

植物柔性传感器研究进展与展望

渠纯纯^{1,2,3}, 孙文秀^{1,2}, 李臻¹, 王喜庆², 何志祝^{1*}

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 中国农业大学作物功能基因组学与分子育种研究中心, 北京 100083;
3. 中国农业大学三亚研究院, 三亚 572000)

摘要: 智慧农业的快速发展对农业传感器的精确性和生物安全性提出了更高的要求。不同于传统的刚性传感器, 近年来新兴的植物柔性传感器因具有出色的力学特性和良好的生物相容性, 在农业领域引起了广泛关注。该综述首先概述了制备植物柔性传感器所需的材料及制备工艺, 重点阐述了植物柔性传感器在作物生长中的监测应用, 如对植物电信号、挥发性化学物质、水分含量、生长速率的监测, 以及对植物表面温度、湿度、照度等小气候的监测。同时介绍了柔性电子自供电的发展现状。最后, 对植物柔性电子在智慧农业领域中的应用进行了总结和展望, 以期基于植物柔性传感器及相应传感网络的智慧农业管理系统提供参考。

关键词: 智慧农业; 传感器; 植物表型; 植物柔性传感器

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202301081

中图分类号: S24; TG156

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2023)-08-0032-12

渠纯纯, 孙文秀, 李臻, 等. 植物柔性传感器研究进展与展望[J]. 农业工程学报, 2023, 39(8): 32-43. doi:

10.11975/j.issn.1002-6819.202301081 <http://www.tcsae.org>

QU Chunqun, SUN Wenxiu, LI Zhen, et al. Research progress and prospects of the plant flexible sensors[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2023, 39(8): 32-43. (in Chinese with English abstract)

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202301081 <http://www.tcsae.org>

0 引言

依托大数据的通讯技术、生物技术、种植技术以及制造技术, 智慧农业^[1-3]、精准农业^[4-6]、休闲农业^[7]等新型农业应运而生, 极大地降低了劳动力成本, 提高了生产经济效益^[8-10]。其中, 智慧农业是农业发展从数字化到网络化再到智能化的高级阶段, 已成为现代农业发展的趋势, 同时也是发展中国家消除贫困的重要途径^[11-12]。而传感技术在智慧农业中扮演了重要角色, 是智慧农业的关键与核心^[13]。

传统的农业传感器多为刚性硬质的^[14], 面对娇嫩的植物, 刚性传感器的缺点显而易见^[15]。由于无法发生形变, 刚性传感器常因不适配而阻碍植物的正常生长, 甚至会对植物造成损伤^[16-17]。此外, 将刚性的侵入式传感器应用于植物健康监测时, 外来物体的侵入通常会引发植物启动额外的自我修复机制, 极易引起数据失真^[18]。因此, 传统的刚性传感器难以满足现代农业对植物生理信息长期、原位、定点以及连续的监测需求。

随着材料科学的不断进步和传感技术的广泛应用, 柔性传感器因其优异的柔性、延展性和生物相容性得到广泛关注, 这也为智慧农业的发展带来新的启示。研究人员尝试为植物佩戴柔性电子传感器, 以期解决传统刚

性传感设备面临的一系列问题。目前已有多种柔性的、多功能的植物柔性传感器被开发出来。这些设备可用于监测植物自身的生理信息, 如表型组信息^[19-20]、健康状态^[21-23]、电信号^[24]等; 也可以监测小气候, 如温度、湿度、照度等^[19,22,25-27]; 甚至有些柔性传感器可以实现对植物生长的主动控制^[28-30]。一些优秀的综述论文也对柔性传感器在植物健康监测、土壤环境检测等方面的应用进行了深入讨论^[31-33]。植物柔性传感器出现, 为智慧农业的发展提供了有力的支撑, 同时给农业管理提供了更加真实、直观的数据反馈, 以供即时做出利于农业生产的有效决策。但需要正视的是, 一些植物本身所具有的多毛、凹凸不平等特点以及传感器的回收问题, 都对植物柔性电子在农业领域的普适性应用及推广提出了更高要求。此外, 植物纳米传感器也逐渐成为智慧农业发展的一个重要研究内容, 可应用于监测胁迫下产生的植物信号分子、植物疾病诊断、生物电子的开发等^[34-39]。

