

基于聚苯胺的农用柔性低阻抗 pH 传感芯片设计与试验

王丽茹¹, 李浩榛¹, 王茜茜¹, 路 逍¹, 刘 刚^{1,2}, 张 森^{1,2*}

(1. 中国农业大学“智慧农业系统集成研究”教育部重点实验室, 北京 100083;

2. 中国农业大学农业农村部农业信息获取技术重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 商用玻璃 pH 电极应用于农业监测中存在探头易碎、接入阻抗大、易极化等问题, 该研究利用喷墨打印技术制备了基于单壁碳纳米管介导质子酸掺杂聚苯胺柔性 pH 传感芯片, 通过交流阻抗谱法比较分析了柔性芯片与商用电极在接入阻抗及电荷转移上的优势, 系统测试了柔性 pH 芯片在灵敏度、响应时间、稳定性、重复性、抗干扰性、弯折影响等性能参数, 验证了其在无土栽培生菜营养液 pH 值动态监测中的应用可行性。试验结果表明: 柔性 pH 传感芯片电荷转移阻抗约为 230.8 Ω , 商用 pH 传感器达到 9 879 Ω , 两参数相差 40 倍以上, 柔性 pH 传感器在频率全谱段皆表现出更为优越的仪器仪表阻抗匹配性能。在 pH 值 2~10 范围内, 柔性 pH 传感芯片的灵敏度为 -61.9 mV/pH, 响应时间约为 15 s, 12 h 内最大漂移不超过 5.44 mV, 重复性、抗干扰性指标理想, 0°~120°弯折影响可忽略, 温度变化 40 $^{\circ}\text{C}$, 柔性传感芯片所测 pH 值随温度漂移小于 0.23, 寿命达到 14 d。连续 10 d 的水培生菜 pH 在线监测中, 柔性芯片与商用电极一致性表现出良好, 最大误差为 0.12, 可快速准确监测营养液 pH 值变化, 具有良好农业应用前景。

关键词: 柔性传感; pH; 无土栽培; 聚苯胺; 接入阻抗

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.z.021

中图分类号: S126

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2022)-Supp.-0184-09

王丽茹, 李浩榛, 王茜茜, 等. 基于聚苯胺的农用柔性低阻抗 pH 传感芯片设计与试验[J]. 农业工程学报, 2022, 38(增刊): 184-192. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.z.021 http://www.tcsae.org

Wang Liru, Li Haozhen, Wang Qianqian, et al. Design and feasibility test of a lower-impedance flexible pH sensor based on polyaniline[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(Supp.): 184-192. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.z.021 http://www.tcsae.org

0 引 言

氢离子活度 (pH) 是描述农业与生物环境酸碱平衡的重要指标, 对土壤与植物营养的形成、转化与有效吸收, 生命体的生理活动密切相关^[1-2]。农用 pH 传感主要基于电化学电位法^[3-5]和近红外光谱法^[6], 电位法是土壤 pH 测定的国标推荐方法^[7]。商用 pH 传感器多基于钠铝硅酸盐玻璃敏感膜, 其稳定性和灵敏度由敏感玻璃组分、结构及探头厚度决定^[8], 输入阻抗约为 $10 \sim 10^9 \text{ k}\Omega$ ^[9]。农用传感应用中, 玻璃电极受碰撞易碎, 同时对测量仪表输入阻抗要求较高^[10]。

质子酸掺杂聚苯胺 (Polyaniline, PANI) 具有多孔结构, 对环境 pH 敏感, 常与其他导电聚合物、碳纳米管等功能涂层组合设计为柔性传感器^[11-14]。Vacca 等^[15]使用喷墨打印技术制备了柔性聚 3,4-乙炔二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) / PANI 薄膜 pH 电极, 研究结果表明, 该柔性电极在 pH 值为 2~14 范围内响应, 灵敏度为 -58.9 mV/pH, 且通过电化学阻抗谱分析得出该电极的阻抗约为 1 k Ω 。2019 年, Popov 等^[16]采用循环伏安法在商

用 ITO 上沉积 PANI-PEDOT 薄膜, 制备成了 pH 传感器, 可在 pH 值为 3.8~7.4 之间响应, 通过电化学阻抗谱分析得出该电极的阻抗约为 1 k Ω 。2019 年 Bao 等^[17]利用丝网印刷技术研制了基于 MWCNT / PANI 复合材料的柔性 pH 传感器。与已报道的生物传感器相比 MWCNT/PANI 柔性 pH 传感器测量范围为 2~11, 灵敏度为 -20.63 mV/pH, 线性响应相关性为 0.999。2020 年, Zahed 等^[18]设计了 PANI 为敏感材料的 pH 传感器, Ag/AgCl 作为参比电极, 在 pH 值 4~7 的线性范围内具有良好的电位响应, 灵敏度为 75.06 mV/pH。2020 年, Huang 等^[19]使用热氧化法制备了氧化铌 pH 传感器, 灵敏度能达到 -57.27 mV/pH, 通过电化学阻抗谱分析得出该电极的阻抗约为 2 k Ω 。Mahinnezhad 等^[20]用炭黑 (CB) 糊/聚苯胺祖母绿盐 (PANI-ES) 纳米复合材料为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 设计并制备了一种全丝网印刷的柔性电位 pH 传感器。该传感器具有近 50 mV/pH 的灵敏度, 在室温下响应时间为 15 s, pH 检测范围为 3~11。Demuru 等^[21]使用混合喷墨打印技术制备了 PANI 有机电化学晶体管 pH 传感器, 在 pH 值为 4~10 范围内响应, 灵敏度为 -87 mV/pH, 且通过电化学阻抗谱分析得出该电极的阻抗在 25 k Ω 以下。Firda 等^[22]采用电化学生长的方法制备了新型 PANI pH 传感器, 研究结果表明, 该柔性电极的阻抗约为 100 k Ω 。Chen 等^[23]采用丝网印刷技术, 在 PET 衬底上将功能化的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x(\text{F-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x)$ 掺杂聚苯胺, 制备了柔性 pH 传感器, 用于检测汗液 pH 值, 研究结果表明, 该柔性电极在 pH 值为 1~11 范围内响应, 灵敏度

收稿日期: 2022-07-30 修订日期: 2022-11-25

基金项目: 浙江省重点研发计划课题 (2020C02017); 云南省院士工作站项目 (2015IC16); 中央高校基本科研业务费专项资金 (2022TC161)

作者简介: 王丽茹, 研究方向为柔性打印农用传感技术。

Email: S20213081563@cau.edu.cn

*通信作者: 张森, 博士, 副教授, 研究方向为农业信息获取技术。

Email: zhangmiao@cau.edu.cn

为 -41.91 mV/pH ，且通过电化学阻抗谱分析得出该电极的阻抗约为 40Ω 。较常规农用刚性 pH 电极，柔性 pH 芯片不仅表现出相近的理论电化学参数，而且具有“轻、薄、柔、韧、弹”等物理载体优势，尤其在弯折性及输出阻抗性能上凸显其应用潜力。

