

금속-유기 골격체 열분해를 통해 합성된 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 첨가 In_2O_3 나노섬유를 이용한 고감도 고선택성 에탄올 센서

이수민^{1,*} · 김태현^{1,*} · 조영무¹ · 김기범¹ · 이종훈^{1,+}

Bimetallic Zeolitic Imidazolate Framework Derived $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Catalyst Loaded In_2O_3 Nanofibers for Highly Sensitive and Selective Ethanol Sensing

Soo-Min Lee^{1,*}, Tae-Hyun Kim^{1,*}, Young-Moo Jo¹, Ki Beom Kim¹, and Jong-Heun Lee^{1,+}

Abstract

In this study, pure and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -loaded Indium oxide (In_2O_3) nanofibers were synthesized by the electrospinning of an Indium/Polyvinylpyrrolidone precursor solution containing cobalt and iron bimetallic zeolitic imidazolate frameworks and subsequent heat treatment. The ethanol, toluene, *p*-xylene, benzene, carbon monoxide, and hydrogen gas sensing characteristics of the solution were measured at 250–400 °C. 0.5 at%- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -loaded In_2O_3 nanofibers exhibited extreme response (resistance ratio – 1) to 5 ppm of ethanol (210.5) at 250 °C and excellent selectivity over the interfering gases. In contrast, pure In_2O_3 nanofibers exhibited relatively low responses to all the analyte gases and low selectivity above 250–400 °C. The superior response and selectivity toward ethanol is explained by the catalytic roles of Co_3O_4 and CoFe_2O_4 in gas sensing reaction and the electronic sensitization induced by the formation of *p* ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$)-*n* (In_2O_3) junctions.

Keywords : Zeolitic imidazolate frameworks, Co_3O_4 , CoFe_2O_4 , ethanol, gas sensor

1. 서 론

가스센서는 산업안전, 질병 진단, 실내의 공기질 모니터링 등 다양한 분야에서 사용되고 있다 [1-3]. 광학식, 전기 화학식, 반도체식 가스 센서 등 여러 종류의 가스 센서의 개발이 활발하게 진행되고 있으며, 그 중 산화물 반도체형 가스센서는 빠른 응답속도, 고감도, 장기 안정성, 소형설계의 용이성, 경제적인 가격 등 다양한 장점을 가지고 있어 많은 연구가 이루어지고 있다[4,5].

산화물 반도체형 가스 센서는 표면에 흡착된 산소 (O^- 또는 O^{2-})와 피검 가스의 반응으로 인해 생성된 전자가 산화물 내부로 주입되어 저항이 변화하게 되므로, 피검 가스의 농도에 비례한 저항 변화를 센서 신호로 얻을 수 있다. 산화물 반도체형 가

스 센서의 감응 특성 향상을 위해서는 감응 물질의 조성 및 크기 변화, 나노 구조체 설계 그리고 촉매 첨가 등의 방법이 있다. 특히 Au, Pt, Pd 등의 귀금속 촉매를 첨가하거나 [6-8], Co_3O_4 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 등의 산화물 촉매를 첨가할 경우 가스 감응특성이 크게 향상된다고 보고되고 있다 [3, 9-11]. 또한, 두 가지 이상의 다른 촉매를 동시에 첨가하면 가스감응 특성의 추가적인 향상 및 조절이 가능하다. 그러나, 촉매의 크기가 작아질수록 응집이 일어나기 쉬우므로 두 가지 이상의 촉매를 감응소재에 균일하게 첨가시키는 것은 매우 어려운 과제이다.

Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF)는 금속 클러스터와 유기 리간드가 규칙적으로 연결되어 있는 구조체로, 높은 비표면적, 고기공성 및 조성 조절 용이성 등의 장점으로 약물 전달, 가스 저장 및 촉매 담지 등의 응용 분야에서 널리 사용되고 있다 [12-14]. 대표적으로 Zn^{2+} 혹은 Co^{2+} 가 금속 클러스터로 사용되어 ZIF를 형성하는데, 최근에는 Fe, Ni, Cu 등 이온반경이 비슷한 금속 클러스터를 추가하여 바이메탈릭 ZIF 를 합성하는 연구가 다양하게 진행되고 있다[15-17]. 바이메탈릭 ZIF는 열분해, 수열합성 또는 환원 처리 등 다양한 후처리 공정을 통해 산화물, 수산화물 또는 탄소 복합체 등으로 변환될 수 있으므로, 배터리, 슈퍼 커패시터, 촉매 등의 분야에서도 응용 가능성이 높다[18-20]. 특히 바이메탈릭 ZIF는 열분해 시 두 가지 이상의 산화물 촉매를 고르게 분포시키는 전구체로 사용될 수 있다.

¹ 고려대학교 신소재공학부(Department of Materials Science and Engineering, Korea University)

Anam-ro 145, Seongbuk Gu, Seoul 02841, Korea

*Both authors are contributed equally to this work

⁺Corresponding author: jongheun@korea.ac.kr

(Received: Mar. 16, 2021, Accepted: Mar. 23, 2021)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

본 연구에서는 Co^{2+} 및 Fe^{2+} 를 동시에 첨가하여 합성한 Co-Fe 바이메탈릭 ZIF (CoFe-ZIF)를 합성하고, 전기 방사법을 이용해 CoFe-ZIF가 균일하게 분포하는 In 나노 섬유 전구체를 형성하였으며, 최종적으로 이를 열분해시켜 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 가 균일하게 첨가된 In_2O_3 나노 섬유를 합성했다. 합성된 복합 나노 섬유를 센서로 제조하고 이들의 에탄올, 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 수소, 이산화탄소 감응 특성을 평가한 결과, In_2O_3 나노 섬유에 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 를 첨가할 경우 에탄올 감도 및 선택성이 크게 증가함을 알 수 있었다. 우수한 에탄올 감응 특성은 p-형 산화물 반도체인 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 의 촉매활성 및 n-형 산화물 반도체인 In_2O_3 과의 p-n 접합을 통한 전기적 민감화(electronic sensitization) 관점에서 고찰했다.

2. 연구 방법

2.1 CoFe-ZIF 나노입자 준비

CoFe-ZIF 나노입자를 합성하기 위해 2-methylimidazole (1.622 g, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 99%, Sigma-Aldrich, USA)과 triethylamine (2.178 g, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, >99%, Sigma-Aldrich, USA)가 용해된 증류수 용액 50 mL에 Co 질산염 (cobalt nitrate hexahydrate, 0.2385 g, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.999%, Sigma-Aldrich, USA)와 Fe 질산염 (iron nitrate nonahydrate, 0.3310 g, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99.999%, Sigma-Aldrich, USA)이 용해된 증류수 50 mL를 섞었다. 혼합용액은 별도의 교반 과정 없이 2°C에서 3 시간 동안 유지하였고, 다면체 구조를 가지는 연갈색의 CoFe-ZIF가 침전되었다. 합성된 CoFe-ZIF는 원심분리를 통해 세척하였고, 70°C에서 24 시간 동안 건조하였다.

2.2 순수한 In_2O_3 및 0.05, 0.5, 5 at%-CoFe- In_2O_3 나노 섬유 합성

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 가 첨가된 In_2O_3 나노 섬유를 합성하기 위해 전기방사법이 사용되었다. In 질산염 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 2.5 g, 99.9% metal basis, Sigma-Aldrich, USA)이 용해된 N,N-dimethylformamid (DMF) 용액 50 mL에 [CoFe-ZIF]/[In]의 몰 농도비가 0, 0.05, 0.5 및 5가 되도록 CoFe-ZIF 나노입자를 첨가한 후, 1 시간 동안의 초음파 처리를 통해 고르게 분산시켰다. CoFe-ZIF 나노입자가 고르게 분산된 용액에 polyvinylpyrrolidone (7.5 g, PVP, $M_w = 1,300,000$, Sigma-Aldrich Co., Ltd., USA)를 첨가하고 24 시간 동안 교반하여 연갈색의 슬러리를 제조했다. 준비된 슬러리를 플라스틱 주사기에 넣고 25-gauge 바늘을 사용하여 18 cm의 수집 거리에서 23 kV의 전압 하에 0.01 mL/h의 주사 속도로 전기방사 하였다. 수집된 나노 섬유 전구체는 70°C에서 24 시간 동안 건조하여 잔여 용매를 제거한 후, 500°C

