

Biomimetische superhydrophobe/superoleophile hoch fluorierte Graphenoxid-ZIF-8-Komposite für die Öl-Wasser-Trennung

Kolleboyina Jayaramulu[†], Kasibhatta Kumara Ramanatha Datta[†], Christoph Rösler, Martin Petr, Michal Otyepka, Radek Zboril* und Roland A. Fischer*

Abstract: Die Synthese von superhydrophoben/superoleophilen **HFGO@ZIF-8**-Kompositen aus hoch fluoriertem Graphenoxid (HFGO) und dem nanokristallinen zeolithischen Imidazolatgerüst ZIF-8 wird vorgestellt. Die strukturdiregenden und koordinativen Eigenschaften des HFGO erlauben eine selektive Nukleation der ZIF-8-Nanopartikel entlang der Sauerstoff-funktionalisierten Oberfläche des Graphenoxids. Dies führt zu einer lokalisierten Keimbildung und Größenkontrolle der ZIF-8-Nanokristalle innerhalb der HFGO-Schichten. Die Mikrostruktur des Verbundmaterials ist durch die Anwesenheit von Fluorgruppen entlang der Graphenoberfläche charakterisiert. Durch Selbstorganisation resultiert eine einzigartige mikro-mesoporöse Struktur, deren Mikroporosität durch die enthaltenen ZIF-8-Nanokristalle begründet ist. Das Hybridmaterial weist einen großen Wasserkontaktwinkel von 162° und einen sehr niedrigen Ölkontaktwinkel von 0° auf, wodurch eine hohe Sorptionsselektivität sowie ein gutes Aufnahmevermögen für nichtpolare/polare Lösungsmittel und Öl-Wasser-Gemische gegeben ist. Demzufolge können die **Sponge@HFGO@ZIF-8**-Kompositmaterialien für die Öl-Wasser-Trennung eingesetzt werden.

Die Ölverschmutzung in Ozeanen und Flüssen führt zu einer ernsthaften Gefahr für maritime Lebensformen und Menschen, einhergehend mit einer langfristigen Bedrohung der Gesundheit und Umwelt.^[1,2] Die Trennung von Öl und Wasser ohne zusätzliche Belastung der Umwelt ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Traditionelle Öl-Wasser-Aufreinigungsverfahren beinhalten Methoden wie Abtrennung, Filtration, Zentrifugation, Flotation und elektrochemische Prozesse.^[2] Unter den verschiedenen Methoden zur Entfernung von Ölen aus Wasser hat sich die Abtrennung als einfache, effiziente und kostengünstige Strategie bewährt.^[3] Naturinspirierte superhydrophobe Materialien (Lotusblatt, Schmetterlingsflügel) zur Verwendung in der Öl-Wasser-Aufbereitung haben dabei an großer Bedeutung gewonnen.^[4]

[*] Dr. K. Jayaramulu,^[†] C. Rösler, Prof. Dr. R. A. Fischer

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
44870 Bochum (Deutschland)
E-Mail: roland.fischer@rub.de

Dr. K. K. R. Datta,^[†] M. Petr, Prof. Dr. M. Otyepka, Prof. Dr. R. Zboril
Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacky University Šlechtitelů 27, 78371 Olomouc (Tschechische Republik)
E-Mail: radek.zboril@upol.cz

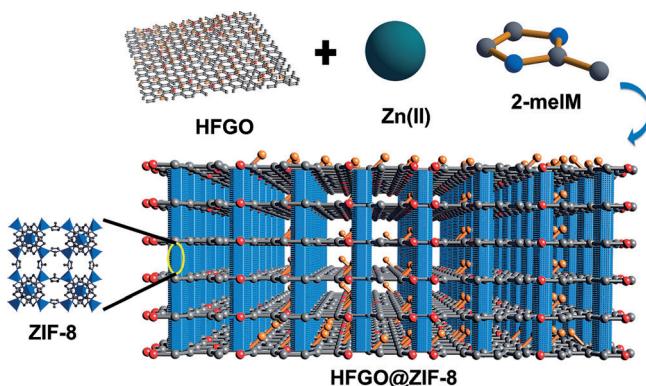
[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507692> zu finden.