综上，本文将采用喷墨打印技术，设计并制备一种柔性聚苯胺 pH 传感芯片，比较分析柔性芯片与商用玻璃 pH 电极的接入阻抗及电荷转移速率性能特点，系统测试其灵敏度、响应时间、抗干扰性及寿命等电化学性能，并在无土栽培营养液的 pH 监测中验证该芯片的农业应用可行性。

1 材料与方法

1.1 传感原理及柔性芯片设计

pH 传感芯片检测机理及工作示意如图 1 所示。环境 pH 决定着质子酸掺杂态聚苯胺在亚胺盐 (PANI-ES) 与亚胺碱 (PANI-EB) 两种形态间的可逆氧化还原反应决定，反应过程中伴随氢离子、氢氧根离子的捕获与释放，自

由电子得失。具体而言，亚胺盐 (PANI-ES) 的颜色为墨绿色，具有高导电性，可通过浓硫酸作为掺杂剂氧化电聚合获取，当溶液 pH 增大，氢氧根浓度升高，PANI-ES 将转变成翠绿色亚胺碱 (PANI-EB)。当溶液 pH 降低时，氢离子浓度增高，发生逆向反应。鉴于电荷的转移和结合，掺杂聚苯胺电极的响应电位与环境 H^+ 浓度的负对数呈线性相关关系，因此可以通过检测电势差的变化来反应溶液中 H^+ 浓度，即 pH^[24-26]。pH 传感机理及电极表面的可逆氧化反应方程如图 1a~1c 所示。

柔性 pH 芯片增材方式以打印工艺为主的制备流程与各敏感涂层的扫描电镜图片，如图 2a 所示。场发射扫描电镜 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) 是利用二次电子或背散射电子成像，用于对样品表面进行形貌观察，确定各功能涂层的成功制备。柔性电极场发射扫描电镜可观察，参数设置参考前人结论^[27]：纳米银层均匀的附着在 PI 衬底上；点胶单壁碳纳米管后，SWCNTs 束随机分布，构成了三维网状结构；电聚合后质子酸掺杂的聚苯胺均匀地生长在单壁碳纳米管上。

