

Zn/Co ZIF derived synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles and application as high-performance trimethylamine sensors

Ji-Wook Yoon[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received October 17, 2018)

(Revised October 19, 2018)

(Accepted October 22, 2018)

Abstract $Zn_{1-x}Co_x$ Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) ($x=0\sim 0.05$) were prepared by the co-precipitation of Zn^{2+} and Co^{2+} using 2-methylimidazole, which were converted into pure and Co-doped ZnO nanoparticles by heat treatment at $600^\circ C$ for 2 h. Homogeneous Zn/Co ZIFs were achieved at $x < 0.05$ owing to the strong coordination of the imidazole linker to Zn^{2+} and Co^{2+} , facilitating atomic-scale doping of Co into ZnO via annealing. By contrast, heterogeneous Zn/Co ZIFs were formed at $x \geq 0.05$, resulting in the formation of Co_3O_4 second phase. To investigate the potential as high-performance gas sensors, the gas sensing characteristics of pure and Co-doped ZnO nanoparticles were evaluated. The sensor using 3 at% Co-doped ZnO exhibited an unprecedentedly high response and selectivity to trimethylamine, whereas pure ZnO nanoparticles did not. The facile, bimetallic ZIF derived synthesis of doped-metal oxide nanoparticles can be used to design high-performance gas sensors.

Key words Co-doped ZnO, Bimetallic ZIF, ZIF-8, Nanoparticles, Gas sensor, Trimethylamine

Co가 도핑된 ZnO 나노입자의 Zn/Co ZIF 유도 합성 및 고성능 트리메틸아민 센서로의 응용

윤지욱[†]

고려대학교 신소재공학과, 서울, 02841

(2018년 10월 17일 접수)

(2018년 10월 19일 심사완료)

(2018년 10월 22일 게재확정)

요약 $Zn_{1-x}Co_x$ Zeolitic Imidazolate Framework-8(ZIF)($x=0\sim 0.05$)를 2-methylimidazole을 사용하여 Zn^{2+} 와 Co^{2+} 를 공침시켜 합성하고, 이를 $600^\circ C$ 에서 2시간 열처리하여 순수한 ZnO 나노입자와 Co가 도핑된 ZnO 나노입자를 합성했다. $x < 0.05$ 일 경우, 2-methylimidazole 링커가 Zn^{2+} 및 Co^{2+} 모두에 강하게 배향되어 균질한 Zn/Co ZIFs가 합성되었으며, 열처리를 통해 Co가 균일하게 도핑된 ZnO를 합성할 수 있었다. 반면, $x \geq 0.05$ 일 때는 불균질한 Zn/Co ZIFs가 합성되었으며, 열처리 이후 Co_3O_4 이차상이 형성되었다. 합성된 나노입자들에 대한 가스감응특성 평가 결과, 3 at%의 Co가 도핑된 ZnO 센서는 순수한 ZnO와는 달리 trimethylamine에 대해 고감도, 고선택적 가스감응특성을 나타냈다. 본 연구의 bimetallic ZIF 유도 산화물 나노복합체 합성방법은 고성능 가스센서를 설계하는데 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

1. 서론

Zeolitic Imidazolate Frameworks(ZIF)는 Metal Organic Frameworks(MOF)의 한 종류로 금속이온을 중심으로 유기 이미다졸레이트 이온들이 연결된 제올라이트 구조를 가지는 물질이다[1]. ZIF는 단순한 용액공정으로 수 Å에서 수 nm에 이르는 다양한 크기의 기공을 형성할 수

있으므로 가스센서, 촉매, 가스분리막 분야에서 응용성이 높다. 최근에 다양한 구조의 ZIF들이 다수 보고되었는데, 그 중 ZIF-8은 가장 잘 알려진 ZIF 구조 중 하나로 Zn^{2+} 가 유기 리간드인 2-methylimidazole과 소달라이트(SOD, sodalite) 구조를 형성하는 구조체이다[2]. 기공의 크기는 약 3.4~11.6 Å로 알려져 있으며, 이를 열처리하면 리간드가 분해되고 금속이온이 산화되면서 다공성 산화물을 합성할 수 있다[3, 4].