Es wurde erkannt, dass nicht nur Superhydrophobie (Wasserkontaktwinkel > 150°), sondern auch Superoleophilie (Ölkontaktwinkel < 10°) eine wichtige Eigenschaft für eine effiziente Ölabsorption in Gegenwart von Wasser darstellt.^[5] Traditionelle Materialien dieser Art weisen z.B. raue Strukturen auf einer wachsartigen Oberfläche mit geringer Oberflächenenergie auf.^[6] Etablierte Konzepte beinhalten daher die Verwendung von Polymerschwämmen, porösem Graphit und dessen Kompositen sowie Polymethylsiloxane-Aerogele, Membranen mit Nanodrähten, Stahl- sowie Fasergewebe (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen).^[6–8] Allerdings ist die Herstellung der genannten Materialien relativ aufwendig (kostspielige Komponenten, hoher Zeitaufwand, mehrstufige Herstellungsschritte), was ihre praktische Anwendung einschränkt. Daher ist die Entwicklung verbesserter superhydrophober/superoleophiler Materialien immer noch eine große Herausforderung. Eine unkomplizierte, billige und skalierbare Synthese ist erwünscht, wobei das Material eine Reihe von Schlüsseleigenschaften erfüllen muss. Dazu zählen unter anderem eine geringe Dichte, eine große innere Oberfläche mit hierarchischer Porenstruktur, eine geringe Wasseraufnahme sowie eine exzellente Wiederverwendbarkeit.

Seit einiger Zeit erhalten poröse Koordinationspolymere, auch als Metall-organische Gerüste (MOFs) bezeichnet, große Aufmerksamkeit in vielen Disziplinen.^[9] Bei diesen Verbindungen ergibt der Zusammenschluss von anorganischen Metallionen mit verschiedenen chelatisierenden organischen Linkern eine geordnete Porenstruktur mit hoher innerer Oberfläche. Eine Reihe von außerordentlich hydrophoben MOFs ist bekannt, die auf (langketten) Alkylsubstituenten^[10a] und/oder fluorhaltigen Linkern^[10b–e] basieren. Ihre anpassbare hydrophobe innere Oberfläche verhindert effektiv das Eindringen von Wassermolekülen in die Poren. Hervorzuheben ist die Arbeit von Omari et al. zur Öl-Wasser-Trennung mithilfe von fluorierten MOFs.^[10d] Die bisherigen Konzepte zur Erzielung maßgeschneiderter funktioneller Eigenschaften von MOFs basierten auf Knoten/Linker-Kombination, Topologie und Linkerdesign. Ein Ansatz, um die damit verbundenen Limitierungen zu überwinden, könnte in der Hybridisierung von MOFs mit anderen geeigneten Komponenten, wie Graphen und Graphenderivaten, bestehen.^[11] Besondere Aufmerksamkeit fällt dabei auf Fluorographen, das hervorragende optische, chemische und biologische Eigenschaften besitzt.^[12] Die Anlagerung von Sauerstoff-Funktionalitäten auf hoch fluoriertem Graphenoxid (HFGO) bietet dabei sowohl Raum für vielfältige chemische Funktionalisierbarkeit als auch Beladungsmöglichkeiten.

Hier stellen wir eine neue Strategie zur Herstellung von funktionellen porösen Hybridmaterialien aus HFGO und zeolithischen Imidazolatgerüsten (ZIFs) durch eine lösungsunterstützte Selbstorganisation vor. ZIFs sind sehr robuste, poröse Koordinationspolymere mit bemerkenswerter chemischer Stabilität und Flexibilität für Anwendungen in der Katalyse sowie der Gasspeicherung und -trennung.^[13–15] Wir wählten ZIF-8 zur Hybridisierung mit HFGO, weil es kostengünstig und leicht zugänglich ist und die nano- und mesoskalierbare Oberflächenchemie von ZIF-8 auf unterschiedlichsten Substraten bereits gut etabliert ist.^[14] Die *in situ* gebildeten ZIF-8-Nanokristalle agieren dabei als Säulen, die zwischen den fluorierten Graphenoxid-Schichten angeordnet werden (Schema 1 sowie Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen).



