.  $\text{Eu}^{3+}@\text{DUT-5}(\text{Al})$  im Falle einer Modifizierung mit  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen.

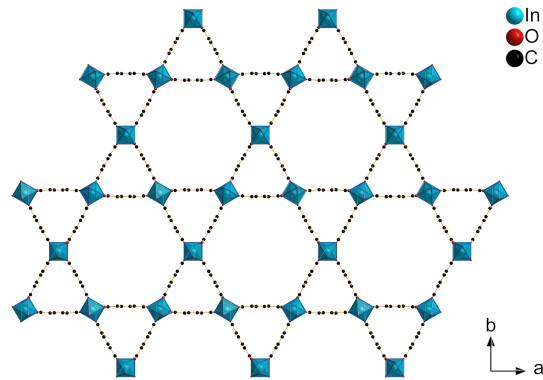
Das MOF  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BPDC})]$  (Summenformel vernachlässigt mögliche Einlagerungen in den Poren) wurde von Senkovska *et al.*<sup>[23]</sup> entdeckt und ist in der Literatur auch als DUT-5(Al) bekannt. Die Struktur (Abbildung 2.2) besteht aus eckenverknüpften  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern, an deren verknüpfenden Spitzen  $\text{OH}^-$ -Ionen sitzen. Die Oktaederketten wiederum sind durch den Linker  $\text{BPDC}^{2-}$  miteinander verknüpft. Die daraus entstehende Porosität wird durch die Länge von  $\text{BPDC}^{2-}$  vorgegeben, sodass ein eindimensionales Porensystem mit rautenförmigem Querschnitt und einer Kantenlänge von 11 Å vorliegt.



**Abbildung 2.2:** Kristallstruktur von DUT-5(Al). Wasserstoff zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Abbildung entnommen aus<sup>[24]</sup> mit Genehmigung der *Royal Society of Chemistry*.

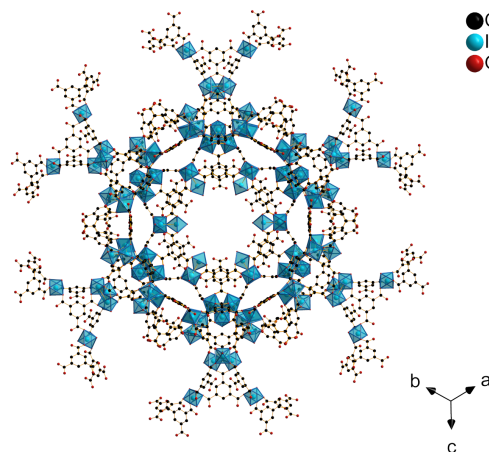
Die MIL-68-Struktur (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*, Abbildung 2.3) wurde von Barthelet *et al.*<sup>[25]</sup> entdeckt. Dabei wurde Vanadium als Metallzentrum verwendet, während in dieser Arbeit das Indium-Derivat untersucht wird. Dieses kann mit der Summenformel  $[\text{In}(\text{OH})(\text{BDC})]$  beschrieben werden. Wie in DUT-5(Al) liegen in dieser Struktur Ketten aus über  $\text{OH}^-$  Gruppen eckenverknüpften Oktaedern vor. Die  $[\text{InO}_6]$ -Oktaederketten sind durch  $\text{BDC}^{2-}$  miteinander verknüpft, allerdings ergibt sie hier eine Struktur mit trigonalen (6 Å) und hexagonalen (16 Å) eindimensionalen Poren, oft auch als Kagomé-Topologie bezeichnet.<sup>[26]</sup>

MIL-100(In) ist ein Indium-Derivat der von Férey *et al.*<sup>[27]</sup> mit Chrom als Metallzentrum entdeckten Struktur mit der Zusammensetzung  $[\text{In}_3\text{O}(\text{OH})(\text{BTC})_2]$ . Die Struktur (Abbildung 2.4) zeichnet sich durch eine Hierarchie aus Mikro- (6,5 Å) und Mesoporen (25 Å



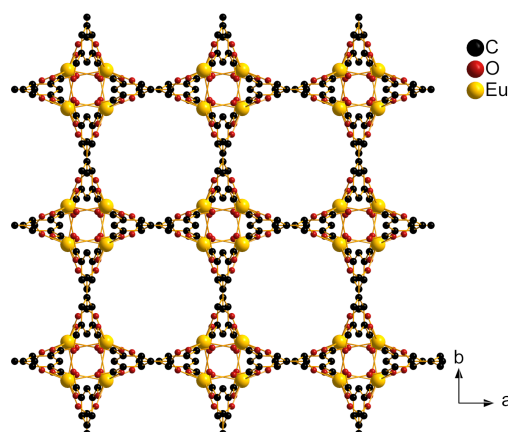
**Abbildung 2.3:** Kristallstruktur von MIL-68(In). Wasserstoff zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Abbildung entnommen aus<sup>[24]</sup> mit Genehmigung der *Royal Society of Chemistry*.

bis 30 Å) aus, die in einer hohen Sorptionskapazität resultieren. Aufgrund der Mesoporen eignet sich die Struktur sehr gut, um Luminophore in diesen einzulagern und dennoch ausreichend Platz für die Diffusion von Sauerstoff zur Verfügung zu stellen, solange die Porenfenster nicht durch das Luminophor blockiert werden. Die Eigenschaften von MIL-100(In) als Sauerstoffsensoren nach einer Imprägnierung mit  $\text{Tb}^{3+}$  wurden zudem bereits untersucht<sup>[28]</sup>, wodurch es als Vergleichssystem zur Literatur verwendet werden kann.



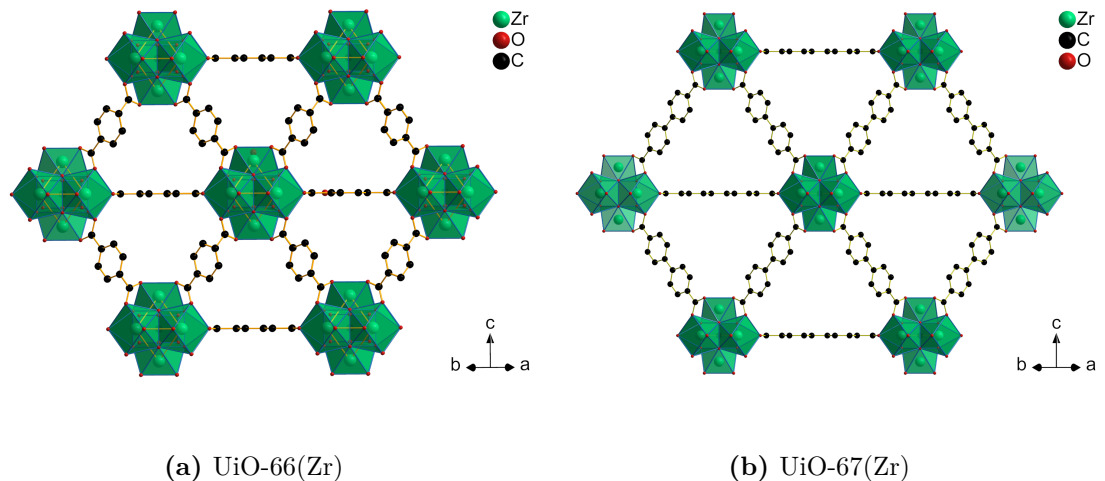
**Abbildung 2.4:** Kristallstruktur von MIL-100(In). Wasserstoff zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Abbildung entnommen aus<sup>[24]</sup> mit Genehmigung der *Royal Society of Chemistry*.

Die Struktur von MOF-76(Eu) (Abbildung 2.5) wurde erstmalig von Rosi *et al.*<sup>[29]</sup> beschrieben, allerdings mit Terbium anstelle von Europium. Als Linker wird in dieser Struktur 1,3,5-Benzoltricarboxylat ( $\text{BTC}^{2-}$ ) verwendet, sodass  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]$  als Zusammensetzung erhalten wird. In MOF-76(Eu) liegt ein eindimensionales Porensystem vor, dessen Poren einen Durchmesser von 6 Å haben.<sup>[30]</sup> Da die Struktur auf  $\text{Eu}^{3+}$  basiert, zeichnet sie sich durch dessen charakteristische rote Lumineszenz aus.



**Abbildung 2.5:** Kristallstruktur von MOF-76(Eu). Wasserstoff zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Abbildung entnommen aus<sup>[24]</sup> mit Genehmigung der *Royal Society of Chemistry*.

UiO-66(Zr) (*Universitetet i Oslo*) wurde von Cavka *et al.*<sup>[31]</sup> entdeckt und besteht aus  $Zr_6O_4(OH)_4$ -Clustern, die durch 12  $BDC^{2-}$ -Moleküle miteinander verknüpft sind (Abbildung 2.6a) und besitzt die Summenformel UiO-66(Zr). Dabei spannen die  $Zr_6O_4(OH)_4$ -Cluster ein Gitter ähnlich der kubisch dichtesten Packung auf, in dessen Lücken entsprechend zwei unterschiedliche Arten von Poren entstehen. Dabei handelt es sich um eine tetraedrische Pore mit einem Durchmesser von 8 Å und eine oktaedrische Pore mit einem Durchmesser von 11 Å, die über Porenfenster von 6 Å zugänglich sind.<sup>[32]</sup> Wenn  $BDC^{2-}$  durch  $BPDC^{2-}$  ersetzt wird, ergibt sich mit UiO-67(Zr) die nächste untersuchte Verbindung (Abbildung 2.6b). Die Verknüpfung zwischen den Clustern und Molekülen entspricht der von UiO-66(Zr), sodass die Poren mit 16 Å (oktaedrische Pore) und 12 Å (tetraedrische Pore) größer sind.<sup>[33]</sup> Eine weitere Modifikation, die untersucht wurde, ist UiO-67(Zr)-bipy. In diesem wird 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarboxylat ( $BPyDC^{2-}$ ) anstelle von  $BPDC^{2-}$  verwendet. Die Stickstoff-Atome im  $BPyDC^{2-}$ -Linker können als Koordinationsstellen fungieren und eventuell zu einem besseren Energietransfer zwischen Ligand und dem zur Imprägnierung verwendeten  $Eu^{3+}$  führen. Ein großer Vorteil der MOFs aus der UiO-Familie (besteht aus UiO-66 bis UiO-69) ist zudem die hohe thermische und chemische Stabilität.<sup>[33,34]</sup>



**Abbildung 2.6:** Kristallstrukturen von UiO-66(Zr) und UiO-67(Zr). Wasserstoff zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Abbildungen entnommen aus<sup>[24]</sup> mit Genehmigung der *Royal Society of Chemistry*.

## 2.2 Post-synthetische Modifizierung von MOFs

Post-synthetische Modifizierung ist eine für MOFs häufig angewendete Methode, um nachträglich spezielle Funktionalitäten einzubringen, die in vielen Fällen während der Synthese nicht möglich wären.<sup>[35,36]</sup> Dabei wurde bereits eine Vielzahl an verschiedenen Methoden angewandt, grob zusammengefasst lässt sich dieses Gebiet in Metall-, Ligand- und Gastbasierte post-synthetische Modifizierung einteilen. Beispiele sind hier die Modifizierung der Metallcluster mit Fremdatomen,<sup>[37]</sup> Anbringung funktioneller Gruppen am Linker<sup>[38]</sup> oder die Imprägnierung des MOF mit Gastspezies.<sup>[39]</sup> In der Sensorik wird vor allem letztere Methode angewendet, um die Lumineszenz von MOFs zu verändern oder zu ermöglichen, falls der MOF keine intrinsische Lumineszenz besitzt. Die Gäste können dabei z. B. Metallionen,<sup>[28,40]</sup> organische Moleküle<sup>[41]</sup> oder Komplexe<sup>[42]</sup> sein. Des Weiteren kann bei der post-synthetischen Modifizierung mit Gastspezies zwischen Ersetzen und Einbauen der Gastspezies unterschieden werden. Ersteres wird durchgeführt, wenn ein ionisches MOF-Gitter vorliegt, dessen Gegenionen sich in den Poren befinden. Letzteres ist hingegen bei neutralen MOF-Gittern der Fall, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden. Experimentell wird die Imprägnierung durch Versetzen des MOF mit einer Lösung des Luminophors bewerkstelligt, weshalb dieser Prozess durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Luminophors beschränkt wird.

## 2.3 Diffusion

Diffusion beschreibt allgemein die Bewegung von Teilchen entlang eines Konzentrationsgefälles. Der Teilchenfluss  $J$  ist dabei proportional zum Konzentrationsgradienten  $\frac{dc}{dx}$  und erfolgt mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$ . Dieser Zusammenhang ist im 1. Fickschen Gesetz beschrieben:<sup>[43]</sup>

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

Das negative Vorzeichen beschreibt hier, dass die Diffusion in Richtung der geringeren Konzentration erfolgt. Dieser Zusammenhang gilt gleichermaßen für Flüssigkeiten und Gase, wobei die Diffusion in Gasen um einige Größenordnungen schneller ist. Des Weiteren gilt das 1. Ficksche Gesetz auch für geladenen Teilchen, sodass die Imprägnierung von MOFs mit  $\text{Eu}^{3+}$  nach der selben Gesetzmäßigkeit wie die Diffusion von Sauerstoff in die MOF-Poren beschrieben werden kann. Der Diffusionskoeffizient von ungeladenen Teilchen hängt von deren Radius  $r$  und der Viskosität des Mediums  $\eta$  ab. In diesem Fall wird der Diffusionskoeffizient nach der Stokes-Einstein-Gleichung berechnet, welche außerdem die Temperatur  $T$  und die Boltzmann-Konstante  $k_B$  enthält:<sup>[44]</sup>

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2.2)$$

Im Falle der Diffusion von Ionen in Lösung existieren elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen, sodass der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Ionenbeweglichkeit  $u$  berücksichtigt werden muss. Unter Einbeziehung der Ionenladung  $z$ , der Faraday-Konstante  $F$  und der idealen Gaskonstante  $R$ , ergibt sich die folgende Gleichung:<sup>[44,45]</sup>

$$D = \frac{uRT}{zF} \quad (2.3)$$

In der Sauerstoffsensorenik ist außerdem die Diffusion in Gasen relevant. Für diese wird der Diffusionskoeffizient, wenn nur eine Teilchensorte vorliegt, nach Gleichung 2.4 beschrieben. Dabei ist  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge und  $M$  die molare Masse des Gases.

$$D = \frac{2}{3} \lambda \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.4)$$

In porösen Systemen, und im speziellen in mikroporösen Systemen wie MOFs, ist der Porendurchmesser nicht signifikant größer als der Durchmesser von Spezies in den Poren. Daher nimmt die Anzahl der Stöße mit den Porenwänden zu und überwiegt die Anzahl der Stöße zwischen den Molekülen. Diese Art von Diffusion (Knudsen-Diffusion) ist abhängig von der Porenform und wird am Beispiel einer langen, zylindrischen Pore nach Gleichung 2.5 berechnet. Dabei wird die mittlere freie Weglänge aus Gleichung 2.4 durch den Porenradius ersetzt.<sup>[46]</sup>

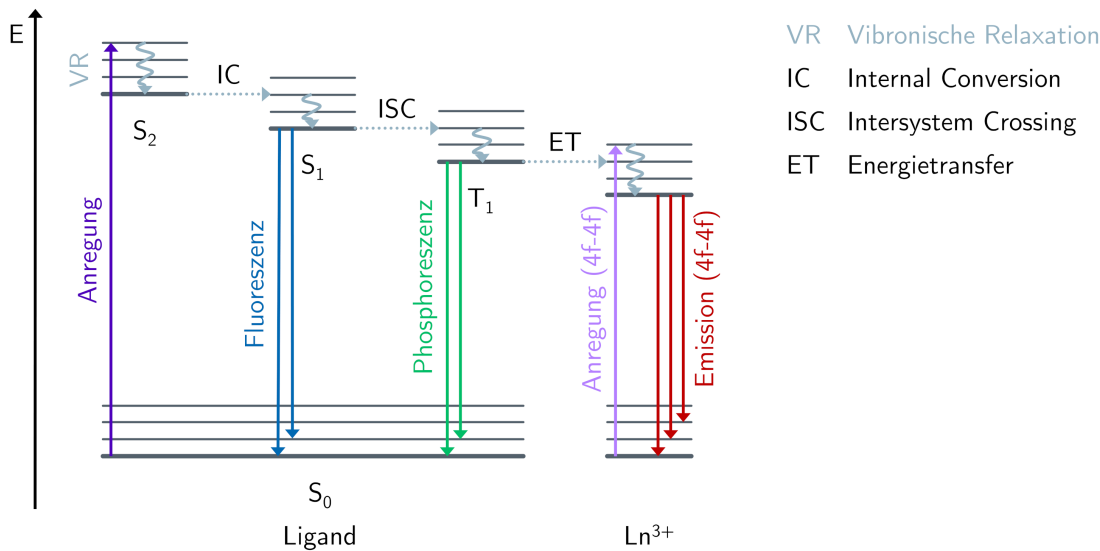
$$D = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.5)$$

Da der Porenradius kleiner ist als die mittlere freie Weglänge bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur, ist die Diffusion in ein poröses System signifikant langsamer. Außerdem

ist zu beachten, dass die Poren nicht zwangsläufig leer sind und Reste von Flüssigkeiten aus der Synthese beinhalten können, welche die Diffusionsgeschwindigkeit ebenfalls beeinflussen.

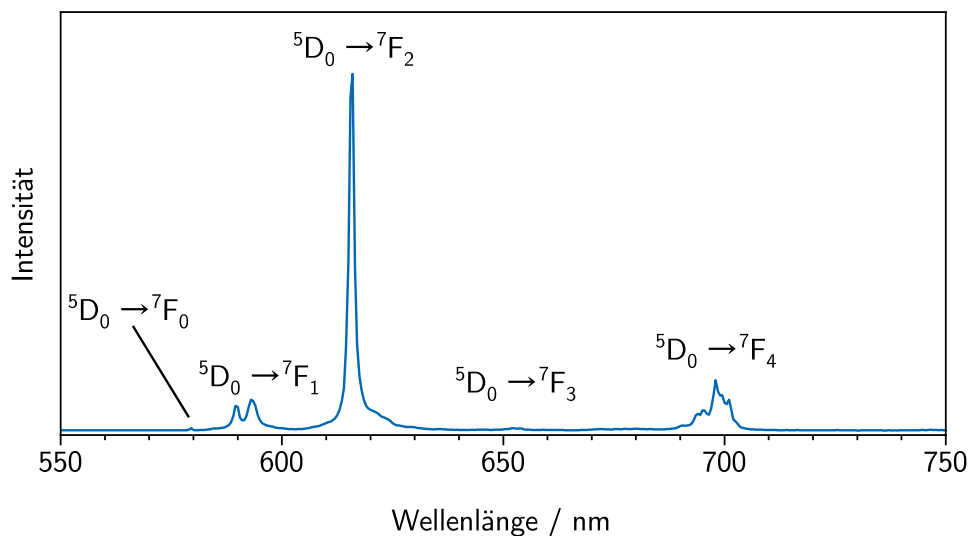
## 2.4 Lumineszenz dreiwertiger Lanthanide

Die Besetzung der 4f-Orbitale in dreiwertigen Lanthaniden führt zu einigen Besonderheiten in den optischen Eigenschaften, die sich aus deren Abschirmung durch die 5d-Orbitale ergibt. Aus diesem Grund werden die 4f-Energieniveaus nicht von der chemischen Umgebung beeinflusst und besitzen in allen Verbindungen annähernd dieselbe Energie, sodass in Anregungs- und Emissionsspektren elementspezifische Linien beobachtet werden können. Für zweiwertige Lanthanide gilt dies nicht strikt, da die Anregung aus den 5d-Niveaus erfolgt, welche wiederum von der chemischen Umgebung beeinflusst werden. Dreiwertige Lanthanide (außer  $\text{Ce}^{3+}$ ) hingegen emittieren Strahlung in spezifischen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums, die im sichtbaren ( $\text{Eu}^{3+}$  rot,  $\text{Tb}^{3+}$  grün,  $\text{Sm}^{3+}$  orange,  $\text{Tm}^{3+}$  blau), aber auch im UV- ( $\text{Gd}^{3+}$ ) oder nahen IR-Bereich ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) liegen können. Diese Emission ist allerdings schwach, da die 4f-4f-Übergänge nach der Laporte-Regel paritätsverboten sind. Nach der Laporte-Regel sind elektrische Dipolübergänge in zentrosymmetrischen Systemen nur unter Änderung der Parität (gerade zu ungerade und umgekehrt) erlaubt. Im Kristallfeld wird dies durch vibronische Kopplung oder Mischen der 4f-Wellenfunktionen mit höheren Konfigurationen teilweise aufgehoben. Da die Intensität im Vergleich zu erlaubten elektrischen Dipolübergängen niedrig ist, werden sie auch als induzierte elektrische Dipolübergänge bezeichnet. Um dieses Verbot zu umgehen und eine intensive Emission zu erhalten, wird auf den sogenannten „Antenneneffekt“ (oder Sensibilisierung) zurückgegriffen (Abbildung 2.7). Dabei wird das breite Absorptionsband von organischen Molekülen ausgenutzt, die zunächst durch Absorption von UV-Strahlung vom Grundzustand  $S_0$  in einen angeregten Singulett-Zustand  $S_x$  ( $x > 0$ ) angehoben werden. Aus den Zuständen  $S_2$  und höher erfolgen zunächst strahlungslose Übergänge in das  $S_1$ -Niveau (*internal conversion*), auf die eine vibronische Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des  $S_1$ -Niveaus folgt. Aus diesem kann entweder, unter Emission von elektromagnetischer Strahlung, eine Rückkehr in das  $S_0$ -Niveau erfolgen (Fluoreszenz), oder ein Übergang in den Triplett-Zustand  $T_1$  (*intersystem crossing*). Aus diesem Zustand kann unter Emission von Strahlung eine Rückkehr in das  $S_0$ -Niveau des Moleküls erfolgen, die als Phosphoreszenz bezeichnet wird. In einem lanthanidhaltigen System wie einem MOF ist hier auch ein Ligand-zu-Metall-Energietransfer möglich, wodurch eine indirekte Anregung des Lanthanids erfolgt. Dieses wiederum kann strahlungslos relaxieren oder unter Emission der typischen Emissionslinien in niedrigere 4f-Niveaus übergehen. Die Effizienz der Energieübertragung zum Lanthanid hängt maßgeblich vom Abstand des  $T_1$ -Niveaus zu den emittierenden Zuständen des Lanthanids ab. Ist dieser nicht optimal, kann neben der Emission des Lanthanids auch die Phosphoreszenz des Liganden beobachtet werden. Bei einem Abstand von weniger als  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , findet ein Rücktransfer der Energie statt und es kann keine Lumineszenz beobachtet werden.<sup>[47–49]</sup>



**Abbildung 2.7:** Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Darstellung der Energieübertragung in einem System bestehend aus einem Lanthanid mit Sensibilisator.

$\text{Eu}^{3+}$  besitzt neben der intensiven roten Lumineszenz noch einige weitere Besonderheiten, die es von den anderen Lanthaniden abhebt. Die Elektronenkonfiguration von  $\text{Eu}^{3+}$  ist  $[\text{Xe}]4f^6$ , woraus sich der elektronische Grundzustand  $^7F_0$  ergibt. Emissionen gehen in der Regel vom  $^5D_0$ -Zustand aus. Emission aus höheren Zuständen ( $^5D_{1,2,3}$ ) ist auch möglich, aber selten und wird vorwiegend in anorganischen Wirtsgittern beobachtet.<sup>[50]</sup> In Abbildung 2.8 ist ein Emissionsspektrum von  $\text{Eu}^{3+}$  beispielhaft dargestellt. Der intensivste Übergang von  $\text{Eu}^{3+}$  ist  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , der zwischen 610 nm und 630 nm auftritt. Dabei handelt es sich um einen „hypersensitiven“ Übergang, der einen im Vergleich zu den anderen Übergängen starken Einfluss durch die lokale Symmetrie von  $\text{Eu}^{3+}$  erfährt. Wenn  $\text{Eu}^{3+}$  innerhalb einer Verbindung verschiedene, definierte Positionen mit unterschiedlicher Symmetrie besetzt, zeigt sich das im Emissionsspektrum durch eine Aufspaltung des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs in mehrere Emissionslinien. Die Intensität des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergangs

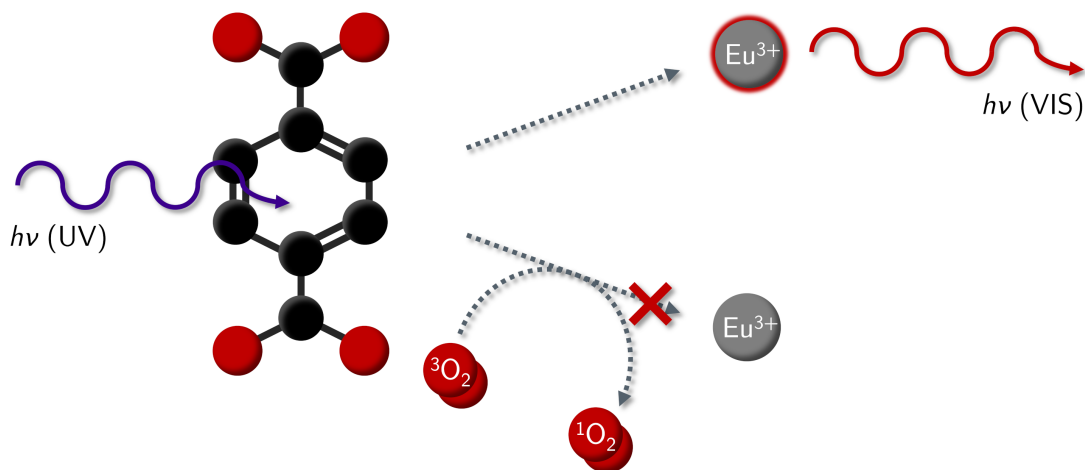


**Abbildung 2.8:** Emissionslinien von  $\text{Eu}^{3+}$ .

ist ebenfalls abhängig von der Umgebung, jedoch zeigt er keine Hypersensitivität. Auch der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergang ist abhängig von der Umgebung und wird nur bei  $\text{C}_{\text{n}^-}$ ,  $\text{C}_{\text{nv}}$ - und  $\text{C}_s$ -Symmetrie beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigen die Übergänge  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{3,5}$  eine geringe Intensität und auch keine Abhängigkeit von der lokalen Symmetrie. Eine weitere Besonderheit von  $\text{Eu}^{3+}$  zeigt der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang, dessen Intensität nahezu unabhängig von der chemischen Umgebung ist und in verschiedenen Verbindungen als konstant angesehen werden kann. In diesem Fall handelt es sich um einen magnetischen Dipolübergang, der nach Laporte erlaubt ist. Die Intensität von magnetischen Dipolübergängen ist im Vergleich zu elektrischen Dipolübergängen niedrig, aber vergleichbar mit den für  $\text{Eu}^{3+}$  beobachteten induzierten elektrischen Dipolübergängen.<sup>[49,50]</sup>

## 2.5 Lumineszenzbasierte Sauerstoffsensoren

Der Effekt des Lumineszenzquenchings durch Sauerstoff wurde bereits bei einigen Verbindungen beobachtet, z. B. organischen Molekülen, Komplexen, aber auch MOFs.<sup>[10–12]</sup> Der zugrundeliegende Mechanismus ist dabei in allen Fällen derselbe und in Abbildung 2.9 anhand des Beispiels eines  $\text{Eu}^{3+}$ -Systems mit Sensibilisator dargestellt. Zunächst wird eine lumineszierende Verbindung aus dem Grundzustand in einen Triplet-Zustand angeregt. In Abwesenheit von Sauerstoff folgt im nächsten Schritt unter Ausstrahlung von Licht die Rückkehr in den Grundzustand bzw. der Energietransfer zu  $\text{Eu}^{3+}$ , welches wiederum rotes Licht emittiert. Ist jedoch Sauerstoff anwesend, erfolgt ein Triplet-Triplett-Transfer der Energie des angeregten Moleküls zu Sauerstoff, welcher dabei in den Singulett-Zustand übergeht. Die lumineszierende Verbindung kehrt dabei strahlungslos in den Grundzustand zurück.



**Abbildung 2.9:** Vereinfachte Darstellung des Lumineszenzquenching-Mechanismus durch Sauerstoff beginnend mit der Anregung des Sensibilisators.

Dieser Prozess hängt zudem von der Konzentration an Sauerstoff in der Atmosphäre ab, sodass besagte Verbindungen eine Änderung der Lumineszenzintensität zeigen und sich potentiell zur Verwendung als Sauerstoffsensoren eignen. Wenn die Intensitätsänderung der Lumineszenz nur von einem Prozess abhängt, lässt sich die Änderung zudem in einem

linearen Zusammenhang zum Partialdruck beschreiben, welcher durch die Stern-Volmer-Gleichung beschrieben wird.<sup>[51]</sup> In der Kinetik nach Stern-Volmer wird der Einfluss eines Fremdgases auf die Intensität der Lumineszenz in Abhängigkeit von dessen Konzentration bzw. Druck basierend auf intermolekularen Stößen beschrieben.

$$\begin{aligned}\frac{I_0}{I} - 1 &= k_q \tau_0 \cdot [Q] \\ &= K_{SV} \cdot [Q] \\ &= K_{SV} \cdot p(Q)\end{aligned}\tag{2.6}$$

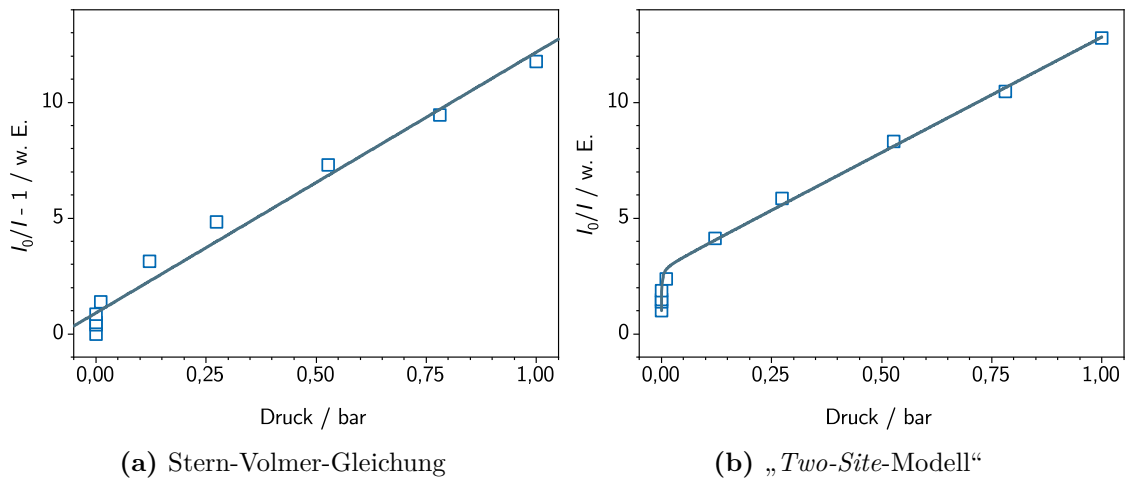
In dieser Gleichung ist  $I_0$  die Lumineszenzintensität in Abwesenheit des Fremdgases (bzw. Quenchers),  $I$  die Intensität der bei einer bestimmten Konzentration des Quenchers  $[Q]$  (bzw. des Partialdrucks  $p(Q)$ ) und  $K_{SV}$  die Stern-Volmer-Konstante. Letztere ist das Produkt der Quenching-Konstante  $k_q$  und der Lumineszenz-Lebensdauer in Abwesenheit des Fremdgases  $\tau_0$ . Aus diesem Grund kann  $K_{SV}$  auch als Wert für die Stärke des Quenchings betrachtet werden. Wird nun  $\frac{I_0}{I} - 1$  gegen  $p(Q)$  aufgetragen, ist das Ergebnis eine Gerade mit der Steigung  $K_{SV}$ .

Die Stern-Volmer-Kinetik wurde zur Beschreibung der Lumineszenzintensität in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks für einige Systeme erfolgreich angewendet,<sup>[17,28]</sup> jedoch zeigten Untersuchungen an einigen MOFs, dass die Beschreibung nach Gleichung 2.6 nicht immer ausreicht und der Verlauf der Messpunkte eine Krümmung aufweist (vgl. Abbildung 2.10).<sup>[14,52]</sup> Diese wird dadurch erklärt, dass es im Festkörper zwei unterschiedliche Umgebungen gibt, in denen mit unterschiedlicher Rate gequenchet wird. Im Falle eines porösen Festkörpers sind das die äußere Oberfläche und die schlechter erreichbare innere Oberfläche. Die Stern-Volmer-Gleichung wurde dahingehend zu einem „*Two-Site-Modell*“ angepasst:<sup>[52,53]</sup>

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1}{\frac{f}{1+K_{SV,1} \cdot p(Q)} + \frac{1-f}{1+K_{SV,2} \cdot p(Q)}}\tag{2.7}$$

Im Vergleich zu der in Gleichung 2.6 beschriebenen Stern-Volmer-Gleichung weist Gleichung 2.7 zwei Stern-Volmer-Konstanten  $K_{SV,1}$  und  $K_{SV,2}$  auf, die das Quenching in den beiden Umgebungen beschreibt. Dabei entspricht  $f$  dem Beitrag der ersten Umgebung zur ungequenchten Lumineszenz.