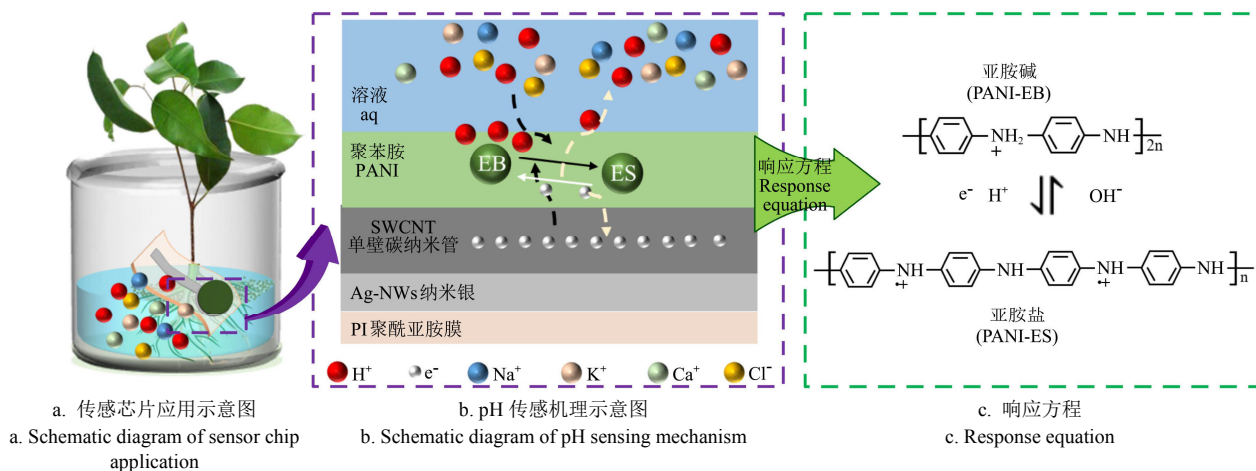


图 1 响应机理图

Fig.1 Response mechanism diagram

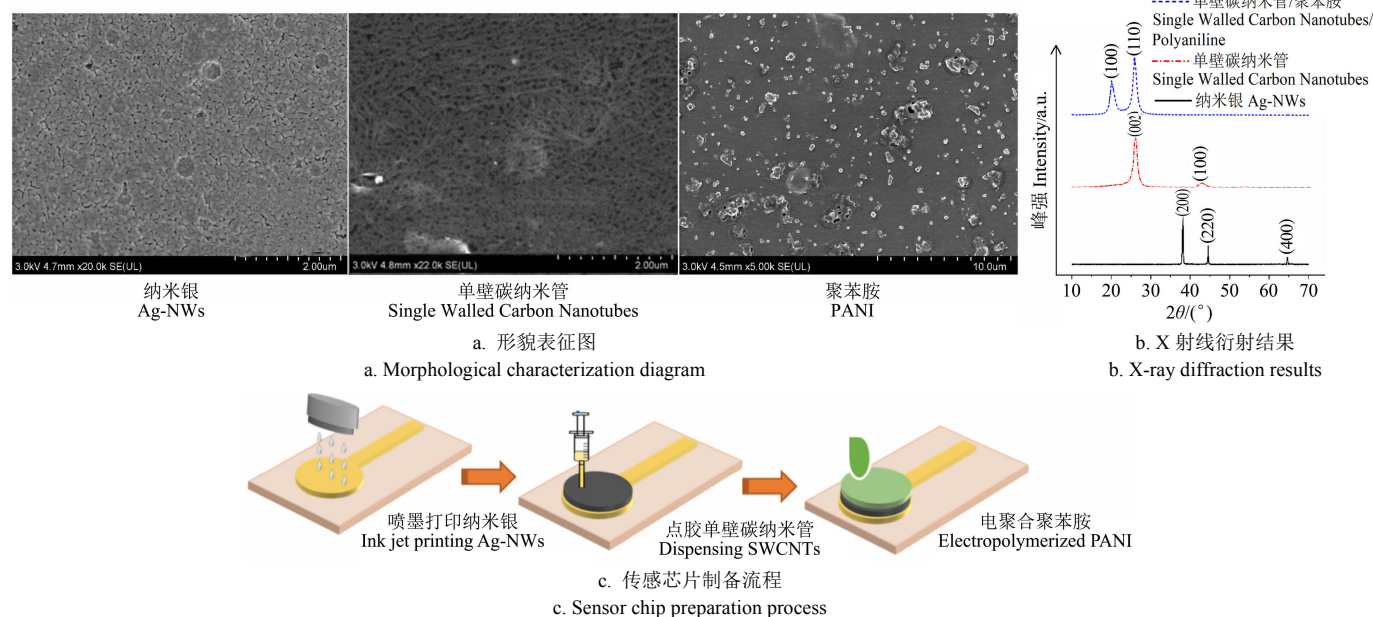


图 2 电极表征及制备过程

Fig.2 Electrode characterization and preparation process

最终制备而成的柔性 pH 电极及电极各功能涂层 X-射线衍射结果如图 2b 所示。Ag、SWCNTs、PANI 的特征衍射峰均在 $10^{\circ}\sim 70^{\circ}$ 范围内, 单壁碳纳米管在 $2\theta = 26.2^{\circ}$ 处有一个高强度的尖峰, 在 $2\theta = 42.7^{\circ}$ 处有一个低强度的尖峰, 聚苯胺在 $2\theta = 20^{\circ}$ 和 25.5° 处分别出现平行于聚合物链和垂直于聚合物链的周期性峰, 因此 X 射线谱图中在 $2\theta = 26^{\circ}$ 时聚苯胺与单壁碳纳米管与聚苯胺的特征峰产生了重叠。上述组分测定结果与前人研究相一致^[28-29]。SEM 及 XRD 表征结果证明了已制备传感芯片实现了各功能涂层的设计意图。

该柔性传感芯片制备流程如图 2c 所示, 使用柔性电子打印机先后在 PI 衬底上喷墨打印纳米银电极层, 点胶单壁碳纳米管介导层, 叠层打印间隙电极需使用电加热板 120° 恒温热固化 20 min。采用循环伏安法电聚合沉积聚苯胺至复合柔性电极表面, 电位扫描范围 $-0.2\sim 0.9$ V, 扫描速率 25 mV/s, 电解液 0.25 mol/L 苯胺掺杂 0.75 mol/L H_2SO_4 混合而成。芯片尺寸图及实物图如图 3 所示, 敏感区域由半径均为 5 mm 的圆形纳米银 (Ag)、SWCNTs、PANI 逐层叠加而成, 敏感层下方为长 5 mm, 宽 2 mm 的纳米银导线与长 8 mm, 宽 5 mm 焊盘连接而成。

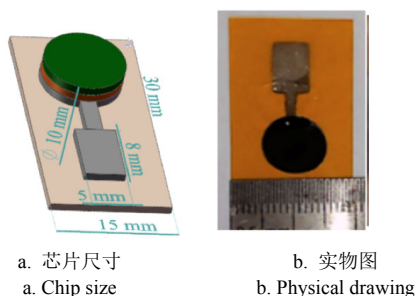


图 3 芯片尺寸及实物图

Fig.3 Chip size and physical drawing

1.2 仪器与试剂

试验所用试验仪器有: 柔性微电子打印机及打印耗材 (scientific2, 上海众濒科技有限公司, 上海, 中国), 支持多种印刷和半导体工程。PI 基底 ($0.05\text{ mm}\times 200\text{ mm}\times 150\text{ mm}$, 上海幂方科技有限公司, 上海, 中国)。纳米银打印油墨 (BASE-CP12, 上海幂方科技有限公司, 上海, 中国), 可通过喷墨打印工艺在塑料基底上进行图案化制备, 并在较低的烧结温度下获得高导电率的线路。单壁碳纳米管点胶油墨 (ENER-CE800, 上海幂方科技有限公司, 上海, 中国), 可通过点胶工艺制备传感芯片介导层。UV 光清洗机 (CCI250GF-TC, 上海众濒科技有限公司, 上海, 中国), 有效清洗面积 $256\text{ mm}\times 256\text{ mm}$ 。实验室纳米加热板 (HTL-300EX, 深圳市博大精科生物科技有限公司, 深圳, 中国), 设置温度 $RT\sim 450^{\circ}\text{C}$, 控温精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。电化学工作站 (CHI660D, 上海辰华仪器有限公司), 通过电化学方法制备传感芯片并对其进行电化学性能测试。商用 pH 传感器 (9106BNWP, 美国 Thermal Scientific Orion), 用于柔性传感芯片对比测试。采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, SU8020, 日本日立有限公司) 对传感芯片表面微观形貌进行表征。用 X 射线粉末

衍射仪 (XRD, BRUCKER D8 ADVANCE 来自德国布鲁克公司) 对传感芯片表面各层进行特征峰表征。

除苯胺 (C_6H_7N , 99.5 wt%) 购自 Sigma 外, 所用试剂皆购自国药集团化学试剂北京有限公司, 分析纯等级。所用溶液皆采用去离子水配置。主要试剂有硫酸 (H_2SO_4 98 wt%)、邻苯二甲酸氢钾 ($C_8H_5KO_4$)、混合磷酸盐、四硼酸钠 ($Na_2B_4O_7$) 及 pH 缓冲试剂。

1.3 传感器性能测试

1.3.1 传感芯片阻抗谱扫描分析

在 pH 值为 9.18 的缓冲液中, 采用 Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝电极为对电极, 使用电化学工作站 CHI660D 分别扫描商用 pH 传感器和柔性 pH 传感芯片的 EIS 阻抗谱, 频率为 $0.1\sim 30\text{ kHz}$, 激发幅值为 10 mV。通过 ZSimDemo 软件进行建模分析, 电路中插入 R(CR)WC 模型, 包括以下元件: 未补偿阻抗 (R_u), 电荷转移阻抗 (R_{ct}), 双电层电容 (C_{dl}), 无感电容 (C_d) 和扩散阻抗 (Warburg 阻抗, Z_D)^[30]。其中: 工作电极和参比电极之间电阻 R_u 由溶液电阻和液接电阻构成; R_{ct} 与溶液中离子与电极表面之间的电荷转移密切相关, R_{ct} 越小, 等效电导率越大, 离子转移速率越快, 电极响应时间性能相对更为优越^[31], 该参数是反映电荷在膜内各相界面转移难易程度的综合性指标之一; C_{dl} 随电极表面状态的变化而变化^[32]; C_d 是反映待测体系高频性能的参数, “无感”指该等效电容工作时不产生伴生“电感”效应^[33]。 Z_D 包括扩散电容 (C_D)、扩散时间常数 (τ_D) 等。

1.3.2 传感芯片建模标定及性能分析

配制 7 组不同 pH 值的标准液, pH 值分别为 1.68, 2.00, 4.01, 6.86, 9.18, 10.00, 12.46, 进行传感器标定。同时测定最优参数下制备的柔性 pH 传感器与商用 pH 传感器, 得出测量范围及灵敏度。在柔性 pH 传感器的测量范围内, 进行响应时间、稳定性、重复性、抗干扰性、弯折性的测试, 其中: 响应时间是指采用开路电位法从电极放入待测液开始计时, 直至测量电位达到稳定电位 90% 所消耗的时间; 稳定性通过 12 h 内电极响应波动求取 (采样间隔为 30 min); 重复性指 pH 电极遍历 “正向 pH 增加-反向 pH 降低-正向 pH 增加” 溶液 pH 变化后, 电极偏移电位的最大量; 抗干扰性试验通过测定电极在 5 mmol/L 的 NaCl、KCl、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、NaOH 和 HCl 中的电位波动体现; 弯折性试验中将该 pH 芯片分别弯折 0° 、 30° 、 90° 、 120° , 对柔性 pH 芯片进行开路电位分析获得。上述试验结果均采用重复三次以上数据取均值的方法展示, 以消除随机误差影响。