Schema 1. Illustration zur Verdeutlichung der Bildung und Struktur von **HFGO@ZIF-8** (ZIF-8: $\text{Zn}(\text{melM})_2$, melM = 2-Methylimidazol, HFGO: hochfluoriertes Graphenoxid).

informationen). Die Anordnung geschieht durch selektive Keimbildung und kontrolliertes Wachstum während der Flüssigphasensynthese von nano-ZIF-8. Durch die Implementierung von nanoskalierten ZIF-8-Stützsäulen innerhalb der HFGO-Schichten entsteht die zusätzliche Mesoporosität im Hybridmaterial. Die geringe Oberflächenenergie der polaren C-F-Bindungen auf der Graphenoberfläche beeinflusst dabei wesentlich die Benetzungseigenschaften des resultierenden **HFGO@ZIF-8** bezüglich dessen exzellenter Superhydrophobie bei gleichzeitig superoleophilem Verhalten. Sowohl der inhärente hydrophobe ZIF-8, mit seiner mikrostrukturellen Beschaffenheit, als auch die chemische Zusammensetzung der HFGO-Oberfläche tragen also zu dieser Synergie bei.

Das erhaltene Komposit **HFGO@ZIF-8** wurde für die Trennung von organischen Lösungsmitteln und Ölen von Wasser getestet. Dabei zeigte sich eine hohe Selektivität, gute Wiederverwendbarkeit sowie eine schnelle Absorptionskinetik. Zusätzlich wurde ein neues Material, **Sponge@HFGO@ZIF-8**, für die effektive Trennung von Öl (Petroleum) und Wasser untersucht. Zur Herstellung des **HFGO@ZIF-8** wurde während der Bildung von ZIF-8-Nanokristallen in Methanol eine Mischung von exfoliierten HFGO-Schichten in Chloroform zugegeben (siehe Hintergrundinformationen, Experimenteller Teil). Die aus wenigen Primärsschichten aufgebauten HFGO-Blätter wurden durch

eine einstündige Behandlung von HFGO in Chloroform im Ultraschallbad erhalten. Dabei dienen die exfoliierten Schichten bzw. Blätter als Substrat für die Nukleation und das Wachstum der ZIF-8-Nanokristalle. Die Pulverröntgendiffraktogramme der resultierenden Hybridmaterialien zeigen die Anwesenheit aller wichtigen kristallographischen Ebenen von ZIF-8 (Abbildung 1). Allerdings kann der Grenzflä-

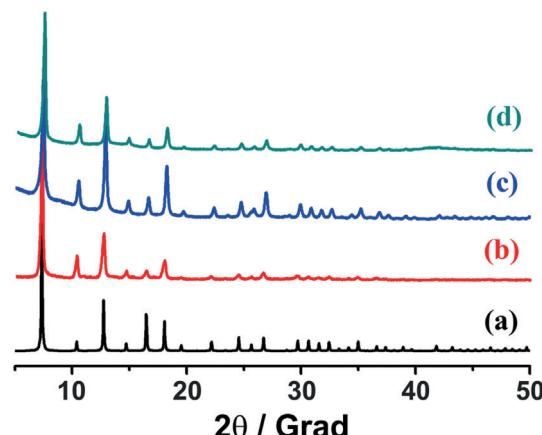


Abbildung 1. Pulverröntgendiffraktogramme von a) simuliertem ZIF-8, b) frisch synthetisiertem ZIF-8, c) HFGO@ZIF-8 und d) aktiviertem HFGO@ZIF-8 bei 160 °C.

chenkontakt zwischen den ZIF-8-Nanokristallen und HFGO nicht eindeutig durch die Röntgenbeugungsdaten nachgewiesen werden (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen).^[11a]

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) von HFGO zeigt Signale für die Elemente Kohlenstoff, Fluor und Sauerstoff (detaillierte Informationen über die Bindungen befinden sich in den Hintergrundinformationen, Abbildung S4). Das atomare Verhältnis von C:F:O in HFGO beläuft sich entsprechend auf 1:0.78:0.17. Hierbei geben die hochauflösenden C1s- und F1s-Kernlevelspektren von HFGO, dargestellt in Abbildung S4, genauere Informationen über die C-F-Bindung. Die Struktur besteht nahezu komplett aus kovalenten C-F-Bindungen, mit geringfügigen Beiträgen durch C-F₂⁻, C-O-, C=O-, C-F- (ionisch) und C=C-Bindungen. Im O1s-Spektrum ist das Signal der C-O- und C=O-Bindung sowie ein minimaler Beitrag der O-F-Bindung zu erkennen.