Co^{2+} 또한 2-methylimidazole과 SOD 구조(ZIF-67)를 형성할 수 있는 금속이온으로 ZIF-8 합성 시 함께 첨가

[†]Corresponding author
E-mail: uhpupu@gmail.com

할 경우 Zn/Co ZIF 구조를 형성할 수 있다고 알려져 있다[5]. Zn/Co ZIF는 우수한 열 안정성과 높은 기공성 및 비표면적을 나타내며, Zn와 Co의 첨가 비율을 조절할 경우 단일조성의 ZIF-8이나 ZIF-67에 비해 우수한 물리적, 화학적 특성을 나타낸다고 보고된 바 있다[6]. 따라서 다양한 조성의 Zn/Co ZIF가 흡착제, 촉매, 자성체 등의 응용분야에 활용된 바 있으나, 현재까지 이를 가스센서에 적용한 연구결과는 보고된 바가 없다.

Trimethylamine(TMA)은 유기나 해산물의 부패 시 발생하는 가스로서 흡입 시 두통, 어지럼증 및 호흡기 염증을 유발한다[7]. 또한 신장병 환자의 날숨에서도 검출된다. 따라서 악취 측정, 식품 신선도 평가 및 날숨을 이용한 질병진단 등의 응용분야에 TMA를 활용하기 위해서는 이를 검지할 수 있는 센서가 필요하다. 현재 알려져 있는 TMA 측정방법으로는 가스 크로마토그래피, 이온 이동성 분광측정 등의 방법이 있지만, 매우 비싸고 가스 샘플링 및 구동이 복잡하다는 단점이 있다[8, 9]. 산화물 반도체형 가스센서는 저비용으로 간단하게 TMA를 검출하는데 적합하며, 특히 ZnO의 경우 TMA에 대해 우수한 가스감응특성을 나타낸다고 알려져 있다[10]. 그러나 ZnO는 대표적인 방해가스인 에탄올에도 높은 가스감도를 나타내기 때문에 TMA를 더욱 정밀하게 측정하기 위해서는 감도 및 선택성을 향상시키는 연구가 필수적이다.

본 연구에서는 2-methylimidazole를 이용하여 Zn^{2+} 와 Co^{2+} 를 공침하여 합성한 Zn_{1-x}/Co_x ZIF($x = 0\sim 0.05$)를 $600^\circ C$ 에서 2시간 열처리하여 Co가 도핑된 ZnO 나노입자 (Co-ZnO)를 제작하고, 가스감응특성을 평가했다. ZIF-8로부터 합성된 순수한 ZnO 나노입자는 에탄올 대비 TMA에 대해 선택성을 나타내지 않았으나, $Zn_{0.97}Co_{0.03}$ ZIF로부터 유도된 Co-ZnO 나노입자는 에탄올 대비 4배 이상의 우수한 TMA 선택성과 5 ppm의 TMA에 대해 148의 높은 가스감도(R_a/R_g ; R_a : resistance in air, R_g : resistance in gas)를 나타냈다. 본 연구는 Zn/Co ZIF와 Co-ZnO의 합성 및 Co 도핑이 ZnO 나노입자의 가스감응특성에 미치는 영향을 Co의 첨가량의 관점에서 주로 고찰했다.

2. 실험 방법

2.1. Zn/Co ZIF를 이용한 Co-ZnO 나노입자의 합성

Zn/Co ZIF는 Zhao et al.[11]의 실험방법을 이용하여 합성했다(Fig. 1). 0.744 g의 zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%, Sigma-Aldrich Co., Ltd., USA)에 $[Co]/[Zn]$ 가 0~0.05에 해당하는 양의 cobalt nitrate hexahydrate($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%, Sigma-Aldrich Co., Ltd., USA)를 10 mL의 증류수에 녹여 제조한 용액을

