

基于MXene与还原氧化石墨烯的石英晶体微天平 氨气传感器

周兰娟, 牛昶, 王家乐, 张冬至

中国石油大学(华东) 控制科学与工程学院, 山东 青岛 266580

摘要:【目的】研究石英晶体微天平氨气传感器,实现对食物腐败产生的氨气的快速、高响应检测。【方法】设计并制备基于MXene与还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)复合薄膜的石英晶体微天平(quartz crystal microbalance, QCM)传感器,采用扫描电子显微镜对MXene-rGO复合敏感膜的表面形貌与微观结构进行分析;使用石英晶体微天平传感平台测试技术对该传感器对氨气的灵敏度、线性度、长期稳定性等动态响应特性进行测试分析,并进一步研究其在实际食物腐败检测中的应用效能。【结果】MXene-rGO复合薄膜表征显示MXene与rGO复合良好, MXene-rGO复合薄膜传感器的响应拟合直线斜率达11.7356,线性度拟合系数 R^2 达0.98925,在35 d的测试中传感器响应未发生明显变化,长期稳定性优异。【结论】MXene-rGO复合薄膜对氨气吸附性强,具有良好的重复性和长期稳定性,能够应用于食物腐败检测中。

关键词: 食物腐败; 石英晶体微天平; 氨气; 还原氧化石墨烯

中图分类号: G642.0; TP212

文献标志码: A

引用格式:

周兰娟, 牛昶, 王家乐, 等. 基于MXene与还原氧化石墨烯的石英晶体微天平氨气传感器[J]. 中国粉体技术, 2026, 32(1): 24-32.

ZHOU Lanjuan, NIU Chang, WANG Jiale, et al. Quartz crystal microbalance ammonia sensor based on MXene and reduced graphene oxide[J]. China Powder Science and Technology, 2026, 32(1): 24-32.

食物腐败会产生氨气(NH_3)等难闻的标志性气体,基于气体传感器的检测技术为食物腐败检测和食品新鲜度评价提供了一种新手段,且成本低廉,检测速度相对较快^[1-6]。石英晶体微天平(quartz crystal microbalance, QCM)传感器作为一种质量敏感型传感器,具有体积小、结构简单、成本低廉、灵敏度高等优点,被广泛应用于食品检验、疾病诊断、有毒有害气体检测等领域^[7-10]。QCM传感器的检测原理是利用石英晶片表面敏感膜对物质的特异性吸附,将质量信息转换为频率变化^[11-14]。Sauerbrey理论建立了石英晶片吸附质量与其频率变化之间的关系,为QCM技术的快速发展奠定了理论基础^[15-16]。QCM传感器在石英晶片电极表面涂覆特异性的敏感薄膜,此时待测气体与敏感薄膜相互作用使QCM传感器晶片吸附质量增加,从而导致传感器谐振频率下降^[17-19]。QCM传感器主要依赖于石英晶片电极表面的敏感膜与气体分子的相互作用,因此敏感薄膜涂层对QCM传感器的性能至关重要。Su等^[20]制备了一种基于还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)复合氧化锡(SnO_2)涂层的QCM氨气传感器,对氨气表现出了较强的敏感性。Wang等^[21]利用La掺杂铝磷酸盐制备QCM氨气传感器,氨气的体积分数检测限可达 6×10^{-8} ,同时具有优异的稳定性。

MXene和rGO是近年来在传感器领域中备受关注的敏感材料,具有电子导电性好、表面活性高、表面官能团数量多等优势,在气体传感器中具有广泛应用的潜力。Gasso等^[22]提出了MXene- SnO_2 复合薄膜二氧化氮传感器,室温下具有快速响应特性,且在潮湿环境下具有选择性好、灵敏度高、重复性和稳

收稿日期: 2025-02-18, 修回日期: 2025-11-22, 上线日期: 2025-12-12。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 52475580; 山东省泰山学者人才计划项目, 编号: tsqn202211077。