Zusätzlich zu den C-, F- und O-Anteilen können die Elemente Zn und N in **HFGO@ZIF-8** beobachtet werden (Abbildung S5). Die charakteristischen Zn-Emissionslinien bei Bindungsenergien von 1021.6 und 1045.6 eV sind Zn 2p_{3/2} und Zn 2p_{1/2} zuzuordnen. Das N1s-Spektrum zeigt ein Signal für Imin bei 398.7 eV, welches der funktionellen Imidazolat-Einheit zuzuweisen ist. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass die chemische Natur der Fluorgruppen (kovalente C-F-Bindungen) in **HFGO@ZIF-8** nicht durch die Synthese beeinflusst wird. Sowohl die kristallographischen als auch spektroskopischen Daten stützen das strukturelle Modell von aufeinanderfolgenden HFGO-Schichten und der Koordina-

tion von Zn^{2+} -Ionen entlang der Sauerstoff-Funktionalitäten des HFGO (Abbildung S3).

Zur Untersuchung der Morphologie von HFGO, ZIF-8 und **HFGO@ZIF-8** wurden verschiedene mikrospektroskopische Methoden angewendet (Abbildung 2). Durch Transmissionselektronmikroskopie (TEM) wird die kontrastarme (transparente) Gestalt der HFGO-Blättchen bestätigt, wobei einige der Blätter gewunden sind (Abbildung 2a). Die TEM-

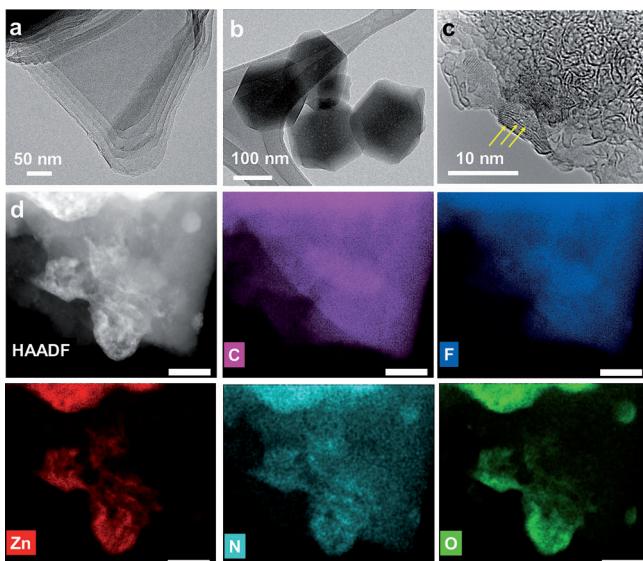


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen von a) HFGO und b) ZIF-8-Nanokristallen. c) HRTEM-Bilder von **HFGO@ZIF-8**, mit den ZIF-8-Nanokristallen innerhalb der HFGO-Schichten (durch Pfeile markiert). d) HAADF-STEM-Bilder und EDS-Kartographie von **HFGO@ZIF-8** offenbaren die räumliche Verteilung der Elemente C, F, Zn, N und O. Die Maßstabs-
skala entspricht 70 nm.

Aufnahme offenbart die hexagonale Struktur der ZIF-8-Nanokristalle bei Kristallgrößen im Bereich von 70 bis 160 nm (Abbildung 2b). Hervorzuheben ist die günstige Verteilung und Einbettung der ZIF-8-Nanokristalle in den HFGO-Schichten (Abbildung 2c und d sowie Abbildung S6 und die AFM-Aufnahme in S7). Aus diesen Beobachtungen kann gefolgert werden, dass HFGO als Funktionsträger (strukturdirigierend) sowie als Koordinationsmodulator für das Wachstum von nanoskaliertem ZIF-8 fungiert.