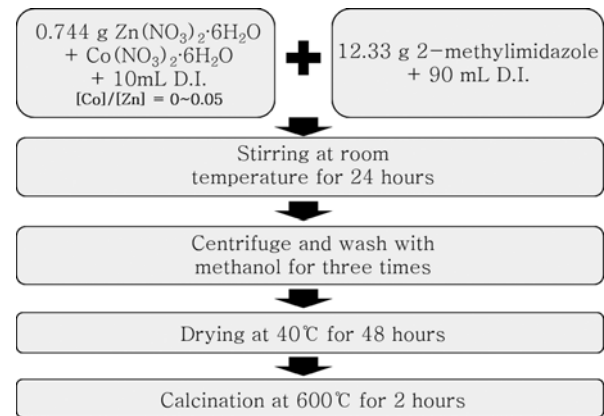


Fig. 1. Flow diagrams to prepare Zn/Co ZIF and Co-ZnO nanoparticles.

90 mL의 2-methylimidazole 수용액($C_4H_6N_2$, 12.33 g, 99%, Sigma-Aldrich Co., Ltd., USA)에 첨가한 후 24 시간 교반했다. 생성된 Zn/Co ZIF 나노입자를 수득하기 위해 해당 용액을 3회 원심분리(6000 rpm; 10분) 및 메탄올(99.8%, Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 세척한 후, $40^\circ C$ 에서 48시간 건조하여 Zn/Co ZIF를 합성했다. 이후, 합성된 분말을 $600^\circ C$ 에서 2시간 열처리하여 최종적으로 Co-ZnO 나노입자를 합성했다. 합성된 Zn/Co ZIF 및 Co-ZnO 나노입자의 특성을 분석하기 위하여 Field-Emission 주사현미경(FE-SEM, S-4300 Hitachi Co., Ltd., Japan)과 X선 회절기(XRD, Rigaku Model/MAX-2500, Source: $CuK\alpha$)가 사용되었다.

2.2. 센서 소자 제작 및 측정

0.1 g의 ZnO 및 Co-ZnO 나노분말을 5 mL의 증류수에 분산시켜 제조한 슬러리를 Au 전극이 패터닝된 알루미늄 기판(기판크기 = $1.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$; 기판두께 = 0.25 mm)에 도포하여 센서를 제작했다. 가스감응특성을 평가하기 전에, 기판의 후면에 설치된 마이크로히터로 센서를 $500^\circ C$ 에서 2시간 열처리 하여 잔류 수분을 제거했다. 센서의 온도는 마이크로히터의 전력 값을 변화시켜 조절했으며, 공기 및 가스의 유속은 500 sccm으로 고정했다. 가스감응 특성평가에 활용된 가스는 5 ppm의 TMA, 에탄올, *p*-자일렌, 톨루엔, 벤젠, 포름알데히드, 암모니아, 일산화탄소, 수소이며, 동작온도는 $350\sim 450^\circ C$ 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZIF-8과 ZnO 나노입자에 대한 SEM, XRD 분석

Co 첨가없이 합성된 ZIF-8은 문헌에서 보고된 바와 같

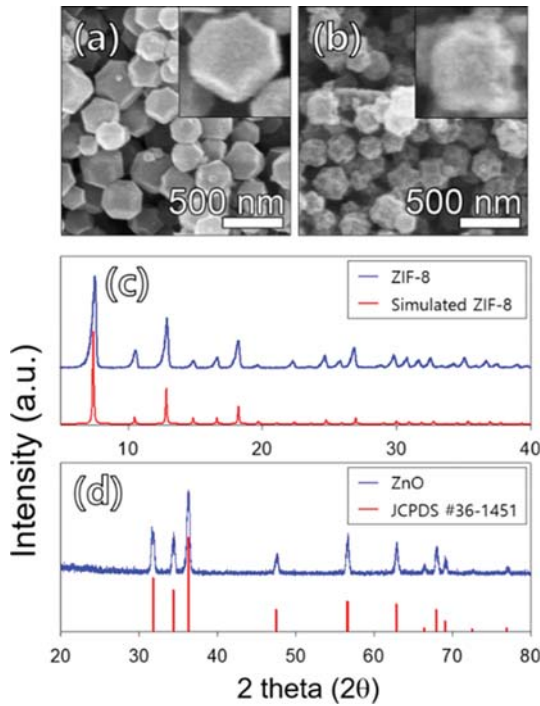


Fig. 2. SEM images and XRD patterns of (a, c) ZIF-8 and (b, d) ZnO nanoparticles.