Generell werden in der Literatur zwei Ansätze verfolgt, um MOFs für die lumineszenzbasierte Sauerstoffsensitivität zu nutzen. Entweder besitzen die verwendeten MOFs intrinsische Lumineszenz<sup>[12,14,16–21]</sup> oder es werden Luminophore, wie z. B. organische Moleküle,<sup>[54]</sup> Komplexe<sup>[42,53,55–59]</sup> oder Metallionen,<sup>[28,40,60]</sup> eingebracht, welche MOFs um die gewünschte Funktionalität erweitern. Im ersten Fall kann die Fluoreszenz des Liganden, aber auch die Lumineszenz von Metallzentren im MOF genutzt werden. So zeigte  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BPZ})_2(\text{ABDC})]$  mit ligandenbasierter Fluoreszenz ein schnelles und reversibles Quenching (96,5 %) durch Sauerstoff.<sup>[12]</sup> Dieser MOF zeigte nach einem Monat jedoch messbare Degradation, die auf eine mangelnde Hydrolysestabilität hindeutet. In einer späteren Arbeit wurde  $[\text{Eu}_2(\text{BPyDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  auf einem Polypropylen-Substrat aufgewachsen



**Abbildung 2.10:** Vergleich des Intensitätsquenchings nach Stern-Volmer und mit angepasstem „Two-Site-Modell“.

und mit Polydimethylsiloxan zum Schutz vor Hydrolyse beschichtet.<sup>[18]</sup> In diesem Beispiel wurde die Lumineszenz des Metallions als Observable genutzt und ein gut sichtbares Quenching von 89,9 % erreicht, während die Reaktionszeit bei 10 s lag. In späteren Arbeiten zeigten  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{Pd/Pt-TCPP})_{1,5}]^{[14]}$  und  $[\text{Ag}_{12}(\text{S}^t\text{Bu})_8(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{ABPy})_4]^{[17]}$  eine sehr hohe Sensitivität mit  $1,5 \cdot 10^{-7}$  bar bzw.  $1,14 \cdot 10^{-7}$  bar. Letzteres zeigte zudem eine Reaktionszeit von 0,3 s und ermöglicht eine ratiometrische Detektion, da es eine nicht sauerstoffsensitive, blaue Fluoreszenz und eine sauerstoffsensitive, gelbe Phosphoreszenz besitzt. Im Fall von MOFs mit eingebetteten Komplexen wurden häufig Iridium-, Platin- und Ruthenium-Komplexe verwendet. In früheren Arbeiten zeigten solche Verbindungen ein Quenching von 59 % und eine Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff bei einem Partialdruck von 0,05 bar,<sup>[55]</sup> während spätere Arbeiten 65 %<sup>[53]</sup> oder 83 %<sup>[58]</sup> und eine Sauerstoffsensitivität bei 0,001 bar<sup>[53]</sup> zeigten. Die Imprägnierung von MOFs mit Lanthanid-Ionen zeigte ebenfalls eine Eignung zur Sauerstoffsensitivität, jedoch geht die Sensitivität hier vom MOF aus, während das Lanthanid die Emission in für das Auge besser sichtbare Bereiche verschiebt. Untersuchungen an verschiedenen MOFs zeigten, dass eine reversible Detektion von Sauerstoff möglich ist.<sup>[28,40,60]</sup> Für  $\text{Tb}^{3+}@\text{[In}_3\text{O}(\text{OH})(\text{BTC})_2]$  wurde ein Quenching von 88 % mit einer Reaktionszeit von 6 s beobachtet, während sich das Detektionslimit bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,004 bar befand.<sup>[28]</sup>



# 3 Ergebnisse

## 3.1 Forschungsziele

Gassensoren sind heutzutage nicht mehr wegzudenken und finden Anwendung in einer Vielzahl an verschiedenen Gebieten, z. B. der Automobilindustrie,<sup>[61]</sup> Medizin,<sup>[7]</sup> aber auch in Privathaushalten.<sup>[62]</sup> Die Detektion des Analyten erfolgt dabei elektrisch (z. B. Widerstandsänderung in Metalloxidsensoren zur Detektion von Wasserstoff),<sup>[61]</sup> gravimetrisch (z. B. Quarz-Mikrowaagen zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit),<sup>[63]</sup> thermisch (Temperaturerhöhung durch flammenlose Verbrennung an Katalysatoren zur Detektion von brennbaren Substanzen)<sup>[61]</sup> oder optisch (Lichtstreuung durch Rauch in Brandmeldern)<sup>[62]</sup>. Der Vorteil optischer Sensoren ist, dass element- bzw. verbindungsspezifische Eigenschaften detektiert und so Kreuzsensitivitäten vermindert werden können.<sup>[17,64]</sup> Lumineszenzbasierte Sensoren bietet zudem den Vorteil einer Detektion ohne einen separaten Sensor und nur mit dem Auge („*on-the-fly*“-Sensoren). Entsprechend finden sich in der Literatur einige Beispiele<sup>[12,14,17,40,53,59]</sup> (vgl. dazu auch Abschnitt 2.5) für diese Art der Detektion, die auch gute Sensitivität, Selektivität, Reaktionszeit und Stabilität zeigen. Im Falle der Sauerstoffdetektion mittels lanthanidbasierter Lumineszenz in MOFs trifft dies jedoch nicht vollständig zu, da deren Sensoreigenschaften im Vergleich vor allem in Bezug auf Sensitivität und Reaktionszeit noch Verbesserungspotenzial aufweisen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der lanthanidbasierten Sauerstoffsensorik in MOFs mit einem Fokus auf den Mechanismus und dessen Einflussfaktoren. Außerdem sollen auch *on-the-fly*-Sensoren mit diesen Systemen erhalten werden. Dazu wird auf  $\text{Eu}^{3+}$  als emittierende Spezies gesetzt, das durch die intensive rote Lumineszenz hervorragend dafür geeignet ist. Außerdem bietet  $\text{Eu}^{3+}$  durch seine Elektronenkonfiguration spektroskopische Besonderheiten (vgl. Abschnitt 2.4), die bei der Aufklärung des Mechanismus von Vorteil sein werden.

Im Zuge dieser Untersuchungen werden zunächst unterschiedliche Archetyp-MOFs, die mit  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  imprägniert wurden, im Hinblick auf deren Sensorikeigenschaften verglichen (Abschnitt 3.2). Dabei zeigten alle imprägnierten MOFs ein starkes und sofort eintretendes Quenching, das zudem auch mit bloßem Auge gut sichtbar und damit zur *on-the-fly*-Sensorik geeignet ist. In Verbindung mit einem Photolumineszenzspektrometer zeigen alle untersuchten MOFs Intensitätsänderungen bei geringen Drücken und eine hohe Sensitivität, die über bisher publizierte Ergebnisse hinausgeht. Die Untersuchungen zur Kinetik zeigten Besonderheiten im Mechanismus, die dazu führen, dass die Kinetik dieser Systeme nicht in allen Druckbereichen nach dem gängigen Stern-Volmer-Modell betrachtet werden

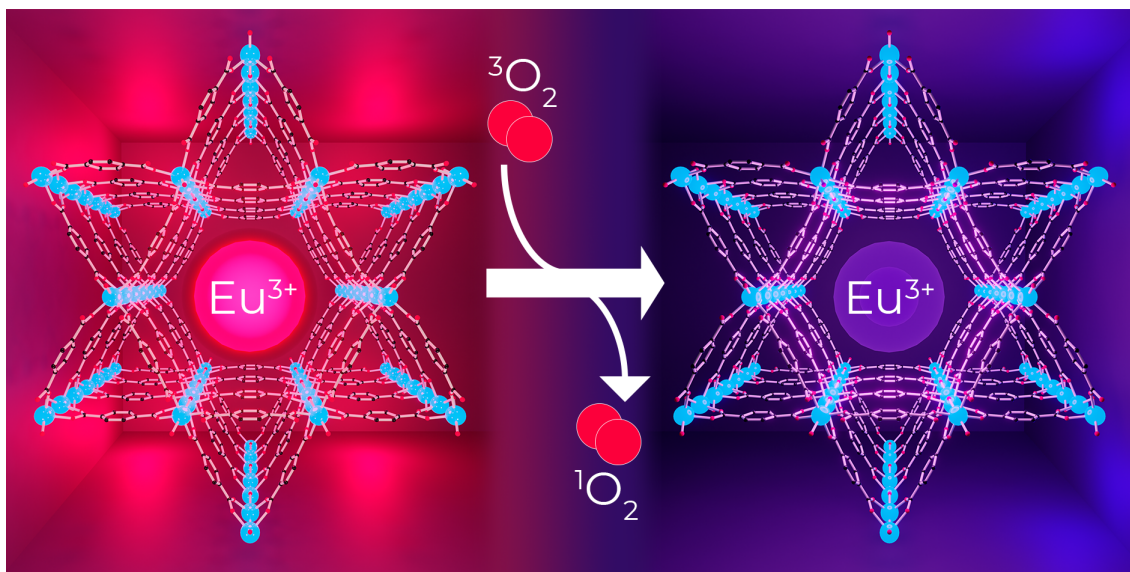
können. Dies ist auf das bei kleinen Drücken intensivere Quenching zurückzuführen, das allerdings auch mit dem angepassten „*Two-Site-Modell*“ nicht zufriedenstellend beschrieben werden kann. Die Untersuchung dieser MOFs wird durch Messungen zur Stabilität und Kreuzsensitivität vervollständigt, die sowohl weitere Vorteile, aber auch Nachteile dieser Systeme für die Sauerstoffsensorik beleuchten.

Im weiteren Verlauf (Abschnitt 3.3) wird an diese Ergebnisse angeknüpft und die Ursache für das vergleichsweise schwache Quenching von MOF-76(Eu) untersucht, das als Vergleichssystem mit intrinsischer Lumineszenz betrachtet wurde. Zu diesem Zweck wurde MOF-76(Eu) mit unterschiedlichen Parametern (Temperatur, Lösungsmittel) aktiviert und die aktivierten MOFs mittels Pulverdiffraktometrie und Physisorption untersucht, um Einflüsse auf die Porosität zu untersuchen. Diese Ergebnisse wurden mit den Beobachtungen aus zeitabhängigen Messungen der Sauerstoffsensorik korreliert, um den Einfluss der Aktivierung von MOFs auf die Sauerstoffsensorik hinsichtlich Sensitivität, Reaktionszeit, Kinetik und Zyklisierbarkeit zu bestimmen. Die Charakterisierung der unterschiedlich aktivierten MOF-76(Eu)-Proben ergab dabei Unterschiede in der Porosität, die sich auch in den Ergebnissen der Sauerstoffsensorik zeigten: Bei unzureichender Aktivierung sind die Mikroporen von MOF-76(Eu) durch Lösungsmittelrückstände in den Poren blockiert, sodass das Quenching langsam und nicht vollständig erfolgt. Eine ausreichend gute Aktivierung von MOF-76(Eu) hingegen führt zu einer kurzen Reaktionszeit und einem nahezu vollständigen Quenching der Lumineszenz und zeigt damit eine gute Eignung zur *on-the-fly*-Sensorik. Nachdem in den druckabhängigen Messungen in Abschnitt 3.2 bereits mechanistische Erkenntnisse gewonnen wurden, werden diese durch die zeitabhängigen Untersuchungen um weitere Einblicke in den Sensorikmechanismus ergänzt. In diesem Fall werden dadurch die unterschiedlichen Reaktionszeiten und Quenching erklärt, da in unzureichend aktiviertem MOF-76(Eu) der Sauerstoff durch das Lösungsmittel in den Poren diffundieren muss, während in hinreichend gut aktiviertem MOF-76(Eu) wesentlich schnellere Diffusion durch leere Poren möglich ist. Die Wiederverwendbarkeit wird ebenfalls durch eine schlechte Aktivierung eingeschränkt, da sich die ursprüngliche Lumineszenzintensität nicht wiederherstellen lässt.

### 3.2 On the validity of rapid optical sensing of dioxygen by means of sensitivity, stability, and reversibility for archetype MOFs post-synthetically modified with $\text{Eu}^{3+}$ (1. Publikation)

In der ersten Publikation wurde die Sauerstoffsensorik an sechs Archetyp-MOFs untersucht, die post-synthetisch durch Imprägnierung mit  $\text{Eu}^{3+}$  modifiziert und mit einem MOF-System mit intrinsischer  $\text{Eu}^{3+}$ -Lumineszenz verglichen wurden. Das Ziel der Arbeit war Unterschiede in wichtigen Gassensorikparametern wie Sensitivität, Selektivität, Zyklisierbarkeit und Kreuzsensitivität aufzuzeigen. Dabei zeigten alle MOFs eine, bisher für lanthanidbasierte Sauerstoffsensorik in MOFs nicht beobachtete, schnelle Änderung (innerhalb von 2 s) der Emissionsintensität, wenn Sauerstoff in das Vakuum gegeben oder der Sauerstoffdruck geändert wurde. Insbesondere die Intensität der imprägnierten MOFs wurden dabei mit bis zu 93,8 % stark gequencht, was auch mit dem Auge sehr gut erkennbar ist. Die Messungen zur Sauerstoffsensorik wurden ausgehend von einem Vakuum mit  $10^{-7}$  bar und mit Sauerstoffdrücken ab  $10^{-5}$  bar durchgeführt. Die lanthanidbasierte Sauerstoffsensorik in MOFs wurde bisher nicht bei so geringen Sauerstoffkonzentrationen durchgeführt und zeigte bei der Untersuchung der Kinetik, dass das Quenching bei sehr kleinen Drücken viel stärker ist und sich die Kinetik somit nicht mehr nach Stern-Volmer beschreiben lässt. Auch das angepasste *Two-Site*-Modell führte nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Ein Vergleich der Auftragung nach Stern-Volmer mit den Physisorptionsisothermen der MOFs zeigte einen vergleichbaren Verlauf, der darauf schließen lässt, dass das Quenching bei kleinen Drücken aufgrund der noch unbesetzten Oberfläche und dem direkten Zugang zu den Mikroporen viel stärker ist. Des Weiteren wurde durch Zyklisieren zwischen Vakuum und Sauerstoffatmosphäre gezeigt, dass der Quenchingprozess umkehrbar ist und die untersuchten MOFs wiederverwendbar sind. Die Untersuchung der Kreuzsensitivität ergab, dass andere atmosphärische Gase, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid, einen viel geringeren Einfluss auf die Lumineszenzintensität als Sauerstoff haben und somit eine hohe Selektivität für letzteren vorliegt. Aber auch die Grenzen für eine tatsächliche Anwendung wurden in dieser umfassenden Untersuchung aufgezeigt, da Luftfeuchtigkeit über einen längeren Zeitraum ebenfalls ein stärkeres Quenching der Lumineszenz verursacht.

Die Experimente dieser Publikation wurden vom Erstautor unter der Betreuung von K. Müller-Buschbaum geplant und durchgeführt. M. Pavan hat in Studienprojekten, welche vom Erstautor und K. Müller-Buschbaum betreut wurden, MOFs synthetisiert. Das Manuskript wurde vom Erstautor verfasst und den Co-Autoren bearbeitet.



T. Kasper, M. Pavan, K. Müller-Buschbaum

Reproduced from *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 769-780 with permission from the Royal Society of Chemistry.

DOI: 10.1039/D3TA05209E

## PAPER



Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**, 769

## On the validity of rapid optical sensing of dioxygen by means of sensitivity, stability, and reversibility for archetype MOFs post-synthetically modified with $\text{Eu}^{3+}$ †

Thomas Kasper,<sup>\*a</sup> Matilde Pavan<sup>a</sup> and Klaus Müller-Buschbaum<sup>ab</sup>

Pressure dependent optical dioxygen sensing was studied by a comparison of six archetype metal–organic frameworks (MOFs: UiO-66(Zr), UiO-67(Zr), UiO-67(Zr)-bipy, MIL-68(In), MIL-100(In) and DUT-5(Al)) based on the quenching of the photoluminescence emission of the MOFs post-synthetically modified with  $\text{Eu}^{3+}$  in the pore systems. MOF-76(Eu) as an example of a luminescent LnMOF with  $\text{Eu}^{3+}$  ions as coordinative centers of the framework was included in the comparison. Pressure dependence was investigated starting with high vacuum ( $10^{-7}$  bar) to ambient pressure by quantitatively analyzing the response of the  $\text{Eu}^{3+}$  photoluminescence emission towards oxygen. The MOFs show fast response, leading to reversible “turn-off” and “turn-on” effects most prominent for  $\text{Eu}^{3+}$ @MIL-68 directly observable by a luminescence emission quenching efficiency of 93.8% within 2 s. Intensity changes were already measured at oxygen pressures of  $10^{-5}$  bar, indicating high sensitivity. Furthermore, the sensing process follows the Stern–Volmer relationship, although a certain pressure dependence also affects the kinetics especially in the low-pressure region, so that applying only Stern–Volmer is not valid over the whole pressure range, as the quenching rate increases with decreasing pressure. In addition, the process is reversible and robust, which was elaborated by multiple sorption/desorption studies including cycling over ten sensing cycles. Selectivity of the processes were evaluated for other atmospheric gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  indicating only minor quenching that still allows oxygen detection for a  $p_{\text{O}_2}$  of  $10^{-5}$  bar. Altogether, this work presents analysis-based proof on the validity of broad and rapid sensitive on-the-fly optical oxygen sensing with lanthanide-loaded MOFs.

Received 30th August 2023  
Accepted 16th October 2023

DOI: 10.1039/d3ta05209e

rsc.li/materials-a

### Introduction

Optical sensing is a field widely investigated for the detection of various different parameters, *e.g.* gases,<sup>1–6</sup> humidity,<sup>7,8</sup> temperature,<sup>7,9</sup> metal ions<sup>10,11</sup> or volatile organic compounds.<sup>12,13</sup> The greatest advantage of optical sensors is the ability to observe the sensing process with the bare eye and spectroscopically for quantification. Accordingly, most optical sensors allow quantification of the analyte.<sup>14,15</sup> Applications in which the sensor needs to be placed in a closed chamber or system can benefit from the feature of an optical detection, because the sensor does not need to be contacted by wires and signal can be recorded from outside through a window.<sup>6</sup>

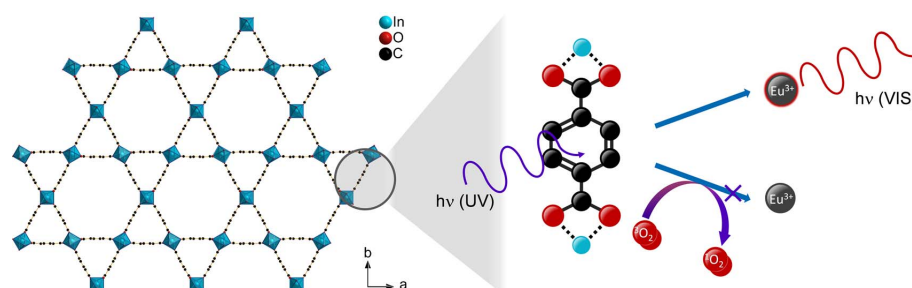
Oxygen sensing itself is widely investigated and an important topic in the field of gas sensing due to the major presence of

oxygen in the atmosphere. Small amounts of oxygen or even slight deviations from a specific concentration influence vital functions of organisms and the oxidizing nature leads to degradation of sensitive compounds like drugs, food, *etc.* Low oxygen concentrations can favor the growth of tumors,<sup>16</sup> while high oxygen concentrations lead to cell death due to formation of reactive oxygen species.<sup>17</sup> The most common oxygen sensor probably is yttria-stabilized zirconia, which is used to measure the exhaust gas concentration of oxygen in combustion engines. Due to the oxygen-conductivity of zirconia at higher temperatures, the difference in oxygen concentration between the exhaust and outside gas can be determined as potential difference.<sup>18</sup> In some cases, also titania sensors are used, which work on a resistive base and therefore do not need a reference gas.<sup>19</sup> However, the resistance of semiconductors depends on the amount of adsorbed oxygen, which is also changed by other oxidizing or reducing gases in the atmosphere.<sup>20</sup> On the other hand, some work show that lanthanide-doped titania can act as an optical sensor for oxygen, too.<sup>21,22</sup> In medicine pulse oximetry is a common and non-invasive way for monitoring the oxygen concentration in blood. This optical method is based on the different absorption spectra between deoxygenated and

<sup>a</sup>Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 17, 35392, Giessen, Germany. E-mail: kmbac@uni-giessen.de

<sup>b</sup>Center for Materials Research (LAMA), Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392, Giessen, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Videos, images of crystal structures, additional powder X-ray diffraction, and photoluminescence emission quenching spectra. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3ta05209e>



**Scheme 1** Schematic depiction of the oxygen gas sensing mechanism via triplet–triplet energy transfer in lanthanide-containing MOFs shown for the crystal structure of MIL-68(In)<sup>46</sup> (Hydrogen omitted for clarity).

oxyhemoglobin.<sup>23</sup> Luminescence-based oxygen sensing is also relevant for application and can be used either for detection of gaseous or dissolved oxygen.<sup>24</sup> This process is based on luminescence quenching due to triplet–triplet energy transfer between the probe and oxygen, which is highly selective and does not consume oxygen. In medicine, this type of sensing is used to detect dissolved oxygen next to several other blood parameters, such as dissolved carbon dioxide or pH.

Luminescent metal–organic frameworks (MOFs) are a material class, which possess some advantageous properties for gas sensing. Firstly, the high porosity of MOFs results in a large surface area that gives a large interaction site for analytes. Furthermore, adjustment of the pore size and hydrophilicity (or hydrophobicity) allow to adapt to the investigated analyte by steric or interaction properties.<sup>1,3</sup> Moreover, the luminescence properties of MOFs are tunable. MOFs that do not possess intrinsic luminescence can be made luminescent by loading luminophores to the pores. This approach also enables different luminescence colors, and ratiometric sensors can be achieved by mixing of different luminophores.<sup>25–28</sup> Lanthanides are an example for luminophores, which were also chosen for oxygen sensing in MOFs.<sup>14,27,29–32</sup> Excitation of lanthanide ions occurs *via* a sensitizer effect, thus the organic linker is excited by UV radiation followed by an energy transfer from linker to the lanthanide ion (Scheme 1), from where emission occurs.<sup>33</sup> In presence of oxygen, a competing path for the energy transfer is opened as oxygen is able to absorb the energy *via* triplet–triplet transfer from the excited linker reducing the emission intensity of the respective Ln-ions.<sup>30</sup> Thereby, an increased oxygen concentration also increases the quenching rate of the luminescence emission, since the energy transfer to oxygen interrupts the energy transfer to the lanthanide ions. Removal of oxygen reverses the quenching, enabling such a material as a suitable reversible and potentially sensitive optical oxygen sensor.

## Results and discussion

In the present study, an optical sensing of dioxygen gas *via* a change of the luminescence intensity of an europium-based light emission was investigated as a comparison of six archetype MOFs (UiO-66(Zr), UiO-67(Zr), UiO-67(Zr)-bipy, MIL-68(In), MIL-100(In) and DUT-5(Al)) post-synthetically modified by

impregnation with Eu<sup>3+</sup> ions and one MOF system in which Eu<sup>3+</sup> ions act as coordinative centers of the framework structure (MOF-76(Eu); for clarity of the structural relation of the archetype MOFs selected for this study, images of the MOF structures are provided in ESI, Fig. S1–S6†). Previous work showed that optical oxygen sensing can be achieved by post-synthetically modified MOFs impregnated with luminophores, such as complexes<sup>29,34–36</sup> or lanthanide ions.<sup>27,30,31</sup> In both cases, sensing occurred due to the mechanism described in Scheme 1. While Bio-MOF-1 firstly was impregnated with trivalent lanthanide ions to investigate the concentration of dissolved oxygen in water,<sup>27</sup> two other groups impregnated Bio-MOF-1 to show its capability for oxygen gas sensing in oxygen/nitrogen-mixtures.<sup>30,31</sup> Both demonstrated the reversibility of the process and further showed a detection limit of 0.4%.<sup>30</sup> Other publications<sup>35,37–39</sup> proved that even lower quantities of oxygen can be measured with this method, *e.g.* UiO-67(Zr) impregnated with Ir- & Ru-complexes showed sensitivity to oxygen at 0.001 bar.<sup>35</sup> For some systems, at such low pressures, the kinetics already differed from Stern–Volmer behavior and needed to be adjusted by “two-site models”.<sup>35,38</sup> Lanthanide-impregnated MOFs were not investigated at such low pressures, yet, and here for, Eu<sup>3+</sup> was chosen in this work to be post-synthetically implemented into the pore systems of various archetype MOFs, as it also possesses some unique luminescence properties beneficial for further characterization and understanding of the sensing process. Archetype MOFs like UiO-66 were selected, because they are well-characterized in literature and allow to tune the pore size (UiO-67) or contain open ligand coordination sites (UiO-67-bipy). MIL-68(In) and DUT-5(Al) were chosen as systems with different coordinative centers, while MIL-100(In) served as a reference to literature since it was investigated in a work on Tb<sup>3+</sup>-impregnated MOF thin films.<sup>30</sup> And MOF-76(Eu) was selected as example with Eu<sup>3+</sup> as coordinative center without post-synthetic modification. Altogether, a wider picture on the validity of this type of sensing of oxygen and the broadness of the applicable photophysical process was to be achieved.

### Impregnation and photoluminescence properties

The altogether seven MOFs were successfully synthesized according to procedures from the literature<sup>30,40–45</sup> (syntheses of

the two UiO-67(Zr) derivatives were slightly modified), which are described in the experimental section, as proven by powder X-ray diffraction (PXRD; see ESI, Fig. S7–S13†). The obtained MOFs were post-synthetically modified by impregnation to achieve luminescence and therefore rinsed in an  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  solution, followed by an activation step with heating in active vacuum at 150 °C to obtain a higher surface area and pore accessibility and therefore higher interface for interaction with gases. Subsequent to impregnation with  $\text{Eu}^{3+}$ , the MOFs were further characterized to investigate the influence of impregnation on structural and optical properties. Therefore, also PXRD was repeated after the respective impregnation procedure. As shown in Fig. 1, there is no indication for the presence of other crystalline phases, such as  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in the impregnated products. This also excludes measurable surface contamination with precipitated reagent by crystallization of  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  on the outer surface of the respective MOFs instead of pore loading. Location in the pores rather than crystallizing on the outer surface of the respective MOFs is also supported by the

following observations that MOFs are known for changes in their powder diffractograms due to different pore fillings by guests.<sup>48</sup> This can be seen in the individual reflection intensities in the PXRDs shown in Fig. 1, as some reflections are weaker (e.g. UiO-67(Zr)-bipy at 9.5°) and others are stronger (e.g. UiO-67(Zr)-bipy at 11.5°) compared to the as-synthesized MOFs without indicating additional reflections. This points at  $\text{Eu}^{3+}$  not being positioned in crystallographically defined positions inside the MOF pores for all examples. Of the MOFs selected in this work, DUT-5(Al) shows the strongest response to loading of the pores in PXRD, e.g. the reflection at 8.0° and all reflections above 23.0° disappeared, while the reflection at 18.0° appears much stronger after impregnation.

Since powder X-ray diffraction does not indicate the presence of  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in the products, and to identify the counter anions for the Ln-cations loaded into the pores, Raman spectra (Fig. 2) were recorded. Due to the neutral nature of the selected MOFs, nitrate anions are possible candidates to be found in the samples to compensate for the charge of  $\text{Eu}^{3+}$  as result of the impregnation process. For the impregnated MOFs, the stretching modes of the nitrate anion can be successfully assigned proving its role in charge compensation.<sup>49</sup> However, for  $\text{Eu}^{3+}@ \text{UiO-67-bipy}$ , the Raman spectra were too weak in intensity to clearly show Raman modes of the nitrate anion. A

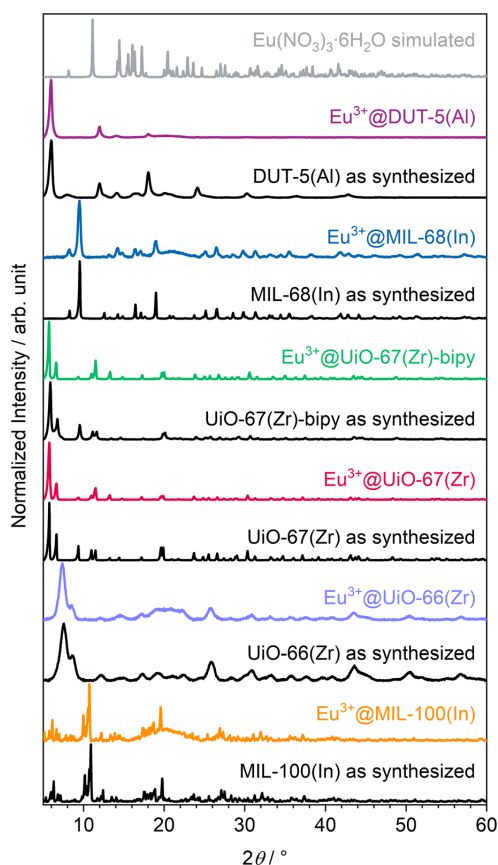


Fig. 1 Powder diffractograms of as-synthesized and  $\text{Eu}^{3+}$ -impregnated MOFs as well as a comparison with simulated diffractogram of the reagent  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .<sup>47</sup>

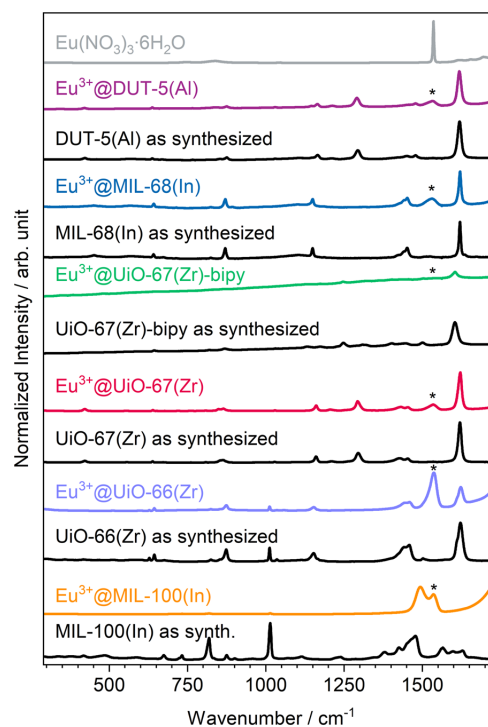


Fig. 2 Comparison between Raman spectra of as-synthesized and impregnated MOFs in comparison to  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (position of its maximum intensity marked with \* in the other spectra).

reason for this could be that the linker possesses nitrogen atoms that could act as coordination or interaction sites to  $\text{Eu}^{3+}$  or the nitrate anion and result in a lower intensity. For  $\text{Eu}^{3+}$ @MIL-100(In), a direct coordination of  $\text{Eu}^{3+}$  due to vacancies/defects could result in similar observations. A direct coordination of  $\text{Tb}^{3+}$  to the carboxylate linker in MIL-100(In) was reported before.<sup>30</sup>

For quantification of the  $\text{Eu}^{3+}$  content, MP-AES (microwave plasma atomic emission spectroscopy) measurements were carried out (Table S2†). The results show that the MOFs were successfully impregnated with  $\text{Eu}^{3+}$ . Furthermore, the mass fraction of  $\text{Eu}^{3+}$  within the samples is low with only 1 wt% ( $\text{Eu}^{3+}$ @DUT-5(Al) &  $\text{Eu}^{3+}$ @UiO-66(Zr)) or lower (all other MOFs) showing that the impregnation procedure leads to nearly the same results for all of the MOFs investigated.

The intense, red luminescence under UV excitation is the first observation for successful impregnation, which can already be observed by the eye without any analysis instrumentation. Red luminescence is typical for  $\text{Eu}^{3+}$  and is caused by its parity forbidden 4f–4f transitions that are also visible in the photoluminescence emission spectra (Fig. 3a). Since the 4f orbitals are well shielded, they show almost no influence of the chemical surrounding, and therefore, luminescence emission always appears at an almost similar wavelength in all compounds. This is also evident in the sharp and defined emission peaks compared to the broad emission bands of the linker.<sup>50,51</sup> Due to the parity forbidden nature of the 4f–4f transitions a direct excitation leads only to weak light uptake and consequently a more favorable excitation path is chosen *via* the ligand (the so called antenna effect).<sup>52</sup> The linker molecule is excited by UV radiation, followed up by a ligand to metal charge transfer to the  $\text{Eu}^{3+}$  ion. As this energy transfer has a different efficiency depending on the specific linker and MOF structure, there is also ligand emission possible in the UV/blue region of the spectrum for some of the MOFs (e.g.  $\text{Eu}^{3+}$ @MIL-68(In)).

Further photoluminescence spectra were recorded at 77 K (Fig. 3b) to further clarify whether  $\text{Eu}^{3+}$  is occupying defined positions or if it is randomly distributed within the pores. For crystallographically fixed positions, the line width in the photoluminescence spectra should be reduced at lower temperature due to decreased thermal effects like vibrations, as is observed for MOF-76(Eu). In the impregnated MOFs, this is not the case. Instead, the peak width is caused to stay broader due to small energy differences by different surroundings, and therefore, no reduction of peak width is observed at 77 K. Although the 4f orbitals are well shielded, some transitions are sensitive to the chemical surrounding and called hypersensitive transitions. In order to utilize this circumstance,  $\text{Eu}^{3+}$  was initially selected, as the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transition of  $\text{Eu}^{3+}$  is of such type resulting in a splitting of the corresponding peak.<sup>33</sup> In case of MOF-76(Eu) the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transition is split due to two different crystallographic positions of  $\text{Eu}^{3+}$  in the structure. At lower temperature, reduction of the line width should make the splitting of the respective transition better observable, if  $\text{Eu}^{3+}$  occupies multiple defined positions. However, again, this is not the case for the impregnated MOFs. Therefore, it can be assumed that  $\text{Eu}^{3+}$  is distributed within the pores without defined

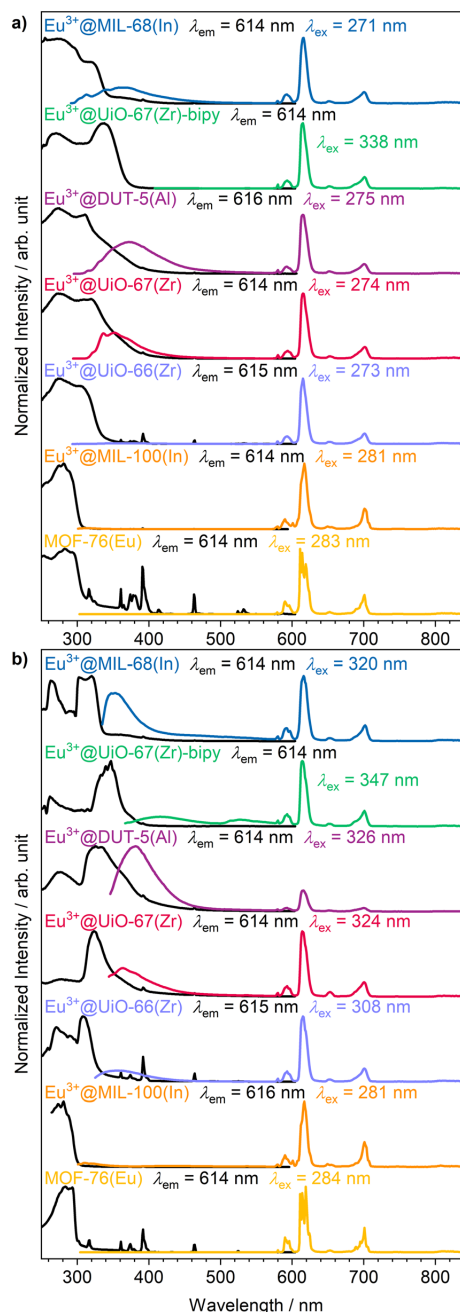


Fig. 3 Photoluminescence excitation (black) and emission spectra (colored) of the set of MOFs impregnated with  $\text{Eu}^{3+}$  at (a) room temperature and (b) 77 K.

crystallographic position or chemical surrounding. This corroborates the findings of PXRD, described before.