로 2 시간 동안 열처리하여 순수한 In_2O_3 및 0.05, 0.5, 5 at% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - In_2O_3 나노 섬유를 합성하였다(각각 0.05, 0.5, 5 at%-CoFe- In_2O_3 로 명명한다).

2.3 Characterization

합성된 나노 섬유의 특성을 분석하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300, Hitachi Co. Ltd., Japan)이 사용되었다. 미분말의 상과 결정구조는 X-선 회절분석기(XRD, D/MAX2500V/PC, Rigaku, Japan, $\text{CuK}\alpha$ radiation = 1.5418 Å)를 이용하여 분석하였다.

2.4 센서 소자 제작 및 가스 측정

순수한 In_2O_3 나노 섬유와 CoFe- In_2O_3 나노 섬유를 유기바인더와 섞어 슬러리 형태로 만든 후, Au 전극이 패터닝된 알루미늄 기판 ($1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$) 위에 드랍 코팅하여 감응막을 형성하였다. 가스센서는 450°C에서 3 시간 동안 열처리하여 잔류한 유기물을 제거하였다. 가스 감응 특성은 건조분위기의 공기 또는 혼합 가스를 번갈아 가며 주입하면서 가스센서의 저항 변화를 측정해 확인하였으며, 감응 온도는 알루미늄 기판 아래에 위치한 마이크로히터에 의해 조절되었다. 가스의 유속은 200 sccm으로 고정하였고, 5 ppm 농도의 에탄올, 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 수소, 이산화탄소 가스에 대하여 250-400°C의 동작온도에서 각각 가스 감응 특성을 평가하였다. 200°C 이하의 동작온도에서는 느린 반응 및 회복 속도로 인해 감응 특성을 평가하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분말의 모양과 상

상온에서 합성한 CoFe-ZIF는 ~100 nm 크기의 다각형 구조를 띄고 있었고(Fig. 1(a)), 500°C에서 열처리 후에는 다각형의 구조를 유지하고 있으나, 유기 구조의 분해로 인해 크기가 줄어들었다(Fig. 1(b)). XRD 패턴을 분석해본 결과 cubic 구조를 갖는 Co_3O_4 와 CoFe_2O_4 의 복합상으로 확인되었다 (Fig. 1(c)). 순수한 In/PVP 및 CoFe-ZIF가 균일하게 첨가된 In/PVP 나노 섬유 전

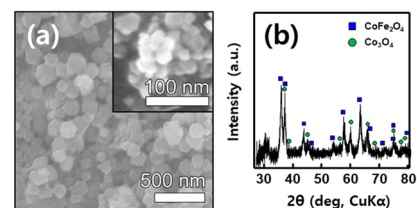


Fig. 1. SEM images of (a) CoFe-ZIF, (b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, and X-ray diffraction patterns of (c) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