이 입체 다각형구조를 나타냈으며(Fig. 2a), 열처리 이후에도 구조가 유지되는 모습을 나타냈다(Fig. 2b). Simulated ZIF-8 X선 회절도형과의 비교를 통해 열처리 이전의 입체 다각형구조는 Zn^{2+} 와 2-methylimidazole 리간드가 결합된 금속유기구조체 ZIF-8이며(Fig. 2c), 열처리 이후에는 순수한 육방성 ZnO(JCPDS #36-1451)로 변환된다는 점을 확인할 수 있었다(Fig. 2d). 이는 ZIF-8의 유기 리간드가 고온($> 400^{\circ}C$)에서 분해되는 동시에 Zn 이온이 산화되기 때문이며, ZIF-8에서 ZnO로의 상전이를 보고한 문헌결과와 일치한다[12].

3.2. Zn/Co ZIFs에 대한 SEM, XRD 분석

Co^{2+} 를 Zn^{2+} 와 공침하여 합성한 $Zn_{1-x}Co_x$ ZIFs($x = 0.01 \sim 0.05$)의 경우에도 ZIF-8 형상의 입체 다각형구조가 유지되는 모습을 나타냈다(Fig. 3a~e). 그러나 Co의 첨가량에 따른 Zn/Co ZIF 입자의 크기는 다르게 나타났다(Fig. 3f). ZIF-8을 포함한 각 시편의 입자크기를 측정 한 결과(100개), Co의 첨가량이 0.04까지 증가할 때는 입자의 크기가 점진적으로 감소하다가 그 이상으로 증가할 경우 급격하게 증가한다는 것을 확인할 수 있었다.

XRD를 이용한 상분석 결과, Co가 첨가되면 ZIF-8의 주 peak(회색 점선)가 저각으로 shifting 한다는 점을 확인할 수 있었다(Fig. 4). 이는 Zn/Co ZIF 합성에 사용된 2-methylimidazole이 Zn^{2+} 와 Co^{2+} 모두에 균일하게 배향

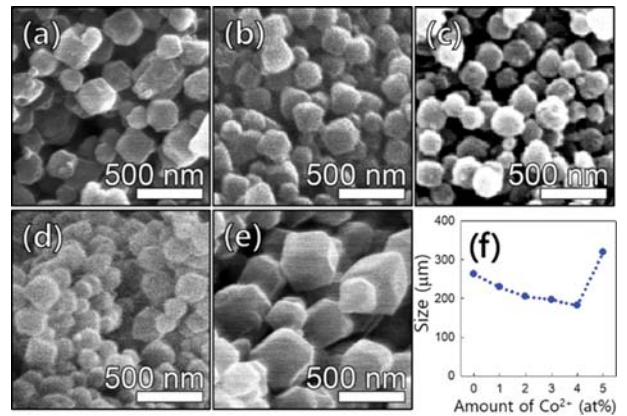


Fig. 3. (a~e) SEM images and (f) particle sizes of Zn/Co ZIFs.

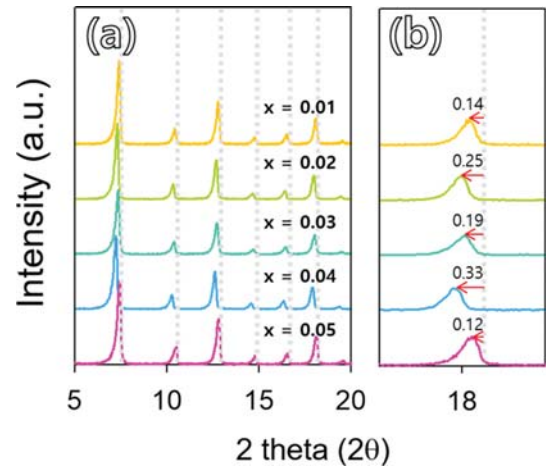


Fig. 4. XRD patterns of Zn/Co ZIFs.