第一作者: 周兰娟(1978—),女,副教授,硕士,硕士生导师,研究方向为气敏传感器研制和测试计量技术。E-mail: zhlj@upc.edu.cn。

通信作者: 张冬至(1981—),男,教授,博士,博士生导师,山东省泰山学者,研究方向为先进传感器技术。E-mail: dzzhang@upc.edu.cn。

定性好的检测性能。Meng等^[23]使用水热法制备rGO-Co₃O₄纳米复合薄膜二甲苯气体传感器,最低体积分数检测限可到10⁻⁹。

本文中设计制备了一种基于MXene-rGO复合薄膜的QCM氨气传感器,研究MXene-rGO复合薄膜QCM氨气传感器对食物腐败气体氨气的响应性能,与传统的QCM氨气传感器进行对比,并应用于实际食物腐败检测中。

1 材料与方法

1.1 试剂材料和仪器设备

试剂材料:去离子水,氟化锂(LiF,纯度为99%)、盐酸(HCl,纯度为36.0%)、钛碳化铝(Ti₃AlC₂,纯度为98%)、过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈,纯度为99%)(均为上海阿拉丁试剂有限公司);还原氧化石墨烯(rGO,质量浓度为10 g/L,中科时代纳米有限公司)。

仪器设备:8 MHz QCM晶片(武汉Hitrusty电子有限公司);CHI400C型化学石英晶体微天平(上海辰华仪器有限公司);E5063A型矢量网络分析仪(Keysight Technologies 科技有限公司);Hitachi S-4800型扫描电子显微镜(日立科学仪器有限公司)。

1.2 敏感材料制备

取2 g LiF置入反应釜聚四氟乙烯内衬中,将内衬放入温度为35 °C的温水中,另取体积为30 mL的HCl并加入10 mL去离子水,再将加入去离子水的HCl缓慢加入内衬中,接着使用磁力搅拌5 min。称取10 mg Ti₃AlC₂缓慢加入内衬中,边搅拌边加入,然后使用保鲜膜将其密封并用磁力转子搅拌24~30 h。将搅拌好的溶液取出放入离心管中,以转速3 500 r/min离心分离5 min,倒出离心后的上清液,并测量记录上清液的pH,接着加入去离子水继续搅拌,直至pH大于6。将离心管中固体全部取出,加入适量去离子水,然后超声1 h,取出溶液即为MXene分散液。将制备好的MXene分散液干燥48 h获得MXene固体粉末。将MXene粉末与rGO按照质量比为1:1混合,加入适量去离子水超声处理30 min,然后磁力搅拌4 h,得到MXene-rGO分散液待用。

1.3 MXene-rGO复合薄膜QCM氨气传感器制备

QCM氨气传感器的检测原理是利用石英晶片的压电效应:连接的电压源施加的交变电场引发晶片机械振动,当振动频率与晶片固有频率共振,系统达到稳定后,即可通过电路检测QCM氨气传感器的谐振频率。QCM氨气传感器以石英晶片作为核心元件,晶片结构如图1所示。由图可见,QCM氨气传感器晶片是通过真空蒸镀将金属电极镀在石英晶片表面,然后通过管脚固定在底座上。

使用去离子水清洗QCM晶片并吹干待用,使用微量取样器吸取5 μL MXene-rGO分散液喷涂在QCM电极表面,然后将QCM晶片放入真空干燥箱中在温度为60 °C下干燥30 min,制得MXene-rGO敏感薄膜QCM氨气传感器。

1.4 QCM氨气传感器实验测试平台

QCM氨气传感器实验测试平台如图2所示。由图可见,QCM实验测试平台主要由QCM、矢量网络

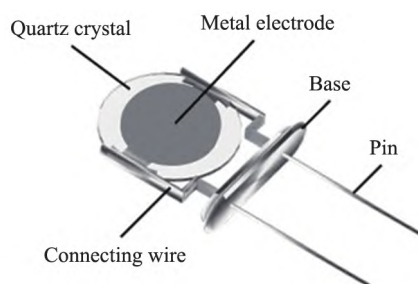


图1 QCM氨气传感器的晶片结构

Fig. 1 Chip structure of QCM ammonia sensor

分析仪和计算机构成。QCM 氨气传感器的谐振频率是由 QCM 采集并显示在上位机上, QCM 设置的电位范围为 ± 10 V, 电流范围为 ± 250 mA, 电流测量下限低于 50 pA。矢量网络分析仪能够在宽频带内对微波器件或者系统进行动态扫描测量其网络参量, 用于获取 QCM 氨气传感器的电学参数。