本文重点围绕植物柔性传感器进行综述。首先归纳总结了植物柔性传感器的制备材料与工艺, 然后分别从植物电信号、化学物质、水分含量、生长状况以及小气候监测 5 个方面详细阐述了植物柔性传感器在农业中的应用, 同时对农业柔性电子自供电发展现状进行介绍。最后, 对植物柔性电子在智慧农业领域中的应用进行展望。

1 植物柔性传感器的制备

柔性电子设计的核心是在保证其功能的前提下实现弯曲和延展。新型柔性材料和先进制备工艺为植物柔性

收稿日期: 2023-01-16 修订日期: 2023-02-28

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFD2000300)

作者简介: 渠纯纯, 研究方向为植物柔性传感器。Email: qcc@cau.edu.cn

*通信作者: 何志祝, 博士, 教授, 研究方向为微能量回收、自供能柔性传感器、生物系统传热传质。Email: zzhe@cau.edu.cn

电子的发展提供了更宽阔的空间。

1.1 制备材料

植物柔性传感器对材料在生物兼容性、透光性、透气性等方面有更高要求。表 1 归纳对比了制备植物柔性传感器所需的关键材料。

1.1.1 衬底材料

衬底的作用是对功能结构电路进行机械支撑，并提供相应的功能。传统电子器件为保证功能稳定性，一般采用刚性基底材料，而柔性器件则恰好相反，要求衬底材料具有拉伸性、弯曲性。

表 1 植物柔性传感器的制备工艺与性能
Table 1 Preparation and performance of plant flexible sensors

应用 Application	制备方法 Preparation methods	基底材料 Substrate materials	功能材料 Functional materials	可拉伸/可弯曲 Flexible/stretchable	厚度 Thickness/ μm	面积 Area/ mm ²	测量精度/范围 Measurement accuracy/range	参考文献 Reference
植物生长监测 Plants growth monitoring	直写印刷	丁腈橡胶	石墨、壳聚糖	可弯曲/可拉伸	>22	图案定制	64 (应变系数)	[19]
	水合转印	/	液态金属	可弯曲	>15	图案定制	2.3 mm·h ⁻¹ (可测最大生长速率)	[29]
局部小气候与植物生长监测 Local microclimate and plant growth monitoring	溅射沉积/光刻	PDMS	钛/金	可弯曲/可拉伸	4	6	1.6% RH (湿度灵敏度) ; 0.032 Ω·°C ⁻¹ (温度灵敏度)	[27]
	溅射沉积	PI/硅基凝胶	单壁碳纳米管、铜、光晶体管	可弯曲/可拉伸	30	114	温度测量范围: 9~62 °C 湿度测量范围: 0~100%	[40]
	激光切割、喷墨打印	PI 膜	硫化铜锌纳米片、石墨、银、单壁碳纳米管	可弯曲	>88	300	湿度监测范围: 30%~100% RH 响应时间: 1 s	[41]
叶片相对湿度与植物茎流量 Leaf relative humidity and plant stem flow rate	激光切割	PDMS/PI	铜	可弯曲	20	600	可测流速范围: 5~415 μL·min ⁻¹	[42]
	光刻	PI	氧化石墨烯	可弯曲	>1	>8	湿度监测范围: 22%~95% RH	[43]
	激光直写	PET	氧化石墨烯	可弯曲	>100	/	灵敏度: 3 215.25 pF·(% RH) ⁻¹	[44]
	光刻/转印	PI 胶带	石墨烯	可弯曲	10.3	4.8	/	[45]
	激光切割	超薄粘性胶带	镍合金	可弯曲	40	160	灵敏度: 27.0 kΩ·(% RH) ⁻¹	[46]
植物电信号 Plant electrical signal	转印、丝网印刷	PVA 薄膜	PEDOT; PSS、银浆	可弯曲	27	25	/	[47]
辐照损伤 Radiation damage	化学气相沉积	/	导电聚合物	可弯曲	1	30	监测范围: 10 ⁴ ~10 ⁶ Hz	[48]
环境气体 Ambient gas	化学气相沉积	PI/PDMS/聚对二甲苯薄膜	银纳米线、石墨烯	可弯曲/可拉伸	>1.3	/	检测限: 5 mg·L ⁻¹	[49]
	化学气相沉积、转印	PET/纸张/布料/指甲	碳纳米管、石墨	可弯曲	0.3	100	/	[50]
有机农药残留 Organic pesticide residues	激光刻蚀	PDMS	石墨烯、纳米金、	可弯曲	>25	200	检出限: 0.000 1 mol·L ⁻¹	[51]