### Quantitative oxygen gas sensing

Qualitative investigation of oxygen gas sensing was done by flushing oxygen in an evacuated glass vessel and showing impressively the efficiency of the quenching process (see Fig. 4 and ESI Video V1† for visible support). Under vacuum (here:  $1 \times 10^{-6}$  bar), the sample shows bright luminescence, which is almost entirely quenched in pure oxygen atmosphere (1 bar). Furthermore, the quenching occurs fast and is finished within 2 s. The speed of this kind of optical sensing is enabled by the speed of the energy transfer processes and lifetimes of the luminescence. As even the latter is on the ms scale, the speed of the sensing process only depends on the diffusion of oxygen gas into the MOF pores. Since it also takes some time until the atmosphere in the previously evacuated vial is equilibrated, it can be assumed that the actual sensing speed is even faster. Re-evacuation of the oxygen flushed glass vessel (ESI Video V2†) shows reversibility of the quenching process. The response of this process is slower, as it takes about 15 s to observe no further intensity change, which is quite different from the sensing step. This reflects binding of dioxygen to the MOF, also this process is limited by the capacity of the pump. Taking this into consideration, removing traces of oxygen is hardly achievable, and considerably more time is required to reach nearly anoxic conditions, whereas most of the quenching already occurs at low oxygen pressure, *e.g.*, 89.5% intensity quenching at 0.1 bar ( $\text{Eu}^{3+}$ @MIL-68(In)). Altogether, both observations indicate that the sensing is reversible with the sensors being reusable and not for one-time use only.

The visual impression is broadly supported by quantitative measurements (Fig. 5) that corroborate the previous findings.  $\text{Eu}^{3+}$ @MIL-68(In) shows the strongest quenching with 93.8%, followed by  $\text{Eu}^{3+}$ @DUT-5(Al), which is the first example for impregnation and oxygen-based luminescence quenching for an aluminum MOF, and  $\text{Eu}^{3+}$ @UiO-67(Zr)-bipy with 92.2% and 88.1% respectively. Overall, the selected, impregnated MOFs are quenched comparably strong (at least 86.0%, Fig. 6), indicating a high suitability of this kind of optical oxygen sensing including a “turn-off” process. In contrast, for MOF-76(Eu), the only MOF possessing intrinsic Eu-luminescence, the luminescence intensity is quenched only by 68.9%, not suitable for a sensing utilizing a “turn-off”. This can be related to both, a lower accessibility of the pores (or surface area in general) and a lower interaction possibility of the MOF constituents to the

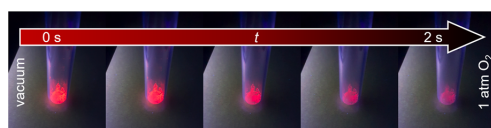


Fig. 4 Luminescence intensity of  $\text{Eu}^{3+}$ @MIL-68(In) in vacuum (left) is higher than in oxygen atmosphere (right). Images were recorded within a timeframe of 2 s.

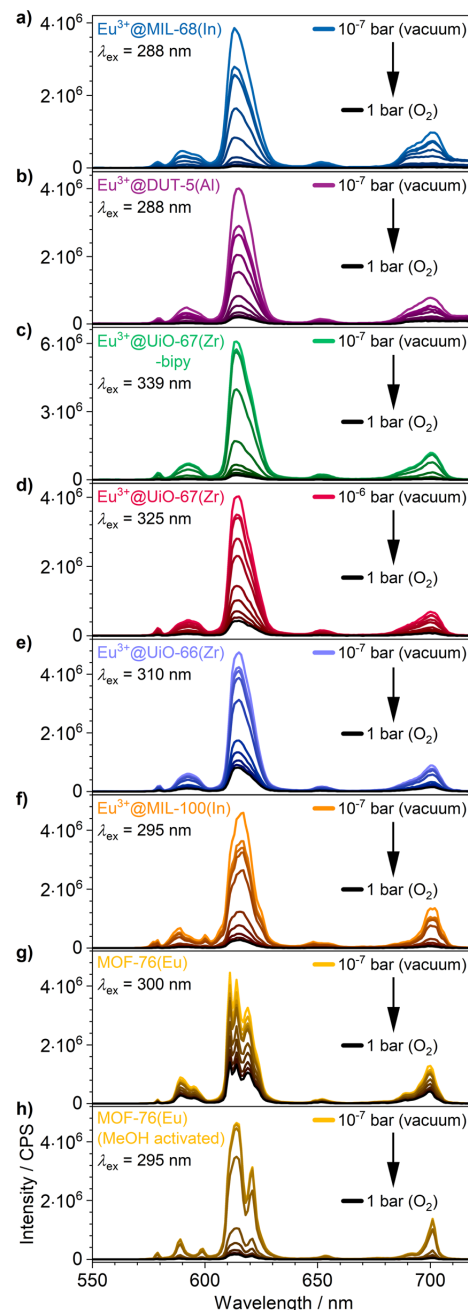


Fig. 5 Luminescence emission quenching by intensity decrease of (a–f) the impregnated MOFs and (g) as synthesized and (h) methanol-exchanged MOF-76(Eu) under different oxygen pressures:  $10^{-5}$  bar,  $10^{-4}$  bar,  $10^{-3}$  bar,  $10^{-2}$  bar,  $10^{-1}$  bar, 0.25 bar, 0.5 bar, 0.75 bar and 1 bar. Enlarged version of spectra is shown in Fig. S14.†

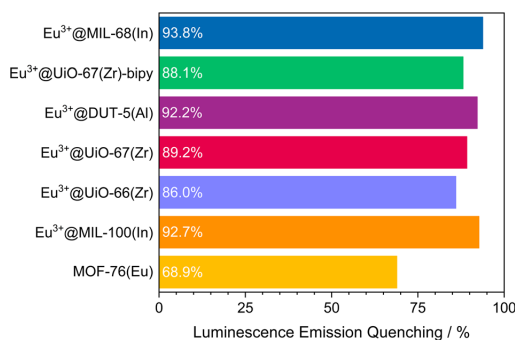


Fig. 6 Quenching rate of luminescence emission in an oxygen atmosphere of 1 bar for the selected MOF systems.

oxygen molecules in comparison to the other MOFs resulting in a reduced quenching. This is also supported by the fact that MOF-76(Eu) shows a much higher quenching after activation and impregnation in methanol compared to DMF (Fig. 5h), whereas the post-synthetically modified MOFs can be used as sensitive sensors without further activation.

Furthermore, for all MOFs investigated, changes in the luminescence intensity can already be observed at a very low oxygen pressure of  $1 \times 10^{-5}$  bar demonstrating the high sensitivity of the sensors. The MOFs with the highest quenching do also show the largest intensity change at low pressures, which is shown well by a comparison of Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In) and Eu<sup>3+</sup>@UiO-67(Zr)-bipy in Fig. 5. For the investigated archetype MOFs, there is no simple correlation between the quenching rate and the specific linkers given that are directly involved into the energy transfer to oxygen. Moreover, it can be assumed that besides different triplet-triplet energy transfer efficiencies, *e.g.* differences in the pore accessibility are also playing a role.

In addition, the high degree of quenching of the luminescence intensity at low pressures (87.1% for Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In) at an oxygen pressure of 0.2 bar) underlines that the intensity change can easily be observed by the eye. This allows to use the impregnated MOFs as sensor for applications, where it is necessary to detect oxygen without an external sensor “on-the-fly” and possibly as a “turn-off” effect, *e.g.* in packaging materials of oxygen sensitive compounds.

Lower emission intensity usually correlates with shorter lifetimes of the photoluminescence process and therefore

Table 1 Photoluminescence emission lifetimes under vacuum and in 1 bar oxygen atmosphere

Sample	Vacuum		O <sub>2</sub> atmosphere	
	$\tau_1$ /ms	$\tau_2$ /ms	$\tau_1$ /ms	$\tau_2$ /ms
Eu <sup>3+</sup> @MIL-68(In) <sup>a,c</sup>	74.1(5)	—	31.0(3)	—
Eu <sup>3+</sup> @UiO-67(Zr)-bipy <sup>b</sup>	37.0(3)	95.4(4)	24.9(3)	62.7(3)

<sup>a</sup>  $\lambda_{\text{ex}} = 295$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm. <sup>b</sup>  $\lambda_{\text{ex}} = 339$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 616$  nm. <sup>c</sup> Due to use of borosilicate glass, a higher  $\lambda_{\text{ex}}$  was chosen for a best compromise between strong excitation and weakest possible absorption by the glass.

quenching of emission intensity is also expected to result in a shortened lifetime. Thus, the photoluminescence emission lifetimes in vacuum ( $1 \times 10^{-6}$  bar) and in an oxygen atmosphere (1 bar) were determined. Two of the strongest quenched samples were chosen, Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In), which shows the strongest quenching, and Eu<sup>3+</sup>@UiO-67(Zr)-bipy, in which the bipyridine linker allows for potential coordination. The overall process lifetimes (Table 1), which roughly decrease by one half in an oxygen atmosphere of 1 bar, are further supporting the photoluminescence emission quenching data. In case of Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In), this is reflected by a decrease of 59%, while it is 42% for Eu<sup>3+</sup>@UiO-67(Zr)-bipy and thus also corresponding to the quenching data.

Understanding the kinetics of a sensor helps to also understand the underlying chemical and/or physical interactions and to further comprehend properties like cross-sensitivity or possible sensing limitations. Since the Stern–Volmer relationship was observed to be valid for other luminescent compounds in the literature,<sup>30,35,53</sup> it was also checked for the MOFs in this study. The Stern–Volmer relationship describes the influence of the gas pressure or a foreign gas on the luminescence intensity based on molecule collision:<sup>54</sup>

$$\frac{I_0}{I} - 1 = k_q \tau_0 \cdot [Q] = K_{\text{SV}} \cdot [Q] = K_{\text{SV}} \cdot p(Q) \quad (1)$$

$I_0$  describes the luminescence intensity in the absence of a quencher,  $I$  is the intensity at a given quencher concentration  $[Q]$  (or partial pressure  $p(Q)$ ) and  $K_{\text{SV}}$  is the Stern–Volmer constant.  $K_{\text{SV}}$  is the product of the quenching constant  $k_q$  and the emission lifetime in absence of the quencher  $\tau_0$ . Therefore,  $K_{\text{SV}}$  can be seen as a value for the strength of the quenching in an oxygen gas atmosphere. In case there is only one quencher present, and just one quenching process is occurring, eqn (1) gives a linear correlation. Since the quenching in case of the MOFs is expected to happen *via* triplet-triplet energy transfer between the linker and oxygen, such a linear correlation should also be observed here.

Stern–Volmer plots were calculated for all impregnated MOFs, and to get a better understanding of the behavior at low pressures, Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In) and Eu<sup>3+</sup>@UiO-67(Zr)-bipy were exemplarily analyzed at pressures below 0.1 bar due to their comparably large response to oxygen, but different strength of response at low pressures. For calculation of the Stern–Volmer plots depicted in Fig. 7, the integrated intensity was used to consider the entire photoluminescence emission. All samples show a behavior fitting to Stern–Volmer kinetics for pressures above  $1 \times 10^{-3}$  mbar, although it is not ideally linear. This behavior was also observed in literature<sup>35,38</sup> and was explained with an inhomogeneous environment of the impact centers. The linker molecules possess a different accessibility depending if they are located at the outer surface of the particle or inside the pores. When the Stern–Volmer plots are compared to the nitrogen adsorption isotherms in Fig. 8 (exemplarily for Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In) and Eu<sup>3+</sup>@UiO-66(Zr)), a similar progression is observed due to presence of micropores, which account for a large part of the surface area. For gas sensing, this explains the

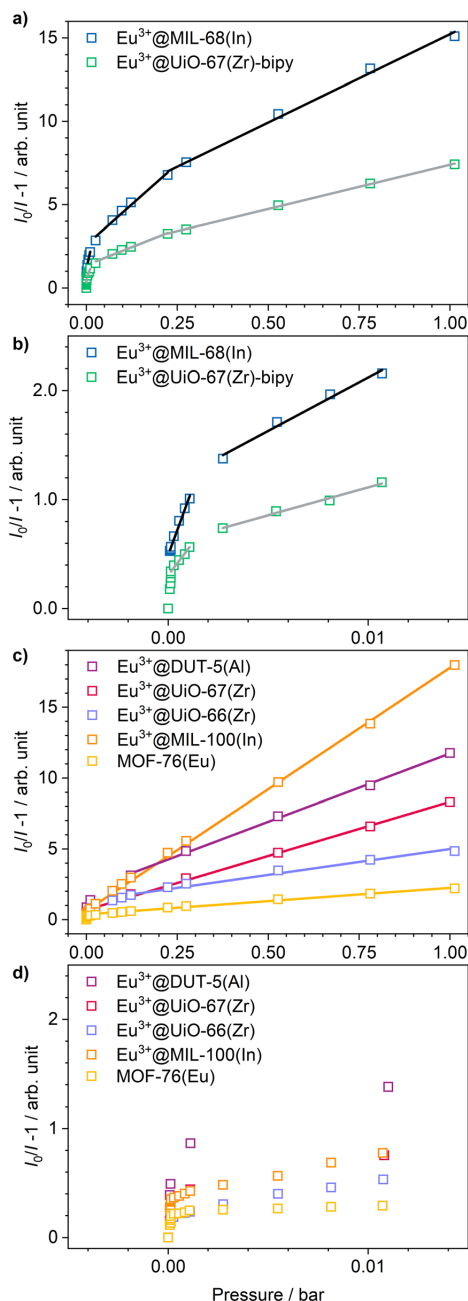


Fig. 7 Stern-Volmer plots and fits of  $\text{Eu}^{3+}$ @MIL-68(In) and  $\text{Eu}^{3+}$ @UiO-67(Zr)-bipy. (a) Full pressure range, (b) enlarged view of points collected at lower pressures. All other impregnated MOFs are shown in (c) and (d), respectively.

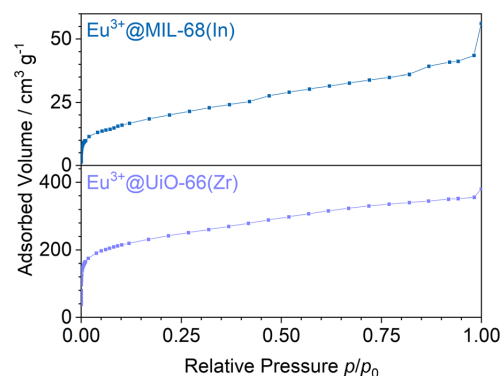


Fig. 8 Nitrogen adsorption isotherms of  $\text{Eu}^{3+}$ @MIL-68(In) and  $\text{Eu}^{3+}$ @UiO-66(Zr).

strong degree of quenching at low pressures, at which the accessibility of the pores is higher and therefore oxygen can more easily reach the linker molecules inside the pores. Since the majority of the surface area is inside the pores, the quenching efficiency is higher at low pressures. Furthermore, trapping molecules in small pores can lead to an increased number of collisions leading to annihilation of luminescence emission. Moreover, at higher pressure, the increasing number of collisions amongst oxygen molecules leads to a lower increase in the quenching rate as well as the observation of a steeper slope at low pressure. In the literature, this quenching behavior is typically considered by fitting with a “two-site model”.<sup>35,38,55</sup> In our study, such a fit gave only partly satisfying results (Fig. S15–S21†). Especially, the data points below  $1 \times 10^{-3}$  mbar ( $1 \times 10^{-2}$  mbar in case of  $\text{Eu}^{3+}$ @DUT-5(Al)) are problematic to be fitted with the same linear correlation as the majority of the pressure range, although  $R^2$ -values close to 1 can be obtained. Apparently, this is the result of stronger quenching at lower pressures. Therefore, the different pressure regions were fitted separately giving a linear correlation to each and allowing to compare the quenching rate at different pressures (Table 2;  $\text{Eu}^{3+}$ @MIL-68(In) and  $\text{Eu}^{3+}$ @UiO-67(Zr)-bipy as exemplary, for other MOFs, see Table S1†).  $K_{SV}$  is increasing with decreasing pressure and is nearly 50 times larger at the lowest measured pressure than in the pressure region closer to ambient pressure and further agreeing with the observations above.

Cycling investigations over ten cycles and 65 min show almost no change between the starting emission intensities and the result of the last cycle for  $\text{Eu}^{3+}$ @MIL-68(In) and  $\text{Eu}^{3+}$ @UiO-67(Zr)-bipy. The same high reversibility is observed for the quenching efficiency (Fig. 9). This demonstrates high reversibility of the process and thus high stability and suitability of such sensors for reversible optical on-the-fly sensing. By means of optical processes, the cyclability fits to the assumed quenching process *via* triplet-triplet energy transfer between the excited linker and oxygen. In the tenth cycle,  $\text{Eu}^{3+}$ @UiO-

Table 2 Stern–Volmer constants for the different pressure regions and corresponding coefficient of determination

Eu <sup>3+</sup> @MIL-68(In)			Eu <sup>3+</sup> @UiO-67(Zr)-bipy		
<i>p</i> /bar	<i>K</i> <sub>SV</sub> /bar <sup>-1</sup>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>p</i> /bar	<i>K</i> <sub>SV</sub> /bar <sup>-1</sup>	<i>R</i> <sup>2</sup>
1 × 10 <sup>-5</sup> until 1.5 × 10 <sup>-3</sup>	501	0.9841	1.345 × 10 <sup>-4</sup> until 2.5 × 10 <sup>-3</sup>	240	0.9801
1.5 × 10 <sup>-3</sup> until 2.5 × 10 <sup>-2</sup>	98.2	0.9868	2.5 × 10 <sup>-3</sup> until 2.5 × 10 <sup>-2</sup>	51.0	0.9903
2 × 10 <sup>-2</sup> until 0.2	19.4	0.9846	2.5 × 10 <sup>-2</sup> until 0.2	8.64	0.9868
0.2 until 1.02	10.6	0.9953	0.2 until 1.02	5.32	0.9991

67(Zr)-bipy still reached 99.7% of its initial emission intensity in vacuum, while Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In) shows a decreasing maximum intensity, but still recovers to 90.9% of the origin value. The other MOFs (Fig. S22–S25†) are quenched stronger during cycling with Eu<sup>3+</sup>@DUT-5(Al) showing the lowest cyclability. Further differences between the investigated MOFs are observed for Eu<sup>3+</sup>@MIL-100(In) and Eu<sup>3+</sup>@UiO-67(Zr), which show fluctuating and increasing intensities during relaxation, indicating that the different MOFs require different relaxation times to reach optimal cyclability (for comparison, all MOFs were treated identically). PXRD measurements after sensing (Fig. S26†) do not indicate degradation of the MOF systems

under the given conditions. The selectivity of the impregnated MOF systems vs. other atmospheric gases was exemplarily investigated for Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In) and Eu<sup>3+</sup>@UiO-67(Zr)-bipy as most-promising candidates from the other parts of this study. The results are depicted in Fig. 10a on the sensitivity of the samples towards nitrogen and carbon dioxide as abundant gases in the atmosphere besides oxygen. The results show that nitrogen hardly influences the emission intensity, and low quenching values may be due to low amounts of contaminants. Since the quenching due to oxygen is so strong, and despite its lower quantity in the atmosphere, this effect can be considered by proper calibration of the sensor, which is also shown by examples in literature, where sensing measurements were carried out in mixtures of oxygen and nitrogen.<sup>14,29,30</sup> The luminescence emission quenching by carbon dioxide is also much weaker compared to oxygen with 2.1% (Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In))

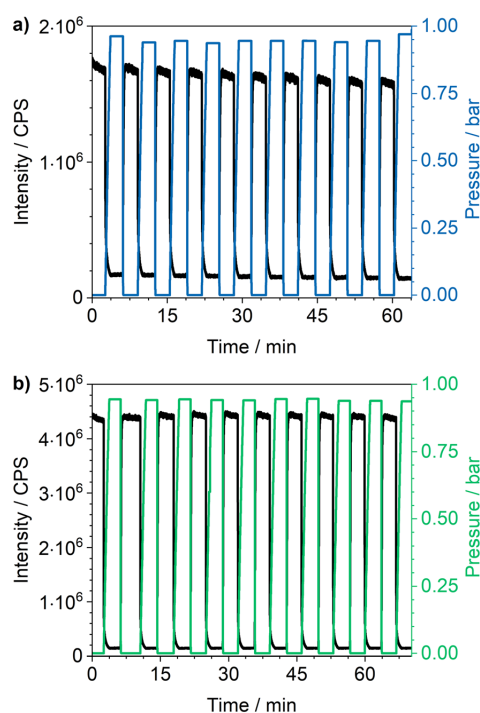


Fig. 9 Cycling investigations on (a) Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In) ( $\lambda_{\text{ex}} = 288$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm) and (b) Eu<sup>3+</sup>@UiO-67(Zr)-bipy ( $\lambda_{\text{ex}} = 339$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm), (c) Eu<sup>3+</sup>@DUT-5(Al) ( $\lambda_{\text{ex}} = 288$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm), (d) Eu<sup>3+</sup>@UiO-67(Zr) ( $\lambda_{\text{ex}} = 325$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 615$  nm), (e) Eu<sup>3+</sup>@UiO-66(Zr) ( $\lambda_{\text{ex}} = 310$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm) and (f) Eu<sup>3+</sup>@MIL-100(In) ( $\lambda_{\text{ex}} = 295$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm) between vacuum and oxygen atmosphere.

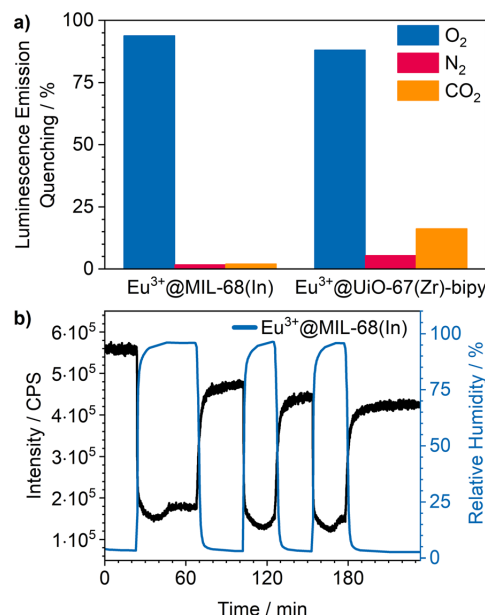


Fig. 10 (a) Luminescence emission quenching of Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In) and Eu<sup>3+</sup>@UiO-67(Zr)-bipy from O<sub>2</sub> compared to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. Low N<sub>2</sub> addressed quenching may be due low amounts of O<sub>2</sub> contaminants; (b) luminescence emission during cycling of Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In) ( $\lambda_{\text{ex}} = 295$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm) between dry and humid argon atmosphere.

and 16.3% ( $\text{Eu}^{3+}@ \text{UiO-67(Zr)-bipy}$ ) and can therefore be neglected due to its low abundance in the atmosphere.

Besides these two gases, humidity also needs to be considered, since water is abundant in the atmosphere and further known as a strong vibronic quencher towards lanthanides.<sup>56</sup> Since our physisorption device is not able to set different humidity values, we used a different setup<sup>8</sup> to evaluate the influence of humidity on  $\text{Eu}^{3+}@ \text{MIL-68(In)}$ . The results are shown in Fig. 10b. A stream of dry argon passed over the sample and, at a specific point, was diverted through wash battles filled with water to receive a humid atmosphere ( $96\% \pm 2\%$ ). Further, it was cycled between dry and humid argon stream to check the reversibility. The results show a luminescence emission quenching of 74.5% for a humidity of 96% for  $\text{Eu}^{3+}@ \text{MIL-68(In)}$ . After reaching this value, the quenching settled in at 66.7%. When changing back to dry argon atmosphere, the intensity instantly started to increase, but did not reach the initial intensity. In the next humid cycles the intensity dropped again, but stayed at values slightly lower than observed in the first cycle and therefore indicating accumulation of water inside the pores of the MOF. This also clearly demonstrates that, for practical use, this sensitivity to water needs to be worked around, e.g., by using conditions of dried air.

## Experimental

### Synthetic procedures

**Reagents.** All reagents and solvents were commercially obtained and used without further purification.

**Synthesis of UiO-66(Zr).** The synthesis was carried according to a route from Zhang *et al.*<sup>57</sup>  $\text{ZrCl}_4$  (400 mg, 1.7 mmol; abcr, 99.5%) was dissolved in DMF (40 mL). A second solution was prepared by dissolving terephthalic acid (280 mg, 1.7 mmol; abcr, 98%) and benzoic acid (2.0 g, 16.2 mmol; Acros Organics, 99%) in DMF (40 mL). The solutions were merged and transferred to a pressure tube (Ace Glass 8648-27, 120 mL, Front Seal Plug). A heating jacket (Horst MA03078 with HT MC11 controller) was used to heat the solution to 120 °C (heating/cooling ramp: 2 h/2 h) for 12 h. The colorless precipitate was separated by centrifugation (10 565g, 5 min) and washed thrice with DMF. Lastly, the powder was dried in active vacuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) for 10 h.

**Synthesis of UiO-67(Zr).** For the synthesis, a procedure of Katz *et al.*<sup>44</sup> was modified. At first, a solution of  $\text{ZrCl}_4$  (134 mg, 0.58 mmol; abcr, 99.5%) in DMF (10 mL) was prepared. To this solution, benzoic acid (897 mg, 7.27 mmol; Acros Organics, 99%) was added. In another beaker, biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (180 mg, 0.74 mmol; abcr, 97%) was given to DMF (20 mL). Subsequently, the first solution was added, and the mixture was transferred to a pressure tube (Ace Glass 8648-27, 120 mL, Front Seal Plug). A heating jacket (Horst MA03078 with HT MC11 controller) was used to heat the solution to 120 °C (heating/cooling ramp: 2 h/4 h) for 12 h. The colorless solid was separated by centrifugation (10 565g, 10 min), washed with DMF thrice and dried in active vacuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) for 4 h.

**Synthesis of UiO-67(Zr)-bipy.** A modified procedure of Li *et al.*<sup>45</sup> was used for synthesis of the MOF.  $\text{ZrCl}_4$  (140 mg,

0.60 mmol; abcr, 99.5%) was dissolved in 36 mL DMF. 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid (144 mg, 0.60 mmol; abcr, 97%) and benzoic acid (4.5 g, 36.5 mmol; Acros Organics, 99%) were added, and the mixture was placed in an ultrasonic bath for 15 min. The reaction was carried out in a pressure tube and heated with a heating jacket (Horst MA03078 with HT MC11 controller) to 120 °C (heating/cooling ramp: 6 h/6 h) for 6 d. The colorless solid was separated by centrifugation (5180g, 10 min) and washed thrice with DMF. Finally, the powder was dried in active vacuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) for 6 h.

**Synthesis of MIL-68(In).** A synthesis route by Hosseini Monjezi *et al.*<sup>41</sup> was used for the preparation of the MOF. In a pressure tube (Ace Glass 8648-27, 120 mL, Front Seal Plug), the reactants,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (433 mg, 1.44 mmol; abcr, 99.99%) and terephthalic acid (239 mg, 1.44 mmol; abcr, 98%), were dissolved in DMF (72 mL). The solution became turbid after the addition of pyridine (1.2 mL). A heating jacket (Horst MA03078 with HT MC11 controller) was used to heat the solution to 100 °C (heating/cooling ramp: 2 h/4 h) for 24 h. The colorless solid was separated by centrifugation (5180g, 5 min) and washed thrice with DMF. Lastly, the powder was dried in active vacuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) for 3 h.

**Synthesis of MIL-100(In).** For the synthesis, a procedure of Dou *et al.*<sup>30</sup> was used.  $\text{InCl}_3$  (199 mg, 0.90 mmol) and 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (189 mg, 0.90 mmol; abcr, 98%) were dissolved in a DMF/demineralized water/abs. ethanol (3 : 3 : 2) solution (72 mL). The latter was transferred to a pressure tube (Ace Glass 8648-27, 120 mL, Front Seal Plug) and heated to 120 °C (heating/cooling ramp: 2 h/4 h) for 24 h with a heating jacket (Horst MA03078 with HT MC11 controller). The colorless solid was centrifuged (5188g, 5 min) and washed twice with DMF and once with ethanol. Finally, it was dried in active vacuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) for 3 h.

**Synthesis of MOF-76(Eu).** The MOF was synthesized in a slightly modified approach after Rosi *et al.*<sup>43</sup>  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (638 mg, 1.43 mmol; abcr, 99.9%) and 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (300 mg, 1.43 mmol; abcr, 98%) were dissolved in a mixture of DMF and demineralized water (3 : 1, 60 mL). After addition of 0.5 mL hydrochloric acid (conc.) the solution was transferred to a pressure tube (Ace Glass 8648-27, 120 mL, Front Seal Plug) and heated to 80 °C (heating/cooling ramp: 2 h/4 h) for 12 h with a heating jacket (Horst MA03078 with HT MC11 controller). The colorless needles were vacuum-filtrated over a fritted glass crucible (Por. 4) and washed three times.

**Synthesis of DUT-5(Al).** The synthesis was carried out according to Senkovska *et al.*<sup>42</sup> Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (130 mg, 0.54 mmol; abcr, 97%) and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (260 mg, 0.69 mmol; Sigma Aldrich, 98%) were given to DMF (15 mL) and transferred to a pressure tube (Ace Glass 8648-27, 120 mL, Front Seal Plug) and heated to 80 °C (heating/cooling ramp: 4 h/4 h) for 24 h with a heating jacket (Horst MA03078 with HT MC11 controller). The colorless powder was vacuum-filtrated over a fritted glass crucible (Por. 4) and washed three times with DMF.

**Impregnation with  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ .** The as-synthesized MOFs (50 mg) were rinsed in 1 mL of a 0.1 M  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (abcr, 99.9%) solution in DMF. The powder was washed three times

with DMF (5 mL) each. Subsequently, the powder was pre-dried in active vacuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) for 1 h followed by heating to 100 °C under active vacuum for 15 h. Finally, the powder was transferred to a glovebox with argon atmosphere.

### Analytical investigations

**X-ray powder diffraction.** Synthesized powders were characterized using a PANalytical X'Pert Pro diffractometer equipped with a X'Celerator detector. Copper  $K_{\alpha}$  radiation was used. Angle ranges of  $2\theta$  were measured from 5° to 60° with a step width of 0.033° and an exposure time of 150 s. Impregnated samples were measured under argon atmosphere with a sample holder that was sealed with Kapton foil. The recorded powder diffractograms were background-corrected using Bruker DIF-FRAC.EVA Version 5.2.0.5. Diffractograms from literature were simulated from structures with CCDC Mercury 2021.3.0 from 5° to 60° in steps of 0.02° and with a FWHM (full width at half maximum) of 0.1.

**Raman spectroscopy.** Spectra were recorded with a Bruker Senterra R200-532 instrument. The wavelength of the laser was 532 nm and the power set to 2 mW. Measurement range was from 47  $\text{cm}^{-1}$  to 1548  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 3  $\text{cm}^{-1}$  to 5  $\text{cm}^{-1}$ . 250 Co-additions were done with an integration time of 3 s.

**Microwave plasma atomic emission spectroscopy.** The amount of  $\text{Eu}^{3+}$  was determined with an Agilent Technologies 4210 MP-AES using the MP Expert Software Version 1.6.0.9255. The standard solution (2414.1, Carl Roth) was diluted to 0.05  $\text{mg L}^{-1}$ , 0.1  $\text{mg L}^{-1}$ , 0.5  $\text{mg L}^{-1}$ , 1  $\text{mg L}^{-1}$ , 5  $\text{mg L}^{-1}$  and 10  $\text{mg L}^{-1}$  to be used for external calibration. The MOFs were dissolved in nitric acid (1 wt%) and insoluble parts were separated by centrifugation (10 565g, 5 min). A part of the obtained solution was separated and diluted to half the concentration to exclude matrix effects on the results. The analyte concentration was determined by recording the characteristic wavelengths of Eu (381.967 nm and 412.973 nm). The instrument required 90 min for sample uptake, followed by 30 min for rinsing and 15 min for flow stabilization. This process was repeated after each dilution.

**Photoluminescence spectroscopy.** Photoluminescence excitation and emission spectra were recorded with a Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 spectrometer equipped with a 450 W short-arc lamp (USHIO), a UV xenon flashlamp (Exelitas FX-1102), double-grated excitation and emission monochromators, a photomultiplier tube (R928P) and a TCSPC (time-correlated single-photon counting) upgrade using FluorEssence software. Samples were filled into round quartz glass cuvettes. Spectral corrections provided by the manufacturer were used to correct the spectra for spectral response of monochromators and detectors. Additionally, excitation spectra were corrected by the spectral response of the lamp with a photodiode reference detector. An edge filter (Newport, cutoff wavelength: 495 nm) was used.

For photoluminescence emission lifetime measurements in different atmospheres, the samples were filled into NMR tubes with Young valve (Norell). The tubes were evacuated ( $1 \times 10^{-6}$  bar) and flushed with helium (Nippon gases, 5.0) three times

before measuring under vacuum and then filled with 1 bar oxygen (Nippon gases, 5.0). Emission intensity decays were recorded with a Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 spectrometer using the DataStation software and fitted with mono- or biexponential decay with Decay Analysis Software 6.

**Physisorption.** Adsorption isotherms were measured on a Quantachrome Autosorb AS-1MP using AS1win software. The impregnated MOFs were used without an additional outgas step at the device and  $\text{N}_2$  (Nippon gases, 5.0) was used as adsorbate at 77 K. The saturated vapor pressure of the adsorbate  $p_0$  was dynamically determined in a reference gas cell.

**Dioxygen sensing.** Another Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 spectrometer equipped with a 450 W short-arc lamp (USHIO), double-grated excitation and emission monochromators, and a photomultiplier tube (R928P) was coupled with a physisorption device (Quantachrome Autosorb AS-1MP) to carry out the gas sensing measurements. Powders were filled in a special, L-shaped sample cell, which possesses a window made from Suprasil to prevent excitation or emission irradiation to be absorbed by the glass. A glass fiber was attached to this window and allowed measurements to be taken outside the spectrometer. All gases were purchased from Nippon gases and had a purity of 5.0 (He,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) or 4.5 ( $\text{CO}_2$ ).

At first, the sample cell was flushed with helium three times and evacuated to  $10^{-7}$  bar to measure a reference emission spectrum. Then a physisorption analysis was started containing  $p/p_0$  points from  $1 \times 10^{-5}$  to 0.99. This measurement was carried out at room temperature and  $p_0$  was set to 760 mmHg manually to ensure that the points to be collected at the desired absolute pressures. The two measurement PCs were connected in a local network and the program AutoHotkey was used to read out the Autosorb logfile from the Fluorolog PC and automatically start collection of emission spectra when oxygen was dosed to the sample cell. An edge filter (Newport, cutoff wavelength: 395 nm) was used.

Cycling measurements were carried out in the manual mode of the Autosorb and automated with help of some AutoHotkey scripts to log the cell pressure (every 0.5 s) and control the vacuum and  $\text{O}_2$  valves. The pressure was cycled between a pressure of  $1 \times 10^{-5}$  bar and about 900 mbar and the corresponding pressures were held for 150 s. The photoluminescence emission intensity at the maximum was logged every 0.1 s with the Fluorolog.