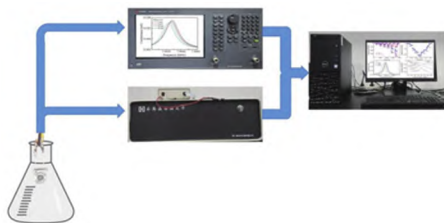


图 2 QCM 氨气传感器实验测试平台

Fig. 2 Experimental test platform for QCM ammonia sensor

2 结果与分析

2.1 SEM 表征结果

采用扫描电子显微镜对制备的 MXene-rGO 复合薄膜材料的表面形貌进行表征, 如图 3 所示。由图可见, MXene 材料具有风琴状层片结构, rGO 具有褶皱片结构, 这些特性能够增加复合薄膜的气体吸附特性。

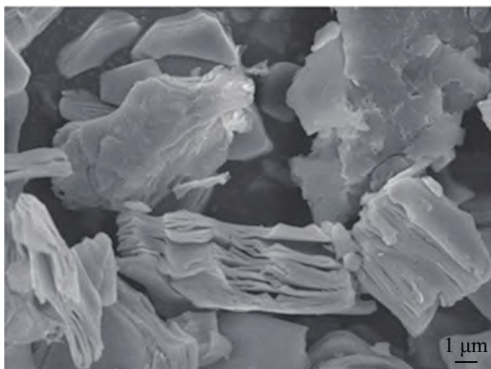


图 3 MXene-rGO 复合薄膜 SEM 图像

Fig. 3 SEM image of MXene-rGO sensitive thin films

2.2 动态响应测试及输出线性度分析

使用 QCM 对传感器的动态响应特性进行测试分析, 将 3 种分别涂有 MXene、rGO 和 MXene-rGO 复合薄膜的 QCM 传感器, 在氨气体积分数分别为 1×10^{-6} 、 5×10^{-6} 、 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} 、 5×10^{-5} 和 7×10^{-5} 的环境中进行响应测试, 然后在纯空气环境中进行传感器的恢复测试。通过对比测试, 评估这 3 种传感器在不同氨气体积分数时的性能表现。当传感器在氨气环境中时, 由于传感器吸附气体, 因此频率偏移量增大; 当传感器置于空气环境时, 频率恢复到基准值, 表明具有较好的响应-恢复能力。其中 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器在氨气体积分数相同时的频率偏移量最大, 在氨气体积分数为 1×10^{-6} 、 5×10^{-6} 、 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} 、 5×10^{-5} 、 7×10^{-5} 时的响应频率分别为 18.336、59.692、78.36、107.856、252.174、343.992 Hz, 表明该传感器具有相对优异的输出性能。对 3 种传感器在氨气体积分数不同的环境中的频率响应进行拟合, 得到 3 种不同敏感薄膜的 QCM 氨气传感器的频率响应和氨气浓度之间的拟合关系如图 4 所示。由图可见, MXene 敏感薄膜 QCM 氨气传感器的拟合关系为