1.3.3 传感芯片温度漂移特性及寿命

分别测试柔性 pH 芯片在恒温水浴 10° 、 25° 、 35° 、 50°C 4 个温度下的电位响应特性, 测定 pH 缓冲液浓度分为 4.01, 6.86, 9.18。电极寿命测定通过柔性 pH 芯片在标准溶液中连续测定 14 d 的灵敏度性能进行分析。

1.3.4 无土栽培监测试验

水培生菜选用的营养液配方为康奈尔生菜营养液。试验地点为中国农业大学信息与电气工程学院 438 实验室, 监测周期为期 10 d。水培生菜种植采用 9 孔无土栽

培 PVC 管，其中每两根 9 孔 PVC 管连接成一组 U 形水循环系统，本次生菜监测实验设置两组 U 形水循环系统，共种植水培生菜 36 棵。

监测周期内，每天上午 10:00 点对水培生菜营养液进行 pH 值和电导率 (EC) 监测，其中：pH 测定采用自制柔性 pH 芯片与商用 pH 电极传感器同时开展；EC 测定使用商用 EC 传感器。营养液调控策略如表 1 所示，调控分为 4 个时期，pH 范围均为 5.5~6.5，调控策略为低于 pH 范围，加 NaOH 溶液、高于 pH 范围，加 H₃PO₄ 溶液；EC 范围随时期变化见表 1，调控策略为低于 EC 范围，加营养液原液、高于 EC 范围，加去离子水。监测示意图如图 4 所示。

表 1 无土栽培生菜营养液不同时期 pH、EC 监测范围
Table 1 Monitoring range of pH and EC of nutrient solution of lettuce in soilless culture at different periods

时期 Period	种植时长 Planting uration/d	pH 范围 pH range	EC 范围 EC range
缓苗期 Slow seedling stage	1	5.5~6.5	1 000~1 200
种植期 Planting period	2~8	5.5~6.5	1 500~1 600
定植期 Colonization period	9~15	5.5~6.5	1 800~2 000
收获期 Harvest time	16~18	5.5~6.5	1 500~1 600

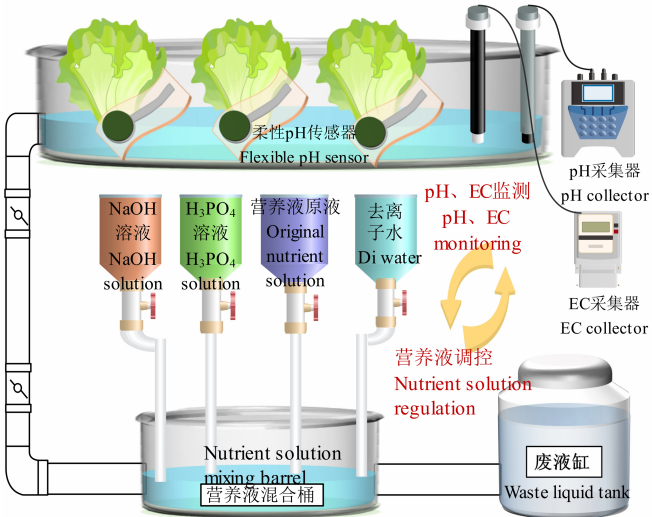
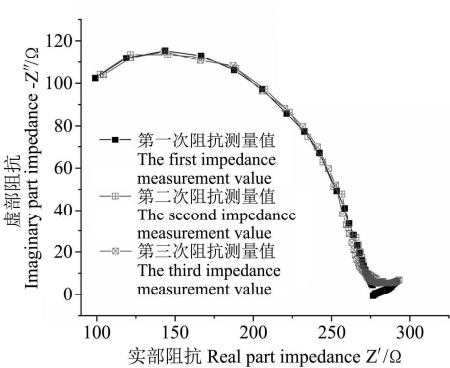
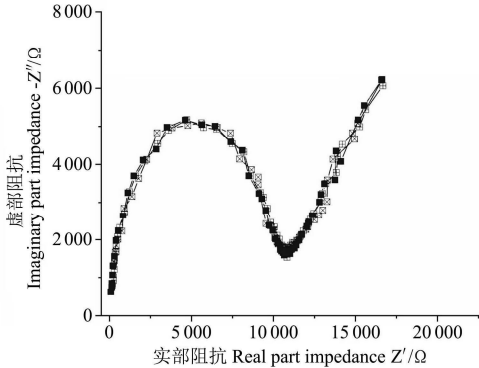


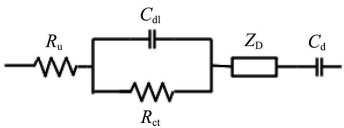
图 4 水培生菜营养液监测示意图
Fig.4 Schematic diagram of hydroponic lettuce nutrient solution monitoring



a. 柔性 pH 传感芯片阻抗谱
a. Impedance spectrum of flexible pH sensor chip



b. 商用 pH 传感器阻抗谱
b. Impedance spectrum of commercial pH sensor



c. 等效电路
c. Equivalent circuit

图 5 电化学阻抗谱测量结果
Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy measurement results

1.4 传感器评价指标

选用传感器的电荷转移阻抗 (R_{ct}) 作为传感器输出阻抗性能对比的指标，其值越小，该传感器电荷转移越快、响应时间越快，对接口仪表的输入阻抗性能要求越低，其工程适用性更为优越；灵敏度是单位酸碱度上电位的变化量，在数值上等于其建模标定曲线的斜率，该参数越大，表明传感器对单位 pH 变化越灵敏，单位为 mV/pH；同理，响应时间越短，电极响应速率越快，性能更为优越；传感器稳定性越理想，单位时间内波动越小，数据输出更为稳定，单位为 mV/min；多次测量结果之间的差异越低，电极的重复性更为优越；自制柔性芯片的准确性，通过与商用 pH 传感器对比获得，使用两类传感器对相同待测目标输出结果间的绝对误差参数进行衡量。

2 结果与分析

2.1 传感芯片阻抗谱分析

商用 pH 传感器和柔性 pH 传感器的电化学阻抗谱测量结果如图 5a 和 5b 所示。柔性 pH 传感器分别测量 3 次，具有良好的重复性。商用 pH 传感器阻抗谱实部变化范围是 $0 \sim 2 \times 10^4 \Omega$ ，虚部变化范围是 $0 \sim 8 \times 10^3 \Omega$ 。柔性 pH 传感器在阻抗谱实部变化范围是 $0 \sim 300 \Omega$ ，虚部的变化范围是 $0 \sim 120 \Omega$ 。