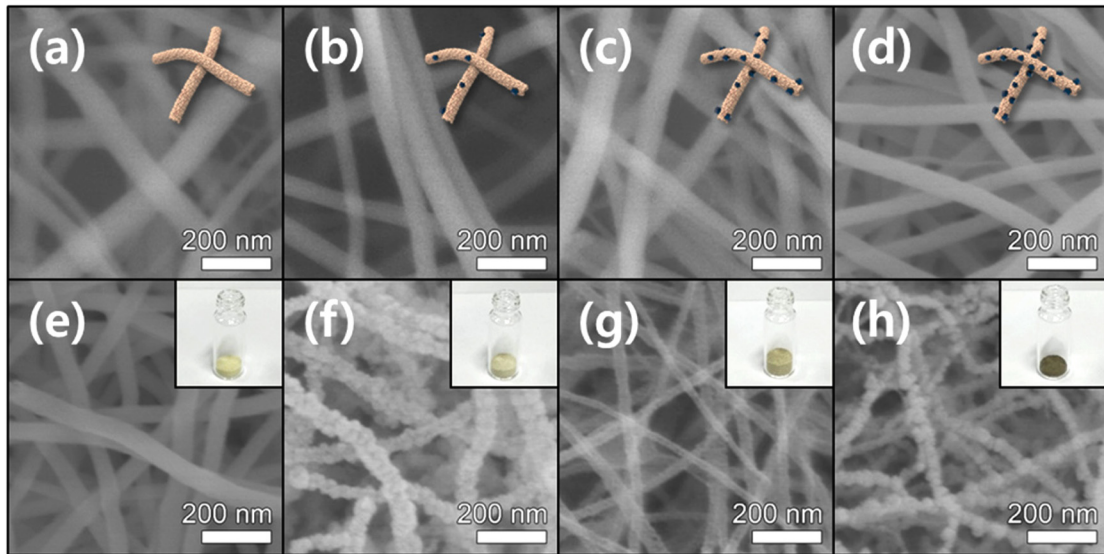


Fig. 2. SEM images of (a) pure In/PVP nanofibers, (b) 0.05, (c) 0.5, and (d) 5 at%-CoFe-ZIF loaded-In/PVP nanofibers and (e) pure In₂O₃ nanofibers, (f) 0.05, (g) 0.5, and (h) 5 at%-CoFe-In₂O₃ nanofibers.

구체를 합성하기 위해 In염이 녹아있는 DMF용액에 CoFe-ZIF를 각각 0, 0.05, 0.5 및 5 at%의 농도 비로 첨가하고, PVP를 녹인 이후 전기방사법을 사용하였다. 합성된 순수한 In/PVP 및 CoFe-ZIF가 첨가된 In/PVP 나노섬유 전구체는 60-130 nm 두께의 매끈한 표면을 가진 1D 나노구조를 나타냈다(Fig. 2(a)-(d)). 첨가한 CoFe-ZIF의 크기와 In/PVP 나노섬유의 두께가 비슷하여 노출된 CoFe-ZIF를 확인하는 것은 어려웠다. 순수한 In/PVP 및 CoFe-ZIF가 첨가된 In/PVP 나노섬유 전구체를 500 °C에서 2 시간 열처리 하여 순수한 In₂O₃ 및 Co₃O₄/CoFe₂O₄ 나노입자가 균일하게 첨가된 In₂O₃ 나노섬유를 합성하였다(Fig. 2(e)-(h)).

모든 산화물 나노섬유는 구조가 유지되면서 두께가 30-55 nm로 줄어들었다. 순수한 In₂O₃는 밝은 노란연두색을 띠었으나(Fig. 2(e) inset), 첨가된 Co₃O₄/CoFe₂O₄의 양이 많아질수록 진한 갈색으로 변하는 것을 확인하였다(Fig. 2(f)-(h) inset). 나노섬유의 XRD 패턴을 분석해본 결과, 모든 샘플에서 bcc구조의 In₂O₃ 상이 확인되었으나(JCPDS #06-0416), 미량의 Co₃O₄ 및 CoFe₂O₄로 인해 0.05, 0.5 및 5 at%-CoFe-In₂O₃ 나노섬유에서는 2차상이 관찰되지 않았다(Fig. 3).

3.2 가스 감응 특성 평가

순수한 In₂O₃ 나노섬유와 0.05, 0.5, 5 at%-CoFe-In₂O₃ 나노섬유 센서 대하여 5 ppm의 에탄올, 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 수소, 이산화탄소의 250-400 °C에서 가스 감응 특성을 평가하였다(Fig. 4). 순수한 In₂O₃와 0.05, 0.5, 5 at%-CoFe-In₂O₃ 나노섬유는 환원성 기체에 노출되면 저항이 낮아지는 n-형 금속 산화물 반도체 가스 감응 특성을 보였다. 센서의 동작온도를 300 °C로 증가시킬 경우, 에탄올의 감도가 급격하게 감소하는 반면 ($S_{\text{ethanol}}=12.3$), 자일렌 및 톨루엔의 감도가 점차 증가하였고 ($S_{\text{xylene}}=40.5$, $S_{\text{toluene}}=20.0$), 350 °C이상의 온도에서는 모든 가스의 감도가 감소하였다(Fig. 4(a)).