$$Y_1 = 9.6577\varphi^{0.5375}, \quad (1)$$

式中: Y_1 为 MXene 薄膜 QCM 氨气传感器的频率响应; φ 为氨气的体积分数。

rGO 敏感薄膜 QCM 传感器的拟合关系为

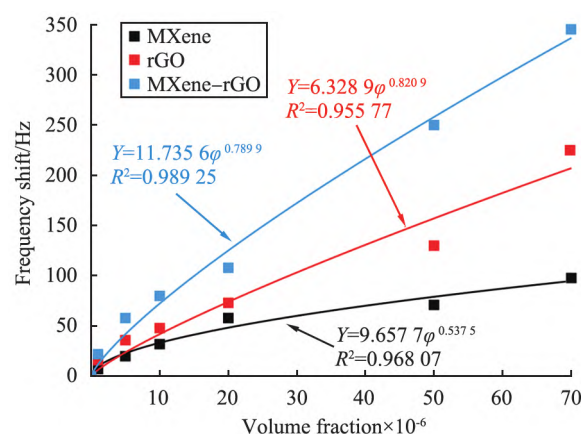


图 4 3 种不同敏感薄膜的 QCM 氨气传感器的频率响应和氨气含量之间的拟合曲线

Fig. 4 Fitting curves between frequency response and ammonia concentration for QCM ammonia sensors based on three different sensitive thin films

$$Y_2 = 6.328 9\varphi^{0.820 9}, \quad (2)$$

式中, Y_2 为 rGO 薄膜 QCM 氨气传感器的频率响应。

MXene-rGO 复合薄膜 QCM 传感器的拟合关系为

$$Y_3 = 11.735 6\varphi^{0.789 9}, \quad (3)$$

式中, Y_3 为 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器的频率响应。

上述 3 个传感器的拟合系数 R^2 分别为 0.968 07、0.955 77 和 0.989 25, 表明 3 种敏感膜涂层的传感器对氨气的响应具有良好的线性度, 其中 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器拟合直线斜率最大, 表明其灵敏度最高。

2.3 传感器的重复性分析

重复性是检验传感器的重要指标, 良好的重复性能够减少测量误差和不确定性, 是一个传感器检测能力的基本表现。本文中将 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器在室温条件下, 对氨气体积分数为 2×10^{-5} 的试样进行 3 次循环重复测试, 响应特性如图 5 所示。由图可见, MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器每次测试的频率偏移量基本一致, 表明 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器具有良好的重复性。

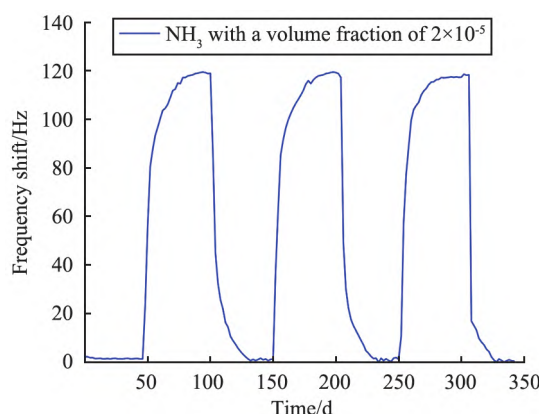


图 5 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器的 3 次循环重复性测试的响应特性

Fig. 5 Response characteristics of MXene-rGO composite film QCM ammonia sensor during three repeatability cycles

图 6 所示为 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器对不同体积分数的氨气的循环响应曲线。由图可见, 随着时间的推移, 在氨气的体积分数分别从 0 、 1×10^{-6} 、 5×10^{-6} 、 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} 再减小到 1×10^{-5} 、

5×10^{-6} 、 1×10^{-6} 、0 的一个循环中,随着氨气含量由低到高,再由高到低,MXene-rGO 复合薄膜 QCM 传感器的响应频率变化具有较好的一致性,而且能够稳定地回归到基频,表明 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 传感器具有低滞后特性。

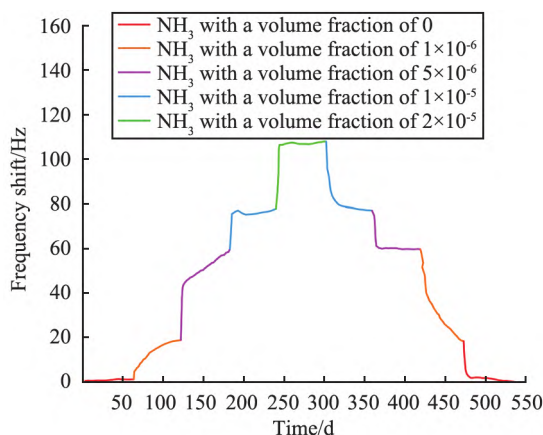


图 6 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器对不同体积分数氨气的循环响应曲线

Fig. 6 Cyclic response curve of MXene-rGO composite film QCM ammonia sensor to different volume fractions of ammonia gas