两个传感器都在高频区域存在明显的半圆阻抗弧，利用 $R(CR)WC$ 等效电路模型 (图 5c) 进行分析拟合，得出模型参数的拟合结果如表 2 所示。根据测定结果，商用 pH 传感器的未补偿电阻 R_u 为 $4.054 \times 10^4 \Omega$ ，柔性 pH 传感器的 R_u 为 44.75Ω ，商用 pH 传感器的未补偿电阻达到柔性 pH 芯片近千倍。阻抗谱弧半径与电荷在电极表面的转移过程密切相关，等效电路模型中与电荷转移阻抗 R_{ct} 参数相关^[34]，对比电荷转移阻抗 R_{ct} 参数，柔性 pH 传感器仅为 230.8Ω ，商用 pH 传感器达到 $9\ 879 \Omega$ ，两参数相差 40 倍以上。电荷转移阻抗越小，更易于在电极表面发生电荷转移。因此，相较于商用 pH 传感器来说，柔性 pH 传感器在频率全谱段皆表现出更为优越的仪器仪表阻抗匹配性能。

表 2 等效电路模型拟合阻抗谱参数值

Table 2 Equivalent circuit model fitting impedance spectrum parameter value

参数 Parameter	柔性 pH 传感芯片 Flexible pH sensor chip	商用 pH 传感器 Glass pH sensor
未补偿阻抗 Uncompensated impedance R_u/Ω	44.75	4.054×10^4
双电层电容 Dual layer capacitors C_{dl}/F	1.398×10^{-9}	3.279×10^{-10}
电荷转移阻抗 Charge transfer impedance R_{ct}/Ω	230.8	9 879
扩散阻抗 Diffusion impedance Z_D/Ω	3.275×10^{-3}	6.174×10^{-6}
扩散电容 Diffusion capacitance C_d/F	5.871×10^7	6.345×10^{19}

2.2 柔性 pH 传感器性能测试

传感器性能对比测试如图 6a 所示。柔性 pH 传感芯片在 pH 值为 2 和 12 处测量电位均值偏离“电位-pH”标定曲线：柔性 pH 传感芯片的测量范围为 2~10，灵敏度达到 -60.1 mV/pH ；商用 pH 传感器的灵敏度为 -55.2 mV/pH ，测量范围为 1.68~12.46；两电极线性相关，相关系数达到 0.99；pH 传感器的响应时间如图 6b 所示。测定结果表明：柔性 pH 芯片在 15 s 内达到其稳态电位值的 90%，而商用 pH 传感器的响应时间约为 34 s。柔性 pH 传感器的快速响应时间进一步验证了柔性芯片在电荷转移阻抗性能方面的优势，更适用于动态追踪待测目标酸

碱度的实时变化；稳定性测定结果如图 6c 所示，柔性 pH 芯片在 12 h 内的电位最大波动为 5.44 mV ，等比 pH 值波动为 0.08 pH ；商用 pH 传感器的电位最大波动差为 3.4 mV ，等比 pH 波动为 0.06 ，两电极稳定性相近；重复性测试结果如图 6d 所示，柔性 pH 传感器在 $\text{pH}=9.18$ 时出现了最大偏差，偏差值为 3 mV ，pH 偏差为 0.05 。商用 pH 传感器在 $\text{pH}=2$ 时出现了最大偏差，电位偏差为 2 mV ，pH 偏差为 0.036 。两电极重复性无明显差异；抗干扰性实验测定结果如图 6e 所示。两种传感器对 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 都表现出优越的抗干扰性，干扰离子滴入后，两电极响应电位几乎不变。当滴入 NaOH 或 HCl 溶液时，两传感器都迅速响应，并快速达到稳定状态。柔性 pH 芯片与商用电极表现出相近的理想抗干扰性；弯折性试验结果如图 6f 所示。随着柔性芯片弯折角度增加，灵敏度出现 3 mV/pH 的偏差，产生最大偏差达到 15.8 mV 。柔性 pH 芯片在弯折角度范围 $0^\circ \sim 120^\circ$ 内的传感性能变化可忽略。

误差分析对比测试结果如表 3 所示。pH 真值为 pH 缓冲试剂标注值。柔性 pH 传感芯片的最大绝对误差为 0.24 ，最大相对误差为 6.7% 。商用 pH 传感器的最大绝对误差为 0.1 ，最大相对误差为 2.2% 。柔性 pH 传感芯片的准确性及精度不如商用 pH 传感器，但已获得较好精度。