됨에 따라 ZIF-8의 단위격자에 Co^{2+} 이 잘 분산되어 발생하는 현상으로 문헌에서 보고된 결과와 일치한다[5]. 그러나 이와 같은 peak shifting은 Co의 첨가량이 0.05에 도달할 경우 크게 감소하는 모습을 나타냈는데, 이는 2-methylimidazole과 Co^{2+} 의 반응에 의한 ZIF-67의 형성과 관련하여 설명할 수 있다. ZIF-67은 ZIF-8과 거의 동일한 SOD 구조를 가지지만, 결정성장이 ZIF-8에 비해 빠르다고 알려져 있다[13]. 따라서 Co^{2+} 가 상대적으로 많을 경우에는 2-methylimidazole과의 우선적 반응에 의해 ZIF-67이 형성될 수 있으며, 이는 Co의 첨가량이 0.05일 때 급격하게 증가한 입자크기를 통해 뒷받침 될 수 있다. 상기의 결과들은 Co^{2+} 를 상분리 없이 ZIF-8에 균일하게 분산시킬 수 있는 최적의 농도가 < 0.05 라는 점을 잘 보여준다.

3.3. Co-ZnO 나노입자에 대한 SEM, XRD 분석

Co^{2+} 의 분산성이 Co 도핑에 미치는 영향을 확인하기 위하여 합성한 Zn/Co ZIFs를 열처리하고 SEM, XRD

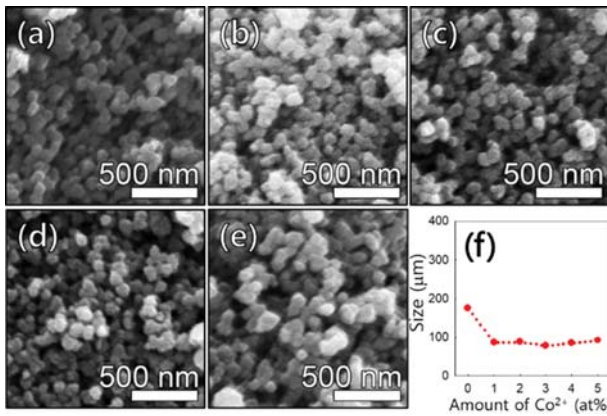


Fig. 5. (a-e) SEM images and (f) particle sizes of Co-ZnO nanoparticles.

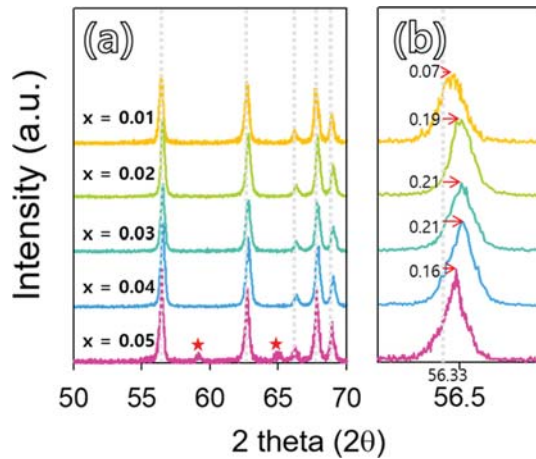


Fig. 6. XRD patterns of Zn/Co ZIFs.

분석을 진행했다(Fig. 5, 6). 각 시편의 열처리 이후의 입자크기를 측정된 결과(100개), 모든 시편의 입자크기가 약 100 nm로 크게 감소된 모습을 보였다(Fig. 5f). 이는 열처리 과정에서 Zn/Co ZIF 내부의 유기 리간드가 분해되고 기공이 사라지면서 부피가 감소했기 때문으로 판단된다.

XRD 분석결과 Co의 첨가량이 0~0.04인 시편에서는 순수한 ZnO peak만이 발견된 반면, 첨가량이 0.05인 시편에서는 Co_3O_4 이차상이 추가적으로 발견되었다(별표 in Fig. 6a). 이는 앞서 언급한 상분리가 실제로 있었다는 점을 다시 한번 뒷받침한다. 일반적으로 Zn^{2+} 와 Co^{2+} 는 이온반경이 유사하기 때문에 Co^{2+} 의 ZnO 격자로의 고용도한계가 상대적으로 높다고 알려져 있으며, 실제로 본 연구에서보다 낮은 열처리 온도에서 0.05 이상의 Co 도핑이 보고된 바 있다[14]. 따라서, 본 연구의 이차상 형성은 Zn/Co ZIF 합성과정에서의 상분리 때문으로 결론 내릴 수 있다.