Die Stickstoffsorptionsisothermen, gemessen bei 77 K, bestätigen die erwartete Typ-I-Isotherme von ZIF-8 (charakteristisch für mikroporöse Materialien) mit einer spezifischen Oberfläche von $1150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Abbildung S8a). Reines HFGO hingegen besitzt mit $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine wesentlich geringere Oberfläche und zeigt eine Typ-II-Isotherme, die für nichtporöse Materialien kennzeichnend ist (Abbildung S8a). Im Vergleich dazu werden bei **HFGO@ZIF-8** zwei Isothermentypen, I (Mikroporen von ZIF-8) und IV (Mesoporen aufgrund von Stapelung der ZIF-8-Kristalle innerhalb der HFGO-Schichten) beobachtet, wobei sich im relativen Druckbereich von 0.5–0.7 eine Kapillarkondensationsstufe befindet. Die resultierende BET-Oberfläche des Verbundmaterials beträgt dabei $590 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Abbildung 3). Die Po-

rengrößenverteilung wurde mithilfe der nichtlokalen Dichtefunktionaltheorie (NFDFT) berechnet und weist auf eine binodale Porengrößenverteilung hin. Porengrößen im Bereich von 1 nm können ZIF-8 zugeordnet werden, während der Bereich von 3 nm auf Mesoporen in der Kompositstruktur hindeutet (Abbildung 3, Einschub und Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen).

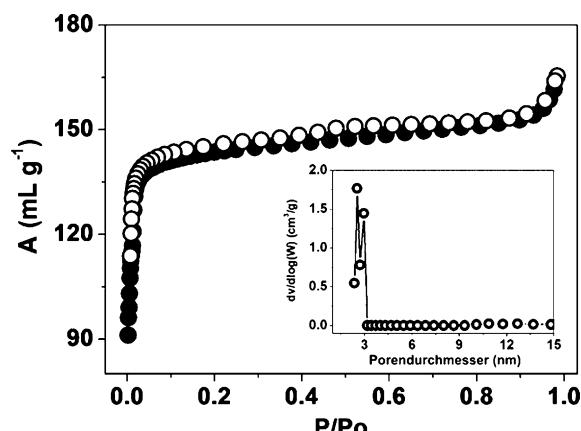


Abbildung 3. N_2 -Adsorptions- (offene Symbole) und N_2 -Desorptions-
isotherme (geschlossene Symbole) von **HFGO@ZIF-8**. Einschub: Po-
rengrößenverteilung.

Den vielfältigen Analysemethoden zufolge kann auf eine homogene Verteilung der in die HFGO-Schichten eingelagerten ZIF-8-Nanokristalle geschlossen werden. Gemäß der Young-Gleichung ist die Oberflächenenergie von Feststoffoberflächen ein Schlüsselparameter für deren hydrophoben Charakter. Zur Untersuchung der Benetzungeigenschaften von **HFGO@ZIF-8** wurden verschiedene Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Ein Pellet aus reinem ZIF-8 zeigt einen Wasserkontaktwinkel von 56° (Abbildung 4a), während HFGO aufgrund seiner hydrophoben Natur – wegen des hohen Anteils an kovalenten C-F-Bindungen – einen Kontaktwinkel von 125° besitzt (Abbildung 4b). Für **HFGO@ZIF-8** wird ein bemerkenswert erhöhter Wasserkontaktwinkel von 162° beobachtet, der das superhydrophobe Verhalten des Materials widerspiegelt (Abbildung 4c) und **HFGO@ZIF-8** damit unter den besten fünf aller bekannten Materialien für die Öl-Wasser-Trennung einordnet (Tabelle S1).^[6] Entsprechend dem hohen Kontaktwinkel bilden die Wassertropfen an der Oberfläche eine nahezu ideale Kugel aus (Abbildung S9a,b). Zur Demonstration des superhydrophoben Verhaltens von **HFGO@ZIF-8** stehen in den Hintergrundinformationen Videos zur Verfügung. Des Weiteren wurden zeitabhängige (ca. 3 min) Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, die ebenfalls die Hydrophobie bestätigen (Abbildung S10). Umgekehrt kann ein Öltropfen infolge der superoleophilen Natur innerhalb kürzester Zeit, d.h. in weniger als 15 s, in die Verbundstruktur eindringen. Der Ölkontaktwinkel beträgt dann 0° (Abbildung 4d sowie Abbildung S11).