**Humidity sensing.** The Fluorolog used for the oxygen sensing measurements was also used for humidity sensing and equipped with the glass fibers for external measurements. In a glovebox, the sample was placed in a measurement chamber built for an earlier project of our group and a more detailed description can be found here.<sup>8</sup> It consists of an outer and an inner chamber, the latter being able to be closed and containing a different atmosphere than the outer chamber. Further, it possesses a gas inlet with valve and a gas outlet with bubble counter that were used to set an argon stream. Inside a glovebox, the sample was placed in the inner chamber and after flushing the outer chamber with argon, the sample was moved to the outer chamber. The argon flow was pre-dried over silica orange gel and diverted either directly to the cell or passed

through wash bottles filled with demineralized water to set a humid atmosphere. The humidity in the sample cell was measured with a Testo 645 hygrometer.

## Conclusions

In this work, we present a wide comparison of seven luminescent MOFs illuminating the pros and cons of reversible, optical oxygen sensing based on luminescence quenching by O<sub>2</sub>. Six archetype MOFs (UiO-66(Zr), UiO-67(Zr), UiO-67(Zr)-bipy, MIL-68(In), MIL-100(In) and DUT-5(Al)) were post-synthetically impregnated with Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and compared with a MOF containing Eu<sup>3+</sup> as connectivity center (MOF-76(Eu)). Subsequent to impregnation, the MOFs are able to sensitize the parity-forbidden f-f transitions-based emission of Eu<sup>3+</sup>. The Eu<sup>3+</sup> ions are loaded into the pores and statistically distributed within the latter, which was shown by a combined analysis approach of PXRD, Raman and Photoluminescence spectroscopy.

All impregnated MOFs show strong quenching in oxygen atmosphere resulting in almost complete luminescence quenching at a pressure of 1 bar. Furthermore, the quenching is already strong at a reduced pressure of 0.2 bar (87.1% for Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In)) demonstrating the ability to be used as “on-the-fly” sensors due to a “turn-off” effect with no need for an additional detector. Among the investigated samples, DUT-5(Al) was, to the best of our knowledge, the first aluminum-based MOF showing response towards oxygen. Besides the strong quenching, which allows detection of oxygen by the eye, the impregnated MOFs even showed response to an oxygen pressure of only 10<sup>-5</sup> bar marking them as highly sensitive. The MOFs with the highest quenching also show the strongest response and therefore highest sensitivity at low pressures. The investigation of the mechanism of the oxygen response starting from high vacuum reveals a quenching behavior indicated by triplet-singlet transfer of dioxygen differing from the usually observed Stern-Volmer kinetics and the already more complex “two site model”. For the first time, different pressure regions were successfully fitted separately. This mechanistic difference is caused by an increase of the quenching rate at lower pressures due to a higher accessibility of the pores. Cycling measurements over ten cycles and >65 min with Eu<sup>3+</sup>@MIL-68(In) and Eu<sup>3+</sup>@UiO-67(Zr)-bipy prove excellent reversibility of the process and stability of the selected MOFs as sensors. Investigations for nitrogen and carbon dioxide showed a low cross-sensitivity to both that can be attributed to by sensor calibration, whereas humidity showed a stronger effect marking a limit for humid air investigations. Altogether, this study shows a high overall versatility of the studied archetype MOFs post-synthetically impregnated with Eu<sup>3+</sup> ions for a reversible, rapid and robust optical sensing of dioxygen for normal pressure as well as for very low pressures requiring no further activation of the MOF systems.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Deutsche Forschungsgemeinschaft for supporting this work within the priority program SPP1928 and the project MU-1562/13-1 “Optical Sensing and Energy Transfer in Luminescent and Conductive COORNET Mixed-Matrix Membranes”. Elisa Monte is gratefully acknowledged for designing the graphical abstract.

## Notes and references

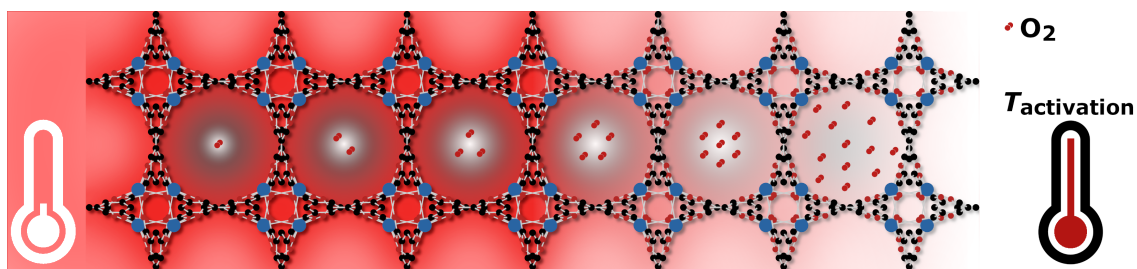
- S. N. Nangare, A. G. Patil, S. M. Chandankar and P. O. Patil, *J. Nanostruct. Chem.*, 2023, **13**, 197–242.
- I. Dalfen and S. M. Borisov, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2022, **414**, 4311–4330.
- F. Y. Yi, D. Chen, M. K. Wu, L. Han and H. L. Jiang, *ChemPlusChem*, 2016, **81**, 675–690.
- E. A. Dolgoplova, A. M. Rice, C. R. Martin and N. B. Shustova, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 4710–4728.
- G. Lan, K. Ni, E. You, M. Wang, A. Culbert, X. Jiang and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 18964–18969.
- F. Schönfeld, L. V. Meyer, F. Mühlbach, S. H. Zottnick and K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 2588–2595.
- Y. Li, *Polyhedron*, 2020, **179**, 114413.
- J. M. Stangl, D. Dietrich, A. E. Sedykh, C. Janiak and K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 9248–9257.
- Y. Zhang, S. Yuan, G. Day, X. Wang, X. Yang and H. C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **354**, 28–45.
- T. K. Pal, *Mater. Chem. Front.*, 2023, **7**, 405–441.
- T. Rasheed and F. Nabeel, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **401**, 213065.
- Y. Shen, A. Tissot and C. Serre, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 13978–14007.
- G.-L. Yang, X.-L. Jiang, H. Xu and B. Zhao, *Small*, 2021, **17**, 2005327.
- T. Xia, L. Jiang, J. Zhang, Y. Wan, Y. Yang, J. Gan, Y. Cui, Z. Yang and G. Qian, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2020, **305**, 110396.
- S.-Y. Liu, X.-L. Qi, R.-B. Lin, X.-N. Cheng, P.-Q. Liao, J.-P. Zhang and X.-M. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 5866–5872.
- S. Pennacchietti, P. Michieli, M. Galluzzo, M. Mazzone, S. Giordano and P. M. Comoglio, *Cancer Cell*, 2003, **3**, 347–361.
- L. L. Mantell and P. J. Lee, *Mol. Genet. Metab.*, 2000, **71**, 359–370.
- E. Ivers-Tiffée, K. H. Härdtl, W. Menesklou and J. Riegel, *Electrochim. Acta*, 2001, **47**, 807–814.
- P. T. Moseley, *Sens. Actuators, B*, 1992, **6**, 149–156.
- S. R. Morrison, *Sens. Actuators*, 1987, **12**, 425–440.
- M. Eltermann, K. Utt, S. Lange and R. Jaaniso, *Opt. Mater.*, 2016, **51**, 24–30.
- T. Tik, T. Paara, M. Eltermann, A. Krumme, R. Jaaniso, V. Kiisk and S. Lange, *Proc. Est. Acad. Sci.*, 2017, **66**, 450–454.
- I. Yoshiya, Y. Shimada and K. Tanaka, *Med. Biol. Eng. Comput.*, 1980, **18**, 27–32.

- 24 X. Wang and O. S. Wolfbeis, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 3666–3761.
- 25 X. Wang, K. Batra, G. Clavier, G. Maurin, B. Ding, A. Tissot and C. Serre, *Chem.–Eur. J.*, 2023, **29**, e202203136.
- 26 R. Xu, Y. Wang, X. Duan, K. Lu, D. Micheroni, A. Hu and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2158–2161.
- 27 J. An, C. M. Shade, D. A. Chengelis-Czegan, S. Petoud and N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1220–1223.
- 28 J. Lehr, M. Tropiano, P. D. Beer, S. Faulkner and J. J. Davis, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 15944–15947.
- 29 X. Qiao, Z. Ma, L. Si, W. Ding and G. Xu, *Sens. Actuators, B*, 2019, **299**, 126978.
- 30 Z. Dou, J. Yu, Y. Cui, Y. Yang, Z. Wang, D. Yang and G. Qian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5527–5530.
- 31 H. Weng, X. Y. Xu and B. Yan, *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, **502**, 8–15.
- 32 L. V. Meyer, F. Schönfeld, A. Zurawski, M. Mai, C. Feldmann and K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 4070–4079.
- 33 K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **295**, 1–45.
- 34 X. L. Qi, S. Y. Liu, R. B. Lin, P. Q. Liao, J. W. Ye, Z. Lai, Y. Guan, X. N. Cheng, J. P. Zhang and X. M. Chen, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6864–6866.
- 35 S. M. Barrett, C. Wang and W. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10329–10334.
- 36 T. O. Knedel, S. Buss, I. Maisuls, C. G. Daniliuc, C. Schlüsener, P. Brandt, O. Weingart, A. Vollrath, C. Janiak and C. A. Strassert, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 7252–7264.
- 37 T. Burger, M. V. Hernández, C. Carbonell, J. Rattenberger, H. Wiltsche, P. Falcaro, C. Slugovc and S. M. Borisov, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, **6**, 248–260.
- 38 T. Burger, C. Winkler, I. Dalfen, C. Slugovc and S. M. Borisov, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 17099–17112.
- 39 X. Y. Dong, Y. Si, J. S. Yang, C. Zhang, Z. Han, P. Luo, Z. Y. Wang, S. Q. Zang and T. C. W. Mak, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 1–9.
- 40 Y. Zhao, Q. Zhang, Y. Li, R. Zhang and G. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 15079–15085.
- 41 B. Hosseini Monjezi, B. Sapotta, S. Moulai, J. Zhang, R. Oestreich, B. P. Ladewig, K. Müller-Buschbaum, C. Janiak, T. Hashem and A. Knebel, *Chem. Ing. Tech.*, 2022, **94**, 135–144.
- 42 I. Senkowska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **122**, 93–98.
- 43 N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 1504–1518.
- 44 M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 9449–9451.
- 45 L. Li, S. Tang, C. Wang, X. Lv, M. Jiang, H. Wu and X. Zhao, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 2304–2307.
- 46 C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand and M. Latroche, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11892–11901.
- 47 T. Stumpf and M. Bolte, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2001, **57**, i10–i11.
- 48 J. Hafizovic, M. Bjørgen, U. Olsbye, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3612–3620.
- 49 J. G. Bünzli, E. Moret and J. -R. Yersin, *Helv. Chim. Acta*, 1978, **61**, 762–771.
- 50 W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak and R. S. Rana, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 3443–3457.
- 51 A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 2058–2075.
- 52 J.-C. G. Bünzli, S. Comby, A.-S. Chauvin and C. D. B. Vandevyver, *J. Rare Earths*, 2007, **25**, 257–274.
- 53 H. Nakai, J. Seo, K. Kitagawa, T. Goto, T. Matsumoto and S. Ogo, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 9492–9496.
- 54 O. Stern and M. Volmer, *Phys. Z.*, 1919, **20**, 183–188.
- 55 E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff and J. R. Bacon, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 337–342.
- 56 F. Gao, F. Luo, X. Chen, W. Yao, J. Yin, Z. Yao and L. Wang, *Microchim. Acta*, 2009, **166**, 163–167.
- 57 Z. Zhang, Y. Huang, H. Gao, J. Hang, C. Li and P. Liu, *J. Membr. Sci.*, 2020, **598**, 117800.

### 3.3 The impact of activation on the performance of optical oxygen sensing with the luminescent metal-organic framework MOF-76(Eu) (2. Publikation)

In der zweiten Publikation wurde der Einfluss einer Aktivierung von MOFs auf die Eigenschaften in der Sauerstoffdetektion untersucht. Als Modellsystem wurde MOF-76(Eu) ausgewählt, das in der ersten Publikation bereits untersucht wurde und dort ein, im Vergleich zu den imprägnierten MOFs, geringes Quenching von 68,9% zeigte. Nach einem Lösungsmittelaustausch in Methanol und anschließender Aktivierung wurde die Emission von MOF-76(Eu) deutlich stärker gequench. Die Aktivierung als wichtiger Parameter in der lumineszenzbasierten Sauerstoffsensoren mit MOFs wurde bisher in der Literatur nicht genauer betrachtet und aus diesem Grund wurde in der zweiten Publikation eine Untersuchung der genannten Beobachtungen anhand von MOF-76(Eu) mit verschiedenen Aktivierungsparametern (Temperatur, Lösungsmittelaustausch) durchgeführt. Physisorptionsmessungen ergaben, dass ohne Lösungsmittelaustausch ab einer Aktivierungstemperatur von 150 °C und höher die Mikroporen von MOF-76(Eu) zugänglich sind und die spezifische Oberfläche dementsprechend größer ist. Diese Ergebnisse korrelieren mit denen zur Sauerstoffsensoren, die unter einer Aktivierungstemperatur von 150 °C ein Quenching von ungefähr 80 % zeigen, während eine Aktivierung mit 150 °C und höher zu einem Quenching von mindestens 96,2 % führt. Des Weiteren beeinflusst die Zugänglichkeit der Mikroporen die Reaktionszeit, welche bei ausreichender Aktivierung ( $\geq 150$  °C) bei 0,2s liegt, während eine geringere Aktivierungstemperatur zu einer Reaktionszeit von 30 min führt. Die lange Dauer des Quenchings ist auf Lösungsmittelrückstände innerhalb der Poren zurückzuführen, durch welches Sauerstoff diffundieren muss. Da die Diffusionsgeschwindigkeit langsamer als in einer leeren Pore ist, verlängert sich auch die Zeit bis das Quenching sich auf einen festen Wert einstellt. Zusätzlich durchgeführte Zyklisiermessungen zwischen Vakuum und Sauerstoffatmosphäre zeigen zudem, dass bei über 150 °C aktiviertes MOF-76(Eu) nach zehn Zyklen eine vollständige Wiederherstellung der ursprünglichen Intensität erlaubt. Bei geringer Aktivierungstemperatur hingegen baut die maximal erreichbare Intensität in Abwesenheit von Sauerstoff mit jedem Zyklus immer stärker ab und lässt sich selbst mit längeren Vakuumphasen nicht wiederherstellen.

Die Experimente dieser Publikation wurden vom Erstautor unter der Betreuung von K. Müller-Buschbaum geplant und durchgeführt. J. Burkhart hat die Thermoanalyse gemessen und ausgewertet. Das Manuskript wurde vom Erstautor verfasst und von den Co-Autoren bearbeitet.



T. Kasper, J. Burkhart, K. Müller-Buschbaum

Abgebildet mit Genehmigung von *ChemPhotoChem* **2024**, e202300329.

©2024 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

DOI: 10.1002/cptc.202300329

## RESEARCH ARTICLE

# The impact of activation on the performance of optical oxygen sensing with the luminescent metal-organic framework MOF-76(Eu)

Thomas Kasper,<sup>[a]</sup> Julian Burkhart<sup>[a]</sup> and Klaus Müller-Buschbaum<sup>\*[a,b]</sup>

[a] T. Kasper, J. Burkhart, Prof. Dr. K. Müller-Buschbaum  
Institute of Inorganic and Analytical Chemistry  
Justus Liebig University  
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Giessen  
E-mail: kmbac@uni-giessen.de

[b] Prof. Dr. K. Müller-Buschbaum  
Center for Materials Research (LAMA)  
Justus Liebig University  
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

**Abstract:** The influence of activation as key parameter for oxygen sensing by luminescent metal-organic frameworks has been investigated and quantified for the archetype MOF-76(Eu). Activation at different conditions (regarding temperature and solvent-exchange for distinct vacuum pressure and heating time), shows an influence on the overall quenching, response time and cyclability due to different pore accessibility and surface area and therefore on the overall performance of the sensor. The optical sensing process is based on luminescence quenching, analyzed from high vacuum ( $10^{-7}$  bar) to dosing oxygen from 0.01 bar to 1 bar. Strong influence of the different activation parameters is observed, as MOF-76(Eu) activated at 50 °C shows some quenching of the luminescence intensity within 30 min, while methanol-exchange and subsequent activation at 250 °C leads to a quenching rate of 98.6%. In addition, the sensor response occurs more than 1000 times faster within 0.2 s. These results correlate well with physisorption data, which reveal a significant change in porosity and surface area according to the degree of activation. For a better understanding of the involved processes, adsorption isotherms were recorded, surface areas determined and correlated to the photophysical parameters, including Stern-Volmer kinetics and cycling experiments for the differently activated MOF sensors.

## Introduction

Optical sensors have developed into a widely investigated topic within the field of gas sensing.<sup>[1–3]</sup> They allow to detect various gases, e.g. oxygen,<sup>[4–6]</sup> carbon dioxide<sup>[7–9]</sup> or hydrogen sulfide,<sup>[10,11]</sup> just by the bare eye without the need for a detector. In case a separate detector is needed, they possess a high sensibility ranging down to ppb range<sup>[12,13]</sup> being competitive to other types of sensors. Furthermore, the detector can be placed

outside of the measured atmosphere allowing measurements in a closed vessel through a window.<sup>[14]</sup> The detection mechanism of optical sensors bases on many different principles fitting to the corresponding analytes, e.g. luminescence quenching,<sup>[15,16]</sup> UV-vis absorption,<sup>[17]</sup> Raman scattering<sup>[18]</sup> or plasmon resonance,<sup>[12]</sup> which enables a high selectivity. In contrast, resistive semiconducting sensors always suffer from a cross sensitivity to other gases, because their working principle bases on a changed oxygen concentration adsorbed on the surface due to reduction or oxidation.<sup>[19]</sup> Because of its oxidative nature and presence in the atmosphere, sensing oxygen is of great interest and optical sensing provides a method to see its presence with the bare eye. For daily use, embedding these sensors in packaging materials of oxygen sensitive compounds could be an interesting example for application.

Different materials were investigated for optical oxygen sensing, e.g. complexes<sup>[20]</sup> or metal-organic frameworks,<sup>[21,22]</sup> but there are also examples of inorganic materials showing optical response to oxygen.<sup>[5,23–25]</sup> A large part of the sensors using luminescence as observable consist of organic molecules,<sup>[5,6,20,21,26–33]</sup> which play a significant role in the oxygen sensing mechanism: excitation with UV radiation leads to a transfer of the molecule from its singlet ground state to the excited triplet state. In absence of oxygen this is followed by other energy transfer processes, which end in emission of visible light, e.g. after energy transfer to a luminophore. If oxygen is present, the organic molecule in its excited triplet state transfers its energy to oxygen, which is converting from triplet to singlet state.<sup>[34]</sup> Since this mechanism is very specific and requires compatible energy levels, the selectivity of these sensors is high. Metal-organic frameworks are a class of materials using this kind of mechanism, too, and due to their porous structure, bring some advantages. The high porosity is accompanied by a large surface area, which at the same time is

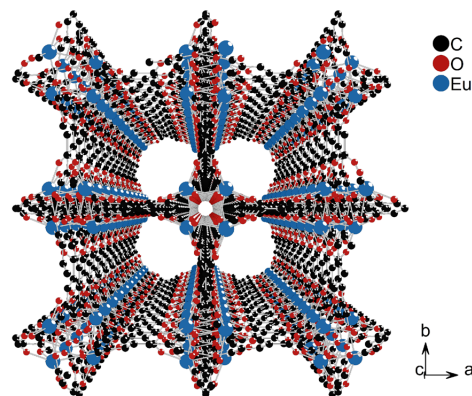
## RESEARCH ARTICLE

the interface for interactions with other species. Furthermore, it is possible to tune the properties of the pores, e.g. size and hydrophobicity, to adapt them to the desired analyte.<sup>[35,36]</sup>

MOFs very often only possess intrinsic luminescence due to the fluorescence of their ligands, which can be poorly visible. Therefore, many reports use post-synthetic modification with luminophores to obtain strongly luminescent compounds for use as sensors. In some of the earlier reports, Ir-, Ru- and Pt-complexes were used as luminophore and also act as interaction site towards oxygen.<sup>[37–42]</sup> Also, Eu-complexes were embedded into MOFs and took advantage of the characteristic, red luminescence of trivalent europium.<sup>[43]</sup> Lanthanide-based luminescence by post-synthetic impregnation with their salts, e.g. nitrates, was also achieved.<sup>[34,44,45]</sup> There are also examples of luminescent oxygen sensing that do not rely on post-synthetic modification using MOFs based on a silver cluster<sup>[6]</sup>, lanthanides<sup>[27,28,46]</sup> or other metal centers<sup>[21,29,31–33]</sup>. All this work showed the potential of optical oxygen sensing with luminescent MOFs, e.g. through quenching rates of 96.5%<sup>[21]</sup>, cycling for ten cycles and more,<sup>[6,37,39]</sup> or cross sensitivity<sup>[21,30,39]</sup>. A response time of several seconds was observed in some cases<sup>[31,34]</sup> with the fastest being 0.3 s<sup>[6]</sup>. In contrast, also much slower response times were reported, e.g. 53 s.<sup>[34]</sup> A fast response time is crucial for the sensor to be used without a detector since fast changes are easier recognizable by the eye. Consequently, a more detailed investigation on the parameters influencing response time and quenching is necessary to better understand the influence of the fundamental parameters involved. In a study on resistive hydrogen gas sensing with MOF-74(Co), a higher surface area was identified to have an influence on the performance of MOF-74(Co) variants<sup>[47]</sup> with the sensitivity towards hydrogen being much lower without activation of the MOF. Consequently, this work focuses on a parameter crucial for the accessibility of the interaction sites: activation of the MOF.

## Results and Discussion

In a previous study on luminescent oxygen sensing with MOFs,<sup>[4]</sup> we observed a weak quenching of the photoluminescence emission of MOF-76(Eu) and thereby a weaker sensitivity compared to other investigated MOFs. Therefore, we selected MOF-76(Eu) for this study, in which we identified and describe the reasons for this observation by deliberate investigation on the influence of the activation parameters and pore loading on the sensing of oxygen gas with this archetype metal-organic framework. Hence, MOF-76(Eu) was synthesized according to a modified procedure from literature<sup>[48]</sup> and activated by heating in vacuum at different temperatures to achieve different surface areas and pore accessibilities. Another procedure included a solvent exchange with methanol to remove all residues of dimethylformamide (DMF) from the pores. Other parameters (dynamic vacuum with a pressure of  $10^{-6}$  bar and heating time of 15 h) were kept constant. MOF-76(Eu) is built up by trivalent europium ions, which are connected by 1,3,5-benzenetricarboxylic acid to form the three-dimensional, microporous structure (Scheme 1). This porosity results in a large interface for interaction with other molecules, e.g. gases, but access to this surface can also be blocked by solvent molecules



**Scheme 1:** Crystal structure of MOF-76(Eu), fully activated with accessible pore system. Hydrogen omitted for clarity. Depiction based on the structure reported in reference<sup>[49]</sup>.

inside the pores as well as surface covering molecules and solids. Although there are a significant number of publications on luminescent oxygen sensing with MOFs,<sup>[27,28,32,34,42,44]</sup> none of them focuses on the influence of pore accessibility on the overall luminescence intensity quenching and the response time of the sensor. Thus, oxygen sensing measurements were carried out by dosing oxygen to the MOF starting with high vacuum ( $10^{-7}$  bar) and measuring the change of emission intensity over time for six different oxygen pressures from 0.01 bar to 1 bar. For a better understanding of the involved processes, adsorption isotherms were recorded and surface areas determined to be correlated to the results of photoluminescence (PL) spectroscopy.

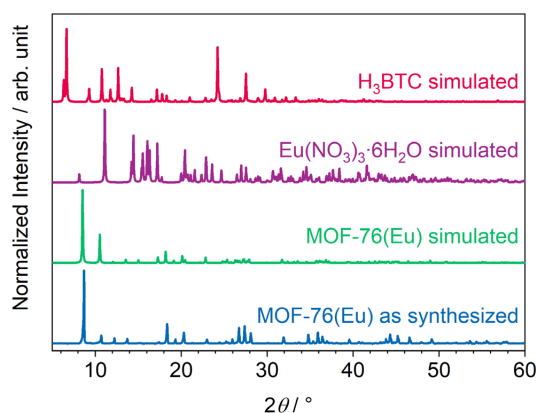
### Properties of synthesized MOF-76(Eu)

For creation of samples with different surface area and pore accessibility, MOF-76(Eu) was synthesized and then activated in dynamic vacuum ( $10^{-6}$  bar) at different temperatures (50 °C, 100 °C, 150 °C and 250 °C). Additionally, another sample was prepared by methanol-exchange and subsequent heating in dynamic vacuum ( $10^{-6}$  bar) at 250 °C. After this procedure, the samples were transferred into an argon glovebox to protect them from ambient atmosphere.

MOF-76(Eu) was successfully synthesized according to a procedure from literature,<sup>[48]</sup> which was modified by addition of hydrochloric acid for better crystallinity, as can be seen in the powder diffractograms depicted in Figure 1. No foreign reflections are observed or can be assigned to the reactants and the positions of the reflections fit to the simulated pattern of MOF-76(Eu). However, the intensity ratios of the reflections are different, which may be explained by residual solvent in the pores of the synthesized MOF-76(Eu) compared to the simulated structure, which does not contain solvent in its pores.<sup>[50,51]</sup>

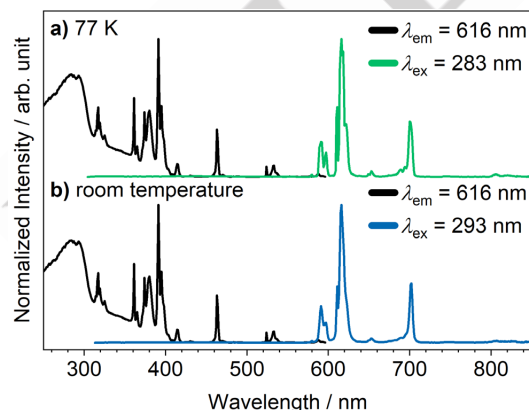
Under a UV lamp, MOF-76(Eu) shows strong, red luminescence, which is characteristic for trivalent europium and caused by its parity forbidden 4f-4f transitions. The photoluminescence spectra in Figure 2 were measured to confirm this observation. Since the 4f-4f transitions are parity forbidden, it is hardly possible to directly

## RESEARCH ARTICLE



**Figure 1:** Powder x-ray diffractogram of synthesized MOF-76(Eu) compared to simulated diffractograms of MOF-76(Eu)<sup>[49]</sup> and reactants.<sup>[52,53]</sup>

excite trivalent europium, because the light uptake is weak. Therefore, excitation mostly occurs via excitation of the ligand, followed by intersystem crossing and energy transfer from triplet states of the ligand (so called antenna effect) to excited states of  $\text{Eu}^{3+}$ , from which emission occurs. This is observed as a broad band in the excitation spectra. But the forbiddance of direct excitation is not strict and thus sharp lines corresponding to this can be seen. The emission spectra of MOF-76(Eu) show also sharp lines caused by the already mentioned narrow-banded 4f-4f transitions. The 4f orbitals of the lanthanides are shielded very well by the outer 5d orbitals and therefore they are not influenced by chemical surroundings leading to these transitions to be found at the same energy. The strongest signal corresponds to the transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  at 616 nm and also the main reason for the red color of the emission. Trivalent europium possesses some unique luminescence characteristics separating it from the other lanthanides, e.g. hypersensitive transitions. Although the 4f orbitals are shielded very well, some of them do possess a sensitivity to the chemical surrounding. In case of the aforementioned transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , this results in a splitting of the



**Figure 2:** Photoluminescence excitation (black) and emission (colored) spectra of as synthesized MOF-76(Eu) at a) 77 K (green) and b) room temperature (blue).

transition bands due to the different coordination spheres of  $\text{Eu}^{3+}$  in the structure of MOF-76(Eu).

To complete the determination of the photoluminescence properties of MOF-76(Eu), emission lifetime and quantum yield were determined (Table 1). The overall process decay time (lifetime) for the  $\text{Eu}^{3+}$  emission maximum at room temperature is 0.717(5) ms and slightly prolonged to 0.769(6) ms at 77 K due to decreased thermal quenching. These lifetime values, as well as the quantum yield of 14(3)% are in the same range as reported in the literature<sup>[49,54,55]</sup>.

**Table 1:** Photoluminescence emission lifetimes at room temperature and 77 K, and quantum yield of as synthesized MOF-76(Eu).

Temperature	$\tau$ / ms	$\Phi$ / %
Room temperature	0.717(5) <sup>[a]</sup>	14(3) <sup>[c]</sup>
77 K	0.769(6) <sup>[b]</sup>	-

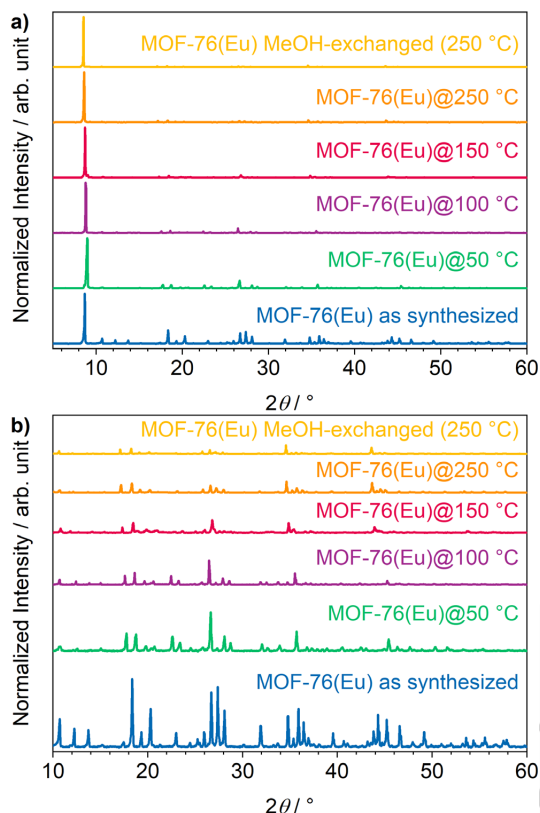
[a]  $\lambda_{\text{ex}} = 293$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 616$  nm. [b]  $\lambda_{\text{ex}} = 283$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 616$  nm. [c]  $\lambda_{\text{ex}} = 310$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 500$  nm - 725 nm.

### Effects of activation on MOF-76(Eu)

After activation, another powder diffractogram of the MOF was recorded to monitor possible changes introduced by the activation procedure (Figure 3). Since MOFs are known for changing the intensity ratios of the reflections with different pore fillings, this also provides first information about the degree of activation upon heating at different temperatures. While for as-synthesized MOF-76(Eu), the reflections at higher  $2\theta$  have distinct well observable intensity, they are reduced in intensity relative to the main reflection (100) at  $2\theta$  of  $8.7^\circ$  after activation, e.g. for methanol-exchanged MOF-76(Eu), with all reflections but the main reflection requiring an enlarged scaling to be clearly identified. The intensity distribution for the main Miller indexes indicates that is ummed up regarding reflections identifying the direction of the *a*-axis [100]. As a result, the relative intensity of reflections at higher  $2\theta$  is decreasing with an increased activation temperature and the lowest intensity is obtained for the methanol exchanged MOF-76(Eu) (Figure 3b). Furthermore, the main reflection is shifted to higher  $2\theta$  at increased temperatures (e.g.  $8.9^\circ$  after activation at  $50^\circ\text{C}$ ) indicating a contraction of the whole structure due to removal of the solvent, but shifting back to lower  $2\theta$  with further increased activation temperature. The higher temperature and especially the solvent-exchange with low-boiling methanol results in a removal of most of the solvent in the pores. The initially observed contraction could be due to interactions of the framework with the reduced amount of solvent within the pores, whereas for nearly full removal, these interactions disappear and lead to a re-expansion of the framework. For methanol exchanged MOF-76(Eu), a reflection at  $2\theta$  of  $8.5^\circ$  was observed after activation at  $250^\circ\text{C}$ .

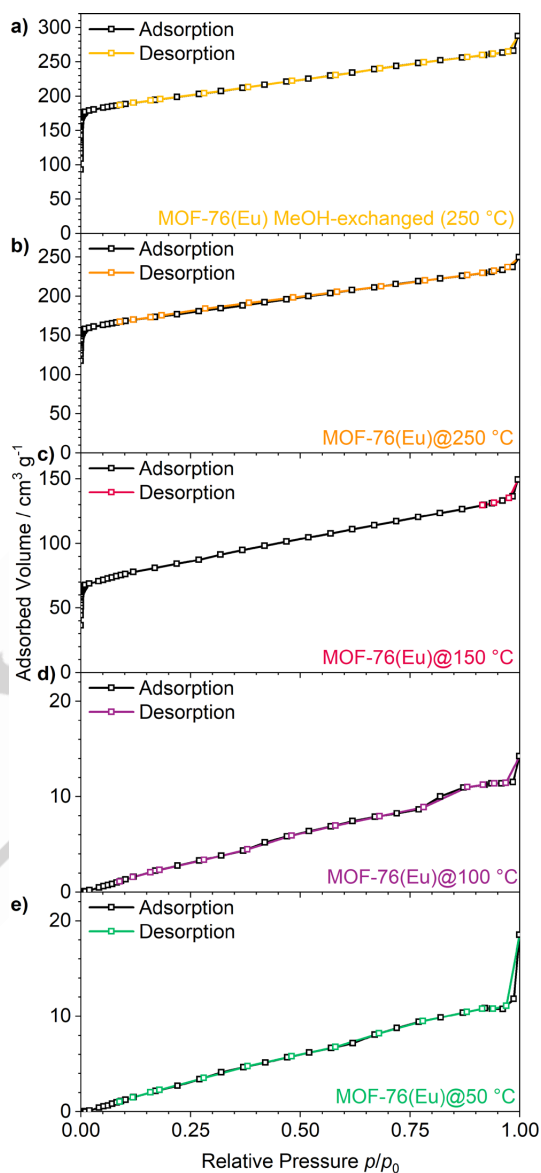
For evaluation of the activation, physisorption measurements were carried out, which can give information about the surface area and pore size. As synthesized MOFs contain residues of solvent within their pores, which are therefore blocked and should not be observed during physisorption. After activation, the pores are accessible and contribute to a higher surface area. The

## RESEARCH ARTICLE



**Figure 3:** a) Powder x-ray diffractograms of as-synthesized MOF-76(Eu) compared to MOF-76(Eu) activated at different conditions; b) respective diffractograms with a selected range in  $2\theta$  view for a better representation of low reflection intensities.

adsorption and desorption isotherms for MOF-76(Eu) activated at different temperatures (while keeping all other activation conditions constant to a vacuum of  $10^{-6}$  bar and a heating time of 15 h) are depicted in Figure 4. After activation at 50 °C and 100 °C, type II isotherms were observed, but with overlap between mono- and multilayer adsorption due to low interaction between adsorbate and adsorbent (see also supporting information for more details on physisorption data and BET fits). Estimation of the surface area via the BET method gives values of  $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and  $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  for activation at 50 °C and 100 °C, respectively, indicating that the pore system is not to hardly available. At 150 °C and above this changes drastically, the adsorption isotherm shows a high uptake of nitrogen at low  $p/p_0$  indicating microporosity. A BET surface area of  $256 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  further confirms this result. Residual solvent molecules start to evaporate from the pores at temperatures above 100 °C in vacuum and lead to accessibility of the pores. After activation at 250 °C, MOF-76(Eu) takes up even more nitrogen possessing a surface area of  $686 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . This is comparable to results observed in literature<sup>[56,57]</sup> and indicates that most residual DMF molecules have been removed. However, methanol-exchanging MOF-76(Eu) for three days before activating it by heating in vacuum



**Figure 4:** Nitrogen adsorption and desorption isotherms of MOF-76(Eu) activated under different conditions. Desorption isotherm of MOF-76(Eu)@150 °C could not be fully measured because of experimental limitations due to long equilibration times.

leads to an even higher surface area of  $768 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  due to the lower boiling point of methanol in comparison to DMF.