에탄올은 안정한 벤젠 고리를 가진 자일렌 및 톨루엔에 비해 반응성이 좋아 낮은 온도에서도 표면에 흡착된 산소 이온과 쉽게 반응하기 때문에, In₂O₃ 나노섬유가 저온 동작 에탄올 센서로 사용 가능함을 의미한다. 하지만 순수한 In₂O₃ 나노섬유의 낮은 감도와 낮은 선택성은 고성능의 에탄올 센서로 적용하기에 여전히 부족하다.

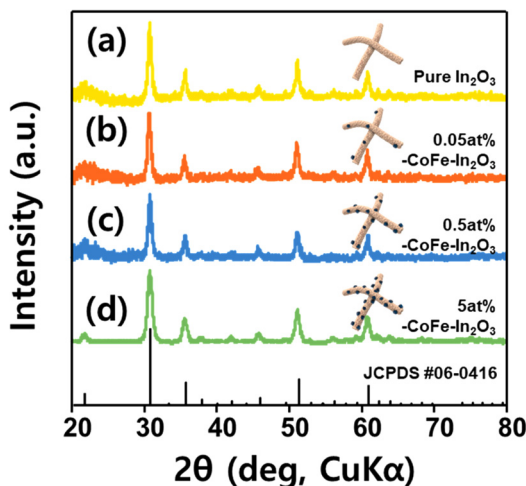


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) pure In₂O₃ nanofibers, (b) 0.05, (c) 0.5 and (d) 5 at% CoFe-In₂O₃.

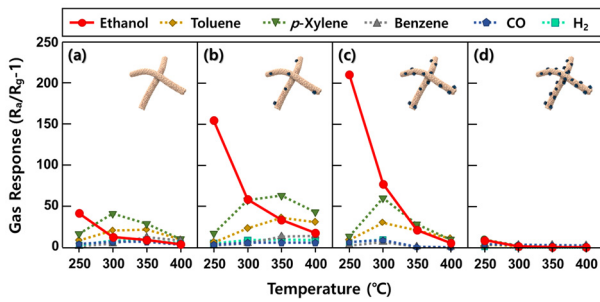


Fig. 4. Gas responses of the (a) pure In_2O_3 nanofiber sensors, (b) 0.05, (c) 0.5, and (d) 5 at%- $\text{CoFe-In}_2\text{O}_3$ nanofiber sensors to 5 ppm of ethanol, toluene, *p*-xylene, benzene, CO and H_2 at 250-400 °C.

본 연구에서는 미량의 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 나노입자를 In_2O_3 나노섬유에 첨가하여 가스감응 특성을 급격히 증가시킬 수 있었다. 0.05 at%- $\text{CoFe-In}_2\text{O}_3$ 나노섬유 센서는 250 °C에서 다른 방해가스의 감도는 낮게 유지하면서 에탄올 감도를 크게 증가시켰으며 ($S_{\text{ethanol}}=154.2$) (Fig. 4(b)), 0.5 at%- $\text{CoFe-In}_2\text{O}_3$ 나노섬유 센서는 에탄올의 감도가 더욱 증가하여 선택성이 극대화된 것을 확인했다 ($S_{\text{ethanol}}=210.5$; $S_{\text{ethanol}}/S_{\text{p-xylene}}=15.9$) (Fig. 4(c)). 해당 센서는 온도가 높아질수록 에탄올 감도가 감소하고, 자일렌 및 톨루엔의 감도가 점차 증가하는 순수한 In_2O_3 나노섬유 센서와 비슷한 거동을 보였고, 이는 첨가된 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 나노입자가 250 °C에서 효과적으로 In_2O_3 나노섬유의 에탄올의 감응을 촉진시키는 것을 의미한다. 하지만 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 나노입자를 과량으로 첨가할 경우 에탄올뿐만 아니라 모든 방해가스에 대해 매우 낮은 가스 감응 특성을 나타내었다(Fig. 4(d)). 따라서 최적화된 가스 감응 특성의 0.5 at%- $\text{CoFe-In}_2\text{O}_3$ 나노섬유 센서를 저온 동작이 유리한 고감도 및 고선택적 에탄올 검지 센서로 제안하였다.