可拉伸衬底是一种弹性应变极限较大的材料，其拉伸度可达到 20%以上。常见的可拉伸衬底材料包括聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS)、共聚酯 (Eco-flex)、聚氨酯 (polyurethane, PU)、气凝胶以及水凝胶等。其中，PDMS 的杨氏模量在 1 MPa 量级，最大拉伸率大于 300%，除具有良好的疏水性、化学惰性及生物兼容性外，还具备良好的透光性，是植物柔性传感器制备中使用较广泛的一类基底材料。共聚酯具有良好的拉伸性，伸长率可达 900%，其弹性模量接近人体皮肤，可用于制备具有较大拉伸效果的植物柔性传感器。利用 PDMS 和 Eco-flex 的弹性模量差异，ZHANG 等^[52]制备了一种可以由二维向三维转化自缠绕式的柔性电极，可用于对植物茎流的无损监测。水凝胶是一种可以通过改变三维交联结构调节水分含量和薄膜性质的先进材料，在软体机器人、人造器官、组织修复等方面有着广阔的应用潜力^[53]。水凝胶在由液态向固态转变的过程中，可形成多种形态的柔性薄膜。因此，利用水凝胶可以制备各种具有生物兼容性的植物电子器件，通过与生物组织的深度融合，可实现对植物生理信息的长期监测与主动调控^[24]。HSU 等^[54]使用丙烯酸、还原氧化石墨烯、聚苯胺 (polyaniline, PAn) 作为反应材料，制备一种具有双网络

结构的水凝胶。利用水凝胶的可变形特性，该柔性传感器实现了对植物生长和氨气浓度的监测。

相比于可拉伸材料，可弯曲衬底材料韧性高，厚度小，但拉伸效果相对较差。聚合物薄膜衬底是目前研究最多的可弯曲柔性衬底，包括聚酰亚胺 (polyimide, PI)、聚萘二甲酸乙二醇酯以及聚对苯二甲酸二乙醇酯薄膜。这类衬底模量低，韧性高于金属衬底，适用于卷对卷的大规模制造，缺点是水氧隔绝性差。其中，PI 薄膜的玻璃化温度较高，可适应高温的制备工艺^[55]。目前，PI 膜在植物传感器中，特别是在湿度检测领域中得到了广泛应用^[43,56]。

另一类重要的柔性衬底材料是具有特定性能的特殊衬底材料，如可降解特性或主动变形特性。其中可降解特性是包括植物电子在内的生物电子的一个发展趋势，器件在完成自己的任务后，在生物体内逐渐降解。常用的可降解材料有聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)、聚乳酸 (polylactic acid, PLA)、聚己内酯 (polycaprolactone, PCL) 以及丝纤蛋白等^[57-58]。有研究在丝基蛋白上制备了包含传感、驱动等功能的电子器件，该器件在生物液体环境中完全降解，证明了可降解电子器件的技术可行性^[59]。虽然还未有使用丝基蛋白作为基材制备植物柔性传感器

的研究,但这种可生物降解的材料有望成为未来植物柔性电子的优秀候选者。此外,具有主动变形特性的形状记忆聚合物(shape memory polymer, SMP)衬底也契合植物柔性传感器的发展需要。有研究者通过在形状记忆高分子网络中引入可逆共价键,精准控制器件的几何结构形态,最终实现器件几何结构甚至功能性的可重构,如利用 SMP 作为衬底制备对神经损伤进行检测的自缠绕生物电极^[60]。虽然目前还未有在植物柔性电子应用 SMP 衬底的研究,但可以预见的是,该智能材料会为植物柔性传感器提供更广阔的应用场景。