Die Selbstreinigungsfähigkeit des **HFGO@ZIF-8**-Pellets wurde durch die Platzierung in 1 L Wasser mit nachfolgender Zugabe von Silikonöl demonstriert (Abbildung S12a–c).

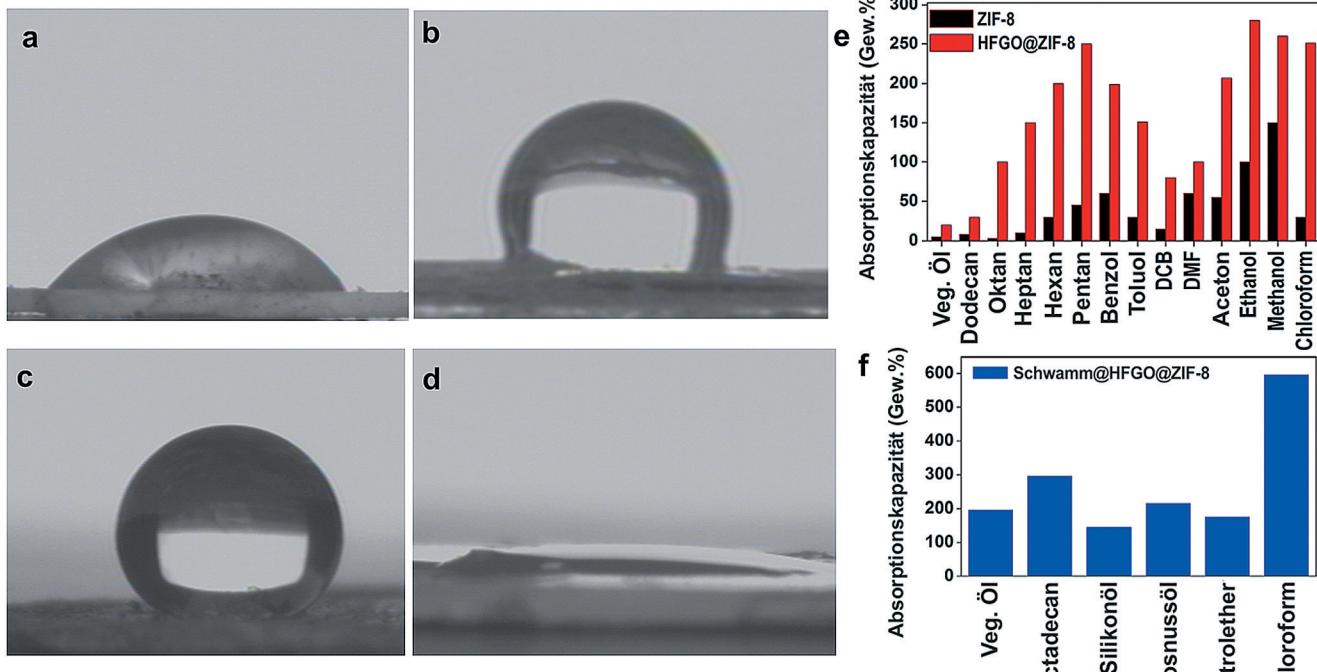


Abbildung 4. Bilder zur Demonstration der Hydrophobie von ZIF-8 mit einem Wasserkontaktwinkel von 56° (a) und HFGO mit einem Wasserkontaktwinkel von 125° (b) sowie der Superhydrophobie von HFGO@ZIF-8 mit einem Wasserkontaktwinkel von 162° (c) und einem Ölkontaktwinkel von 0° (d). e) Absorption von Öl und organischen Lösungsmitteln mit ZIF-8 und HFGO@ZIF-8 (DCB: Dichlorbenzol) und f) Öl-Absorptionsexperiment mit Sponge@HFGO@ZIF-8.