모든 시편에서 순수한 ZnO 주 peak(회색 점선)이 고

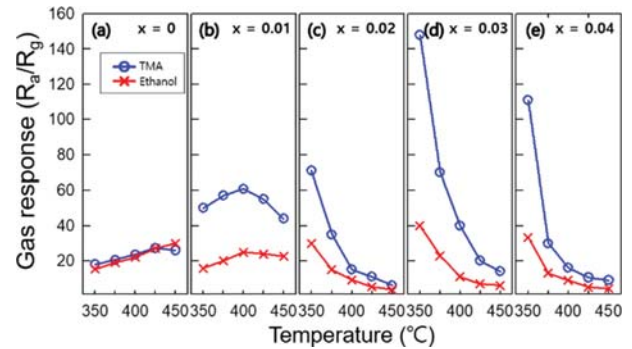


Fig. 7. Gas responses of pure ZnO and Co-ZnO to 5 ppm of TMA and ethanol at 350~450°C.

각으로 shifting된 현상을 발견할 수 있었다(Fig. 6b). 이는 Co^{2+} 의 이온반경(5.8 Å; 배위수: 4)이 Zn^{2+} 의 이온반경(6.0 Å; 배위수: 4)에 비해 상대적으로 작기 때문이며, 첨가된 Co가 ZnO 격자 내로 도핑 되었다는 점을 나타낸다[14]. 본 연구결과는 $[\text{Co}]/[\text{Zn}]$ 가 <0.05일 경우 Zn/Co ZIF 유도 합성을 통해 Co를 나노크기의 ZnO 입자에 쉽게 도핑 할 수 있다는 점과 Zn/Co ZIF 내 Co^{2+} 의 분산성이 Co의 도핑에 큰 영향을 미친다는 점을 잘 보여준다.

3.4. 가스 감응 특성 평가

순수한 ZnO와 Co-ZnO 나노입자들의 TMA와 에탄올 5 ppm에 대한 가스감응특성을 350~450°C에서 평가했다(Fig. 7). Co 첨가량이 0.05인 센서는 이차상 형성으로 인해 높은 센서저항($\sim G\Omega$)을 나타내어 측정 할 수 없었다. 순수한 ZnO 나노입자는 모든 측정온도에서 TMA와 에탄올에 대해 거의 동일한 낮은 가스감도를 나타냈다(Fig. 7a). 반면, Co-ZnO 나노입자는 Co의 첨가량이 0.03 이상으로 증가할 경우 350도에서 에탄올 대비 TMA에 대해 4 이상의 우수한 선택성과 5 ppm의 TMA에 대해 100 이상의 높은 가스감도를 동시에 나타냈다.

Co의 도핑이 TMA에 대한 가스감도와 선택성을 현저히 증가시키는 이유는 Co 도핑에 따른 ZnO 내 산소공공의 증가와 Co의 TMA에 대한 촉매효과로 설명될 수 있다. Kaushik 등은 Co를 ZnO에 도핑할 경우 격자 비틀림 등에 의해 ZnO에 산소 공공으로 대표되는 점 결함이 다수 생성된다는 점을 보고했다[14, 15]. TMA는 비공유 전자쌍을 가지는 아민기를 가지고 있는 가스이므로, 다른 가스에 비해 비교적 쉽게 산소공공을 이용한 선택적 흡착반응을 유도할 수 있다[16]. 실제로 본 연구에서는 Co가 비교적 높은 농도($x = 0.03\sim 0.04$)로 도핑된 센서들이 TMA에 대해 높은 가스감도와 선택성을 나타냈다. 또한 Co는 잘 알려진 TMA 촉매로 ZnO에 흡착한 TMA를 산화시켜 TMA 가스감응을 촉진시킬 수 있다