植物柔性传感器的衬底材料除具有可弯曲或可拉伸的基本特性外,还应结合实际场景需求例如叶片传感器对透光、透气性的高要求、植物生长监测传感器对延展性、黏附性的要求、拟南芥等小型作物的传感器轻量化要求而具备特定性能。不同的柔性衬底具有各自的优势,因此应按需定制和选材。

1.1.2 功能材料

柔性传感器的性能主要取决于所选择的功能材料。根据导电率,功能材料可分为导电材料和半导体材料。

植物柔性传感器中常用的导体材料包括金属纳米材料、液态金属、柔性导电聚合物以及碳基纳米材料为代表的新型电路材料。金属纳米材料作为植物柔性传感器的功能材料时,通常是被分散于溶液中制备导电墨水,然后使用印刷、涂布等方式转移到柔性基底上^[47,61]。液态金属是一种常温下为液态的金属。镓及其合金是柔性电子中最常应用的一种液态金属,不仅可导电、黏度低,还具有出色的表面张力以及生物安全性^[62]。JIANG 等以镓基液态金属为功能材料,通过水合转印成功制作了植物柔性电极,并应用植物-机器交互系统设计了一套安全预警系统^[63]。柔性导电聚合物是指具备导电特性的高分子材料,其优势在于不仅导电性能优异,而且易与衬底材料结合。常见的导电聚合物如聚苯胺、聚吡咯(polypyrrole, PPy)、聚乙烯二氧噻吩(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)等^[64]。其中, PEDOT 由于高导电性、水分散性、加工方便、柔韧性和稳定性优良等特点被用做植物柔性传感器的导电材料。MEDER 等应用改性后的 PEDOT:PSS 制备植物柔性电极用于植物电信号监测^[47]。KIM 等将掺混 Cl⁻的 PEDOT 应用于植物表面监测植物的紫外辐射损伤^[48]。以碳纳米管和石墨烯为代表的碳基纳米材料,在植物柔性电子材料方面具有重要的应用场景。单壁碳纳米管和单层石墨烯的电导率非常高,且材料单体弯曲性能优异,是很好的柔性电路材料。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)由于其独特的 2D 结构和对水分子的超渗透性,被广泛用于植物柔性湿度传感器^[65]。此外,应用石墨烯可制备出具有高透光率的薄膜,可用于柔性透明电极^[66],进一步证明该材料在植物柔性传感器领域的应用潜力。

常用于柔性电子器件的半导体材料包括无机半导体材料和有机半导体材料。室温下的无机半导体材料多为硬质的,拉伸率低,须通过结构设计或减薄厚度来实现

柔性。有机半导体材料是具备半导体特性的有机材料,本身就具有一定的柔性,可通过溅射、蒸发、熔浆凝胶、印刷等多种方法制备。在多功能集成式植物柔性传感器中常用到半导体材料,特别是对植物小气候中光照的监测。例如 ZHAO 等通过机械打磨使光晶体管的厚度从 200 μm 降低至 20 μm ,实现了柔性电子器件与植物叶片的紧密贴合,并成功的对照度进行了监测^[40]。

1.1.3 封装材料

封装材料为柔性器件的功能稳定性和耐磨性提供保障。对于植物柔性传感器,封装材料除了具备柔性、可延展性和强度,对透光性、透气性也有所要求。

目前,植物柔性传感器的封装材料多数选择与基底材料相同的柔性聚合物薄膜,如 PI/PDMS/聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)等。在对水氧不敏感的电路封装时,可通过柔性聚合物赋层对材料进行改性以达到封装的目的。例如,为了改善叶片湿度传感器的基底材料 PVA 由于自身的亲水性引起的测量误差问题,研究者使用化学气相沉积的方法镀了一层 200 nm 厚的聚对二氯甲苯作为封装层,从而让 PVA 表面转变为疏水表面。改性处理后,该多孔柔性湿度传感器在相对湿度为 25%~98% 之间的灵敏度可达 0.34 $\Delta R/\Delta RH\%$ ^[67]。未来随着柔性传感器在田间实测应用的普遍开展,对封装材料的需求也将更加多元化。