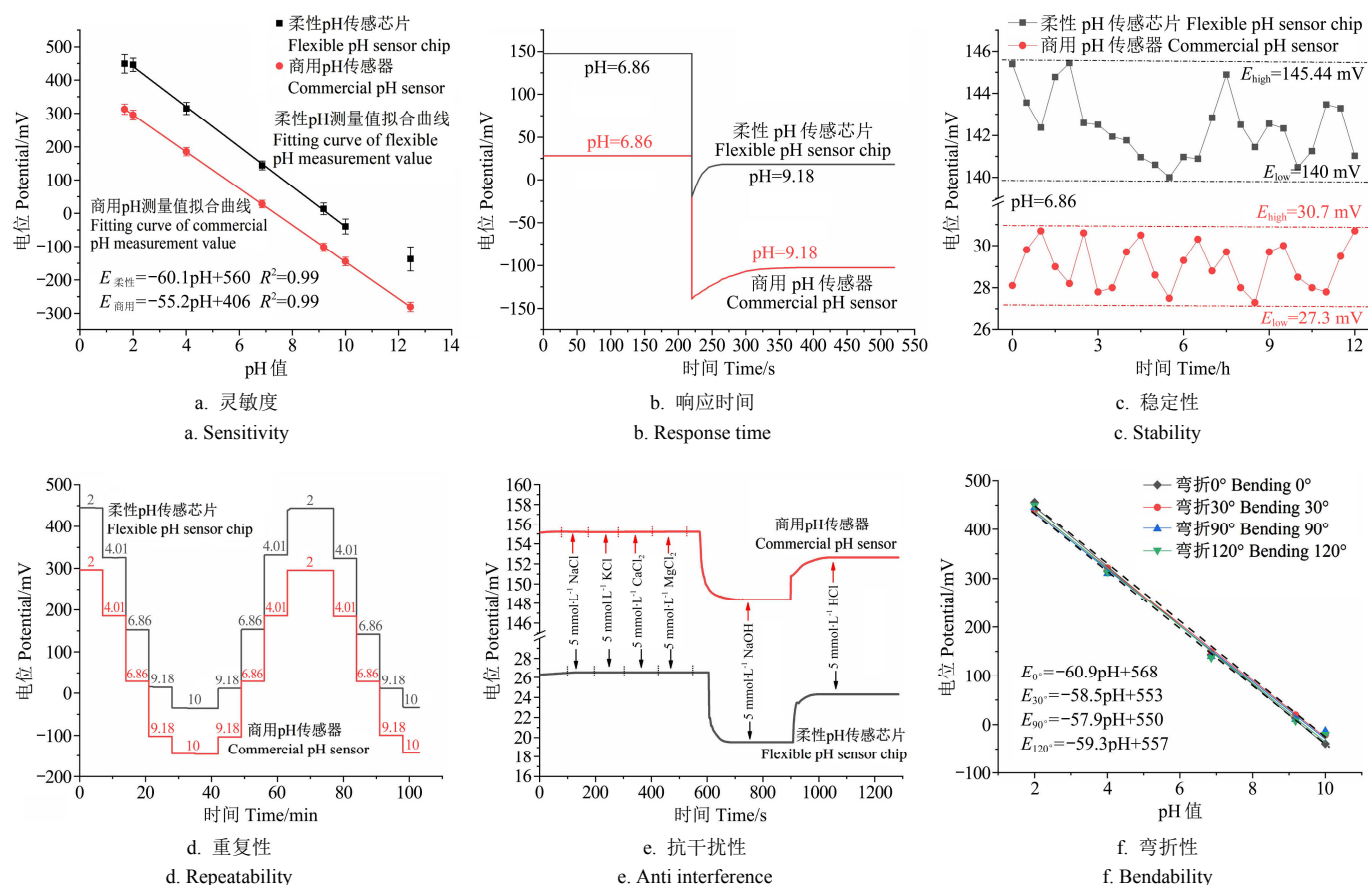


图 6 柔性 pH 传感器性能测试结果
Fig.6 Performance test results of flexible pH sensor

表 3 pH 标定曲线误差验证对比
Table 3 Verification and comparison of pH calibration curve error

pH 真值 pH truth value	柔性 pH 传感器 Flexible pH sensor			商用 pH 传感器 glass pH sensor		
	测量值 Measured value	绝对误差 Absolute error	相对误差 Relative error/%	测量值 Measured value	绝对误差 Absolute error	相对误差 Relative error/%
3.56	3.80	0.24	6.7	3.64	0.08	2.2
4	4.19	0.19	4.8	4.05	0.05	1.3
5.7	5.81	0.11	1.9	5.90	0.1	1.8
7	7.10	0.10	1.4	6.92	-0.08	-1.2
9.21	9.41	0.20	2.2	9.28	0.07	0.8

表 4 不同柔性 pH 传感芯片温度漂移特性
Table 4 Temperature drift characteristics of flexible pH sensor chip

温度 Temperature/℃	4.01			6.86			9.18		
	测量值 Measured value	均值 Mean value	标准偏差 Deviation	测量值 Measured value	均值 Mean value	标准偏差 Deviation	测量值 Measured value	均值 Mean value	偏差 Deviation
10	3.88	3.93	0.04	6.98	6.93	0.053	9.27	9.28	0.043
	3.97			6.87			9.24		
	3.94			6.93			9.32		
25	4.01	4.02	0.03	6.84	6.85	0.04	9.17	9.18	0.033
	4.05			6.89			9.21		
	4.00			6.82			9.15		
35	4.05	4.05	0.023	6.79	6.79	0.07	9.08	9.12	0.03
	4.02			6.72			9.13		
	4.07			6.86			9.15		
50	4.16	4.12	0.043	6.72	6.7	0.06	9.09	9.05	0.043
	4.13			6.62			9.04		
	4.06			6.76			9.01		

连续 14 d 对 pH 芯片开路电位响应结果进行统计，数据拟合曲线如图 7 所示。随着连续测定时间推移，pH 芯片电位表现出微弱向下漂移趋势，最大电位漂移达到 25.8 mV。电极的响应电位漂移表现为线性趋势，可通过线性投影校正方式进行校准^[35]。

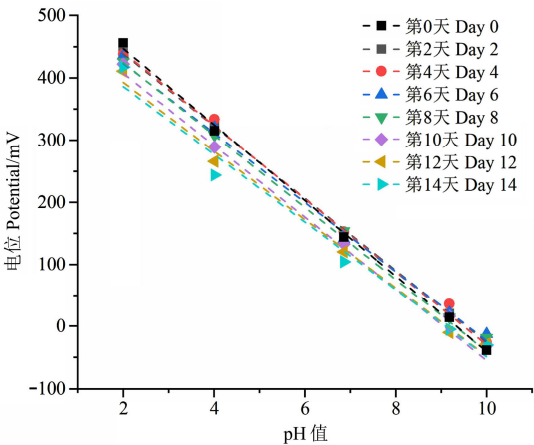


图 7 柔性 pH 传感芯片寿命
Fig.7 Flexible pH sensor chip life

14 d 测试周期内，电极灵敏度呈轻微下降，衰退幅度 6.5 mV/pH，经过连续 14 d 测试后，pH 芯片的灵敏度仍可达到-54.4 mV/pH，灵敏度相对波动小于 10.7%。因此，该传感芯片寿命达到 14 d。

2.3 柔性 pH 传感器温度漂移及寿命

柔性 pH 传感芯片的温度漂移特性如表 4 所示。在 pH 为 4.01 的缓冲液测定试验中，溶液温度升高 40 ℃，柔性 pH 芯片测定结果由 3.93 升高至 4.12，pH 变化了 0.19。数据波动范围为 0.023~0.043；在 pH 为 6.86 的缓冲液中，溶液温度升高 40 ℃，pH 测量值温漂达到 0.23，传感芯片测量波动范围为 0.04~0.07；在 pH 为 9.18 的缓冲液中，芯片每 40 ℃漂移值为 0.23，数据波动范围 0.03~0.043。温漂系统通过对比 pH 芯片测定结果与 pH 缓冲液标注值获取。

2.4 柔性 pH 传感器应用试验

水培生菜营养液 pH 监测结果如图 8 所示。连续 10 天水培生菜营养液 pH 监测中，商用 pH 传感器酸碱度监测值为 5.5~6.19，柔性 pH 传感芯片测定结果为 5.4~6.3，最大 pH 监测偏差为 0.12，相对偏差小于 2%。

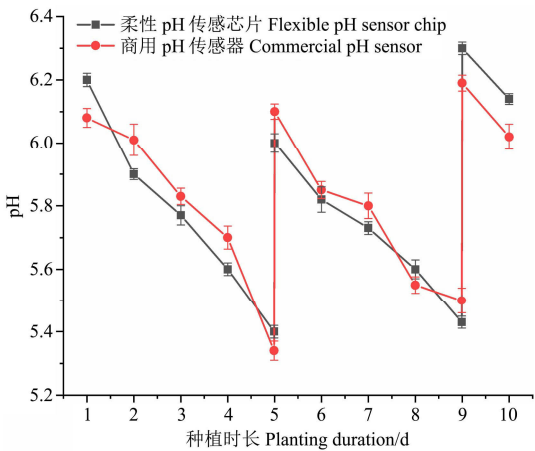


图 8 水培生菜营养液 pH 监测结果
Fig.8 pH monitoring results of nutrient solution of Hydroponic Lettuce