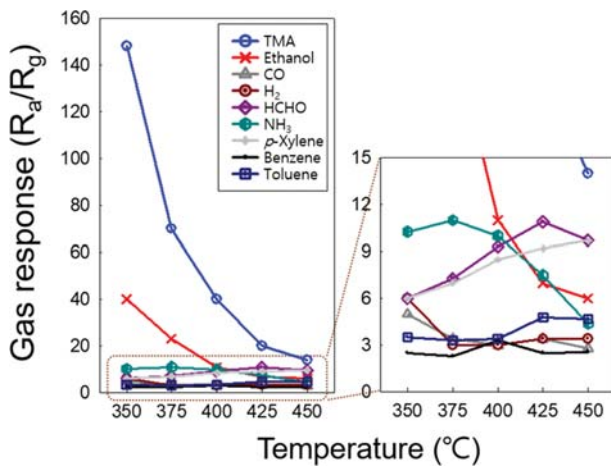


Fig. 8. Gas responses of the sensor with $x = 0.03$ to 5 ppm of TMA, ethanol, CO, H_2 , HCHO, NH_3 , *p*-xylene, benzene, and toluene at 350–450°C.

[17]. 이와 같은 점들이 Co가 도핑된 ZnO 나노입자가 고성능 TMA 검출특성을 나타낸 이유인 것으로 판단된다.

TMA에 대해 가장 높은 가스감도와 선택성을 나타내는 3 at%의 Co가 도핑된 ZnO의 5 ppm의 TMA, 에탄올, 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 포름알데히드, 수소, 일산화탄소에 대한 가스감응특성을 350–450°C에서 평가했다 (Fig. 8). 측정결과, 모든 가스의 가스감도는 에탄올보다도 낮았고($\leq 400^\circ C$), 이는 본 센서가 TMA를 다른 방해 가스 대비 고감도, 고선택적으로 측정할 수 있다는 점을 잘 보여준다.

National Institute for Occupational Safety and Health의 권고 기준에 따르면 허용 가능한 TMA 노출 상한은 10시간 기준 10 ppm이며, 15분 기준 15 ppm이다[18]. 또한 생선의 신선도의 경우 TMA 농도가 0~10 ppm일 경우 신선하다고 평가하며, 그 이상일 경우 부패가 진행되고 있다고 판단한다[19]. 본 연구의 Co가 도핑된 ZnO 나노입자는 350°C에서 5 ppm의 TMA에 대해 148의 높은 가스감도와 타 가스 대비 우수한 선택성을 나타냈다. 상기 센서는 유독가스에의 노출을 방지하는 동시에 식품의 신선도를 판별하는데 널리 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 2-methylimidazole로 Zn^{2+} 와 Co^{2+} 를 공침하여 Zn_{1-x}/Co_x ZIF($x = 0\sim 0.05$)를 합성하고, 이를 열처리하여 Co가 도핑된 ZnO 나노입자를 합성했다. $x < 0.5$ 인 경우에는 Co^{2+} 와 Zn^{2+} 가 균일하게 2-methylimidazole에 배향됨에 따라 열처리 과정에서 ZnO 격자 내에 잘 도핑 되었지만, x 가 0.05 이상으로 증가할 경우 Co^{2+} 가

2-methylimidazole과 먼저 반응하여 ZIF-8과의 상분리가 발생하고, 그 결과로 열처리 시 Co_3O_4 이차상이 형성되었다. 이는 Zn/Co ZIF를 이용하여 Co가 도핑된 ZnO를 합성하기 위해서는 Co의 첨가농도가 < 0.05 여야 한다는 점을 의미한다. 합성된 Co-ZnO 나노입자에 대한 가스감응 특성평가결과 3 at% Co가 첨가된 ZnO 나노분말은 순수한 ZnO 나노분말과는 달리 5 ppm의 TMA에 대해 높은 가스감도와 우수한 선택성을 나타냈다. 상기 센서의 고성능 TMA 검출특성은 Co 도핑이 유도한 산소공공의 TMA 선택적 흡착 및 Co의 촉매역할로 인해 촉진된 가스반응으로 이해될 수 있다. 본 연구의 TMA 센서는 유해가스 검지, 식품 신선도 평가, 날숨을 이용한 질병진단등에 활용될 수 있을 것이며, 또한, 본 연구에서 제안하는 bimetallic ZIF를 이용한 나노입자 복합체 합성방법은 다양한 가스에 대한 고성능 가스센서를 설계하는데 널리 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2018년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구(10073068)임을 밝힙니다.