0.5 at%- $\text{CoFe-In}_2\text{O}_3$ 나노섬유 센서의 에탄올에 대한 고감도 및 고선택성은 두 가지 이유로 설명될 수 있다. 먼저 p형 산화물 반도체인 Co_3O_4 혹은 CoFe_2O_4 는 다원자가를 가지는 전이금속 산화물로서 표면에 흡착된 산소의 양이 많아 쉽게 가스를 활성화 시키는 촉매로 알려져 있다. Co_3O_4 혹은 CoFe_2O_4 는 단일 가스 감응물질로 다양하게 사용되고 있으며, 저온에서도 에탄올에 대해 높은 가스 감응 특성을 나타내는 연구가 다수 보고된 바 있다 [21,22]. 따라서, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 나노입자가 낮은 온도에서 반응성이 좋은 에탄올을 쉽게 활성화시켜 In_2O_3 나노섬유 센서의 고감도 및 고선택성을 가능하게 한 것으로 판단된다.

첨가물질의 촉매효과 이외에 이종접합에 의한 전하량 변화도 가스 감도의 변화 요인으로 고려될 수 있다. p형 산화물 반도체는 n형 산화물 반도체와 접합하여 p-n 접합을 통한 전자공핍층을 형성한다. (n형-) In_2O_3 나노섬유는 (p형-) Co_3O_4 및 CoFe_2O_4 나노입자에 의해 전자의 농도가 감소하게 되고, 이에 따라 전기적 민감화 (electronic sensitization)가 이루어지게 된다.

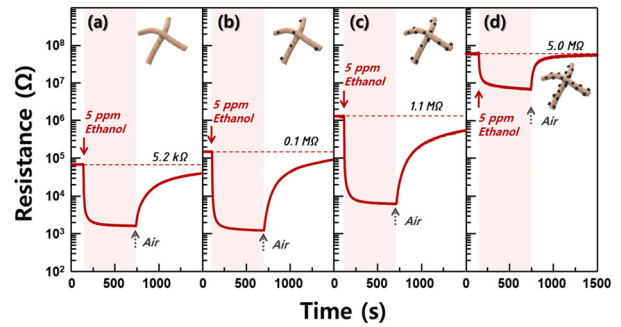


Fig. 5. Dynamic sensing transients of (a) pure In_2O_3 nanofiber sensors, (b) 0.05, (c) 0.5, and (d) 5 at%- $\text{CoFe-In}_2\text{O}_3$ nanofiber sensors to 5 ppm ethanol at 250 °C.

이는 가스 감응반응에 의해 동일한 양의 전자가 주입될 경우 저항이 큰 센서가 더 큰 저항변화를 보이는 것을 의미한다. 실제로 각 센서의 공기중 저항(R_a)을 통해 전기적 민감화의 영향을 확인할 수 있는데, 순수한 In_2O_3 나노섬유는 5.2 kΩ의 저항값을 보이는 반면, 0.05 및 0.5 at%- $\text{CoFe-In}_2\text{O}_3$ 나노섬유 센서는 저항이 0.1 MΩ 및 1.1 MΩ 까지 증가하였다(Fig. 5). $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 나노입자가 In_2O_3 나노섬유에 많이 첨가 될수록 R_a 값은 증가하였고, 이는 전기적 민감화가 센서의 감도를 효과적으로 증가시키는 방법임을 보여준다. 5 at%- $\text{CoFe-In}_2\text{O}_3$ 나노섬유 센서는 저항이 매우 높아졌으나($R_a=5 \text{ M}\Omega$) (Fig. 5(d)), 모든 가스에 대해 매우 낮은 감응 특성을 나타냈는데, 이는 과량의 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 나노입자에 의한 과도한 촉매활성화로 인해 모든 가스가 감응막 표면에서 산화되고, 가스 감응막 하단까지 도달하지 못했기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