2.4 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器的稳定性与选择性

图 7 所示为 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器分别在氨气体积分数为 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} 、 5×10^{-5} 的长期响应特性。由图可见,在长达一个多月的测试中,MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器在氨气体积分数为 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} 、 5×10^{-5} 条件下的频率偏移并未发生明显变化,表明 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器具有良好的长期稳定性。

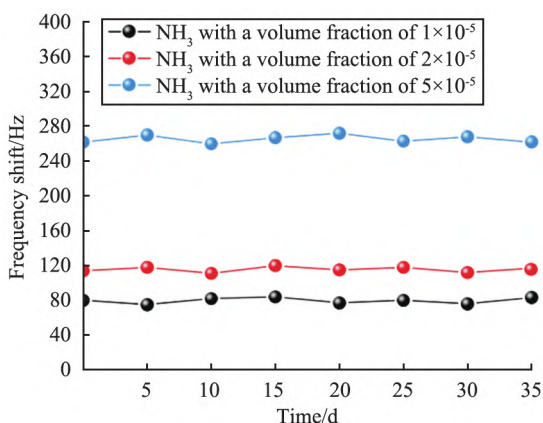


图 7 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器的长期稳定性

Fig. 7 Long-term stability of MXene-rGO composite film QCM ammonia sensor

表 1 所示为本文中的 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器与传统的 QCM 氨气传感器的性能对比。由表 1 可见,本文中的 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器灵敏度明显高于传统的 QCM 氨气传感器的灵敏度,且 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器响应时间和恢复时间要比传统的 QCM 氨气传感器的响应时间和恢复时间更短,在稳定性测试中 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器稳定时间也更长,具有明显优势。

2.5 MXene-rGO 复合薄膜的氨气传感机制

MXene-rGO 复合薄膜在 QCM 氨气传感器中的优异性能,源于其独特的结构和表面化学特性。MXene 材料由过渡金属碳化物或氮化物(如 Ti_3C_2)构成,具有极大的比表面积和丰富的表面官能团(如 $-\text{H}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{F}$ 等)。这些表面官能团能够通过酸碱反应和电子转移等多种途径与氨分子发生相互作用。

表 1 本文中的 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器与传统的 QCM 氨气传感器性能对比

Tab. 1 Performance comparison between MXene-rGO composite thin-film QCM ammonia sensor developed in this work and conventional QCM ammonia sensors

Thin-film materials	Sensitivity/ $\times 10^{-6}$ /Hz	Response time /s	Recovery time /s	Stabilization time /d	References
PVAc-CA	2.95	31	124		[7]
LaAlPO-5		228	58	30	[21]
GO _p	0.95		90		[24]
MXene-rGO	12.22	52	8	35	This work

用,从而有效地捕捉氨分子。与此同时,由于 rGO 的导电性强、比表面积大,使 MXene-rGO 复合薄膜的电子传导性能大幅提高,从而增强了氨气检测的灵敏度和响应速度。氨分子与 MXene-rGO 复合薄膜的相互作用不仅能够引起材料表面电子密度的变化,还能与 MXene 和 rGO 表面上的官能团(如—COOH)发生特异性相互作用,导致 MXene 和 rGO 表面的电导率发生显著变化。当氨分子吸附在 MXene-rGO 薄膜表面时,电子从氨分子转移到材料中或反向迁移,改变了材料的载流子浓度,进而改变了 MXene 和 rGO 表面电导性。这种电导率的变化可以通过电学测量迅速被捕捉并转化为可检测的信号,从而实现对氨气的高灵敏度检测。