1.2 制备工艺

植物柔性传感器的制备主要包括薄膜制备以及微纳图案制备,制备过程通常涉及多项工艺。

薄膜制备的技术主要包括旋涂法、溅射沉积法、蒸发沉积法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法等。旋涂法是制备植物柔性电子薄膜中最常用也是最简便的方法^[27,42]。溅射沉积法是指在相对真空环境中,通过高能粒子轰击,使靶材中的原子、分子溢出并沉积形成薄膜的过程。应用溅射沉积法制备导电层是目前植物柔性传感器常用的加工工艺^[27,40],该方法制备的传感器导电层材料致密均匀,且与基片的结合力高。化学气相沉积的特点是沉积温度低,薄膜成分易控且均匀性非常好。目前已经有许多研究应用化学气相沉积法在植物表面制备“电子纹身”,从而对植物生理信息进行监测^[49,68-69]。

微纳图案的制备是柔性电子器件制备过程中非常重要的环节。微纳图案的制备包括光刻、印刷、打印以及卷对卷图案的制备等。光刻技术是实现集成电路的核心工艺之一。由于具有高分辨率,在植物传感器的制备中使用光刻技术可以实现高精度复杂微结构,使传感器具备更高的精度和性能。微纳图案的制备所用到的印刷工艺包括软刻蚀、纳米压印、丝网印刷技术。其中,丝网印刷技术原理简单,价格低廉,适用于大面积印刷,并且可使用各种油墨直接印刷在曲面衬底上。因此,丝网印刷技术在植物柔性传感器的微纳图案制备中得到了广泛应用^[41, 47]。需要指出的是,丝网印刷所制备微纳图案精度仅有几十微米,远不及光刻技术。卷对卷制造技术,具备大尺度、产量高、成本低的特点,适合于植物柔性

电子大规模的生产制造, 该技术有益于推进植物柔性电子网络的布局以及应用领域的拓展。

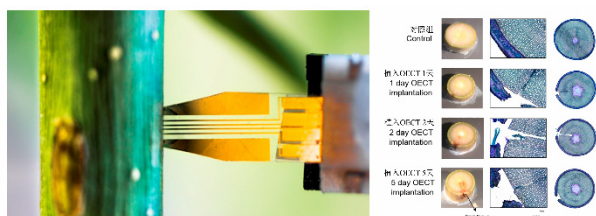
2 植物柔性传感器的应用

随着新型功能性材料的发展, 柔性电子器件柔性、可拉伸逐步向超薄、超轻、高透明、高灵敏、无线传输、自黏附、环境友好的方向发展^[70-73]。柔性电子所具有的接触舒适、生物相容性优越、长期监测无副作用、测量准确等优点使其在智慧农业领域展现出巨大的应用潜力。

2.1 植物电信号监测

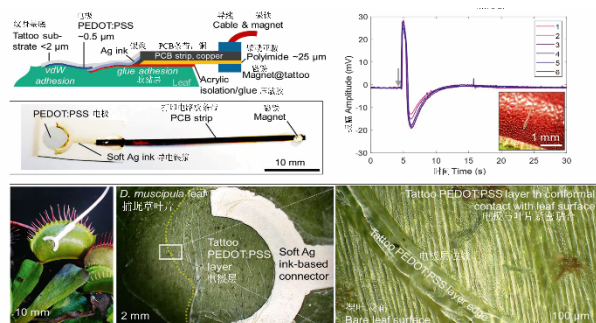
除激素调节外, 植物电信号通路被认为是植物体内另一条重要的信号传导途径^[25,74]。特别是当植物对外界刺激作出反应时, 膜电位会迅速变化^[75]。因此, 电信号的变化可以反映一定植物的生理信息。

目前, 监测植物电信号的方法通常是将电极微创式插入植物组织中进行操作。通过监测植物电信号的变化, 还可以获取植物汁液内溶质含量的变化^[76]。DIACCI 等^[77]利用微创有机电化学晶体管 (organic electrochemical transistor, OECT) 传感器实现了对植株茎内韧皮部葡萄糖含量的监测 (见图 1a)。这种微创传感器的优势在于可以准确地监测植物体内代谢物的实时变化浓度, 且伤口产生的生理反应很小, 不足以对体内整体代谢物浓度造成影响。CHURCH 等^[78]报道了一种固体接触式微离子选择电极, 通过监测电信号变化, 成功探究了柑橘叶片和根部锌离子转运过程。需要指出的是, 这类侵入式检测造成的伤口在愈合过程中仍可能影响植物传感器长期测量的可靠性。



a. 葡萄糖监测^[77]

a. Glucose monitoring^[77]



b. 捕蝇草表面动作信号监测^[47]

b. Monitoring of action signals on the surface of flytrap^[47]