水培生菜整个生长周期的营养液适宜 pH 范围为 5.5~6.5。随着种植天数的增加，因营养液蒸发以及生菜水分吸收，水培生菜营养液酸性逐渐累积，pH 监测值总

体呈逐渐下降趋势。在第 5 天和第 9 天时, 柔性 pH 传感芯片与商用 pH 传感器监测值达到水培生菜营养液 pH 调控下限, 柔性 pH 传感芯片与商用传感器的监测值分别为 (5.40, 5.43) 及 (5.34, 5.50), 此时, 通过向营养液中滴加 NaOH 溶液调节营养液 pH, 调节后两电极的测定结果分别为 (6.0, 6.1) 与 (6.30, 6.19)。

自制柔性 pH 芯片与商用电极可实时反映出生菜营养液中的 pH 变化, 两传感器数据响应趋势一致。柔性 pH 芯片可实时反映生菜生长周期内营养液 pH 变化趋势, 营养液调控关键拐点及调控前后营养液的 pH 变化, 验证了自制柔性 pH 芯片的农用可行性。

3 结 论

1) 制备了一种基于单壁碳纳米管介导聚苯胺的柔性 pH 传感芯片, 芯片的电荷转移阻抗约为 230.8 Ω , 商用 pH 传感器达到 9 879 Ω , 两参数相差 40 倍以上。在机理上证明了柔性芯片在测量仪表接入兼容性, 电荷转移速率 (电极响应速率) 方面的优越性。

2) 柔性传感芯片的 pH 响应范围为 2~10, 灵敏度为 -60.1 mV/pH, 响应时间约为 15 s, 12 h 内电位漂移速率小于 5.44 mV, 稳定性、重复性、抗干扰性与商用 pH 电极具有良好一致性, 且 0°~120°弯折无影响, 柔性传感芯片的温度漂移小于 0.23, 寿命达到 14 d。

3) 连续 10 天的水培生菜营养液 pH 动态监测中, 柔性传感芯片与商用电极的最大测量偏差小于 0.12, 可快速响应营养液酸碱度变化, 为营养液调控提供可靠决策依据。

[参 考 文 献]

- [1] Gruda N S. Increasing sustainability of growing media constituents and stand-alone substrates in soilless culture systems[J]. *Agronomy*, 2019, 9(6): 298.
- [2] Jiang W J, Liu W, Yu H J, et al. Development of eco-organic type soilless culture in mainland china[J]. *Acta Horticulturae*, 2004, 633, 295-300.
- [3] Chen C, Zhang X, Xu K, et al. Compensation methods for pH direct measurement in soilless culture substrates using the all-solid-stated pH sensor[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2021, 21(23): 26856-26867.
- [4] Zhang X, Lu C, Geng M, et al. Effects of surface area on all-solid-stated pH sensor based on antimony electrode[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 20(2): 680-688.
- [5] 盛庆元, 张西良, 李萍萍, 等. 双层膜梯 pH 电极及其测试仪的研制与应用[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(6): 59-65.
Sheng Qingyuan, Zhang Xiliang, Li Pingping, et al. Development and application of double membrane modified antimony pH electrode and its testing instrument[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(6): 59-65. (in Chinese with English abstract)
- [6] 朱登胜, 吴迪, 宋海燕, 等. 应用近红外光谱法测定土壤的有机质和 pH 值[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(6): 196-199.
Zhu Dengsheng, Wu Di, Song Haiyan, et al. Determination of organic matter contents and pH values of soil using near infrared spectroscopy[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2008, 24(6): 196-199. (in Chinese with English abstract)
- [7] 王敏, 南春波, 王占华, 等. 中华人民共和国农业行业标准[S]. NY/T1377-2007. 北京: 中国农业出版社, 2007.
- [8] Covington A K, Bates R G, Durst R A. Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology (Recommendations 1984)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(3): 531-542.
- [9] 孙恒群. pH 计的输入阻抗及其测量方法[J]. *中国计量*, 2011(4): 90.
- [10] Khizir H A, Abbas T A H. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods as sensing membrane for extended-gate field-effect transistor (EGFET) pH sensing applications[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, 333: 113231.
- [11] Yoon J H, Hong S B, Yun S O, et al. High performance flexible pH sensor based on polyaniline nanopillar array electrode[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 490(3): 53-58.
- [12] Park H J, Yoon J H, Lee K G, et al. Potentiometric performance of flexible pH sensor based on polyaniline nanofiber arrays[J]. *Nano convergence*, 2019, 6(1): 1-7.
- [13] Bao Q, Yang Z, Song Y, et al. Printed flexible bifunctional electrochemical urea-pH sensor based on multiwalled carbon nanotube/polyaniline electronic ink[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2019, 30(5): 1751-1759.
- [14] Jeon J Y, Kang B C, Ha T J. Flexible pH sensors based on printed nanocomposites of single-wall carbon nanotubes and Nafion[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 514: 145956.
- [15] Vacca A, Mascia M, Rizzardini S, et al. Preparation and characterisation of transparent and flexible PEDOT: PSS/PANI electrodes by ink-jet printing and electropolymerisation[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015, 5(97): 79600-79606.
- [16] Popov A, Brasiunas B, Mikoliunaite L, et al. Comparative study of polyaniline (PANI), poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and PANI-PEDOT films electrochemically deposited on transparent indium thin oxide based electrodes[J]. *Polymer*, 2019, 172: 133-141.
- [17] Bao Q, Yang Z, Song Y, et al. Printed flexible bifunctional electrochemical urea-pH sensor based on multiwalled carbon nanotube/polyaniline electronic ink[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2019, 30(5): 1751-1759.
- [18] Zahed M A, Barman S C, Das P S, et al. Highly flexible and conductive poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)-poly (styrene sulfonate) anchored 3-dimensional porous graphene network-based electrochemical biosensor for glucose and pH detection in human perspiration[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 160: 112220.