此外, MXene-rGO 复合薄膜的粒径和孔隙率对其传感性能有重要影响。较小的粒径可以增大材料的比表面积,提供更多的反应位点,提高氨气的吸附能力和反应效率。同时,较大的孔隙率能够促进气体分子的扩散,使得氨分子能够更快地接触到敏感薄膜表面,从而使 MXene-rGO 复合薄膜在实际应用中能更快速地检测到氨气,尤其在动态气氛变化较大的情况下,能够保持稳定的检测性能。

MXene-rGO 复合薄膜对氨气的选择性响应也为其传感性能提供了增强优势。氨分子能够与 MXene-rGO 复合薄膜表面特定的官能团(如—OH)发生特异性的反应,而这一特性使得 MXene-rGO 复合薄膜在复杂气体环境中能够优先响应氨气,排除其他气体的干扰,氨气的检测灵敏度因此得到了极大提升。尤其在氨气含量较低或干扰气体存在的情况下, MXene-rGO 复合薄膜仍能够准确地对氨气进行检测。

2.6 食物腐败检测

使用 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器对食物腐败气体进行实验测试。选取虾作为食物腐败检测对象,放入锥形瓶中进行腐败实验。图 8 所示为虾腐败 1~6 d 的 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器响应情况。由图可见,第 1 天食物刚放入锥形瓶中腐败现象不明显,经过腐化后,腐败气体检测有了明显的响应。在之后的时间里,随着腐败程度的加剧, MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器的响应频率也随之增大,可见 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器具有优异的氨气检测性能,可以用于对食物腐败程度进行检测评价。

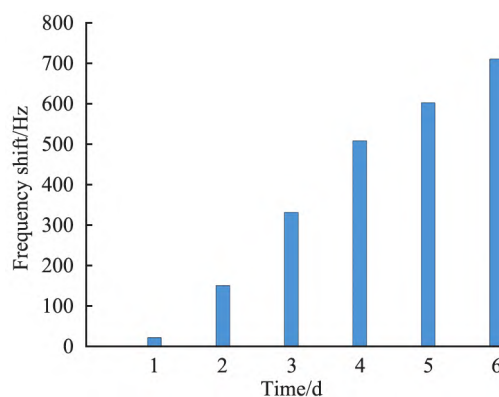


图 8 MXene-rGO 复合薄膜 QCM 氨气传感器对虾腐败情况的响应情况

Fig. 8 Response curve of MXene-rGO composite film QCM ammonia sensor to shrimp spoilage

3 结论

1) 为了实现对食物腐败产生氨气的快速、高响应检测,本文中构建了MXene-rGO作为复合薄膜的QCM氨气传感器。

2) 搭建QCM氨气传感器实验测试平台分别对涂有MXene、rGO和MXene-rGO薄膜的3种QCM氨气传感器的线性度、灵敏度、稳定性、重复性等各项性能进行研究分析,其中MXene-rGO复合薄膜QCM氨气传感器的氨气检测能力最佳。

3) 通过对检测食物腐败过程产生的氨气实现对食物腐败程度评价,表明MXene-rGO复合薄膜QCM氨气传感器具有较强的实用性,为检测食物腐败气体提供了新型敏感薄膜材料与检测新技术。

利益冲突声明(Conflict of Interests)

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

作者贡献(Authors' Contributions)

周兰娟和张冬至进行了方案设计和实验分析,王家乐和牛昶参与了实验测试和论文写作。所有作者均阅读并同意了最终稿件的提交。

The study was designed and the experimental analyses was conducted by ZHOU Lanjuan and ZHANG Dongzhi. The experimental testing and manuscript writing were performed by WANG Jiale and NIU Chang. All authors have read the final version of the paper and consented to its submission.