References

- [1] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe and O.M. Yaghi, “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103 (2006) 10186.
- [2] X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang and X.-M. Chen, “Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc (ii) imidazolates with unusual zeolitic topologies”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 1557.
- [3] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke and J. Caro, “Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis”, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16000.
- [4] H. Bux, C. Chmelik, J.M. van Baten, R. Krishna and J. Caro, “Novel MOF membrane for molecular sieving predicted by IR diffusion studies and molecular modeling”, *J. Adv. Mater.* 22 (2010) 4741.
- [5] K. Zhou, B. Mousavi, Z. Luo, S. Phatanasri, S. Chaemchuen and F. Verpoort, “Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67”, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 952.
- [6] M. Li, J. Wnag, C. Jiao, C. Wang, Q. Wu and Z. Wang, “Magnetic porous carbon derived from a Zn/Co bimetallic metal-organic framework as an adsorbent for the

- extraction of chlorophenols from water and honey tea samples”, *J. Sep. Sci.* 39 (2016) 1884.
- [7] Centers for Disease Control and Prevention [CDC] www.cdc.gov/.
- [8] N.H. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A. Abdul Aziz, H. Ahmad and L.Y. Low, “ZnO thin films for VOC sensing applications”, *Vacuum*, 85 (2010) 101.
- [9] G.A. Mills, V. Walker and H. Mughal, “Quantitative determination of trimethylamine in urine by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry”, *J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl.* 723 (1999) 281.
- [10] H.-S. Woo, C.W. Na, I.-D. Kim and J.-H. Lee, “Highly sensitive and selective trimethylamine sensor using one-dimensional ZnO-Cr₂O₃ hetero-nanostructures”, *Nanotechnology* 23 (2012) 245501.
- [11] H. Zhao, X. Li, W. Li, P. Wang, S. Chen and X. Quan, “A ZIF-8-based platform for the rapid and highly sensitive detection of indoor formaldehyde”, *RSC Adv.* 4 (2014) 36444.
- [12] Y. Du, R.Z. Chen, J.F. Yao and H.T. Wang, “Facile fabrication of porous ZnO by thermal treatment of zeolitic imidazolate framework-8 and its photocatalytic activity”, *J. Alloys Compd.* 551 (2013) 125.
- [13] A.F. Gross, E. Sherman and J.J. Vajo, “Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidazolate frameworks”, *Dalton Trans.* 41 (2012) 5458.
- [14] B. Pal and P.K. Giri, “Defect mediated magnetic interaction and high T_c ferromagnetism in Co doped ZnO nanoparticles”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 9167.
- [15] A. Kaushik, B. Dalela, R. Rathore, V.S. Vats, B.L. Choudhary, P.A. Alvi, S. Kumar and S. Dalela, “Influence of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals”, *J. Alloys Compd.* 578 (2013) 328.
- [16] L. Zhang, J. Zhao, H. Lu, L. Li, J. Zheng, J. Zhang and H. Li, “Highly sensitive and selective dimethylamine sensors based on hierarchical ZnO architectures composed of nanorods and nanosheet-assembled microspheres”, *Sens. Actuators B* 171-172 (2012) 1101.
- [17] N.I. Il’chenko and G.I. Golodets, “Catalytic oxidation of ammonia: I. Reaction kinetics and mechanism”, *J. Catal.* 39 (1975) 57.
- [18] International Chemical Safety Cards: 0206.
- [19] K. Mitsubayashi, Y. Kubotera, K. Yano, Y. Hashimoto, T. Kon, S. Nakakura, Y. Nishi and H. Endo, “Trimethylamine biosensor with flavin-containing monooxygenase type 3 (FMO3) for fish-freshness analysis”, *Sens. Actuators B* 29 (2004) 463.