The results of elemental analysis (Table 2) confirm the results of the physisorption showing an increasing agreement with the calculated values for proceeding activation up to the fully methanol-activated MOF-76(Eu). A lack of activation as well as incomplete activation can also be seen by the presence of nitrogen and additional carbon and hydrogen content due to DMF inside

## RESEARCH ARTICLE

the pores of MOF-76(Eu). The similar DMF content in MOF-76(Eu)@50 °C and MOF-76(Eu)@100 °C displays that no reasonable activation can be achieved up to 100 °C, which is also in agreement with the physisorption results, as well as starting activation and lower DMF content for MOF-76(Eu)@150 °C resulting in a certain accessibility of micropores during the respective physisorption measurements. Results of elemental analysis are further confirmed by DTA/TG-MS (see supporting information), in which DMF was detected for MOF-76(Eu) activated below 150 °C, but not for activation conditions at 250 °C.

**Table 2:** Elemental composition (CHN) of MOF-76(Eu) activated at different temperatures. The degree of activation is depicted by the match (top) as well as mismatch (bottom) with the calculated values.

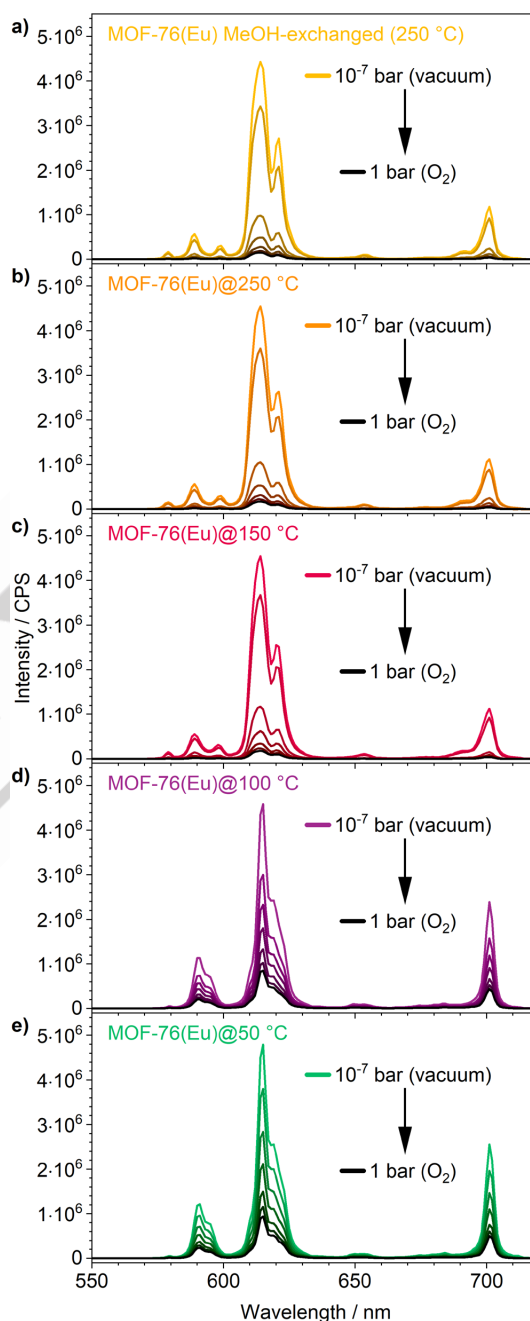
Sample	C / %	H / %	N / %
MOF-76(Eu) calculated <sup>[a]</sup>	28.7	1.3	-
MOF-76(Eu) MeOH-exchanged (250 °C)	29.8	1.5	-
MOF-76(Eu)@250 °C	30.2	1.1	-
MOF-76(Eu)@150 °C	30.8	1.5	0.7
MOF-76(Eu)@100 °C	33.4	2.6	3.3
MOF-76(Eu)@50 °C	33.4	2.5	3.2

[a] Calculated for composition  $[\text{Eu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})] (\text{EuC}_9\text{H}_5\text{O}_7)$ .

### Effects of activation on MOF-76(Eu) as O<sub>2</sub> sensor

Oxygen pressure dependent photoluminescence spectra were recorded to investigate, if the overall luminescence emission quenching correlates with the activation temperature. The photoluminescence emission spectra shown in Figure 5 were recorded 90 min after dosing oxygen to ensure equilibration of the diffusion processes and completion of the quenching process. Furthermore, they show that the presence of oxygen leads to some quenching regardless of the activation temperature. This indicates that all forms of the MOF, no matter if activated or not, in principle, are oxygen sensors. However, the degree of PL intensity quenching is very different and dependent on the degree of activation, e.g., for samples activated at 150 °C and above. Quantitatively, insufficient activation of MOF-76(Eu) at 50 °C leads to a luminescence emission quenching of 80.3% (Figure 6). Interestingly and after treatment at 100 °C, the quenching rate is almost similar with 80.7%. A larger change is observed after activation at 150 °C, which is enough to increase the quenching to 96.2%. When going to a further increased activation temperature of 250 °C, quenching reaches 96.8% of the emission intensity. Non-accessibility of the pores being partly blocked by residual DMF from the synthesis explains the lower quenching rate – however, oxygen can still interact with the MOF luminophores and quench the emission to a certain extent. Although MOF-76(Eu) was heated in vacuum and therefore the boiling point was lowered from 153 °C at ambient atmosphere, the conditions were not sufficient for completely removing DMF from the pores. This already shines light on a crucial point of oxygen sensing with metal-organic frameworks, which is not discussed in the literature yet: varying sensing results due to differing activation parameters. When a methanol-exchange of the solvent was

carried out before activation at 250 °C, a further increase of the quenching rate is observed with 98.6%, being already close to almost no emission at all. This observation fully agrees with the

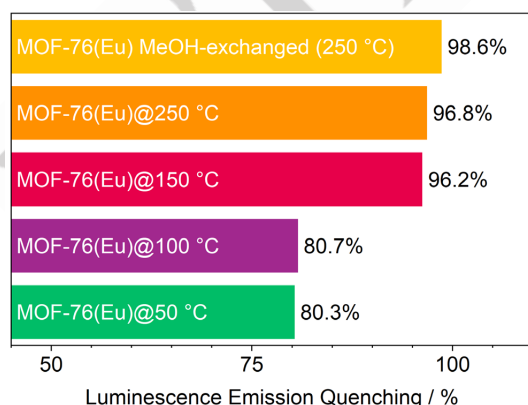


**Figure 5:** Oxygen pressure dependent quenching of photoluminescence emission intensity for MOF-76(Eu) activated at different temperatures. Spectra measured 90 min after dosing oxygen to sample. Oxygen pressures: 0.01 bar, 0.1 bar, 0.25 bar, 0.5 bar, 0.75 bar and 1 bar.

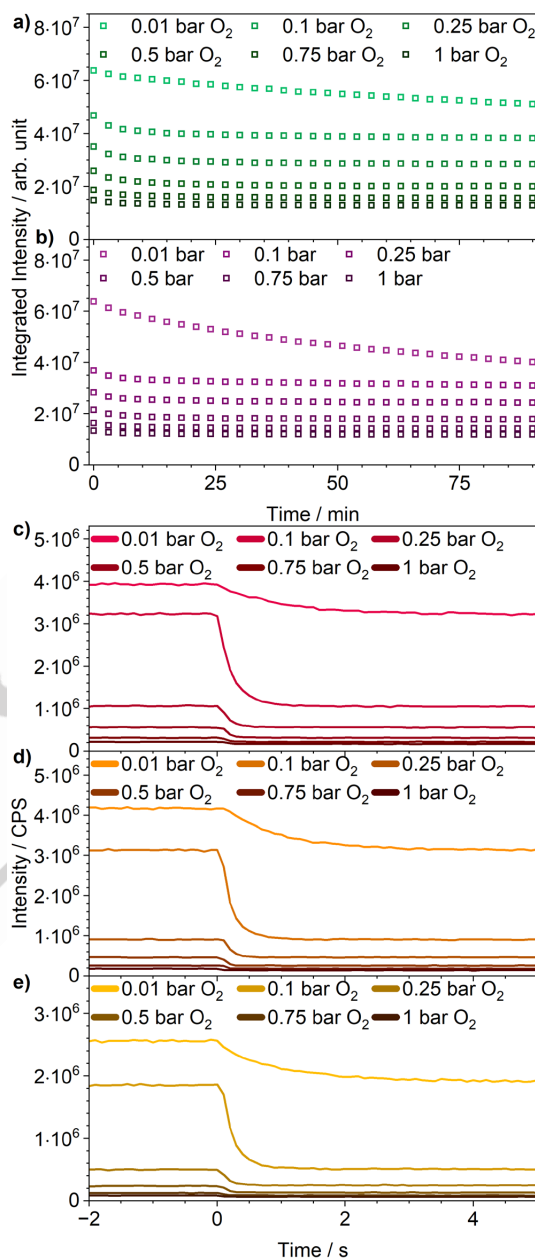
## RESEARCH ARTICLE

physisorption results since blocked pores at lower activation temperatures (50 °C, 100 °C) lead to a lower accessible surface area and therefore lower photoluminescence emission quenching. The accessibility of the micropores after activation at higher temperatures (150 °C, 250 °C) and methanol-exchange (250 °C) results in a stronger quenching, but the quenching is not fully scaling with the increase in the BET surface area, which shows a major increase from an activation temperature of 150 °C to 250 °C compared to activation at 250 °C to methanol-exchanged MOF-76(Eu). These observations imply that oxygen is able to interact with the inner surface of the MOF even after insufficient activation below 150 °C. However, since oxygen needs to diffuse through the residual DMF in the pores, which is also occupying some of the pore space (leaving less for oxygen and its interaction with the MOF), it is not possible to reach full quenching without accessibility to the pores by removal of the solvent. At a certain degree of activation, enough solvent is removed to open most of the pores. Removal of the last residuals of solvent results in an optimization of the quenching by giving access to the last unblocked quenching sites. Therefore, it can be assumed that accessing the inner surface is more important for a complete quenching than full removal of the solvent.

For a better understanding of the observations above, also time-resolved photoluminescence emission spectra were recorded (Figure 7). These measurements were conducted on two different time scales: recording of full spectra every 3 min (for 90 min) and monitoring the emission maximum of  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 614 \text{ nm}$ ) with an integration time of 0.1 s. The full spectra were integrated to consider the whole emission intensity and are depicted as single points. To ensure that no shift of the emission line maxima influences the investigations, the wavelength position of the transition maxima was monitored with full spectral analysis. For MOF-76(Eu) samples treated at 50 °C and 100 °C, full spectra were recorded every 3 min after each oxygen dosing (Figure 7a-b). In both cases, the intensity decreases within 30 min and then stays at a certain value. In opposite, the time-resolved emission spectra of MOF-76(Eu) outgassed at 150 °C and above (incl. methanol-exchanged sample) do not show such a decrease at this timescale, but on a shorter timescale within 5 s. The emission quenching process is so fast that it occurs instantly. The corresponding results are depicted in Figure 7c-e and show



**Figure 6:** Comparison of emission intensity quenching for MOF-76(Eu) activated at different temperatures.



**Figure 7:** Quenching of photoluminescence emission at different oxygen pressures over time for MOF-76(Eu) activated at a) 50 °C, b) 100 °C, c) 150 °C, d) 250 °C and e) methanol-exchanged at 250 °C.

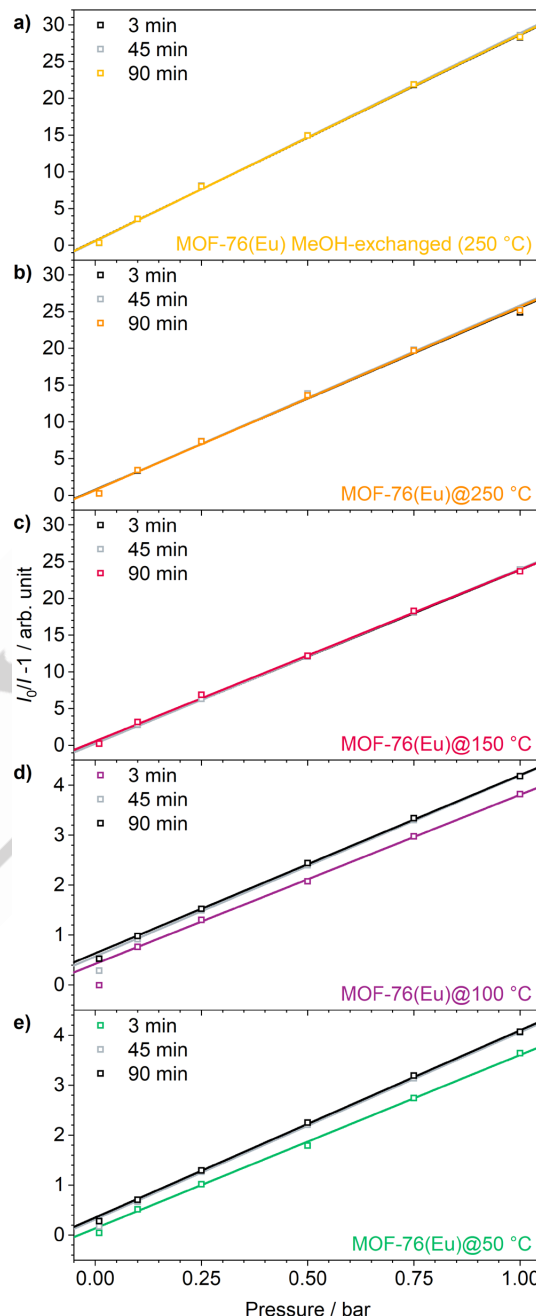
intensity decreases occurring within seconds, e.g. 2.9 s for dosing 0.01 bar oxygen into a vacuum of  $10^{-7}$  bar or only 0.2 s for going from 0.75 bar to 1 bar (MOF-76(Eu) activated at 250 °C), and therefore responding faster than MOF-76(Eu) activated below 150 °C by a factor more than 1000. Furthermore, it shows that the process is on the same timescale for all three samples activated at 150 °C and above (incl. methanol exchanged), further

## RESEARCH ARTICLE

confirming that pore accessibility is playing a larger role compared to total surface area. The observations above correlate with the observations in the physisorption measurements, which showed no porosity for the samples activated at 50 °C and 100 °C, while at 150 °C and above the micropores were observed to be accessible. In the latter case, no or less solvent is present inside the pores resulting in the easiest accessibility due to a high surface area for oxygen to interact with. In case of the samples activated at 50 °C and 100 °C, the pores are blocked by solvent molecules and therefore the interaction site is way lower. One assumption can be that luminescence emission quenching in these two samples only occurs at the outer surface area, but its accessibility in general is good, but does not explain the slow response time to oxygen in comparison to well-activated samples. Another assumption is that the inner surface area of the two samples activated at 50 °C and 100 °C is hardly, but still accessible, because diffusion through residual solvent is possible. Since diffusion in liquids is slower in comparison to the gas phase this would explain the slow response time. Since the physisorption analysis was carried out at 77 K, there is not enough energy for diffusion processes through liquids and the micropores of MOF-76(Eu) cannot be accessed and therefore were not observed. Moreover, the temperature is far below the melting point of DMF, which will act as an even larger diffusion barrier due to this fact. Another observation of the time-resolved measurements is that the response time at low pressures is longer than at higher pressures, which can be seen very well for the measurements carried out at an oxygen pressure of 0.01 bar. There are several factors that add to this observation: firstly, at higher pressures the driving force to enter the pores increases due to the larger pressure difference and therefore the intensity change, e.g., from 0.75 bar to 1 bar occurs faster than from  $10^{-7}$  bar to 0.01 bar. Furthermore, an increasing oxygen pressure is accompanied by a higher oxygen concentration also contributing to the faster quenching. The process behind optical oxygen sensing in metal-organic frameworks is usually described according to Stern-Volmer kinetics and therefore, which was selected accordingly. It expresses the correlation between the presence of a foreign gas and the luminescence emission intensity based on molecule collision:<sup>[58]</sup>

$$\frac{I_0}{I} - 1 = k_q \tau_0 \cdot [Q] = K_{SV} \cdot [Q] = K_{SV} \cdot p(Q) \quad (1)$$

In equation (1),  $I_0$  corresponds to the intensity in absence of the quencher Q,  $I$  is the emission intensity at a given quencher concentration  $[Q]$  (or partial pressure  $p(Q)$ ) and  $K_{SV}$  is the Stern-Volmer constant.  $K_{SV}$  gives a value for the strength of quenching since it is the product of quenching constant  $k_q$  and the emission lifetime in absence of the quencher  $\tau_0$ . Stern-Volmer plots are calculated from the quenching data and thus also influenced by changes in quenching intensity occurring with ongoing time. This can be seen in Figure 8d-e, in which the slope of the linear fits 3 min after dosing oxygen is lower than after 45 min or 90 min (compare also Table 3). Since the slope of the fits correspond to  $K_{SV}$ , its value increases with ongoing time, e.g. for MOF-76(Eu) activated at 50 °C a value of  $3.47 \text{ bar}^{-1}$  was obtained after 3 min, which increased to  $3.74 \text{ bar}^{-1}$  after 45 min thus showing an increase of quenching. After 90 min, there is no more change since the quenching process is already equilibrated and therefore does not show significant changes to  $K_{SV}$ . Hence, the impact of activation also shows in the determination of  $K_{SV}$ , as the slow diffusion through the pores of MOF-76(Eu) insufficiently activated at 50 or 100 °C results in a slow quenching process. In



**Figure 8:** Comparison of time and activation condition dependent Stern-Volmer kinetics after dosing of oxygen for MOF-76(Eu) activated at 50 °C and 100 °C as well as 150 °C, 250 °C and methanol-exchanged at 250 °C. For MOF-76(Eu) activated at 50 °C and 100 °C, data recorded at 0.01 bar was not considered, because no equilibrium was reached at this oxygen pressure.

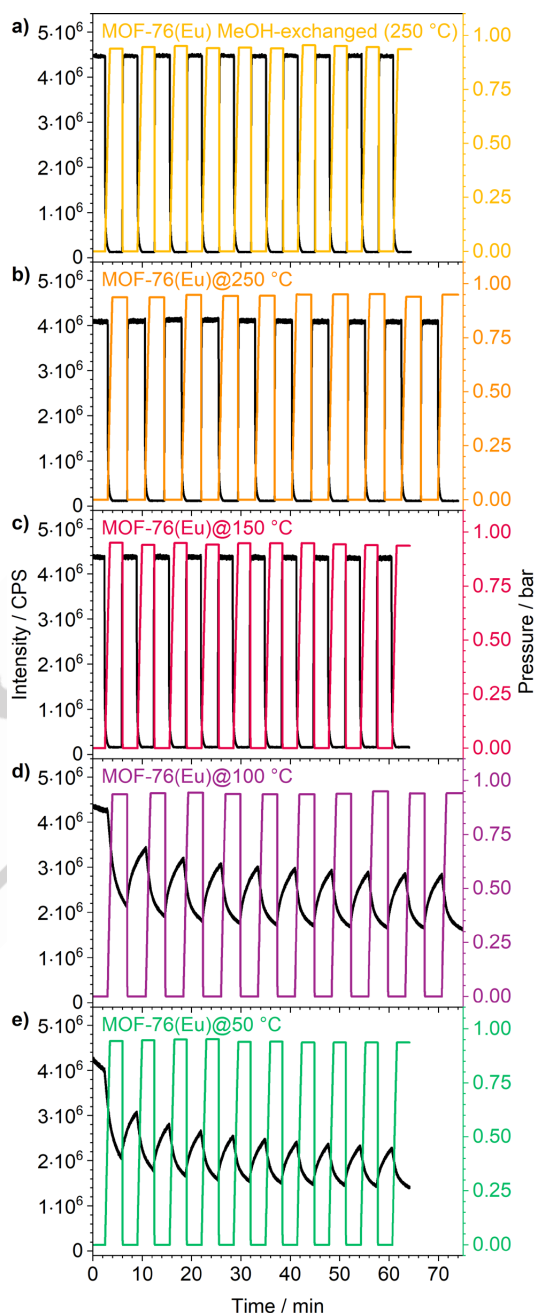
## RESEARCH ARTICLE

comparison, MOF-76(Eu) activated at 150 °C (Figure 8a-c) and above, show a significantly increased  $K_{SV}$ , as result of the stronger quenching, e.g. 23.6 bar<sup>-1</sup> after 3 min for MOF-76(Eu) activated at 150 °C. Furthermore,  $K_{SV}$  does not show a significant change over time, since the quenching process is finished within less than a second.  $K_{SV}$  is rather fluctuating around a certain value in this case which is already settled at the beginning of the measurement due to the fast diffusion of oxygen.

**Table 3:** Fit data of Stern-Volmer plots calculated for MOF-76(Eu) activated at temperatures  $T_{act}$  of 50 °C, 100 °C, 150 °C and 250 °C as well as methanol-exchanged MOF-76(Eu) at 250 °C.

$T_{act}$ / °C	$t$ / min	$K_{SV}$ / bar <sup>-1</sup>	$R^2$
50	3	3.47	0.9986
	45	3.74	0.9998
	90	3.74	0.9996
100	3	3.38	0.9995
	45	3.61	0.9998
	90	3.57	0.9998
150	3	23.6	0.9995
	45	23.7	0.9996
	90	23.3	0.9983
250	3	24.7	0.9963
	45	25.1	0.9972
	90	25.0	0.9975
250 (MeOH exchanged)	3	28.0	0.9987
	45	28.3	0.9990
	90	28.1	0.9987

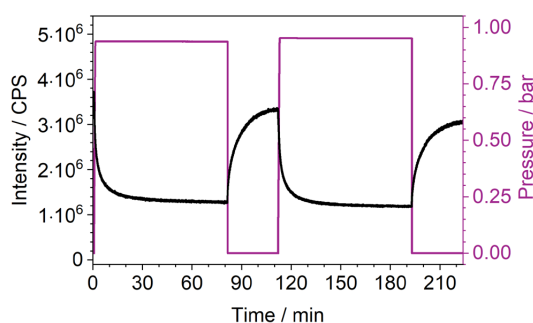
Reusability is another important property of a sensor besides sensitivity and response time. Consequently, cycling measurements usually are carried out to demonstrate if the initial photoluminescence emission intensity can be restored after multiple cycles. In this case, they were carried out to observe the influence of activation on the long-term stability of MOF-76(Eu) as an oxygen sensor and to test, if higher quenching occurs due to further removal of solvent over time. The samples were cycled between vacuum and oxygen atmosphere. After reaching the desired pressure, the sample was kept at the set pressure for 150 s before applying the next step. The total duration of the investigations varies due to the different time it takes to reach the desired pressures. Results of the cycling measurements are depicted in Figure 9. MOF-76(Eu) activated at temperatures of 150 °C and above (including methanol-exchanged sample, Figure 9a-c) shows a fast response and no decrease of the initial intensity after ten cycles. In contrast, MOF-76(Eu) activated at 50 °C and 100 °C (Figure 9d-e) shows reduction to 53.7% and 65.3% of its initial photoluminescence emission intensity in the vacuum step of the tenth cycle. Since this could be caused in part



**Figure 9:** Cycling measurements of MOF-76(Eu) activated at different conditions. The length of the cycles varies due to different times required to reach the desired pressure.

by the relatively short step holding time of 150 s, which is shorter than the response time of the sensor, another measurement of MOF-76(Eu) activated at 100 °C with an oxygen exposure time of 80 min and a vacuum step time of 30 min was carried out (Figure 10). The emission quenching reaches an equilibrium in the

## RESEARCH ARTICLE



**Figure 10:** Oxygen cycling investigation of MOF-76(Eu)@100 °C with an oxygen exposure time of 80 min and a vacuum step length of 30 min.

oxygen steps of the cycling measurements, but during vacuum steps the intensity cannot be fully recovered. This indicates that the oxygen cannot be fully removed from the pores again and the solvent is trapping it inside the pores by slowing down diffusion. In the following oxygen addition step, the emission intensity is quenched a little bit stronger than in the step before, as it was also observed in the ten-cycle measurement. Thus, a longer exposure to oxygen leads to a slowly ongoing diffusion of more oxygen into the pores. This also explains that the intensity in the second vacuum step is not fully recovered.

## Experimental

### Synthetic procedures

**Synthesis of MOF-76(Eu):** A procedure according to Rosi *et al.* was used and modified.<sup>[48]</sup> In a mixture of DMF and demineralized water (3:1, 60 mL),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (638 mg, 1.43 mmol; *abcr*, 99.9%) and 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (300 mg, 1.43 mmol; *abcr*, 98%) were dissolved. Hydrochloric acid (0.5 mL, conc.) was added and the solution transferred to a pressure tube (*Ace Glass 8648-27*, 120 mL, *Front Seal Plug*). With a heating jacket (*Horst MA03078* with *HT MC11* controller) this solution was heated to 80 °C (heating/cooling ramp: 2 h/4 h) for 12 h. The product was obtained as colorless needles and vacuum-filtrated over a fritted glass crucible (Por. 4) and washed three times with DMF.

**Activation of MOF-76(Eu):** The as-synthesized MOF (100 mg) was transferred to a glass tube with Young valve. The tube was evacuated (0.001 mbar) and the sample heated to the desired temperature using a heating jacket (*Horst MA03078* with *HT MC11 controller*) for 15 h. After this procedure the powders were transferred to an argon glovebox.

### Analytical Investigations

**X-ray powder diffraction:** Structure of the synthesized MOF was characterized using a *PANalytical X'Pert Pro* diffractometer equipped with a *X'Celerator* detector. Measurements were carried out with angle ranges of  $2\theta$  from 5° to 60°, a step width of 0.033° and an exposure time of 150 s. Copper  $K_\alpha$  radiation was used. Activated MOF-76(Eu) was prepared in an Ar glovebox using an

inert sample holder that was sealed with *Kapton* foil. *Bruker DIFFRAC.EVA Version 5.2.0.5* was used to perform a background correction on the measured powder diffractograms. Simulations of diffractograms were created with *CCDC Mercury 2021.3.0* from 5° to 60° with a step size of 0.02° and FWHM (full width at half maximum) of 0.1.

**Photoluminescence spectroscopy:** A *Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3* equipped with a 450 W short-arc lamp (*USHIO*), a UV xenon flashlamp (*Excelitas FX-1102*), double-grated excitation and emission monochromators, a photomultiplier tube (*R928P*) and a TCSPC (time-correlated single-photon counting) upgrade was used to record photoluminescence excitation and emission spectra. The spectra were corrected for spectral response of monochromators and detectors with spectral corrections provided by the manufacturer. In addition, a correction for the spectral response of the lamp was performed for the excitation spectra with a photodiode reference detector. An edge filter (*Newport*, cutoff wavelength: 495 nm) was used to cover the full spectral range. Emission intensity decays were measured using the *DataStation* software and fitted monoexponentially with *Decay Analysis Software 6*. The samples were prepared in air and filled into round quartz glass cuvettes.

Photoluminescence quantum yield was determined using another *Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3* equipped with a 450 W short-arc lamp (*USHIO*), double-grated excitation and emission monochromators and a photomultiplier tube (*R928P*) combined with a *HORIBA Quanta- $\phi$*  integrating sphere (*F-3029*). The sample was prepared in ambient atmosphere and filled into a micro cell cuvette (*Starna 18-F/ST/C/Q/10*). Reference material (magnesium oxide) and sample were measured several times and the quantum yield with standard deviation calculated subsequently. Calibration of Integrating Sphere was checked by additional standards (sodium salicylate powder,  $\lambda_{\text{ex}} = 340$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 365\text{--}600$  nm; measured QY = 55.7(4)%, literature value: 53%<sup>[59]</sup>;  $[\text{Eu}_4(\text{OAc})_{12}(\text{phenylterpyridine})_2]$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 310$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 575\text{--}720$  nm; measured QY = 64.5(2.8)%, literature value: 57.9(3.9)%<sup>[60]</sup>).

**Physisorption:** A *Quantachrome Autosorb AS-1MP* was used to perform physisorption measurements using *AS1win* software. The activated MOFs were measured without further outgassing.  $\text{N}_2$  (*Nippon gases*, 5.0) was used as adsorbate at 77 K. Surface areas were determined with the 5-point BET method using *ASiQwin version 5.2*. The linear section of the BET plot was determined via single-point BET method. The point showing the highest single-point BET surface area and the four preceding points were chosen for the 5-point BET method. Multi-point BET plots and related information can be found in the supporting information.

**Elemental analysis:** To determine the elemental composition of activated MOF-76(Eu), the powders were placed on a tin foil and pressed to a pellet. Measurements were carried out on an *Elementar Unicube*.

**Thermal analysis:** Differential thermal analysis and thermogravimetry were simultaneously measured using a *NETZSCH STA-409-PC* coupled with a *QMS 403 Aëolos Quadro*. Argon was used as protective gas with a flow rate of 20 mL · min<sup>-1</sup>

## RESEARCH ARTICLE

and as working gas with a flow rate of 30 mL · min<sup>-1</sup>. The samples (10–20 mg) were heated up to 1000 °C (ramp: 5 °C · min<sup>-1</sup>).

**Oxygen sensing:** The above-mentioned *Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3* spectrometer used for quantum yield determinations was also used for the oxygen gas sensing measurements. The spectrometer was coupled to a physisorption device (*Quantachrome Autosorb AS-1MP*). Powders were placed in an L-shaped sample cell with a window made of *Suprasil* to prevent excitation or emission radiation from being absorbed by the glass. A glass fiber was attached to this window, allowing measurements to be made outside the spectrometer. O<sub>2</sub> and He were purchased from *Nippon Gases* and had a purity of 5.0.

First, the sample cell was flushed three times with He and evacuated to 10<sup>-7</sup> bar to measure a reference emission spectrum. Then a physisorption analysis was started with *p/p<sub>0</sub>* points from 0.01 to 0.99. This measurement was performed at room temperature and *p<sub>0</sub>* was set to 760 mmHg to ensure that the points were collected at the desired absolute pressures. The two measurement PCs were connected in a local network and the program *AutoHotkey* was used to read the *Autosorb* log file from the *Fluorolog* PC and automatically start the collection of emission spectra when oxygen was dosed into the sample cell. Measurement of emission spectra was started with a time interval of 3 min. For samples showing a faster response towards oxygen the measurement was started before dosing of oxygen into the sample cell and the emission maximum of Eu<sup>3+</sup> was measured every 0.1 s (corresponding to integration time). An edge filter (*Newport*, cutoff wavelength: 400 nm) was used.

## Conclusion

In this work, an investigation on the influence of activation on luminescent oxygen sensing in MOF-76(Eu) was conducted that shows a strong impact of activation parameters on the overall performance of the sensor regarding sensitivity through quenching efficiency and response time. The archetype metal-organic framework MOF-76(Eu) is a potential optical oxygen sensor, whether activated or not, but activation is vital to reach the full potential of the sensor. To show this, MOF-76(Eu) was activated at different temperatures of 50 °C, 100 °C, 150 °C and 250 °C, and was additionally DMF/methanol-exchanged before activation at 250 °C. The different temperatures result in a different degree of solvent removal/residues from the synthesis in the MOF pores. Physisorption analysis confirmed this exhibiting no porosity for N<sub>2</sub> adsorption and low surface area for MOF-76(Eu) activated up to 100 °C. In contrast, activation at 150 °C and above showed accessible microporosity and much higher surface areas up to 768 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> for methanol-exchanged MOF-76(Eu). These observations correlate well with the oxygen sensing results in term of quenching rate and response time. Due to the low accessibility of the pores, an activation at 50 °C or 100 °C leads to a medium quenching rate of about 80% within 30 min. Residual solvent in the pores slows the diffusion of oxygen through the occupied pores down. Activating MOF-76(Eu) at 150 °C and above leads to a significant change, with a maximum for the methanol-exchanged MOF-76(Eu) activated at 250 °C accompanied by the highest quenching rate of 98.6%. As result of successful activation and removal of the solvent, the pores are more easily accessible leading to a very short response

time of only 0.2 s. Activation thereby marks the difference between a sensor suitable for “on-the-fly” sensing by the eye due to the short response time. Moreover, the residual solvent influences Stern-Volmer kinetics and results in incorrect values for Stern-Volmer constants calculated from photoluminescence spectra collected before equilibration of the system. Since the Stern-Volmer constant is considered to quantify the strength of quenching, this underlines the importance of considering the activation as key parameter for oxygen gas sensing. Cycling measurements showed that sufficient activation is also important for the reusability of MOF-76(Eu) as oxygen sensor. MOF-76(Eu) activated at 150 °C and 250 °C (including methanol-exchange) showed reversibility of the initial intensity after ten cycles, whereas activation at temperatures below 150 °C is not suitable to recover the initial PL intensity in vacuum of the first cycle. Overall, the activation of a MOF is not only important for reaching high surface areas, in oxygen gas sensing it plays a key role for several highly relevant sensing parameters ranging from sensitivity to response time and even cyclability/reusability. MOF activation thereby defines the performance of the sensor for this kind of optical sensing.

## Supporting Information

The supporting information contains further information on the BET and photoluminescence data. The authors have cited additional references within the Supporting Information.<sup>[49,53,61–65]</sup>

## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Deutsche Forschungsgemeinschaft for supporting this work within the priority program SPP1928 and the project MU-1562/13-1 “Optical Sensing and Energy Transfer in Luminescent and Conductive COORNET Mixed-Matrix Membranes”.