参考文献(References)

- [1] LEI Z J, LIN M H, ZHOU Y, et al. Glucose-modulated defect-enriched Sv-SnS₂ sensor for rapid detection of NH₃ at room temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1026: 180379.
- [2] 周兰娟, 杜宸, 张冬至. 基于MoSe₂纳米结构的乙醇气体检测系统[J]. 实验室研究与探索, 2021, 40(9): 87-90.
ZHOU L J, DU C, ZHANG D Z. Molybdenum diselenide nanoflower based ethanol gas sensor and its detection system[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2021, 40(9): 87-90.
- [3] GUO X Z, DING Y Q, LIANG C Y, et al. Humidity-activated H₂S sensor based on SnSe₂/WO₃ composite for evaluating the spoilage of eggs at room temperature[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 357: 131424.
- [4] MATINDOUST S, FARZI G, NEJAD M B, et al. Polymer-based gas sensors to detect meat spoilage: a review[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 165: 104962.
- [5] ALEV O, SARICA N, ÖZDEMİR O, et al. Cu-doped ZnO nanorods based QCM sensor for hazardous gases[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 826: 154177.
- [6] KANG Z J, ZHANG D Z, LI T T, et al. Polydopamine-modified SnO₂ nanofiber composite coated QCM gas sensor for high-performance formaldehyde sensing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 345: 130299.
- [7] CHEN S H, QI G Y, ZHANG L, et al. Detection of salmon meat freshness using QCM gas sensor array combined with physicochemical method[J]. Microchemical Journal, 2023, 194: 109353.
- [8] 王艳, 曾禹, 吕天奕, 等. 基于石英晶体微天平的油液铁离子检测技术研究[J]. 传感器与微系统, 2023, 42(7): 40-42, 47.
WANG Y, ZENG Y, LÜ T Y, et al. Detection technology research on iron ion in oil based on quartz crystal microbalance [J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2023, 42(7): 40-42, 47.
- [9] SU H Y, LI H, LIN H, et al. Highly sensitive formaldehyde sensors based on CuO/ZnO composite nanofibrous mats using porous cellulose acetate fibers as templates[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 206: 653-660.
- [10] TRAJCHEVA A, POLITAKOS N, PÉREZ B T, et al. QCM nanocomposite gas sensors: expanding the application of water-

- borne polymer composites based on graphene nanoribbon[J]. *Polymer*, 2021, 213: 123335.
- [11] 沈兵, 徐甲强, 王炉煜, 等. 基于羟基磷灰石的 QCM 湿度传感器研究[J]. *电子元件与材料*, 2022, 41(1): 53–58.
SHEN B, XU J Q, WANG L Y, et al. Research on QCM humidity sensor based on hydroxyapatite[J]. *Electronic Components & Materials*, 2022, 41(1): 53–58.
- [12] CAI J F, YAN Y, WANG W W, et al. Detection of formic acid and acetic acid gases by a QCM sensor coated with an acidified multi-walled carbon nanotube membrane[J]. *Environmental Technology*, 2023, 44(6): 751–761.
- [13] FENG L H, FENG L Y, LI Q, et al. Sensitive formaldehyde detection with QCM sensor based on PAAm/MWCNTs and PVAm/MWCNTs[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(22): 14004–14014.
- [14] ZHANG B H, LI Z Q, LI C, et al. High-sensitive ppb-level ammonia QCM sensor based on sulfur doped $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, 350: 114138.
- [15] LIU X, WANG J J, HOU J C. Repeatability and sensitivity of quartz crystal microbalance (QCM) sensor array modified with four sensitive materials[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 147: 106764.
- [16] ISHIGURO Y, NISHITANI T, LI C, et al. A graphitic carbon nitride-coated quartz crystal microbalance gas sensor for H_2 detection[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(30): 10178–10184.
- [17] XU X Y, HE L W, CAO S, et al. Humidity-mediated QCM sensor based on COF-5 for carbon dioxide detection[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2023, 44(7): 1188–1191.
- [18] MA Z H, YUAN T W, FAN Y, et al. Mesoporous-structure MOF-14-based QCM p-xylene gas sensor[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(11): 1743.
- [19] LIU C, CHEN S H, LIU S Q, et al. Highly sensitive QCM gas sensor based on ZIF-8-derived porous carbon and multi-walled carbon nanotubes decorated nanocomposite for salmon meat freshness detection[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 133: 106392.
- [20] SU P G, ZHENG Y X. A room temperature NH_3 gas sensor based on a quartz crystal microbalance coated with a rGO-SnO₂ composite film[J]. *Analytical Methods*, 2022, 14(14): 1454–1461.
- [21] WANG L Y, WU Y L, GAO J K, et al. La doped AlPO-5: enhanced NH_3 sensing properties, thermodynamic investigation and humidity-enhanced effect[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 277: 54–60.
- [22] GASSO S, SOHAL M K, MAHAJAN A. MXene modulated SnO₂ gas sensor for ultra-responsive room-temperature detection of NO₂[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 357: 131427.
- [23] MENG F L, LI X Z, YUAN Z Y, et al. Ppb-level xylene gas sensors based on Co₃O₄ nanoparticle-coated reduced graphene oxide(rGO) nanosheets operating at low temperature[J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2021, 70: 9511510.
- [24] ROTO R, RIANJANU A, RAHMAWATI A, et al. Quartz crystal microbalances functionalized with citric acid-doped polyvinyl acetate nanofibers for ammonia sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(6): 5687–5697.