간단한 용액공정을 통해 바이메탈릭 CoFe-ZIF 를 합성하였고, 0.05, 0.5 및 5 at%의 CoFe-ZIF 가 첨가된 In 전구체 용액을 전기방사 및 열처리하여 순수한 In_2O_3 나노섬유와 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 나노입자가 균일하게 첨가된 In_2O_3 나노섬유를 합성한 이후 이들의 가스 감응특성을 평가했다. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 나노입자는 In_2O_3 나노섬유의 에탄올 감응 특성을 크게 향상시켰다. 특히, 0.5 at%- $\text{CoFe-In}_2\text{O}_3$ 나노섬유 가스센서는 250 °C에서 에탄올에 대해 뛰어난 감도($S_{\text{ethanol}}=210.5$)와 선택성($S_{\text{ethanol}}/S_{\text{p-xylene}}=15.9$)을 보였다. 이는 전이금속 산화물인 Co_3O_4 및 CoFe_2O_4 의 높은 촉매활성 효과와 p-형 산화물인 Co_3O_4 및 CoFe_2O_4 나노입자가 n-형 산화물인 In_2O_3 과 p-n 이종접합을 형성하여 In_2O_3 의 전기적 민감화를 증가시킨 효과로 설명된다. 본 연구는 고성능의 촉매 특성을 가지는 Co_3O_4 및 CoFe_2O_4 를 바이메탈릭 ZIF를 이용하여 효과적이고 균일하게 도포하는 방법을 새로 제시했고, 이를

통해 고감도 고성능의 저온동작 에탄올 가스센서를 제작할 수 있었다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2020R1A2C3008933).