**Keywords:** oxygen sensing • metal-organic frameworks • luminescence • optical sensing • activation

- [1] H. Yuan, N. Li, W. Fan, H. Cai, D. Zhao, *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2104374.
- [2] H. Nazemi, A. Joseph, J. Park, A. Emadi, *Sensors* **2019**, *19*, 1285.
- [3] Y. Zhao, Y. Liu, B. Han, M. Wang, Q. Wang, Y. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *493*, 215297.
- [4] T. Kasper, M. Pavan, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. A* **2023**, DOI 10.1039/D3TA05209E.
- [5] M. Eltermann, K. Utt, S. Lange, R. Jaaniso, *Opt. Mater.* **2016**, *51*, 24–30.
- [6] X. Y. Dong, Y. Si, J. S. Yang, C. Zhang, Z. Han, P. Luo, Z. Y. Wang, S. Q. Zang, T. C. W. Mak, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–9.
- [7] Y. Tang, J. Chen, H. Wu, J. Yu, J. Jia, W. Xu, Y. Fu, Q. He, H. Cao, J. Cheng, *Dyes Pigments* **2020**, *172*, 107798.
- [8] J. Sipiør, S. Bambot, M. Romauld, G. M. Carter, J. R. Lakowicz, G. Rao, *Anal. Biochem.* **1995**, *227*, 309–318.
- [9] R. Haldar, S. Bhattacharyya, T. K. Maji, *J. Chem. Sci.* **2020**, *132*, 99.
- [10] S. K. Pandey, K.-H. Kim, K.-T. Tang, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2012**, *32*, 87–99.
- [11] F. I. M. Ali, F. Awwad, Y. E. Greish, S. T. Mahmoud, *IEEE Sens. J.* **2019**, *19*, 2394–2407.
- [12] F. A. A. Nugroho, P. Bai, I. Darmadi, G. W. Castellanos, J. Fritzsche, C. Langhammer, J. Gómez Rivas, A. Baldi, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 5737.

## RESEARCH ARTICLE

- [13] Q. Yao, G. Ren, K. Xu, L. Zhu, H. Khan, M. Mohiuddin, M. W. Khan, B. Y. Zhang, A. Jannat, F. Haque, S. Z. Reza, Y. Wang, X. Wen, A. Mitchell, J. Z. Ou, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1901383.
- [14] F. Schönfeld, L. V. Meyer, F. Mühlbach, S. H. Zotnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2588–2595.
- [15] X. Wang, K. Batra, G. Clavier, G. Maurin, B. Ding, A. Tissot, C. Serre, *Chem. – Eur. J.* **2023**, *29*, e202203136.
- [16] A. Ghosh, N. Sikdar, T. K. Maji, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 7558–7566.
- [17] I. Yoshiya, Y. Shimada, K. Tanaka, *Med. Biol. Eng. Comput.* **1980**, *18*, 27–32.
- [18] S. Hanf, R. Keiner, D. Yan, J. Popp, T. Frosch, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 5278–5285.
- [19] S. R. Morrison, *Sens. Actuators* **1987**, *12*, 425–440.
- [20] H. Nakai, J. Seo, K. Kitagawa, T. Goto, T. Matsumoto, S. Ogo, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9492–9496.
- [21] R.-B. Lin, F. Li, S.-Y. Liu, X.-L. Qi, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13429–13433.
- [22] X. Wang, Y. Jiang, A. Tissot, C. Serre, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *497*, 215454.
- [23] M. Bregnhøj, K. Strunge, R. J. Sørensen, M. Ströbele, T. Hummel, H.-J. Meyer, F. Jensen, P. R. Ogilby, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 1730–1739.
- [24] L. Riehl, A. Seyboldt, M. Ströbele, D. Enseling, T. Jüstel, M. Westberg, P. R. Ogilby, H.-J. Meyer, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15500–15506.
- [25] D. J. Osborn, G. L. Baker, R. N. Ghosh, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, *36*, 5–10.
- [26] L. V. Meyer, F. Schönfeld, A. Zurawski, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4070–4079.
- [27] X. Y. Xu, B. Yan, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8514–8521.
- [28] J. W. Ye, J. M. Lin, Z. W. Mo, C. T. He, H. L. Zhou, J. P. Zhang, X. M. Chen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4238–4243.
- [29] C. Y. Zhu, Z. Wang, J. T. Mo, Y. N. Fan, M. Pan, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 9916–9922.
- [30] T. Xia, L. Jiang, J. Zhang, Y. Wan, Y. Yang, J. Gan, Y. Cui, Z. Yang, G. Qian, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *305*, 110396.
- [31] T. Burger, C. Winkler, I. Dalfen, C. Slugovc, S. M. Borisov, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 17099–17112.
- [32] T. Burger, M. V. Hernández, C. Carbonell, J. Rattenberger, H. Wiltzsche, P. Falcaro, C. Slugovc, S. M. Borisov, *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6*, 248–260.
- [33] S.-Y. Liu, X.-L. Qi, R.-B. Lin, X.-N. Cheng, P.-Q. Liao, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5866–5872.
- [34] Z. Dou, J. Yu, Y. Cui, Y. Yang, Z. Wang, D. Yang, G. Qian, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5527–5530.
- [35] F. Y. Yi, D. Chen, M. K. Wu, L. Han, H. L. Jiang, *ChemPlusChem* **2016**, *81*, 675–690.
- [36] S. N. Nangare, A. G. Patil, S. M. Chandankar, P. O. Patil, *J. Nanostructure Chem.* **2023**, *13*, 197–242.
- [37] X. L. Qi, S. Y. Liu, R. B. Lin, P. Q. Liao, J. W. Ye, Z. Lai, Y. Guan, X. N. Cheng, J. P. Zhang, X. M. Chen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6864–6866.
- [38] S. M. Barrett, C. Wang, W. Lin, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10329–10334.
- [39] Y.-T. Chen, C.-Y. Lin, G.-H. Lee, M.-L. Ho, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 2129–2140.
- [40] M. L. Ho, Y. A. Chen, T. C. Chen, P. J. Chang, Y. P. Yu, K. Y. Cheng, C. H. Shih, G. H. Lee, H. S. Sheu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2592–2600.
- [41] Z. Xie, L. Ma, K. E. DeKrafft, A. Jin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 922–923.
- [42] T. O. Knedel, S. Buss, I. Maisuls, C. G. Daniliuc, C. Schlüsener, P. Brandt, O. Weingart, A. Vollrath, C. Janiak, C. A. Strassert, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7252–7264.
- [43] X. Qiao, Z. Ma, L. Si, W. Ding, G. Xu, *Sens. Actuators B Chem.* **2019**, *299*, 126978.
- [44] J. An, C. M. Shade, D. A. Chengelis-Czegana, S. Petoud, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1220–1223.
- [45] H. Weng, X. Y. Xu, B. Yan, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *502*, 8–15.
- [46] F. Gao, F. Luo, X. Chen, W. Yao, J. Yin, Z. Yao, L. Wang, *Microchim. Acta* **2009**, *166*, 163–167.
- [47] D.-K. Nguyen, J.-H. Lee, T. L.-H. Doan, T.-B. Nguyen, S. Park, S. S. Kim, B. T. Phan, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *523*, 146487.
- [48] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
- [49] J. Yang, Q. Yue, G.-D. Li, J.-J. Cao, G.-H. Li, J.-S. Chen, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2857–2865.
- [50] J. Hafizovic, M. Bjørgen, U. Olsbye, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3612–3620.
- [51] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey, *Science* **2007**, *315*, 1828–1831.
- [52] T. Stumpf, M. Bolte, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2001**, *57*, i10–i11.
- [53] D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 5–19.
- [54] T.-W. Duan, B. Yan, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5098–5104.
- [55] X. Yang, X. Lin, Y. Zhao, Y. S. Zhao, D. Yan, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7961–7965.
- [56] A. Garg, M. Almási, R. Saini, D. R. Paul, A. Sharma, A. Jain, I. P. Jain, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, DOI 10.1007/s11356-022-21290-y.
- [57] T. Kiyonaga, M. Higuchi, T. Kajiwara, Y. Takashima, J. Duan, K. Nagashima, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2728–2730.
- [58] O. Stern, M. Volmer, *Phys. Z.* **1919**, *20*, 183–188.
- [59] M. S. Wrighton, D. S. Ginley, D. L. Morse, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 2229–2233.
- [60] A. E. Sedykh, M. Becker, M. T. Seuffert, D. Heuler, M. Maxeiner, D. G. Kurth, C. E. Housecroft, E. C. Constable, K. Müller-Buschbaum, *ChemPhotoChem* **2023**, *7*, e202200244.
- [61] S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti, K. P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5370–5372.
- [62] C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Lacroche, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11892–11901.
- [63] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296–6301.
- [64] I. Senkowska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93–98.
- [65] R. Borjas Nevarez, S. M. Balasekaran, E. Kim, P. Weck, F. Poineau, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2018**, *74*, 307–311.



## 4 Zusammenfassung & Ausblick

In dieser Arbeit wurde die lumineszenzbasierte Sauerstoffsensorik in lanthanidhaltigen MOFs untersucht. Ein Ziel war dabei die Eignung zur *on-the-fly*-Sensorik aufzuzeigen, was insbesondere durch die Verwendung von  $\text{Eu}^{3+}$  mit dessen intensiver roter Lumineszenz erreicht werden sollte. Des Weiteren sollten neue Erkenntnisse über den Sensormechanismus gewonnen werden. Dazu wurde zunächst erfolgreich in einer systematischen Studie mit einem Vergleich von sechs mit  $\text{Eu}^{3+}$  imprägnierten Archetyp-MOFs und einem MOF mit intrinsischer  $\text{Eu}^{3+}$ -Lumineszenz gezeigt, dass MOFs mit Lanthaniden sich sehr gut zur *on-the-fly*-Sensorik eignen. Des Weiteren wurden interessante mechanistische Einblicke in das Sensorverhalten bei geringen Drücken gewonnen. Die Ergebnisse, welche währenddessen für MOF-76(Eu) erhalten wurden, führten zu Untersuchungen des Einflusses der Aktivierung auf dessen Sensorikeigenschaften. Dabei wurden Erkenntnisse über die Relevanz der Aktivierung auf die Sensoreigenschaften, aber auch über die jeweils ablaufenden Mechanismen, gewonnen.

In der ersten Publikation wurden die Sensorikeigenschaften von sechs mit  $\text{Eu}^{3+}$  imprägnierten Archetyp-MOFs und einem MOF mit intrinsischer  $\text{Eu}^{3+}$ -Lumineszenz verglichen. Dabei wurde zunächst durch einen kombinierten Ansatz aus Pulverdiffraktometrie, Raman- und Photolumineszenzspektroskopie gezeigt, dass  $\text{Eu}^{3+}$  erfolgreich in die Poren eingebracht wurde, dort zufällig verteilt ist und keine kristallographisch definierten Positionen einnimmt. In der Gassensorik zeigten alle imprägnierten MOFs ein starkes und schnelles ( $<2\text{ s}$ ) Quenching durch Sauerstoff, das mit dem Auge sehr gut erkennbar ist und damit die Eignung für eine *on-the-fly*-Sensorik demonstriert. Die quantitativen Messdaten unterstreichen den visuellen Eindruck eines starken Quenchings, welches bei einem Sauerstoffdruck von 0,2 bar einen Wert von 87,1 % erreicht ( $\text{Eu}^{3+}$ @MIL-68(In)). Die Intensitätsänderung wurde in allen Fällen bereits ab  $10^{-5}$  bar beobachtet, die MOFs mit dem stärksten Quenching zeigten auch hier die höchste Sensitivität. Dies ist zudem das erste Beispiel für eine so hohe Sensitivität in der lumineszenzbasierten Sauerstoffsensorik mit Lanthaniden in MOFs. Die Untersuchung des Mechanismus zeigte, dass eine Beschreibung der Kinetik nach den gängigen Stern-Volmer- und *Two-Site*-Modellen über den gesamten Druckbereich nicht zufriedenstellend möglich ist. Letzteres berücksichtigt zwar ein stärkeres Quenching bei kleinen Drücken durch eine zweite Quenching-Umgebung, aber nicht in dem beobachteten Ausmaß. Dieses Verhalten wird durch die Mikroporosität der MOFs erklärt, weil die Oberfläche zum größten Teil in diesen liegt. Des Weiteren nimmt mit zunehmendem Druck die Anzahl an Stößen zwischen den Sauerstoffmolekülen untereinander zu, sodass im Verhältnis weniger die Lumineszenz quenchende Stöße stattfinden. Die Untersuchungen wurden abgerundet mit Messungen der Zyklisierbarkeit und Kreuzsensitivität. Erstere zeigten eine stabile Sensorik über zehn Zyklen, während in letzteren ein

geringer Einfluss durch Stickstoff und Kohlenstoffdioxid nachgewiesen wurde. Luftfeuchtigkeit hingegen zeigte einen starken Einfluss auf die Lumineszenzintensität, wodurch auch Limitierungen von dieser Art der Sensorik gezeigt wurden.

In der zweiten Publikation wurde die Ursache für das im Vergleich zu den anderen MOFs schwache Quenching der Lumineszenz von MOF-76(Eu) untersucht, die im Zuge der ersten Publikation beobachtet wurde. Dabei wurde MOF-76(Eu) bei unterschiedlichen Temperaturen und einmal mit einem vorangehenden Lösungsmittelaustausch aktiviert und zeitabhängige Messungen zur Sauerstoffsensorik durchgeführt. Die verschiedenen Aktivierungstemperaturen führten zu einer unterschiedlichen Zugänglichkeit der Poren. Eine Aktivierung bei 50 °C bzw. 100 °C ist nicht ausreichend, um Lösungsmittelrückstände aus der Synthese zu entfernen, sodass diese die Poren blockieren. Daraus resultiert, dass Sauerstoff in der Pore durch eine Flüssigkeit diffundieren muss und dadurch die Reaktionszeit des Sensors verlangsamt, was mit der beobachteten langsamen Reaktion auf Sauerstoff übereinstimmt. Erst eine Aktivierungstemperatur von 150 °C führt zu einer Entfernung des Lösemittels aus den Poren, weshalb hier ein sofort eintretendes Quenching beobachtet wurde, das mit 0,2s zudem schneller ist als bei den imprägnierten MOFs der vorangegangenen Arbeit. Auch die Quenching-Effizienz wird beeinflusst, sodass nur bei ausreichender Aktivierung ein nahezu vollständiges Quenching stattfindet. Des Weiteren zeigten Zyklisierungsmessungen, dass die Aktivierung auch die Reversibilität der Sensorik verändert. Bei einer Aktivierungstemperatur von 150 °C und höher konnte kein Intensitätsverlust beobachtet werden, während eine geringere Temperatur dazu führt, dass die Intensität auch mit längeren Vakuumphasen nicht wiederhergestellt werden kann. Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die Aktivierung eines MOFs nicht nur relevant ist, um eine hohe Oberfläche zu erreichen, sondern dass sie in der Sauerstoffsensorik eine entscheidende Rolle für verschiedene Sensorparameter wie Sensitivität, Reaktionszeit und Wiederverwendbarkeit spielt.

Im nächsten Schritt gibt es einige Punkte, die betrachtet werden sollten, auch im Hinblick auf eine mögliche praktische Anwendung. So sollte die Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit in Zukunft weiter und mit einem spezialisierten Aufbau untersucht werden, da die Präsenz von Wasser in der Atmosphäre das Sensorsignal beeinflusst. Dabei ist eine Untersuchung des Mechanismus und einer Reversibilität von Interesse, da dadurch auch geklärt wird, ob die Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchte durch Kalibrierung des Sensors berücksichtigt werden kann. Eine Möglichkeit, um dies *in situ* zu berücksichtigen, wäre die Synthese von MOF-MOF-Kompositen, die einen zweiten Sensor zur Kalibrierung beinhaltet. Die Einbettung der MOFs in hydrophobe Polymere Membranen würde hingegen die Nutzung der MOFs als Sensoren direkt ermöglichen. Des Weiteren könnten die Unterschiede zwischen den MOFs etwas detaillierter analysiert werden. So kann eine präzisere Bestimmung des  $\text{Eu}^{3+}$ -Gehalts zu weiteren Erkenntnissen führen, aber auch die genaue Zusammensetzung der MOFs im Allgemeinen. Die Imprägnierung wurde zwar unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, jedoch könnten unterschiedliche Bedingungen zu ähnlichen  $\text{Eu}^{3+}$ -Gehalten und einer besseren Vergleichbarkeit führen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass lanthanidhaltige MOFs gut zur lumineszenzbasierten Sauerstoffsensorik geeignet sind. Das gilt sowohl für die *on-the-fly*-Sensorik

---

mit dem Auge als auch Detektion geringer Mengen. Die schnelle Reaktionszeit und das nahezu vollständige Quenching der intensiven roten Lumineszenz sind dabei Eigenschaften, die besonders hervorstechen. Des Weiteren konnten erfolgreich verschiedene Einflussfaktoren auf das Sensorverhalten gezeigt werden, welche den zugrundeliegenden Mechanismus beeinflussen. Dies äußert sich zum einen in einem stärkeren Quenching bei geringen Sauerstoffpartialdrücken und zum anderen durch stark veränderte Sensoreigenschaften bei verschiedenen Aktivierungsparametern.



# Literatur

- [1] M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 116–121.
- [2] S. Pennacchietti, P. Michieli, M. Galluzzo, M. Mazzone, S. Giordano, P. M. Comoglio, *Cancer Cell* **2003**, *3*, 347–361.
- [3] L. L. Mantell, P. J. Lee, *Mol. Genet. Metab.* **2000**, *71*, 359–370.
- [4] P. T. Moseley, *Sens. Actuators B Chem.* **1992**, *6*, 149–156.
- [5] S. R. Morrison, *Sens. Actuators* **1987**, *12*, 425–440.
- [6] E. Ivers-Tiffée, K. H. Härdtl, W. Menesklou, J. Riegel, *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 807–814.
- [7] I. Yoshiya, Y. Shimada, K. Tanaka, *Med. Biol. Eng. Comput.* **1980**, *18*, 27–32.
- [8] X.-d. Wang, O. S. Wolfbeis, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3666–3761.
- [9] M. Eltermann, K. Utt, S. Lange, R. Jaaniso, *Opt. Mater.* **2016**, *51*, 24–30.
- [10] H. Nakai, J. Seo, K. Kitagawa, T. Goto, T. Matsumoto, S. Ogo, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9492–9496.
- [11] F. N. Castellano, J. R. Lakowicz, *Photochem. Photobiol.* **1998**, *67*, 179.
- [12] R.-B. Lin, F. Li, S.-Y. Liu, X.-L. Qi, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13429–13433.
- [13] L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. M. Buschbaum, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8093–8108.
- [14] T. Burger, C. Winkler, I. Dalfen, C. Slugovc, S. M. Borisov, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 17099–17112.
- [15] T. Burger, M. V. Hernández, C. Carbonell, J. Rattenberger, H. Wiltsche, P. Falcaro, C. Slugovc, S. M. Borisov, *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6*, 248–260.
- [16] S.-Y. Liu, X.-L. Qi, R.-B. Lin, X.-N. Cheng, P.-Q. Liao, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5866–5872.
- [17] X. Y. Dong, Y. Si, J. S. Yang, C. Zhang, Z. Han, P. Luo, Z. Y. Wang, S. Q. Zang, T. C. Mak, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–9.
- [18] X. Y. Xu, B. Yan, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8514–8521.
- [19] J. W. Ye, J. M. Lin, Z. W. Mo, C. T. He, H. L. Zhou, J. P. Zhang, X. M. Chen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4238–4243.
- [20] C. Y. Zhu, Z. Wang, J. T. Mo, Y. N. Fan, M. Pan, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 9916–9922.

- [21] T. Xia, L. Jiang, J. Zhang, Y. Wan, Y. Yang, J. Gan, Y. Cui, Z. Yang, G. Qian, *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *305*, 110396.
- [22] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- [23] I. Senkowska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93–98.
- [24] T. Kasper, M. Pavan, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 769–780.
- [25] K. Barthelet, J. Marrot, G. Férey, D. Riou, *Chem. Commun.* **2004**, 520–521.
- [26] C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11892–11901.
- [27] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296–6301.
- [28] Z. Dou, J. Yu, Y. Cui, Y. Yang, Z. Wang, D. Yang, G. Qian, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5527–5530.
- [29] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504–1518.
- [30] M. J. Vitorino, T. Devic, M. Tromp, G. Férey, M. Visseaux, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1923–1932.
- [31] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- [32] S. Biswas, J. Zhang, Z. Li, Y.-Y. Liu, M. Grzywa, L. Sun, D. Volkmer, P. V. D. Voort, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4730–4737.
- [33] S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalieri, S. Jakobsen, M. H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K. P. Lillerud, S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1614–1626.
- [34] M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632–6640.
- [35] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315–1329.
- [36] S. Mandal, S. Natarajan, P. Mani, A. Pankajakshan, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2006291.
- [37] S. Yuan, Y.-P. Chen, J. Qin, W. Lu, X. Wang, Q. Zhang, M. Bosch, T.-F. Liu, X. Lian, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14696–14700.
- [38] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368–12369.
- [39] Z. Xiaoxiong, Z. Wenjun, L. Cuiliu, Q. Xiaohong, Z. Chengyu, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 3910–3915.
- [40] J. An, C. M. Shade, D. A. Chengelis-Czegán, S. Petoud, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1220–1223.
- [41] W. Schrimpf, J. Jiang, Z. Ji, P. Hirschle, D. C. Lamb, O. M. Yaghi, S. Wuttke, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1647.
- [42] X. Qiao, Z. Ma, L. Si, W. Ding, G. Xu, *Sens. Actuators B Chem.* **2019**, *299*, 126978.

- 
- [43] A. Fick, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1855**, *10*, 30–39.
- [44] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 549–560.
- [45] M. von Smoluchowski, *Ann. Phys.* **1906**, *326*, 756–780.
- [46] M. Knudsen, *Ann. Phys.* **1909**, *333*, 75–130.
- [47] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283–4374.
- [48] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva in *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, (Hrsg.: P. Hänninen, H. Härmä), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, S. 1–45.
- [49] P. A. Tanner, C.-K. Duan, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 3026–3029.
- [50] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1–45.
- [51] O. Stern, M. Volmer, *Phys. Z.* **1919**, *20*, 183–188.
- [52] E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, J. R. Bacon, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 337–342.
- [53] S. M. Barrett, C. Wang, W. Lin, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10329–10334.
- [54] J. W. Ye, H. L. Zhou, S. Y. Liu, X. N. Cheng, R. B. Lin, X. L. Qi, J. P. Zhang, X. M. Chen, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8255–8260.
- [55] Z. Xie, L. Ma, K. E. DeKrafft, A. Jin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 922–923.
- [56] M. L. Ho, Y. A. Chen, T. C. Chen, P. J. Chang, Y. P. Yu, K. Y. Cheng, C. H. Shih, G. H. Lee, H. S. Sheu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2592–2600.
- [57] X. L. Qi, S. Y. Liu, R. B. Lin, P. Q. Liao, J. W. Ye, Z. Lai, Y. Guan, X. N. Cheng, J. P. Zhang, X. M. Chen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6864–6866.
- [58] Y.-T. Chen, C.-Y. Lin, G.-H. Lee, M.-L. Ho, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 2129–2140.
- [59] T. O. Knedel, S. Buss, I. Maisuls, C. G. Daniliuc, C. Schlüsener, P. Brandt, O. Weingart, A. Vollrath, C. Janiak, C. A. Strassert, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7252–7264.
- [60] H. Weng, X. Y. Xu, B. Yan, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *502*, 8–15.
- [61] D. Kohl, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, *34*, R125.
- [62] T. Deng, J. Zeng, S. Wang, S. Yan, A. Chen, *Meas. Sci. Technol.* **2019**, *30*, 115203.
- [63] A. Alassi, M. Benammar, D. Brett, *Sensors* **2017**, *17*, 2799.
- [64] S. Hanf, R. Keiner, D. Yan, J. Popp, T. Frosch, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 5278–5285.



# Anhang

## Supporting Information 1. Publikation

# Electronic Supplementary Information

On the Validity of Rapid Optical Sensing of Dioxygen by Means of Sensitivity, Stability, and Reversibility for Archetype MOFs Post-synthetically Modified with  $\text{Eu}^{3+}$

*Thomas Kasper, Matilde Pavan, Klaus Müller-Buschbaum*

### Table of contents

Images of Crystal Structures.....	2
X-Ray Powder Diffraction of synthesized MOFs.....	5
Photoluminescence emission spectra .....	9
Stern-Volmer plot data.....	10
Kinetic fits according to “two site model” .....	11
Additional sensor cycling measurements.....	14
X-Ray Powder Diffraction of MOFs after oxygen sensing experiments .....	16
Microwave plasma atomic emission spectroscopy.....	17
References.....	17

## Images of Crystal Structures

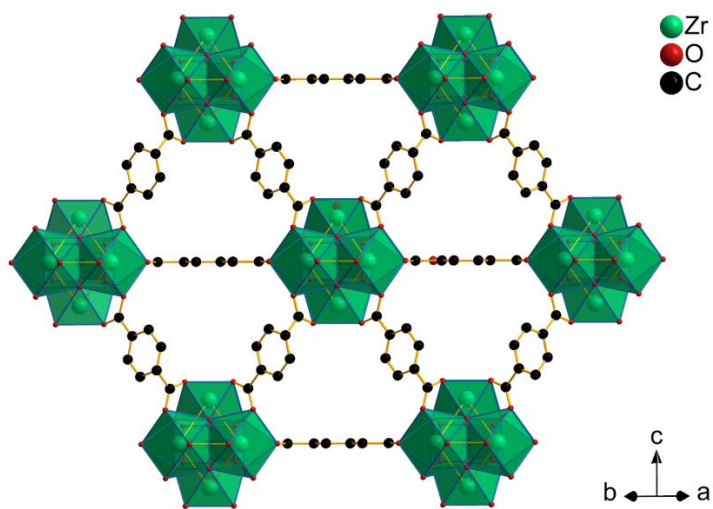


Figure S1: Crystal structure of UiO-66(Zr). Hydrogen omitted for clarity. Image based on structure according to Ref.<sup>1</sup>.

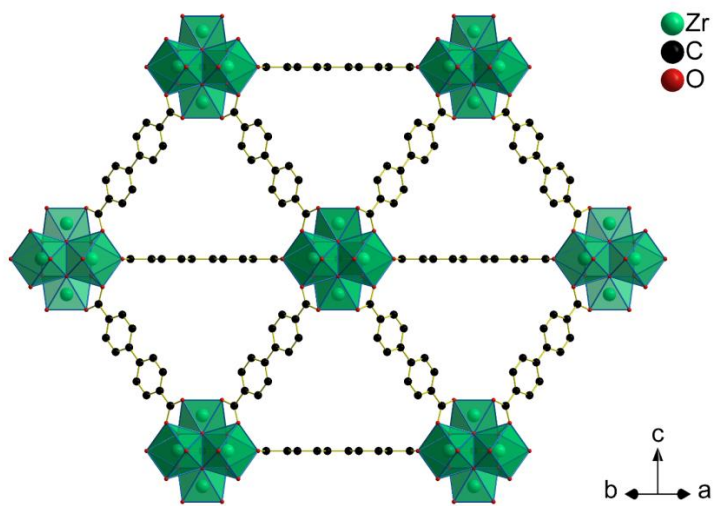


Figure S2: Crystal structure of UiO-67(Zr). Hydrogen atoms omitted for clarity. Image based on structure according to Ref.<sup>1</sup>

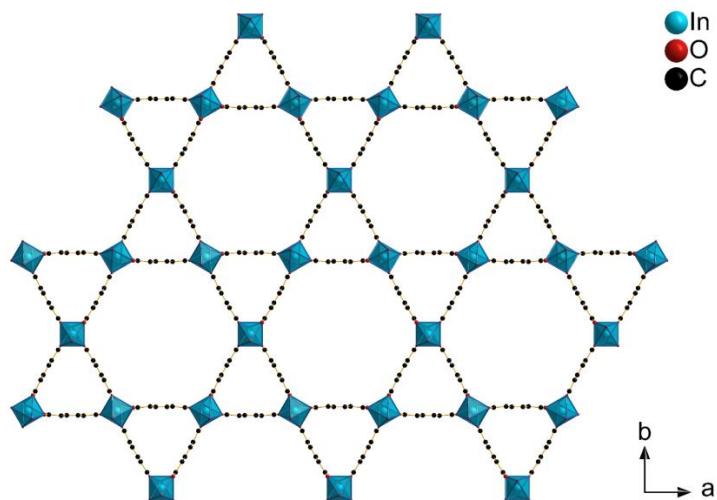


Figure S3: Crystal structure of MIL-68(In). Hydrogen atoms omitted for clarity. Image based on structure according to Ref. <sup>2</sup>

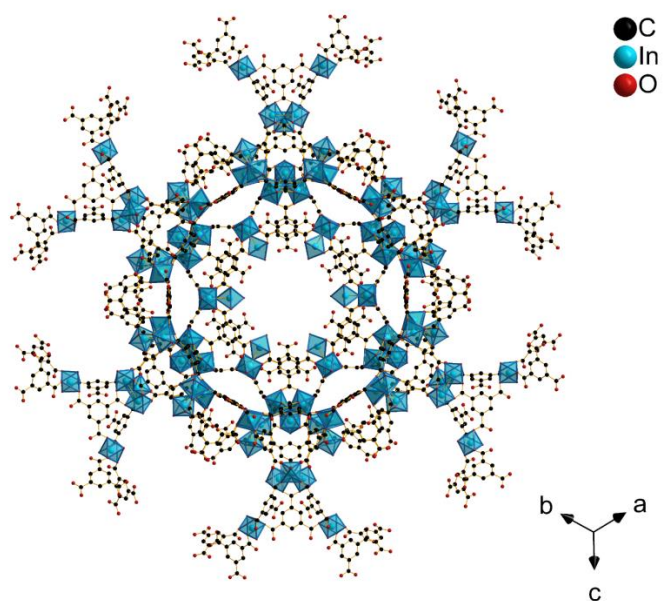


Figure S4: Crystal structure of MIL-100(In). Hydrogen atoms omitted for clarity. Image based on structure according to Ref. <sup>3</sup>

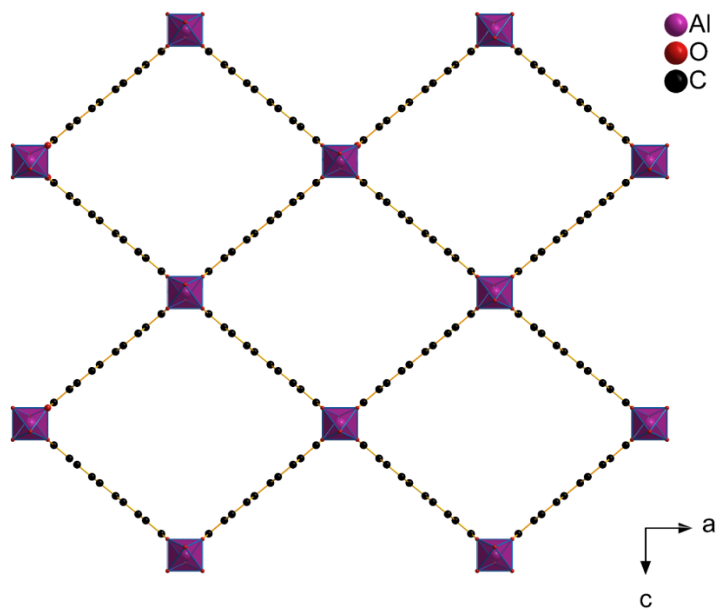


Figure S5: Crystal structure of DUT-5(Al). Hydrogen atoms omitted for clarity. Image based on structure according to Ref.<sup>4</sup>

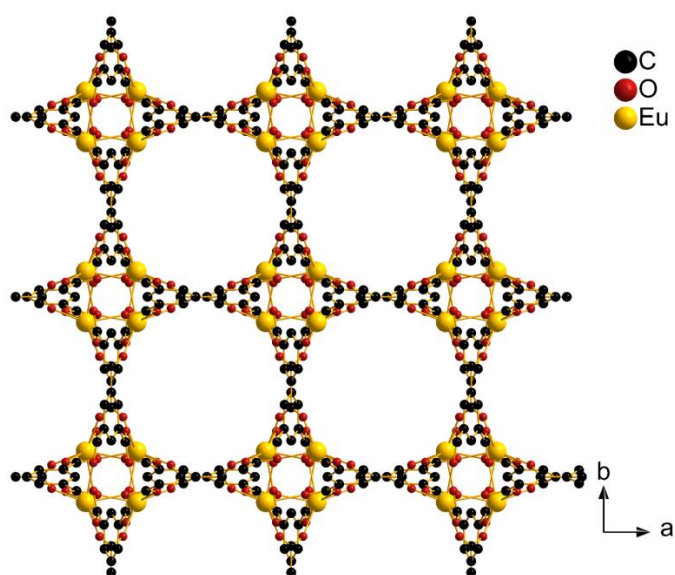


Figure S6: Crystal structure of MOF-76(Eu). Hydrogen atoms omitted for clarity. Image based on structure according to Ref.<sup>5</sup>

## X-Ray Powder Diffraction of synthesized MOFs

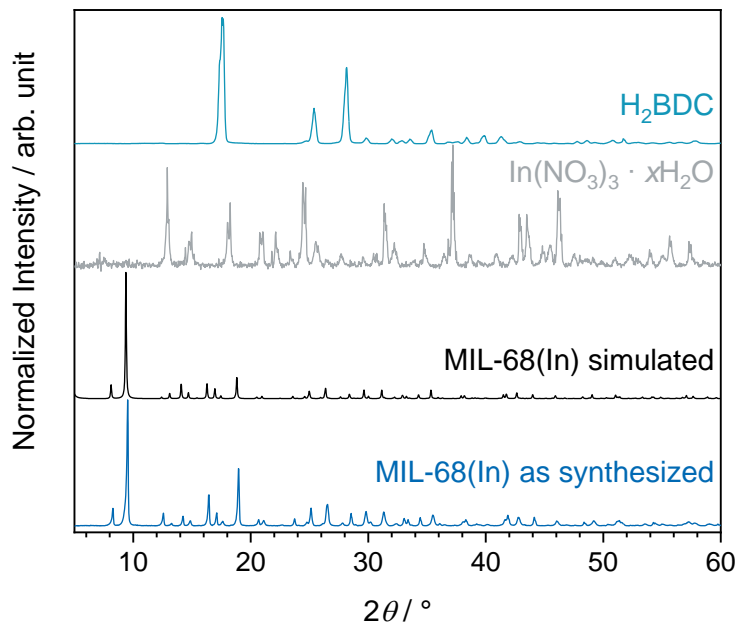


Figure S7. X-ray powder diffractograms of as-synthesized MIL-68(In) compared to simulated and recorded and diffractograms of reagents.<sup>2</sup>