Quartz crystal microbalance ammonia sensor based on MXene and reduced graphene oxide

ZHOU Lanjuan, NIU Chang, WANG Jiale, ZHANG Dongzhi

College of Control Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China

Abstract

Objective Food spoilage is a significant cause of food waste. To address this issue, the study designs a quartz crystal microbalance (QCM) sensor using a MXene-reduced graphene oxide (MXene-rGO) composite as the sensitive film. This sensor is employed to detect ammonia gas released during food spoilage, facilitating the monitoring of food spoilage levels.

Methods A MXene-rGO solution was synthesized by mixing the prepared MXene solution with rGO. Scanning electron microscopy (SEM) was employed to characterize the surface morphology of the composite material. Subsequently, a QCM experimental setup was established to systematically investigate the sensor's dynamic response characteristics, linearity, sensitivity, stability, repeatability, and selectivity toward ammonia gas. Finally, experiments were conducted to validate the sensor's applicability for food spoilage detection.

Results and Discussion In dynamic response tests, QCM sensors modified with MXene, rGO, and MXene-rGO were sequentially exposed to ammonia concentrations of 1×10^{-6} , 5×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 5×10^{-5} , and 7×10^{-5} , with air used as a reference environment. Among the three, the MXene-rGO modified QCM sensor exhibited the largest frequency shift at all concentrations, indicating superior sensing performance. Its frequency responses reached 18.336, 59.692, 78.36, 107.856, 252.174, and 343.992 Hz at respective ammonia concentrations. Linear fitting of the sensor output showed that the MXene-rGO modified QCM sensor exhibited the steepest linear regression slope, demonstrating excellent sensitivity. For the repeatability analysis, the MXene-rGO modified QCM sensor was tested for its response characteristics to 2×10^{-5} ammonia gas under room-temperature conditions. The frequency shift remained consistent across multiple repeated cycles, indicating good repeatability. Long-term stability testing conducted at ammonia concentrations of 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , and 5×10^{-5} over one month further confirmed its excellent stability. Overall, the experimental results validate the superior performance of the MXene-rGO modified QCM sensor in ammonia gas sensing applications, highlighting its potential for practical application in food spoilage monitoring systems.

Conclusion This paper presents a novel ammonia gas sensor designed for monitoring food spoilage levels, employing MXene-rGO composite as the sensitive film. The sensor exhibits excellent capability in detecting ammonia gas, with a frequency shift of up to 252.174 Hz at 5×10^{-5} ammonia. Additionally, it demonstrates good stability and repeatability. These findings highlight its strong practical value, offering a promising sensing technology for detecting gases associated with food spoilage.

Keywords: food spoilage; quartz crystal microbalance; ammonia gas; reduced graphene oxide

Funding: The research was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52475580) and the Taishan Scholars Talent Program of Shandong Province (Grant No. tsqn202211077).

(责任编辑:孙媛媛)