图 1 柔性电子感知电信号的应用示例

Fig.1 Application sample of flexible electronics for sensing electrical signals

贴附式植物柔性传感器在捕捉植物生理信号变化的

同时可有效避免创口带来的数据失真问题。植物虽然不具有动物的神经细胞和突触等结构, 但其细胞之间具有大量的胞间连丝, 可供细胞进行物质交换和信息传递^[79]。当植物受到外界刺激时, 膜动作电位改变使植物快速应对刺激。LUO 等就制备了一种基于热凝胶的非侵入性可变形离子电极^[24]。利用热凝胶的发生的液固形变, 将其紧密黏附在多毛植物的表面, 并成功检测到了植物在受到非生物胁迫如火烧、机械损伤时产生的电信号波动。该研究为柔性电子与表面粗糙且多毛植物的界面结合问题提出了新的解决方案, 同时为全面了解、破译植物电信号所蕴含的生理学信息提供了有力的研究工具。MEDER 等^[47]报道了一种植物柔性自粘电极, 并成功地追踪了捕蝇草植物发生的电信号变化 (见图 1b)。由于该电极是柔性且超薄的, 因此仅依靠范德华力便可粘附在不同植物表面。相比于凝胶电极, 超薄柔性电极的自粘性避免了为增加电极粘附性与导电性而使用高浓度离子导电凝胶对植物带来的损伤。

2.2 化学物质监测

许多植物不仅拥有美丽鲜艳的外表, 还可以通过释放不同“味道”的挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOC) 来与外界环境进行信息交流甚至躲避天敌^[80-81]。根据这一特性, 植物柔性传感器可以通过捕获 VOC 的变化实现对植物生理状况的实时监控以及疾病预防^[21]。

LI 等通过监测叶片的挥发物成功诊断出植物疾病^[23], 将基于纸张的色度传感器阵列与手机集成在一起, 构成一个可在 1 min 内监测 10 种植物常见挥发物的手持设备, 可准确识别早期的番茄晚疫病。基于该研究成果, 该团队又开发了一种可实时监测植物 VOC 的柔性传感器^[22]。此传感器可辨识出 13 种不同植物 VOC, 用于监测植物的健康状况及受胁迫状况, 精度高达 97% 以上, 证明了植物柔性传感设备具有充分的可靠性。

在农业生产中, 为了提高作物产量及预防病虫害会给植物施用化肥、农药等化学试剂。因此, 为保证农产品的质量, 对农化残留的检测便显得十分重要。MISHRA 等^[82]报道了一种集成在手套上可快速监测作物表面有机磷 (OP) 神经毒剂化合物的柔性传感器。这种便捷式的检测手段为柔性传感器的应用和产品的快速检测开辟了一个新的发展方向。未来这种方法可推广至农业生产中化学组分的长期检测。ZHAO 等^[51]利用电化学分析法制备了一种可实现作物农药残留检测的柔性传感器, 并可将检测数据传输至手机。相比于传统的药残检测方法, 这项工作采用的电化学实时在线分析的方法避免了样品前处理所需耗费的大量的人力物力, 实现了快速检测的需求^[83]。但需要指出的是, 在未来的研究中仍需探索更稳定的识别元素, 以满足对植物生长期的长期实时监测。柔性传感器为农残药残的检测提供了更便捷有效的检测手段, 也为未来农业的下一代植物传感器的设计提供了新的见解。

除此之外, 有些植物果实在成熟之前会催生活性氧

等有毒物质,这是植物为确保自身繁衍顺利而演化出来的一种自我保护机制。YAO 等^[84]通过使用贵金属合金纳米颗粒 (AuPtNPs) 修饰二硫化钼 (MoS_2) 纸张,制备了一种可监测活性氧的纸基电化学传感器。通过对植物体内活性氧的监测,可以有效判断植物体内氧化代谢水平的异常状况。除此之外,植物在受伤时也会释放过量的活性氧如 H_2O_2 ,通过监测其含量,可以有效反应植物受损情况。根据这一原理,LEW 等设计了一种新型植物纳米传感器^[85],实现了植物中 H_2O_2 信号实时监测。利用该纳米传感器获得的化学信息,可解释物种间信号波速度的差异,从而能够对以前无法通过转基因方法获得的作物进行生理学研究。