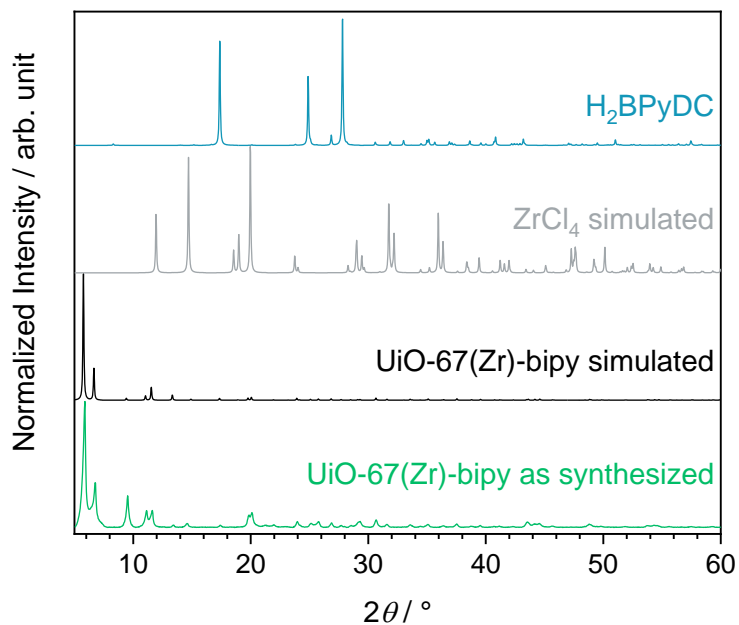


Figure S8. X-ray powder diffractograms of as-synthesized UiO-67(Zr)-bipy compared to simulated and recorded and diffractograms of reagents.<sup>3,6</sup>

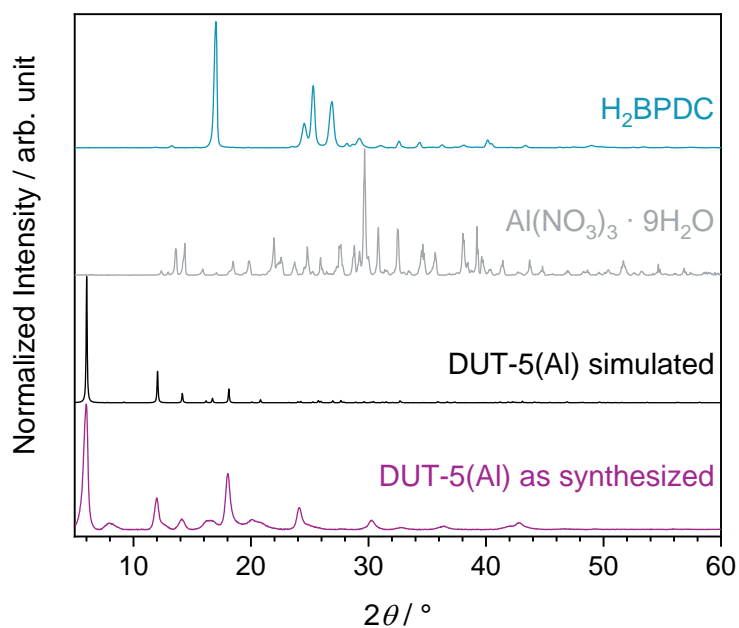


Figure S9. X-ray powder diffractograms of as-synthesized DUT-5(Al) compared to simulated and recorded and diffractograms of reagents.<sup>4</sup>

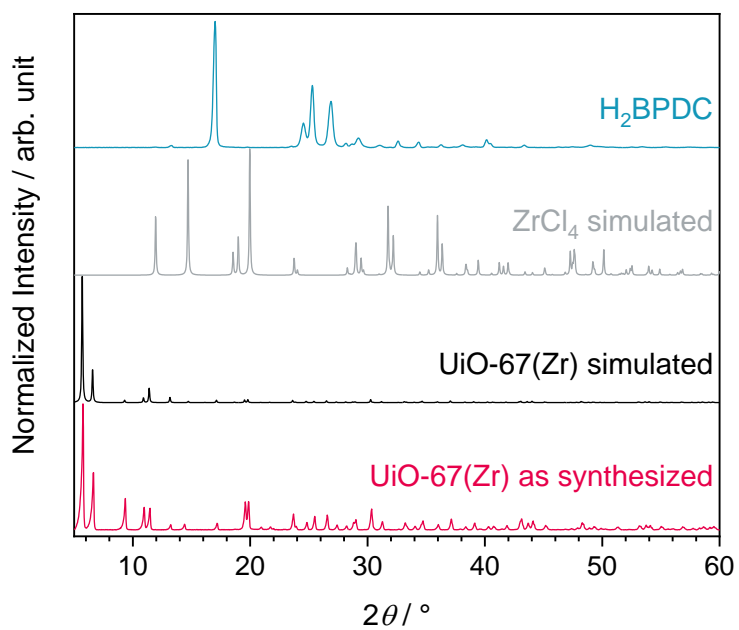


Figure S10. X-ray powder diffractograms of as-synthesized UiO-67(Zr) compared to simulated and recorded and diffractograms of reagents.<sup>4,6</sup>

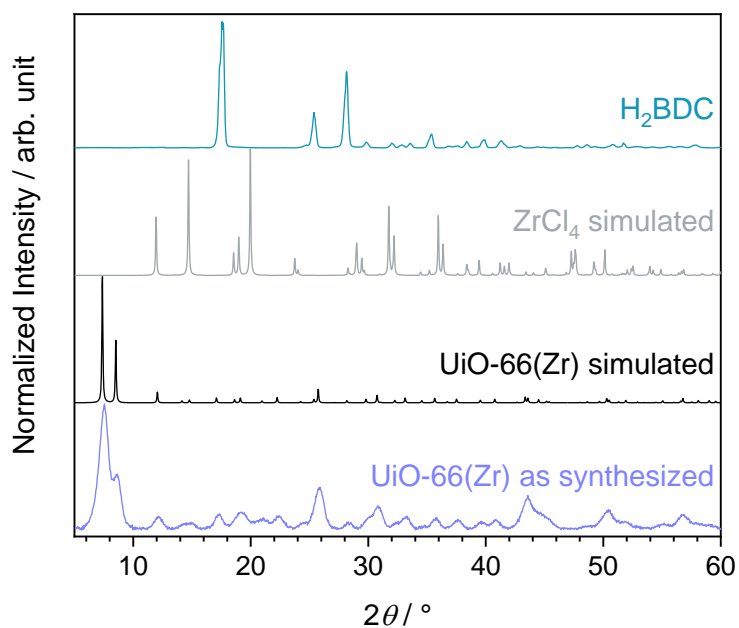


Figure S11. X-ray powder diffractograms of as-synthesized UiO-66(Zr) compared to simulated and recorded and diffractograms of reagents.<sup>4,6</sup>

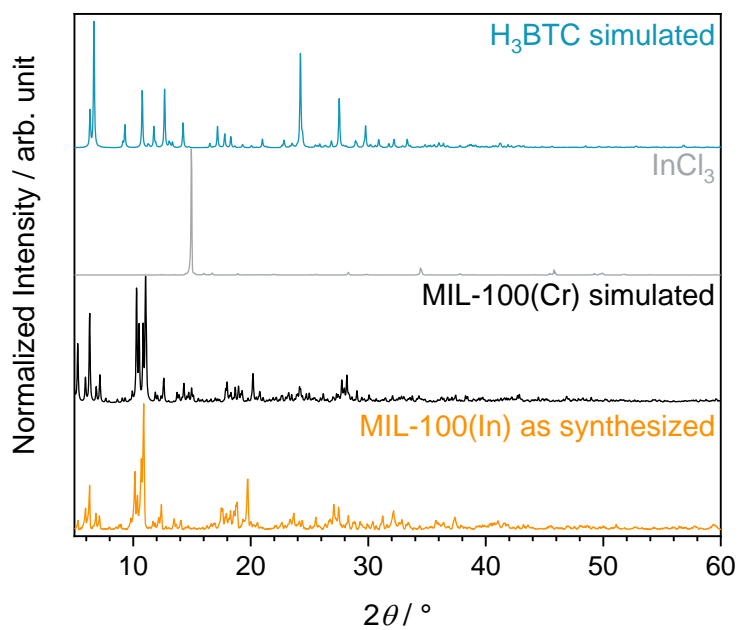
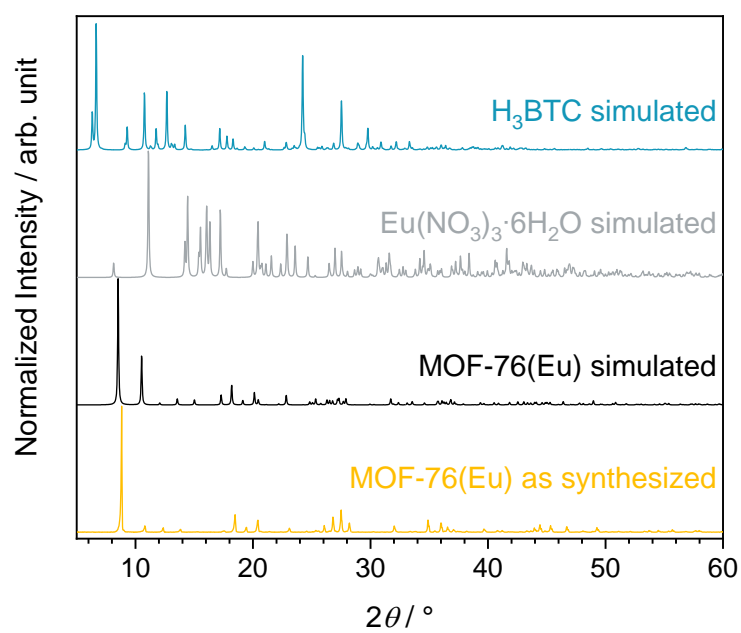
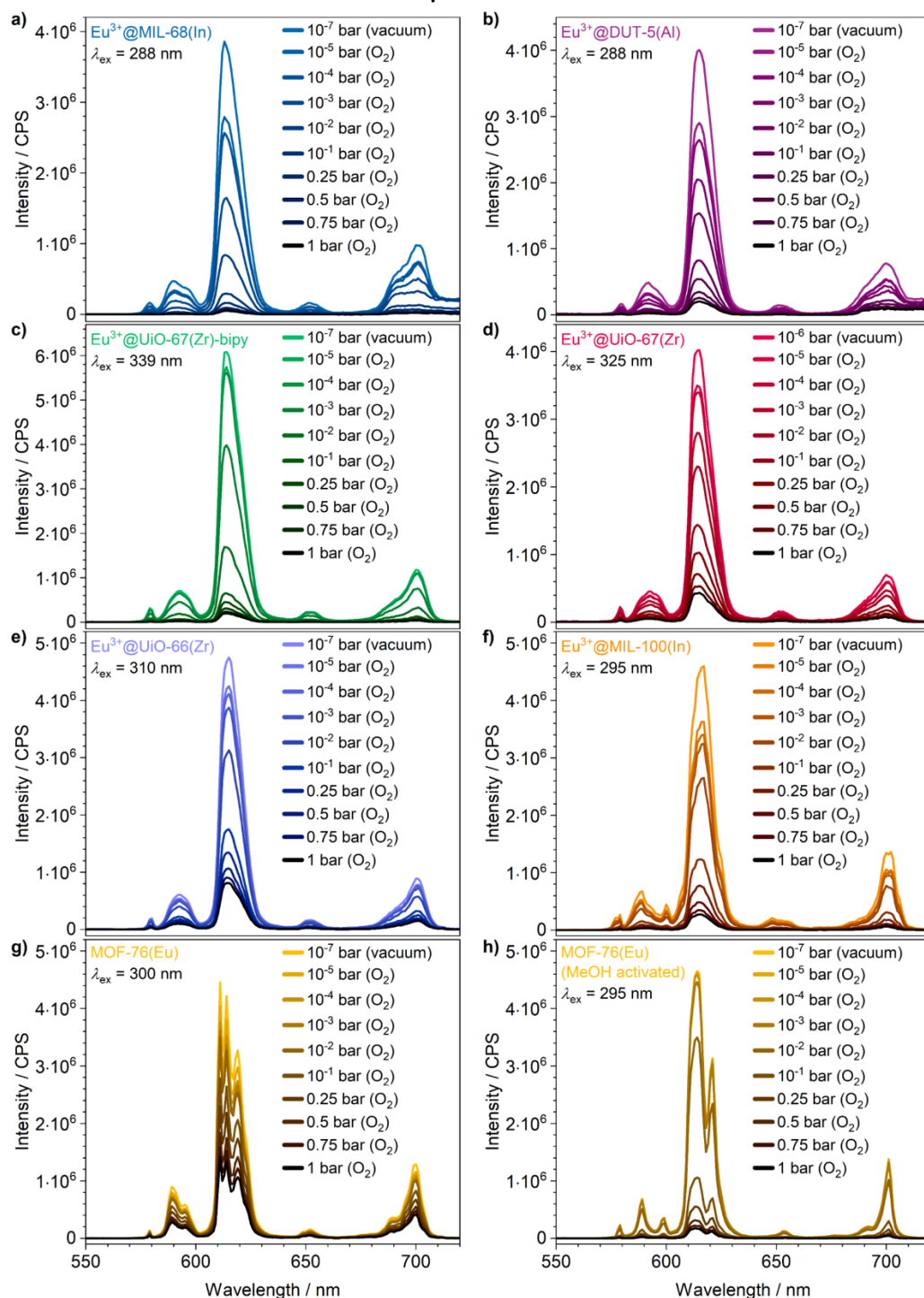


Figure S12. X-ray powder diffractograms of as-synthesized MIL-100(In) compared to simulated and recorded and diffractograms of reagents.<sup>3,7</sup>



**Figure S13.** X-ray powder diffractograms of as-synthesized MOF-76(Eu) compared to simulated and recorded and diffractograms of reagents.<sup>5,7</sup>

## Photoluminescence emission spectra



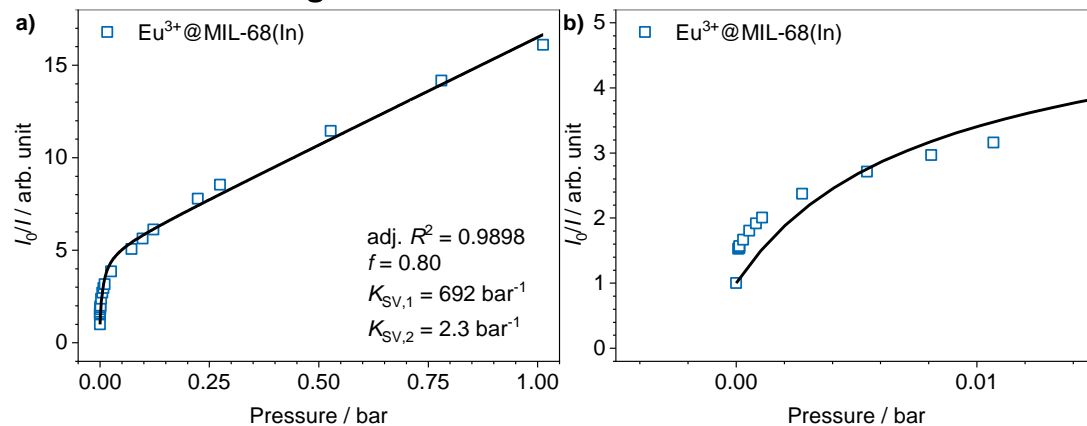
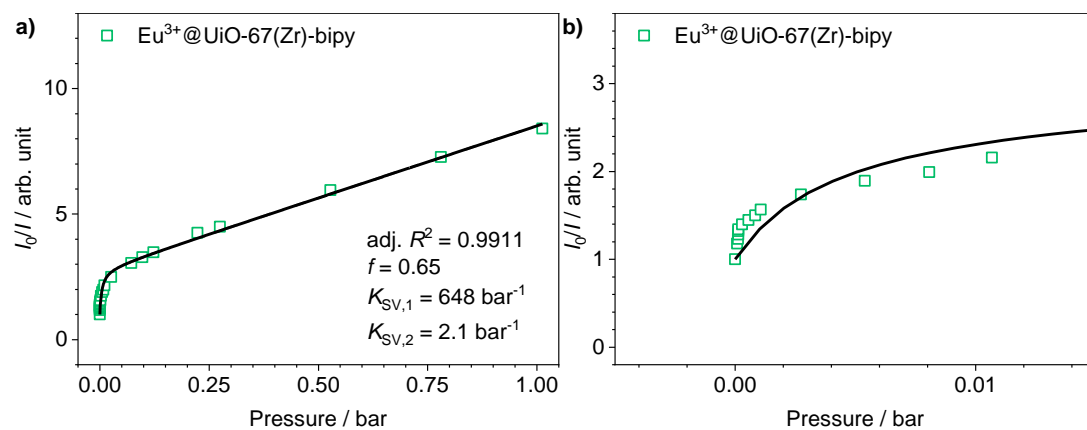
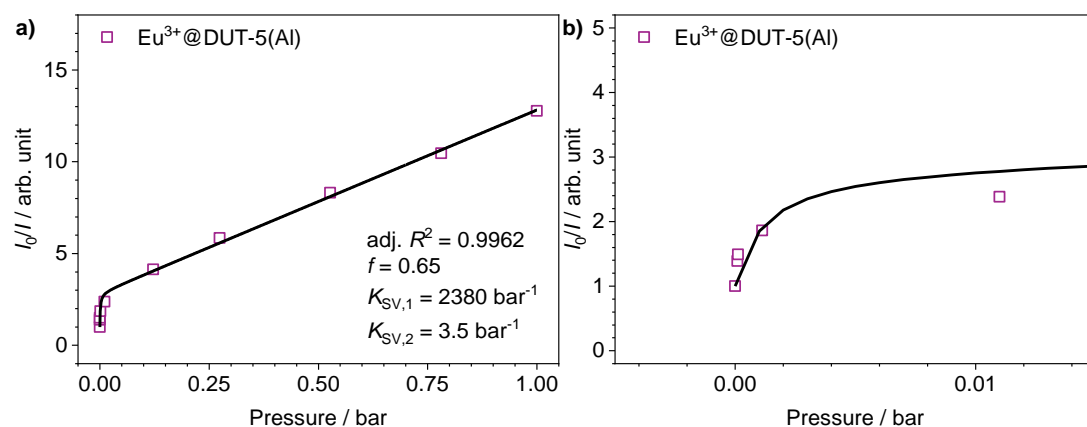
**Figure S14:** Luminescence emission quenching by intensity decrease of a-f) the impregnated MOFs and g) as synthesized and h) methanol-exchanged MOF-76(Eu) under different oxygen pressures.

## Stern-Volmer plot data

**Table S1.** Fitted equation of Stern-Volmer plots, plotted pressure regions and corresponding  $R^2$  values.

Sample	Linear equation of fit	$p$	$R^2$
Eu <sup>3+</sup> @MIL-68(In)	$\frac{I_0}{I} - 1 = 10.61 \cdot p + 4.63$	0.2 bar until 1.02 bar	0.9976
Eu <sup>3+</sup> @UiO-67(Zr)- bipy	$\frac{I_0}{I} - 1 = 5.32 \cdot p + 2.08$	0.1 bar until 1.02 bar	0.9991
Eu <sup>3+</sup> @DUT-5(Al)	$\frac{I_0}{I} - 1 = 9.65 \cdot p + 2.09$	0.1 bar until 1.02 bar	0.9984
Eu <sup>3+</sup> @UiO-67(Zr)	$\frac{I_0}{I} - 1 = 7.64 \cdot p + 0.69$	$1 \cdot 10^{-3}$ bar until 1.02 bar	0.9977
Eu <sup>3+</sup> @UiO-66(Zr)	$\frac{I_0}{I} - 1 = 3.66 \cdot p + 1.33$	$5 \cdot 10^{-2}$ bar until 1.02 bar	0.9810
Eu <sup>3+</sup> @MIL-100(In)	$\frac{I_0}{I} - 1 = 17.17 \cdot p + 0.63$	$1 \cdot 10^{-3}$ bar until 1.02 bar	0.9988
MOF-76(Eu)	$\frac{I_0}{I} - 1 = 1.88 \cdot p + 0.37$	$1 \cdot 10^{-2}$ bar until 1.02 bar	0.9922

## Kinetic fits according to “two site model”

Figure S15: a) Kinetic fit according to “two site model” and b) enlarged view of points at low pressures for  $\text{Eu}^{3+}@MIL-68(\text{In})$ .Figure S16: a) Kinetic fit according to “two site model” and b) enlarged view of points at low pressures for  $\text{Eu}^{3+}@UiO-67(\text{Zr})\text{-bipy}$ .Figure S17: a) Kinetic fit according to “two site model” and b) enlarged view of points at low pressures for  $\text{Eu}^{3+}@DUT-5(\text{Al})$ .

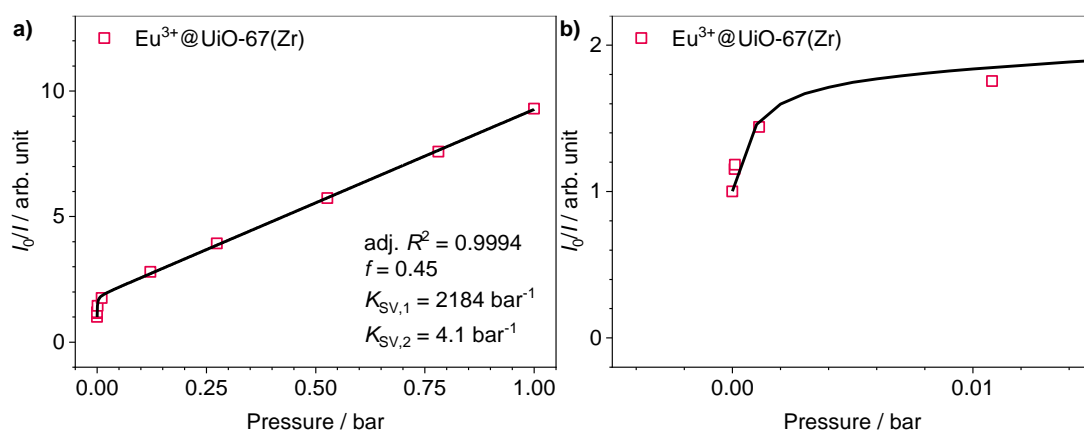


Figure S18: a) Kinetic fit according to "two site model" and b) enlarged view of points at low pressures for  $\text{Eu}^{3+}@UiO-67(\text{Zr})$ .

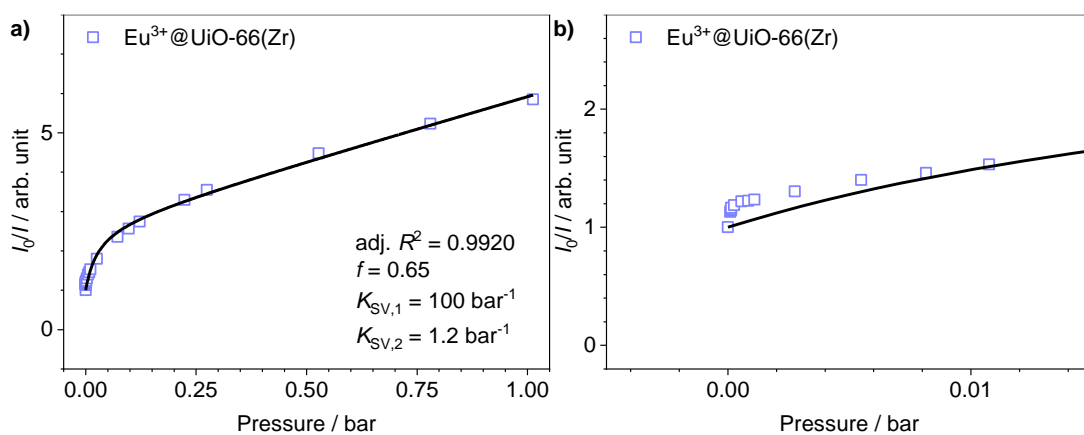


Figure S19: a) Kinetic fit according to "two site model" and b) enlarged view of points at low pressures for  $\text{Eu}^{3+}@UiO-66(\text{Zr})$ .

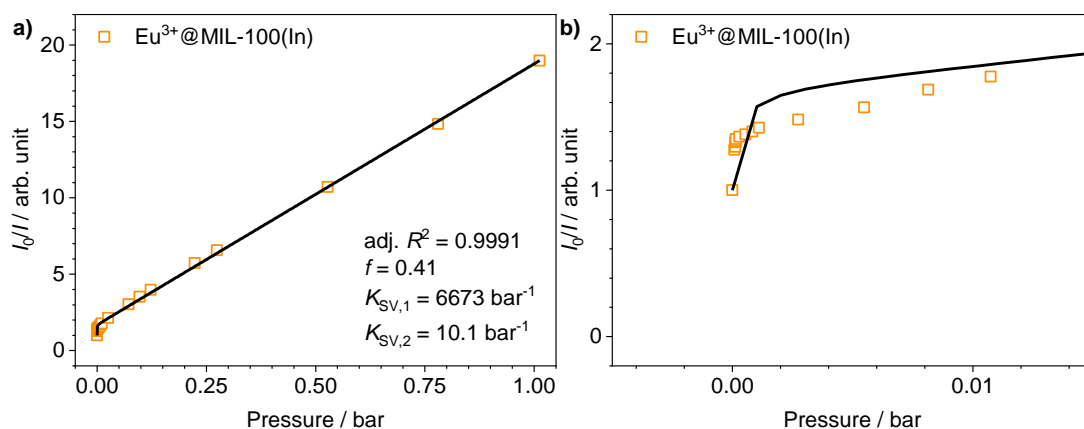


Figure S20: a) Kinetic fit according to "two site model" and b) enlarged view of points at low pressures for  $\text{Eu}^{3+}@MIL-100(\text{In})$ .

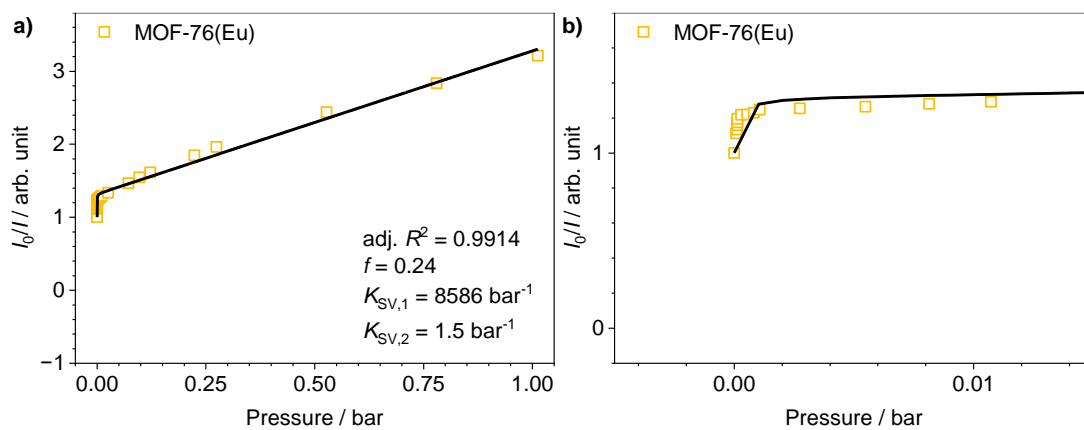


Figure S21: a) Kinetic fit according to "two site model" and b) enlarged view of points at low pressures for MOF-76(Eu).

## Additional sensor cycling measurements

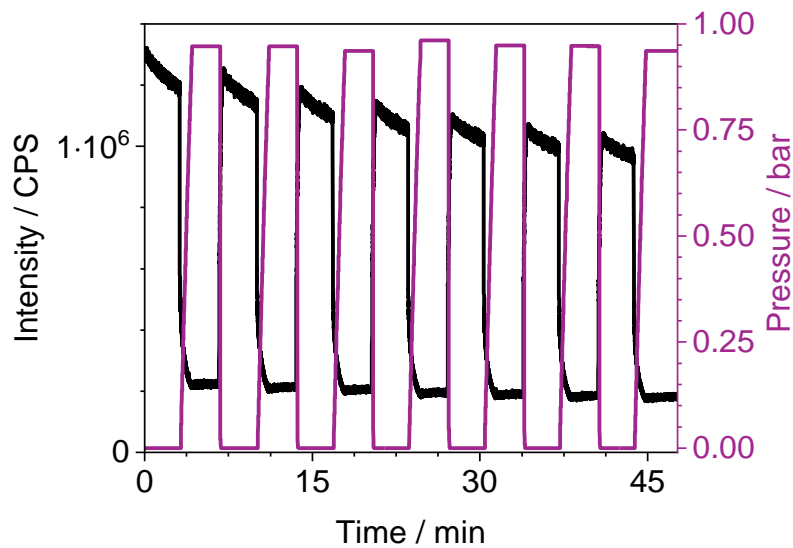


Figure S22: Oxygen sensor cycling investigation on  $\text{Eu}^{3+}@DUT-5(\text{Al})$ .

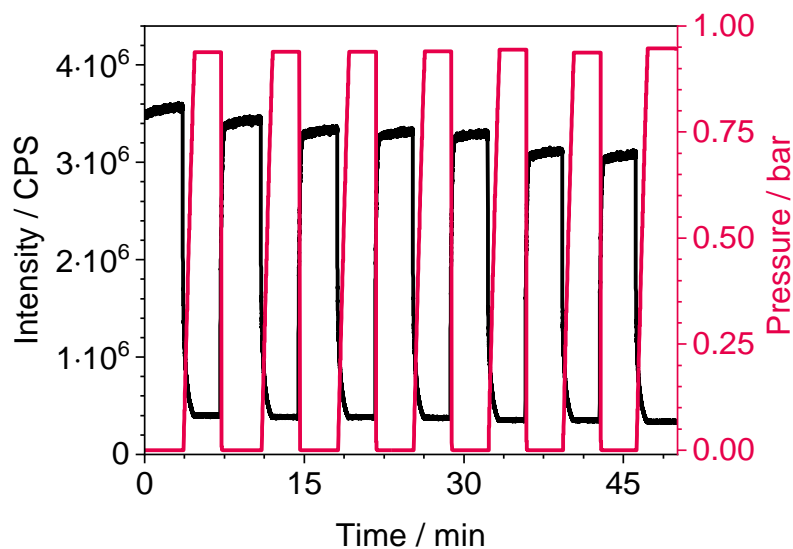


Figure S23: Oxygen sensor cycling investigation on  $\text{Eu}^{3+}@UiO-67(\text{Zr})$ .

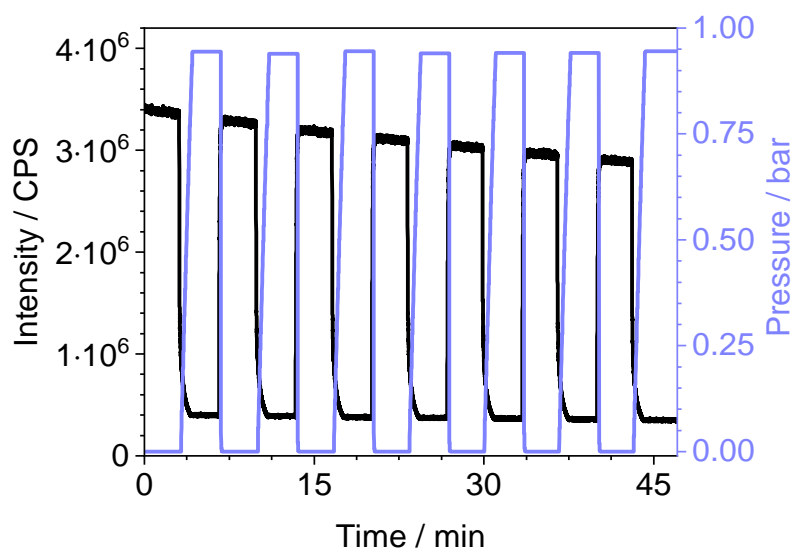


Figure S24: Oxygen sensor cycling investigation on  $\text{Eu}^{3+}@UiO-66(\text{Zr})$ .

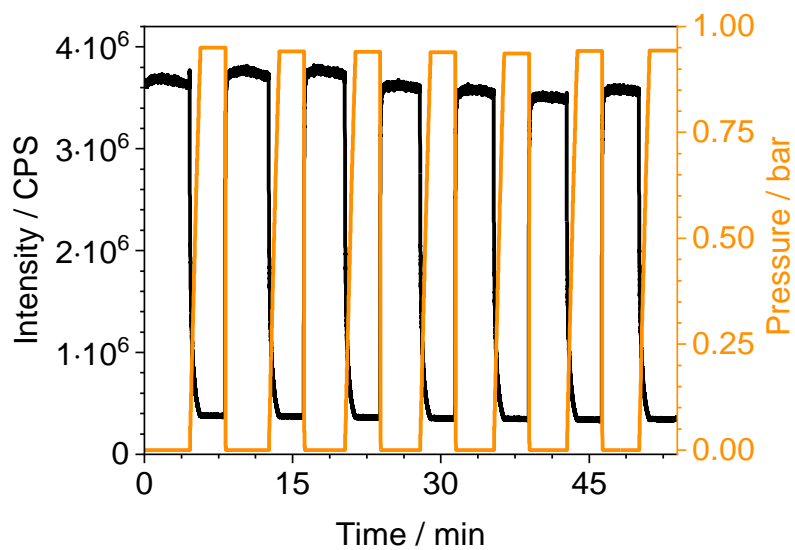


Figure S25: Oxygen sensor cycling investigation on  $\text{Eu}^{3+}@MIL-100(\text{In})$ .

## X-Ray Powder Diffraction of MOFs after oxygen sensing experiments

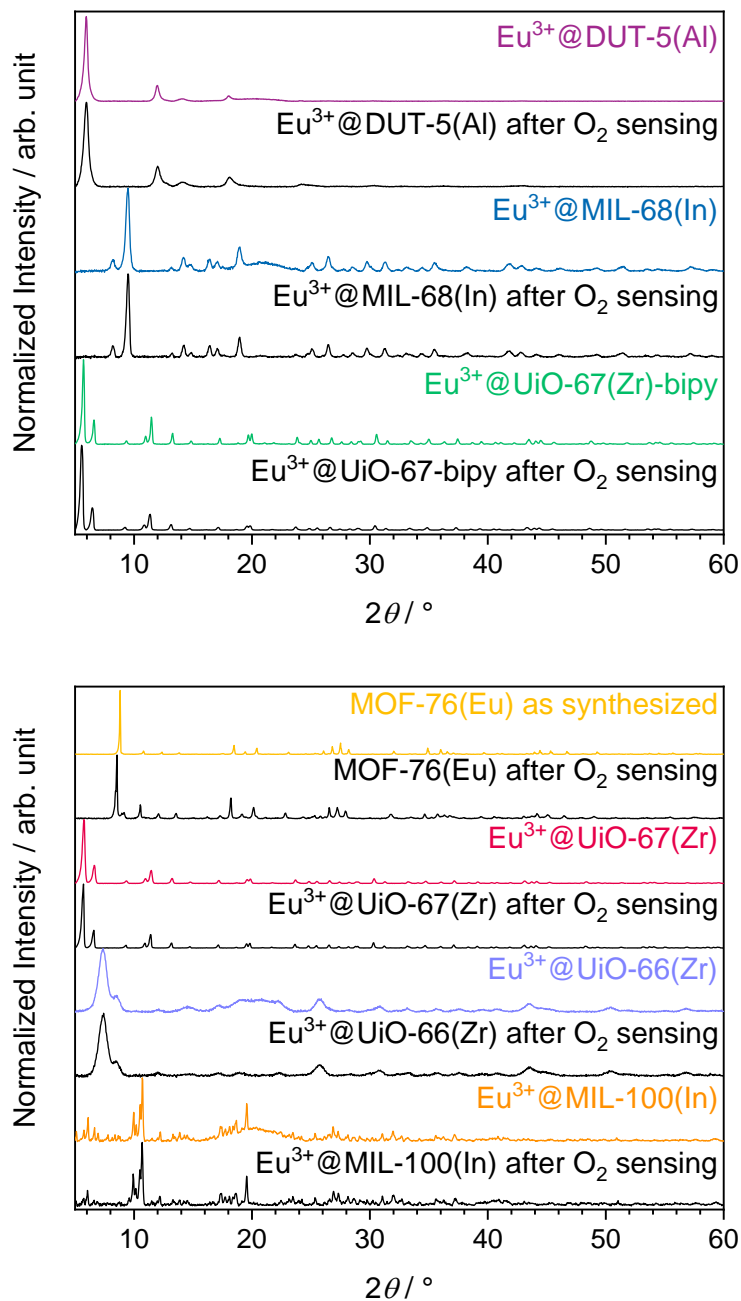


Figure S26. Powder diffractograms of MOFs directly after impregnation and after oxygen sensing experiments.