REFERENCES

- [1] N. Yamazoe, "Toward innovations of gas sensor technology", *Sens Actuator B Chem*, Vol. 108, No. 1-2, pp. 2-14, 2005.
- [2] Y.-M. Jo, K. Lim, K., H.-J. Choi, J.-W. Yoon, S.-Y. Kim, and J.-H. Lee, "2D metal-organic framework derived co-loading of Co_3O_4 and PdO nanocatalysts on In_2O_3 hollow spheres for tailored design of high-performance breath acetone sensors", *Sens Actuator B Chem*, Vol. 325, pp. 128821, 2020.
- [3] S.-Y. Jeong, Y.-M. Jo, Y. C. Kang, and J.-H. Lee, "Xylene Sensor Using Cr-doped Co_3O_4 Nanoparticles Prepared by Flame Spray Pyrolysis", *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 29, No. 2 pp. 112-117, 2020.
- [4] N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimano, "Oxide semiconductor gas sensors", *Catal. Surv. from Asia*, No. 7, Vol. 1, pp. 63-755, 2003.
- [5] M. E. Franke, T. J. Koplín, and U. Simon, "Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter?", *Small*, Vol. 2, No. 1, pp. 36-50, 2005.
- [6] D. H. Kim, Y. S. Shim, and H. W. Jang, "Synthesis of Au-Decorated TiO_2 Nanotubes on Patterned Substrates for Selective Gas Sensor", *J. Sens. Sci. Technol*, Vol. 23, No. 5, pp. 305-309, 2014.
- [7] B. Y. Kim, C. S. Lee, J. S. Park, and J.-H. Lee, "Preparation of Pt-, Ni- and Cr- Decorated SnO_2 Tubular Nanofibers and Their Gas Sensing Properties", *J. Sens. Sci. Technol*, Vol. 23, No. 3, pp. 151-154, 2015.
- [8] M. Penza, C. Martucci, and G. Cassano, " NO_x gas sensing characteristics of WO_3 thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers", *Sens Actuator B Chem*, Vol. 50, No. 1, pp. 52-59, 1998.
- [9] C.-W. Na, H.-S. Woo, I.-D. Kim, and J.-H. Lee, "Selective detection of NO_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ using a Co_3O_4 -decorated ZnO nanowire network sensor", *Chem. Commun.*, Vol. 47, No. 18, pp. 5148-5150, 2011.
- [10] D. R. Patil, L. A. Patil, and P. P. Patil, " Cr_2O_3 -activated ZnO thick film resistors for ammonia gas sensing operable at room temperature", *Sens Actuator B Chem*, Vol. 126, No. 2, pp. 368-374, 2007.
- [11] W. Tan, J. Tan, L. Fan, Z. Yu, J. Qian, and X. Huang, " Fe_2O_3 -loaded NiO nanosheets for fast response/recovery and high response gas sensor", *Sens Actuator B Chem*, Vol. 256, pp. 282-293, 2018.
- [12] M. Eddaoudi, J.-H. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, and O.M. Yaghi, "Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage", *Science*, Vol. 295, No. 5554, pp. 469-472, 2002.
- [13] J.-R. Li, R. J. Kuppler, and H.-C. Zhou, "Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 38, No. 5, pp.1477-1504, 2009.
- [14] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J.-H. Kim, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks", *Science*, Vol. 300, No. 5622, pp. 1127-1129, 2003.
- [15] C. Hu, S. Bai, L. Gao, S. Liang, J. Yang, S.-D. Cheng, S.-B. Mi, and M. Qiu, "Porosity-Induced High Selectivity for CO_2 Electroreduction to CO on Fe-Doped ZIF-Derived Carbon Catalysts", *ACS Catal.*, Vol. 9, No. 12, pp. 11579-11588, 2019.
- [16] J. Yang, F. Zhang, H. Lu, X. Hong, H. Jiang, Y. Wu, and Y. Li, "Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene", *Angew. Chem.*, Vol. 127 No. 37, pp. 11039-11043, 2015.
- [17] Y. Jin, J. Wu, J. Wang, Y. Fan, S. Zhang, N. Ma, and W. Dai, "Highly efficient capture of benzothiophene with a novel water-resistant-bimetallic Cu-ZIF-8 material", *Inorg. Chim. Acta.*, Vol. 503, pp. 119412, 2020.
- [18] W. Miao, Y. Zhang, H. Li, Z. Zhang, L. Li, Z. Yu, and W. Zhang, "ZIF-8/ZIF-67-derived 3D amorphous carbon-encapsulated CoS/NCNTs supported on CoS-coated carbon nanofibers as an advanced potassium-ion battery anode", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 7, No. 10, pp. 5504-5512, 2019.
- [19] M. U. Tahir, H. Arshad, H. Zhang, Z. Hou, J. Wang, C. Yang, and X. Su, "Room temperature and aqueous synthesis of bimetallic ZIF derived CoNi layered double hydroxides and their applications in asymmetric supercapacitors", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 579, pp. 195-204, 2020.
- [20] W. Hong, M. Kitta, and Q. Xu, "Bimetallic MOF-derived FeCo-P/C nanocomposites as efficient catalysts for oxygen evolution reaction", *Small Methods.*, Vol. 2, No. 12, pp. 1800214, 2018.
- [21] X. Chu, D. Jiang, G. Yu, and C. Zheng, "Ethanol gas sensor based on CoFe_2O_4 nano-crystallines prepared by hydrothermal method", *Sens Actuator B Chem*, Vol. 120, No. 1, pp. 177-181, 2006.
- [22] Y.-M. Jo, T.-H. Kim, C.-S. Lee, K.-R. Lim, C.-W. N, F Abdel-Hady, A.- A. Wazzan, and J.-H. Lee, "Metal-organic framework-derived hollow hierarchical Co_3O_4 nanocages with tunable size and morphology: ultrasensitive and highly selective detection of methylbenzenes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 10, No. 10, pp. 8860-8868, 2018.