- [19] Huang F, Bi P, Wan Z, et al. Insight into the factors of thermal oxidation influencing properties of iridium oxide electrodes[J]. *Sensors and Materials*, 2020, 32(10): 3313-3334.
- [20] Mahinnejhad S, Emami H, Ketabi M, et al. Fully Printed pH Sensor Based in Carbon Black/Polyaniline Nanocomposite[C]. 2021 IEEE Sensors. IEEE, 2021: 1-4.
- [21] Demuru S, Kunnel B P, Briand D. Thin film organic electrochemical transistors based on hybrid PANI/PEDOT: PSS active layers for enhanced pH sensing[J]. *Biosensors and Bioelectronics*: X, 2021, 7: 100065.
- [22] Firda P B D, Malik Y T, Oh J K, et al. Enhanced chemical and electrochemical stability of polyaniline-based layer-by-layer films[J]. *Polymers*, 2021, 13(17): 2992.
- [23] Chen L, Chen F, Liu G, et al. Superhydrophobic Functionalized Ti₃C₂T_x MXene-Based Skin-Attachable and Wearable Electrochemical pH Sensor for Real-Time Sweat Detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2022.
- [24] Jaroslav S, Pavel K. The formation of polyaniline and the nature of its structures[J]. *Polymer*, 1996, 37(2): 22-27.
- [25] Namsheer K, Chandra S R. Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2021, 11(10): 56-61.
- [26] Li Y, Mao Y, Xiao C, et al. Flexible pH sensor based on a conductive PANI membrane for pH monitoring[J]. *Royal Society of Chemistry advances*, 2020, 10(1): 21-28.
- [27] Dhibar S, Bhattacharya P, Hatui G, et al. Transition metal-doped polyaniline/single-walled carbon nanotubes nanocomposites: efficient electrode material for high performance supercapacitors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(5): 1114-1127.
- [28] Abdiryim T, Ubul A, Jamal R, et al. Solid-state synthesis of polyaniline/single-walled carbon nanotubes: A comparative study with polyaniline/multi-walled carbon nanotubes[J]. *Materials*, 2012, 5(7): 1219-1231.
- [29] Yin S, Lu W, Wu X, et al. Enhancing thermoelectric performance of polyaniline/single-walled carbon nanotube composites via dimethyl sulfoxide-mediated electropolymerization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(3): 3930-3936.
- [30] 巴德, 福克纳. 电化学方法原理和应用[M]. 邵元华等译. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [31] 李琛, 许庆铎, 边勇. 基于微流控阻抗传感器检测番茄环斑病毒[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(16): 142-148.
Li Chen, Xu Qingduo, Bian Yong. Detection of tomato ring spot virus based on microfluidic impedance sensor[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2020, 36(16): 142-148. (in Chinese with English abstract)
- [32] Chi B, Lin H, Li J. Cations distribution of Cu_xCo_{3-x}O₄ and its electrocatalytic activities for oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(18): 4763-4768.
- [33] Morais R M, Dos S K M, Nogueira G L, et al. Low cost humidity sensor based on PANI/PEDOT: PSS printed on paper[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(7): 2647-2651.
- [34] Lu Xiao, Zhang Miao, Wang Liru, et al. Liquid metal fiber mat as a highly stable solid-state junction for inkjet-printed flexible reference electrodes[J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(18): 6728-6735.
- [35] 任海燕. 基于离子选择电极的多通道养分检测系统改进研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.
Ren Haiyan. Research on Improvement of a Multi-channel Nutrients Detection System Based on the Ion-Selective Electrodes[D]. Beijing: China Agricultural University, 2016.

Design and feasibility test of a lower-impedance flexible pH sensor based on polyaniline

Wang Liru¹, Li Haozhen¹, Wang Qianqian¹, Lu Xiao¹, Liu Gang^{1,2}, Zhang Miao^{1,2*}

(1. Key Lab of Smart Agriculture Systems, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of Agricultural Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: The pH value is an essential physical and chemical parameter in crop growth. The monitoring of pH value is vital for the regulation of crop growth environment and the increase of agricultural production and income. Considering the problems of fragile front-end probe and slow charge transfer caused by large internal impedance in the current traditional commercial pH sensor, a flexible sensor chip based on polyaniline sensing mediated by Single-Walled Carbon Nanotubes was prepared by using inkjet printing technology. The flexible chip comprises a sandwich-type membrane structure, including a polyimide substrate, a nano silver wire layer, a single wall carbon nanotube dielectric layer, and a proton acid doped polyaniline ion-selective membrane. The differences in impedance and charge transfer between flexible pH sensor chip and commercial pH sensor were analyzed by scanning EIS impedance at the electrochemical workstation and analyzing fitting circuit parameters. Compared with the commercial pH sensor on the sensitivity, response time, stability, repeatability, and anti-interference. The 0°~120° bending influences were analyzed. The feasibility was verified through the dynamic pH monitoring in the soilless cultivation. The experimental results show that: firstly, the charge transfer impedance of the flexible pH sensor chip was 230.8 Ω . Moreover, the value of the commercial pH sensor was 9 879 Ω . The charge transfer impedance of the flexible pH sensor chip was 1/4 of that of the commercial sensor, which confirms the advantages of the flexible pH sensor chip in the advantages of a lower impedance and a faster response. Secondly, the pH detection range of the flexible pH sensor chip was 2~10. The sensitivity was -60.1 mV/pH. The pH detection limit of the commercial pH sensor was 1.68~12.46. The sensitivity was -55.2 mV/pH. The performance of the flexible and commercial pH sensors was similar. The response time of the flexible chip was about 15 s, which was significantly lower than that of the commercial pH sensor, 34 s. In the stability test, the maximum drift of the flexible pH sensor was about 5.44 mV within 12 hours, and the maximum drift of the commercial pH sensor was about 3.4 mV. The pH deviation of the repeatability test of the two sensors was smaller than 0.05. It demonstrated good anti-interference to Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, and Cl⁻. The flexible pH chip quickly responded when dripping NaOH or HCl solution. When the flexible pH sensor was bent at 0°~120°, the sensitivity illustrated neglectable changes, and the corresponding maximum deviation was only 15.8 mV. The bending did not affect the accuracy of the flexible pH sensor chip. The maximum absolute error of the flexible pH sensor chip for calibration curve verification was 0.24, the maximum relative error was 6.7%, and the corresponding pH verification value was 3.80. The maximum absolute error of the commercial pH sensor was 0.1, and the corresponding pH verification value was 5.9. The maximum relative error was 2.2%, and the corresponding pH verification value was 3.64. The relative errors of the flexible pH sensor chip and the commercial pH sensor were within 6.7% and 2.2%, respectively. The temperature drift of the flexible sensor chip is less than 0.23, and its service life is more than 14 days. Finally, the flexibility showed good consistency with the commercial pH sensor in the dynamic monitoring of the pH in Hydroponic Lettuce cultivation. The variation range of pH values monitored by the flexible pH sensor chip was from 5.4 to 6.3. Furthermore, the maximum pH monitoring deviation between the flexible pH sensor chip and the commercial pH sensor was 0.12. The flexible pH sensor chip was proven with good consistency and accuracy with the commercial pH sensor, which can quickly and accurately obtain the pH change of the measured nutrient solution.

Keywords: flexible sensing; pH; soilless culture; polyaniline; interface impedance