## Microwave plasma atomic emission spectroscopy

**Table S2:**  $\text{Eu}^{3+}$  content of impregnated MOFs determined with MP-AES.

Sample	$\text{Eu}^{3+}$ / wt%
$\text{Eu}^{3+}$ @MIL-68(In)	<1
$\text{Eu}^{3+}$ @UiO-67(Zr)-bipy	<1
$\text{Eu}^{3+}$ @DUT-5(Al)	1
$\text{Eu}^{3+}$ @UiO-67(Zr)	<1
$\text{Eu}^{3+}$ @UiO-66(Zr)	1
$\text{Eu}^{3+}$ @MIL-100(In)	<1

## References

- 1 S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti and K. P. Lillerud, *Crystal Growth & Design*, 2014, **14**, 5370–5372.
- 2 C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand and M. Latroche, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11892–11901.
- 3 G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour and I. Margiolaki, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 6296–6301.
- 4 I. Senkowska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann and S. Kaskel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **122**, 93–98.
- 5 J. Yang, Q. Yue, G.-D. Li, J.-J. Cao, G.-H. Li and J.-S. Chen, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 2857–2865.
- 6 R. Borjas Nevarez, S. M. Balasekaran, E. Kim, P. Weck and F. Poineau, *Acta Cryst C*, 2018, **74**, 307–311.
- 7 D. J. Duchamp and R. E. Marsh, *Acta Cryst B*, 1969, **25**, 5–19.

## Supporting Information 2. Publikation

# Supporting Information

The impact of activation on the performance of optical oxygen sensing with the luminescent metal-organic framework MOF-76(Eu)

*Thomas Kasper, Julian Burkhart and Klaus Müller-Buschbaum*

### Table of contents

BET plot data .....	2
Thermal analysis.....	5
Photoluminescence emission spectra .....	8
References.....	11

## BET plot data

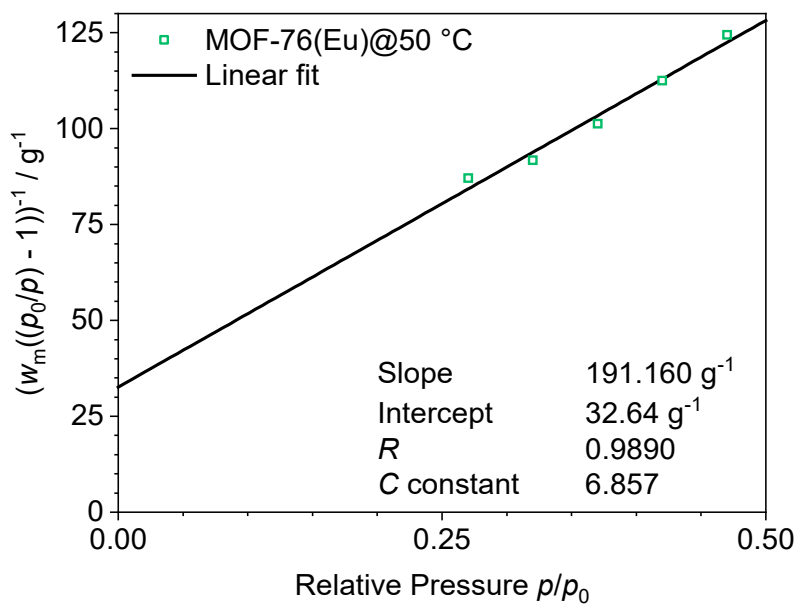


Figure S1: BET plot and corresponding linear fit data of MOF-76(Eu) activated at 50 °C.

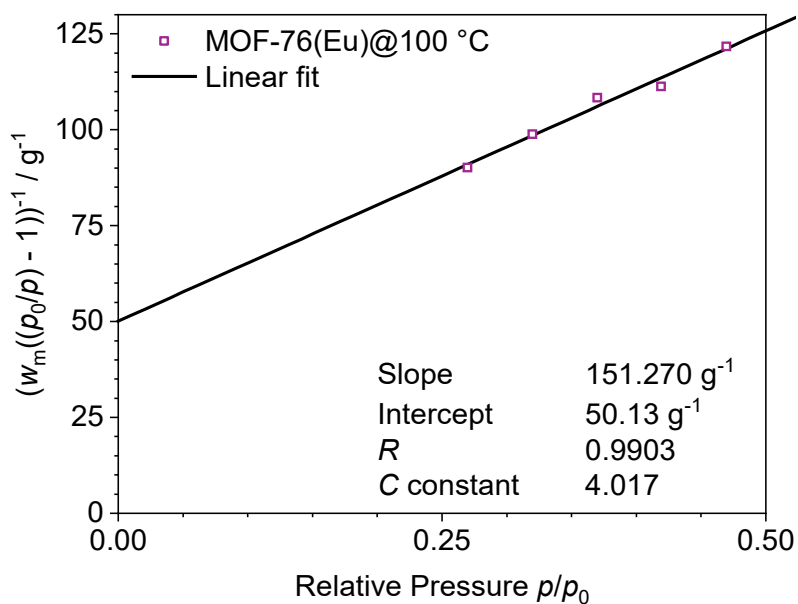


Figure S2: BET plot and corresponding linear fit data of MOF-76(Eu) activated at 100 °C.

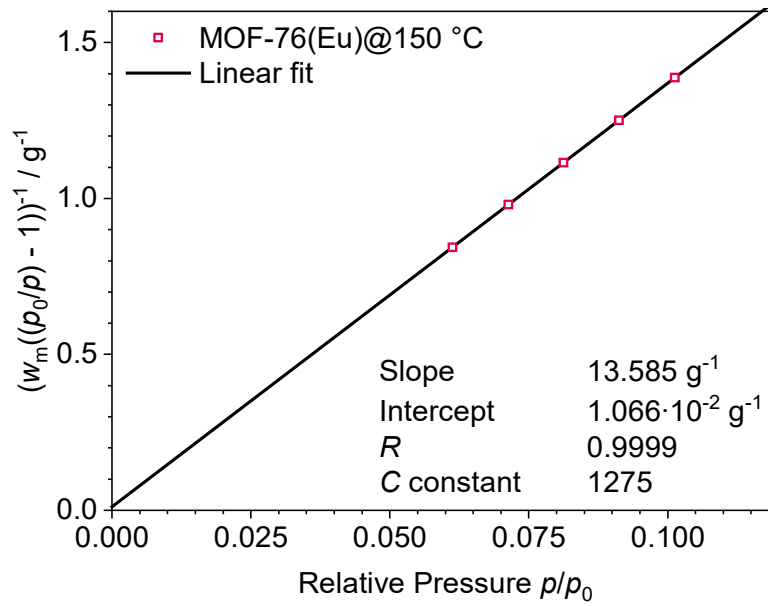


Figure S3: BET plot and corresponding linear fit data of MOF-76(Eu) activated at 150 °C.

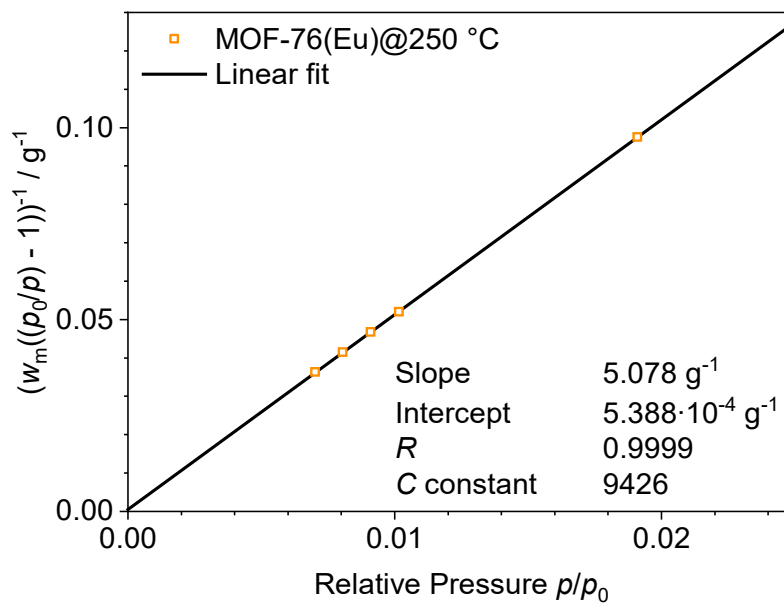


Figure S4: BET plot and corresponding linear fit data of MOF-76(Eu) activated at 250 °C.

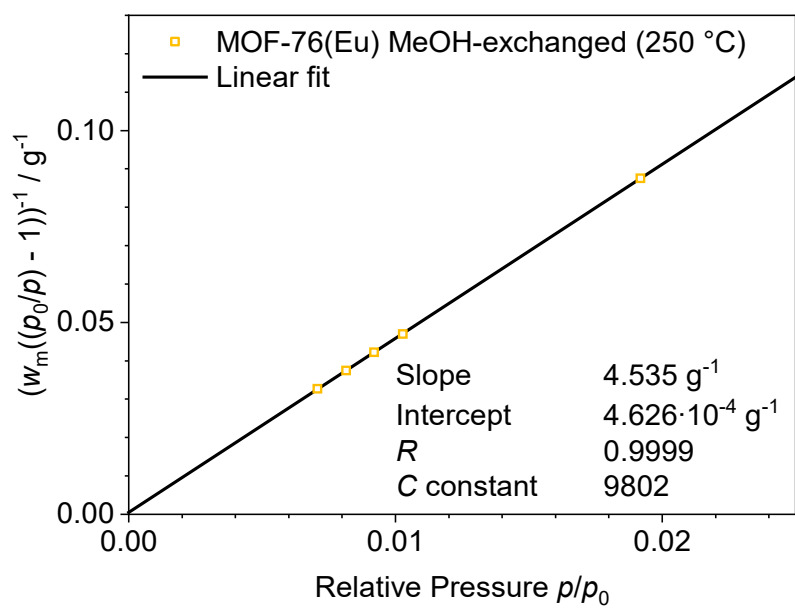


Figure S5: BET plot and corresponding linear fit data of methanol-exchanged MOF-76(Eu) activated at 250 °C.

## Thermal analysis

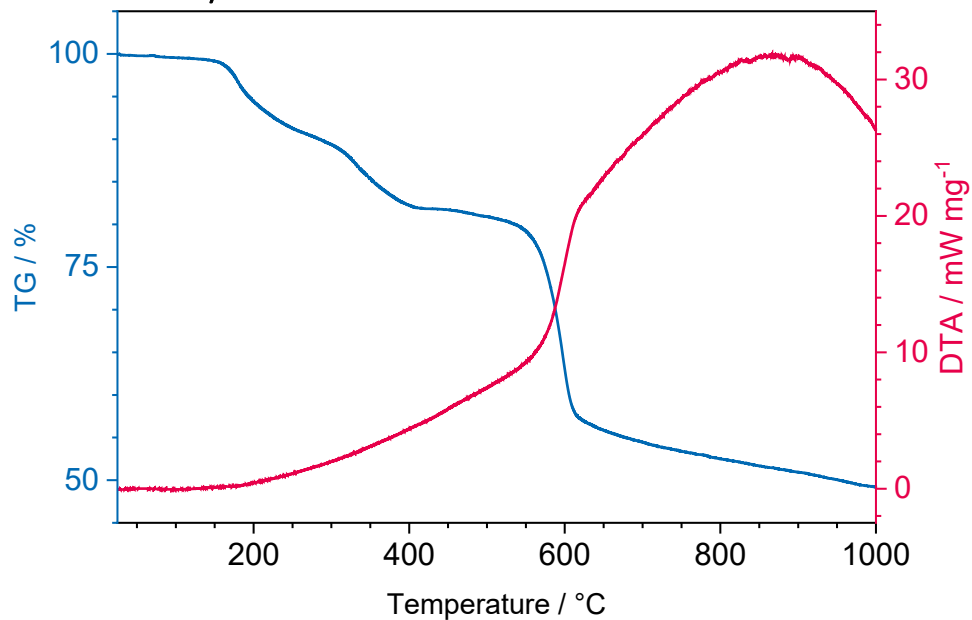


Figure S6: DTA/TG-MS results of MOF-76(Eu)@50 °C. Due to insufficient sample quantity available it was not possible to measure MS signals for this samples.

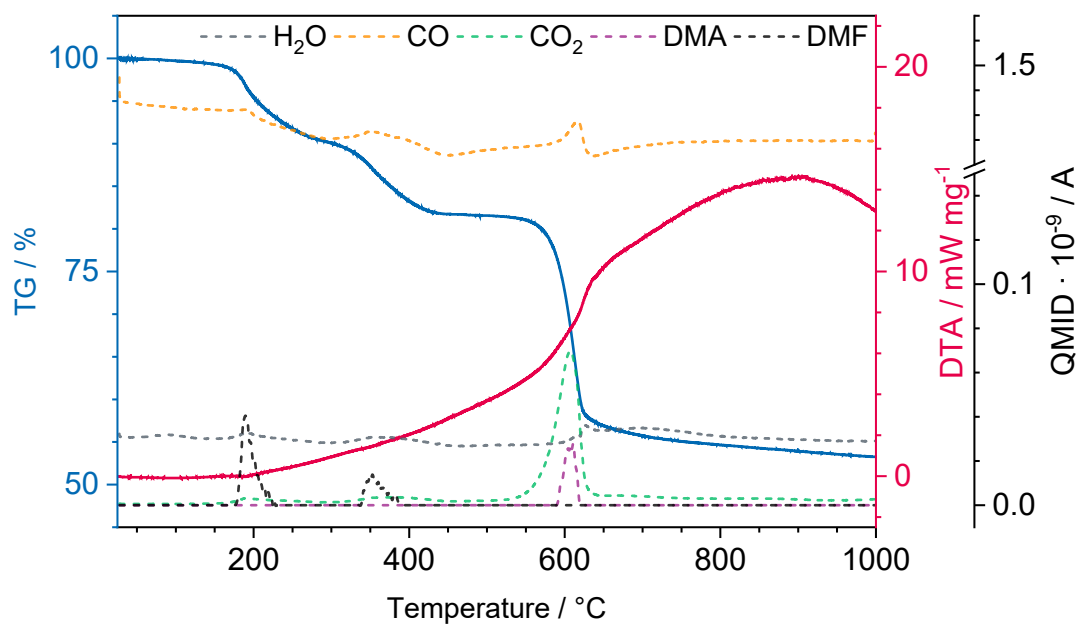


Figure S7: DTA/TG-MS results of MOF-76(Eu)@100 °C. Signals of DMA and DMF are given in QMID · 10<sup>-11</sup> A for a more detailed insight.

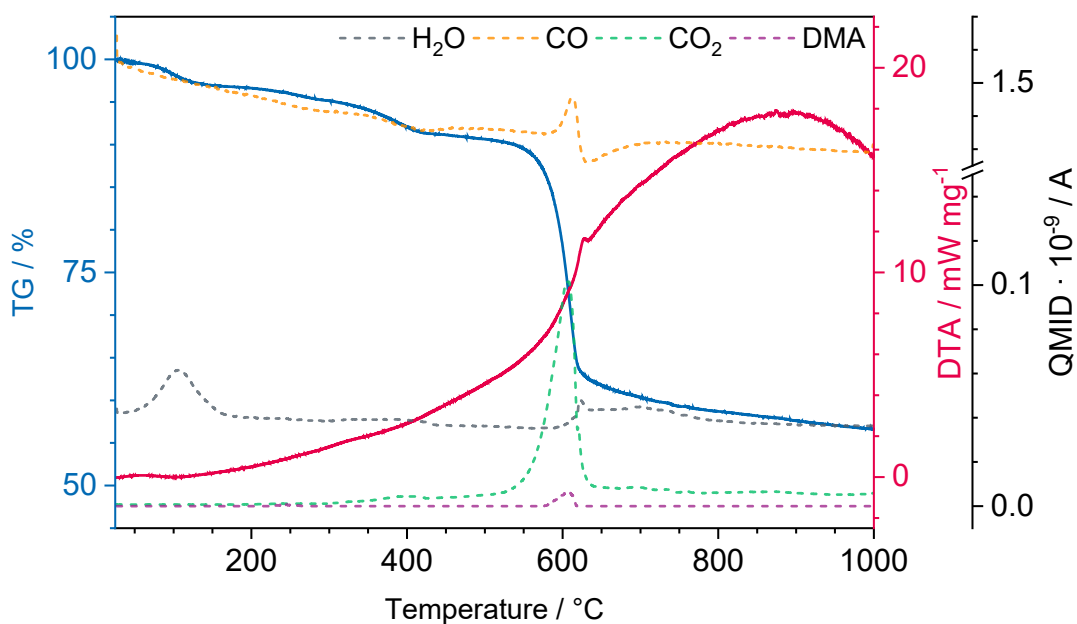


Figure S8: DTA/TG-MS results of MOF-76(Eu)@150 °C. Signal of DMA is given in QMID · 10<sup>-10</sup> A for a more detailed insight.

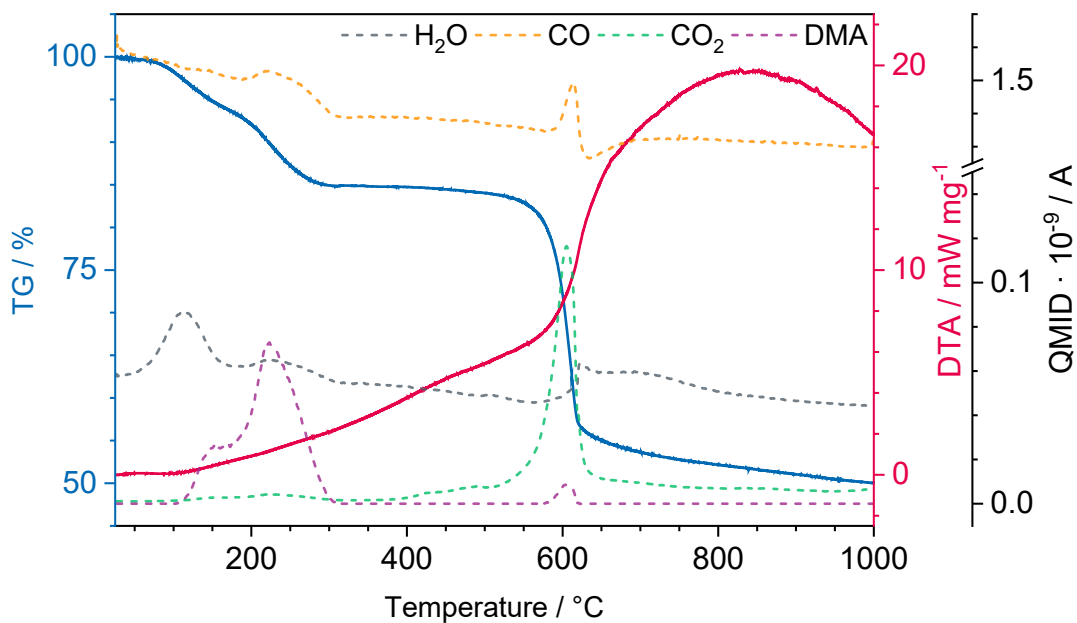


Figure S9: DTA/TG-MS results of MOF-76(Eu)@250 °C. Signal of DMA is given in QMID · 10<sup>-10</sup> A for a more detailed insight.

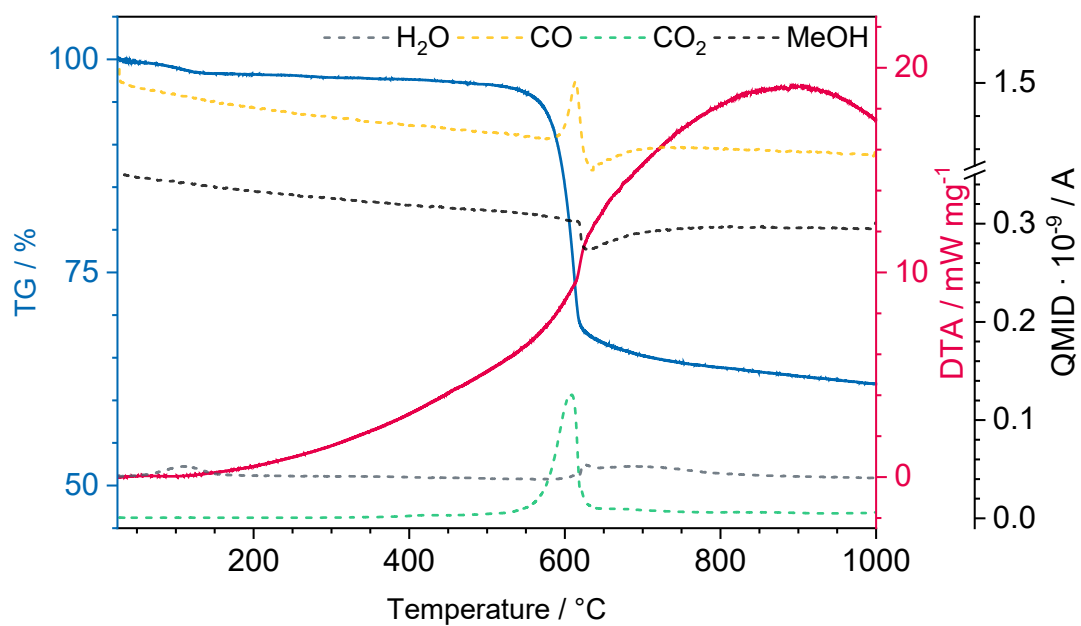


Figure S10: DTA/TG-MS results of methanol-activated MOF-76(Eu) (250 °C).

## Photoluminescence emission spectra

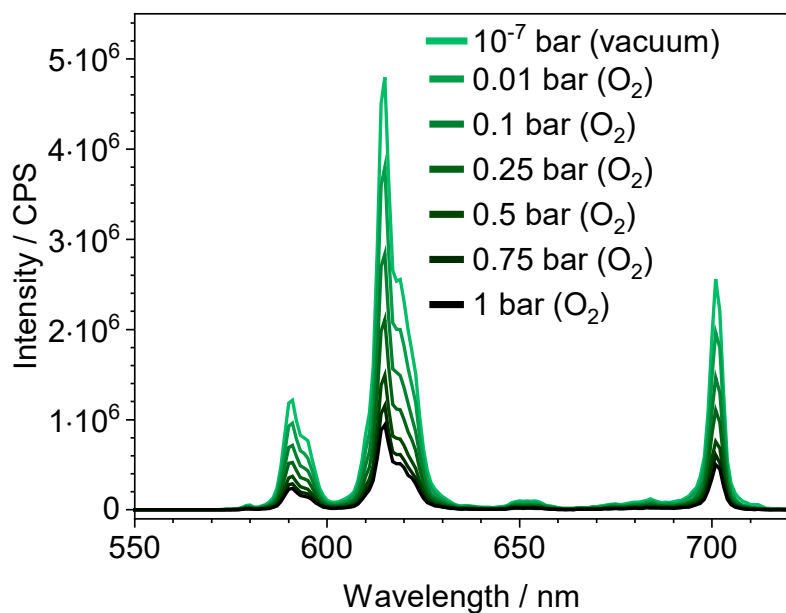


Figure S11: Luminescence emission quenching by intensity decrease of MOF-76(Eu) activated at 50 °C under different oxygen pressures.

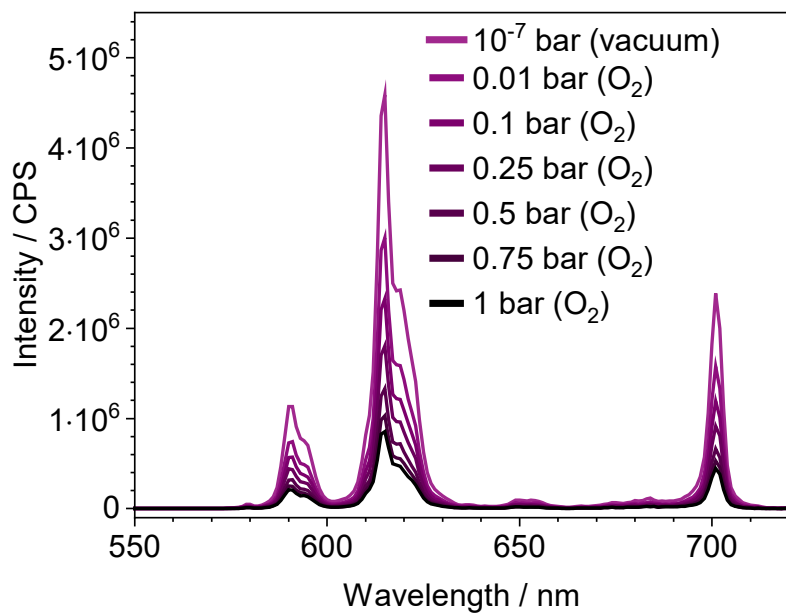
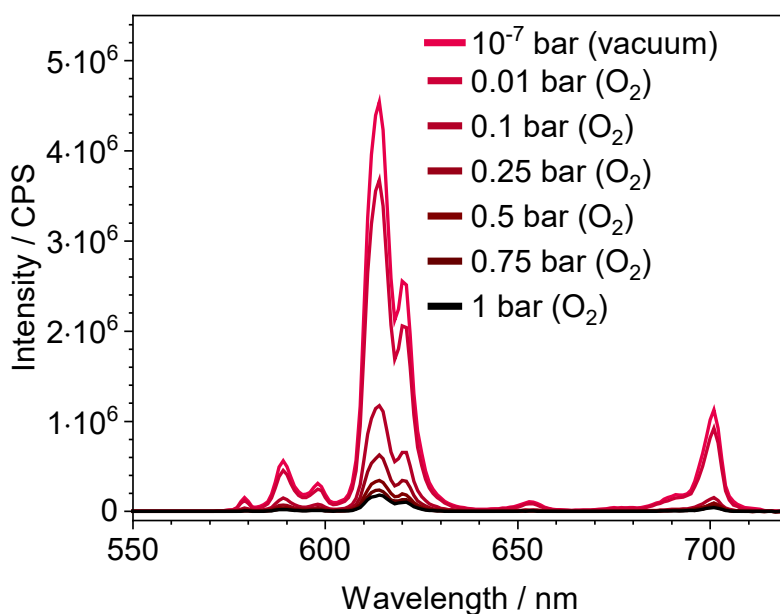
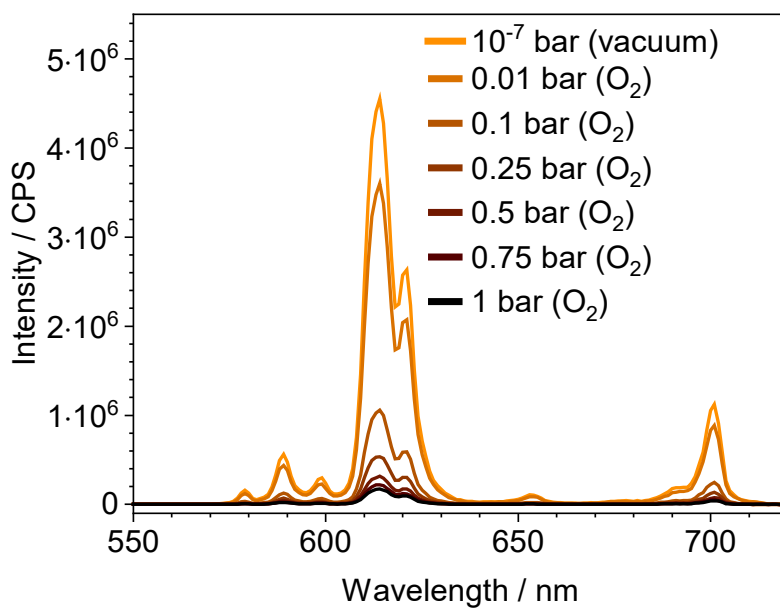


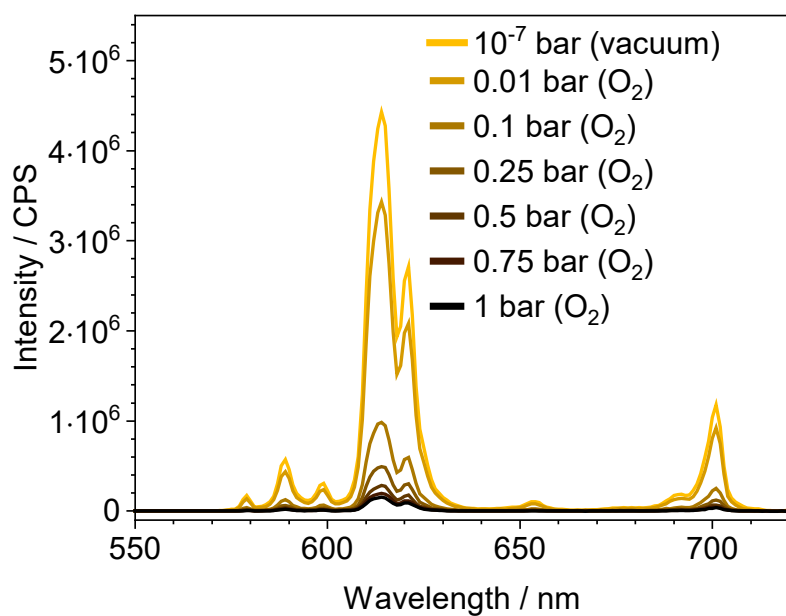
Figure S12: Luminescence emission quenching by intensity decrease of MOF-76(Eu) activated at 100 °C under different oxygen pressures.



**Figure S13:** Luminescence emission quenching by intensity decrease of MOF-76(Eu) activated at 150 °C under different oxygen pressures.



**Figure S14:** Luminescence emission quenching by intensity decrease of MOF-76(Eu) activated at 250 °C under different oxygen pressures.



**Figure S15:** Luminescence emission quenching by intensity decrease of methanol-exchanged MOF-76(Eu) activated at 250 °C under different oxygen pressures.

## References

- 1 S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti and K. P. Lillerud, *Crystal Growth & Design*, 2014, **14**, 5370–5372.
- 2 C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand and M. Latroche, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11892–11901.
- 3 G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour and I. Margiolaki, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 6296–6301.
- 4 I. Senkowska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann and S. Kaskel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **122**, 93–98.
- 5 J. Yang, Q. Yue, G.-D. Li, J.-J. Cao, G.-H. Li and J.-S. Chen, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 2857–2865.
- 6 R. Borjas Nevarez, S. M. Balasekaran, E. Kim, P. Weck and F. Poineau, *Acta Cryst C*, 2018, **74**, 307–311.
- 7 D. J. Duchamp and R. E. Marsh, *Acta Cryst B*, 1969, **25**, 5–19.



# Abkürzungsverzeichnis

<b>DUT</b>	<i>Dresden University of Technology</i>
<b>MIL</b>	<i>Matériaux de l'Institut Lavoisier</i>
<b>MOF</b>	<i>metal-organic framework</i>
<b>OLED</b>	<i>organic light emitting diode</i>
<b>SBU</b>	<i>secondary building unit</i>
<b>UiO</b>	<i>Universitetet i Oslo</i>
<b>ABPy</b>	3-Amino-4,4'-bipyridin
<b>H<sub>2</sub>BDC</b>	1,4-Benzoldicarbonsäure
<b>H<sub>2</sub>ABDC</b>	2-Aminobenzol-1,4-dicarbonsäure
<b>H<sub>2</sub>BTC</b>	1,3,5-Benzoltricarbonsäure
<b>H<sub>2</sub>BPDC</b>	1,1'-Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure
<b>H<sub>2</sub>BPyDC</b>	2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure
<b>H<sub>2</sub>BPZ</b>	3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazol
<b>H<sub>2</sub>TCPP</b>	5,10,15,20-Tetrakis-(4-carboxyphenyl)-21,23H-porphyrin
<b>DUT-5(Al)</b>	[Al(OH)(BPDC)]
<b>MIL-68(In)</b>	[In(OH)(BDC)]
<b>MIL-100(In)</b>	[In <sub>3</sub> O(OH)(BTC) <sub>2</sub> ]
<b>MOF-76(Eu)</b>	[Eu(BTC)(H <sub>2</sub> O)]
<b>UiO-66(Zr)</b>	[Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (BDC) <sub>6</sub> ]
<b>UiO-67(Zr)</b>	[Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (BPDC) <sub>6</sub> ]
<b>UiO-67(Zr)-bipy</b>	[Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (BPyDC) <sub>6</sub> ]



# Wissenschaftliche Beiträge

## Publikationen

- [1] T. Kasper, J. Burkhart, K. Müller-Buschbaum, *ChemPhotoChem* **2024**, e202300329.
- [2] T. Kasper, M. Pavan, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 769–780.
- [3] M. Maxeiner, L. Wittig, A. E. Sedykh, T. Kasper, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 22478–22491.
- [4] M. T. Seuffert, T. Granath, T. Kasper, R. Maile, R. Pujales-Paradela, J. Prieschl, S. Wintzheimer, K. Mandel, K. Müller-Buschbaum, *ChemPlusChem* **2023**, *88*, e202200395.
- [5] R. Pujales-Paradela, T. Granath, M. T. Seuffert, T. Kasper, K. Müller-Buschbaum, K. Mandel, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 1017–1028.

## Konferenzbeiträge

- [1] T. Kasper, K. Müller-Buschbaum, „Oxygen Gas Sensing by Quenching of Lanthanide-Based Luminescence in Metal-Organic Frameworks“, Posterpräsentation, *JCF-Frühjahrssymposium*, Gießen, **2023**.
- [2] T. Kasper, K. Müller-Buschbaum, „Lanthanide-Based Oxygen Gas Sensing in Luminescent MOFs“, Posterpräsentation, *8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds*, Dresden, **2022**.