Weiterhin wurde die bei 160°C aktivierte Form des **HFGO@ZIF-8** auf ihre Absorptionseigenschaften gegenüber verschiedenen Ölen und organischen Lösungsmitteln getestet. Dabei wurde die Absorptionskapazität mithilfe der folgenden Gleichung berechnet: $(W_{\text{nass}} - W_{\text{trocken}})/W_{\text{trocken}} \times 100\%$, wobei W_{trocken} und W_{nass} das Gewicht der getrockneten bzw. nassen Proben sind.

Reines ZIF-8 besitzt eine Absorptionskapazität im Bereich von 10–150 Gew.-%, während HFGO eine vernachlässigbare Aufnahme zeigt. Demgegenüber verfügt **HFGO@ZIF-8** über eine wesentlich gesteigerte Absorptionskapazität mit 20 bis 280 Gew.-%. Diese Werte übertreffen jene von bekannten Harzen und anderen porösen Verbundstoffen.^[16] Es zeigt sich also, dass die Absorptionskapazität des Kompositmaterials gegenüber den reinen Materialien ZIF-8 und HFGO erheblich überlegen ist. Dies ist auf die mikro- und mesoporöse Struktur mit einer effektiven Verteilung der ZIF-8-Nanokristalle innerhalb der HFGO-Schichten zurückzuführen, wobei diese durch Nukleation entlang der gut verteilten Oberflächen-Sauerstoffatome aufgewachsen sind. Die hohe Stabilität des HFGO-Verbundmaterials, auch nach Aufnahme der polaren und nichtpolaren Lösungsmittel, wurde mittels Pulverdiffraktometrie bestätigt (Abbildung S13).

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das Kompositmaterial **Sponge@HFGO@ZIF-8** hergestellt, indem ein handelsüblicher Schwamm in eine Reaktionslösung aus exfoliertem HFGO und den ZIF-8-Präkusoren über Nacht eingetaucht wurde (Hintergrundinformationen, Experimenteller

Teil). Die Wahl eines Schwamms als Trägermaterial begründet sich in dessen makrostrukturellen Natur sowie der parallelen Aufnahme von Wasser und Öl. **Sponge@HFGO@ZIF-8** zeigt eine exzellente Absorptionskapazität für nichtpolare und polare Lösungsmittel sowie für verschiedene Öle. In Abhängigkeit des Lösungsmittels bzw. Öls wurden Aufnahmekapazitäten von 150–600 Gew.-% erzielt (Abbildung 4f). Weiterhin schwimmt das Material auf der Wasseroberfläche, wodurch eine einfache Extraktion von Ölen oder organischen Lösungsmitteln erreicht werden kann (Abbildung S12d).

Zusammenfassend wurde eine einfache und skalierbare Methode zur Herstellung eines superhydrophoben und zugleich superoleophilen mikro-mesoporösen Materials entwickelt, welche auf der Einlagerung von ZIF-8-Nanokristallen in hoch fluorierte Graphenoxid-Schichten basiert. In Bezug auf Materialien für die Öl-Wasser-Trennung ist dies die erste Studie, die sich mit Fluorgraphen als funktionellem Gerüst zur Immobilisierung von MOF-Nanopartikeln befasst (Tabelle S1). Die Kombination von synergetischen Eigenschaften wie der Oberflächenenergie von C-F-Gruppen und der alkylsubstituierten Imidazolgruppen, der nanoskaligen Oberflächenbeschaffenheit und mikro- und mesoporösen Architektur resultiert in einem Kompositmaterial, das für die selektive Absorption von polaren und nicht-polaren organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Wasser eingesetzt werden kann. Die Materialgestaltung beruht auf der selektiven Nukleation und dem kontrollierten Wachstum von ZIF-8-Nanokristallen, verbunden mit der Interaktion von Zn^{II} mit

oberflächengebundenen Sauerstoff-Funktionalitäten der HFGO-Struktur. Unsere Resultate eröffnen einen Zugang zu neuartigen multifunktionellen Kompositen basierend auf Graphenmaterialien und nanokristallinen MOFs. Die erhaltenen Materialien haben Potential für die Wasseraufbereitung, könnten aber auch Verwendung in Solarzellen, Biosensoren, Photokatalysatoren sowie magnetischen und elektronischen Bauelementen finden.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch den „Cluster of Excellence RESOLV“, gegründet durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (EXC 1069; C.R., Graduiertenstipendium) unterstützt. K.J.R. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung. M.P., K.K.R.D., M.O. und R.Z. danken der Palacký University, dem Ministerium für Bildung, Jugend und Sport der Tschechischen Republik (LO1305) und der Technology Agency „Competence Centers“ (TE01020218). M.P. dankt für einen internen Studienzuschuss (Palacký University, IGA_PrF_2015_017). Die Autoren danken Ondrej Tomanec für die HRTEM-Charakterisierung.

Stichwörter: Hoch fluoriertes Graphenoxid · Öl-Wasser-Trennung · Superhydrophobie · Superoleophilie · Zeolithische Imidazolatgerüste

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1178–1182
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1193–1197

- [1] a) M. H. Jin, J. Wang, X. Yao, M. Y. Liao, Y. Zhao, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2861–2864; b) Z. Chu, Y. Feng, S. Seeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2711–2715; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2749–2753.
- [2] K. Gaaseidnes, J. Turbeville, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 95–101.
- [3] T. Darmanin, F. Guittard, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16319–16359.
- [4] a) Y. L. Song, B. Q. Liu, L. Jiang, D. B. Zhu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1857–1860.
- [5] N. García, E. Benito, J. Guzman, P. Tiemblo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5052–5060.
- [6] B. Wang, W. Liang, Z. Guo, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 336–361.
- [7] X. J. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3063–3078.
- [8] W. X. Liang, Z. G. Guo, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16469–16474.

- [9] a) S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10686–10687; b) V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994–6010; c) Z. Fang, B. Bueken, D. E. De Vos, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7234–7254; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7340–7362; d) A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Science* **2007**, *318*, 58–59; e) W. Xia, A. Mahmood, R. Zou, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1837–1866.

- [10] a) K. P. Rao, M. Higuchi, K. Sumida, S. Furukawa, J. Duan, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8225–8230; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8364–8369; b) H. J. Jeon, R. Matsuda, P. Kanoo, H. Kajiro, L. Li, H. Sato, Y. Zheng, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10861–10863; c) T. H. Chen, I. Popov, O. Zenasni, O. Daugulis, O. S. Miljanic, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6846; d) C. Yang, U. Kaipa, Q. Z. Mather, X. Wang, V. Nesterov, A. F. Venero, M. A. Omari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18094; e) A. Fernandez, S. K. Nune, H. V. Annabpureddy, L. X. Dang, B. P. McGrail, F. Zheng, E. Polikarpov, D. L. King, C. Freeman, K. P. Brooks, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13490–13497.
- [11] a) C. Petit, T. J. Bandosz, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4753–4757; b) R. Kumar, K. Jayaramulu, T. K. Maji, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4947–4949; c) M. Jahan, Q. Bao, J.-X. Yang, K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14487–14495; d) H.-x. Zhong, J. Wang, Y.-w. Zhang, W.-l. Xu, W. Xing, D. Xu, Y.-f. Zhang, X.-b. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14235–14239; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14459–14463.
- [12] a) R. Zboril, F. Karlický, A. B. Bourlinos, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, V. Georgakilas, K. Safarova, D. Jancik, C. Trapalis, M. Otyepka, *Small* **2010**, *6*, 2885; b) „Halogenated Graphenes: Emerging Family of Two-Dimensional Materials“: K. K. R. Datta, R. Zboril in *Functionalization of Graphene* (Hrsg.: V. Georgakilas), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 173–198; c) F. Karlický, K. K. R. Datta, M. Otyepka, R. Zboril, *ACS Nano* **2013**, *7*, 6434–6464.
- [13] a) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186–10191; b) B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16811–16831.
- [14] a) M. Tu, S. Wannapaiboon, K. Khaletskaya, R. A. Fischer, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 4470–4479; b) M. Tu, S. Wannapaiboon, R. A. Fischer, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 442–463; c) O. Shekhah, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10079–10081.
- [15] M. Eddaoudi, D. F. Sava, J. F. Eubank, K. Adil, V. Guillerm, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 228–249.
- [16] G. R. Shan, P. Y. Xu, Z. X. Weng, Z. M. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 3309–3314.

Eingegangen am 17. August 2015
Online veröffentlicht am 7. Dezember 2015