利用植物柔性传感器实时监测植物化学物质,包括挥发性化学物质、农药残留以及植物自身产生的活性氧等,相比于传统的在实验室内应用大型仪器检测方法,无论在监测效率、监测精度还是检测指标等方面都有其相应的优势。

2.3 植物水分含量监测

植物中水的质量占比约为 80%~90%^[86]。因此,精准掌控植物中的水分状态对农业管理至关重要。植物柔性传感器可以通过收集植物水分含量的实时数据,预警干旱胁迫从而提高植物的抗逆能力。同时又能为精确灌溉提供数据支撑,促进节水农业的发展^[87]。

正蒸汽压差 (vapour pressure deficit, VPD) 是指在一定温度下,饱和水汽压与实际水汽压之间的差值^[88]。VPD 一定程度上代表了空气的干燥程度,可作为限制植物生长的影响因子之一。当 VPD 过低时,一旦水分子饱和,便会在植物体上产生结露现象,很容易使叶子腐烂;而当 VPD 过高时,水汽压差过大会使植物大量失水,严重时整株干枯死亡。此外,植物的 VPD 还可以间接反映植物气孔的开合情况,从而进一步判断植物的水分利用率^[89]。VURRO 等^[90]设计了一种基于有机电化学晶体管的侵入式传感器在植物体内监测 VPD 的方法,建立起两电极间测量的电阻值与 VPD 之间的规律性关系。结果表明,当高湿度、低 VPD 时,电阻呈正增长趋势,当低湿度、高 VPD 时,电阻响应变小,因此可通过电阻变化调节 VPD 来增强农业用水效率。

此外,非侵入式传感器也可以通过监测植物表面湿度变化对 VPD 进行估算。已有大量研究通过监测植物表面相对湿度 (relative humidity, RH),揭示 RH 与气孔状态、蒸腾强弱、水分移动的变化规律。ATHERTON 等^[91]首先将柔性传感器用于叶片水分含量的监测,通过测量 2 个薄膜热电偶之间的温差与叶片相对含水率建立关系。但该传感器作为初代植物柔性电子,还未完全达到柔性,仍需要外力辅助使传感器固定在叶片表面。

IM 等^[56]使用具有单面粘附性的柔性 PET 将传感器粘附在叶片上,从而实现了传感器完全的柔性化。同时集成了数据处理电路和低耗能蓝牙模块,实现了对智能农场中植物干旱胁迫的远程监测。测试结果显示,当相对湿度从 55% 增加到 90% 时,电容值从 2.72 pF 提升到

206 pF,提高了 2 个数量级,这说明该传感器对于湿度变化具有较好的灵敏性。但需要指出的是,PET 胶带的使用使水蒸气容易在传感器与叶表面之间聚集,从而对传感器的稳定性产生了一定的影响。针对蒸汽聚集的问题,JEONG 等^[67]利用生物相容性材料 PVA 通过静电纺丝技术制作了一种可透气透汗的多孔薄膜,有效的解决了蒸汽聚集的问题,成功监测出绿萝叶片表面的湿度情况。

正如前文介绍,石墨烯等碳基材料因其出色的水分敏感性、高电导率被广泛应用湿度监测,因此一些以石墨烯材料为感应元件的植物水分传感器也应运而生。OREN 等^[45]提出的一种卷对卷快速生产工艺,实现了穿戴式石墨烯基传感器的大面积制备,该研究为此类传感器在植物水分监测中的应用打下了研究基础。OREN 等^[43]利用石墨烯及氧化石墨烯监测叶片相对湿度,揭示了植物体内的水分输送方向。在此基础上,YIN 等^[92]展示了一种多参数柔性植物传感器,可以监测植物表面相对湿度、温度和蒸汽压差等物理参数。利用传感器探究玉米在不同光强和施肥量下的蒸腾作用差异,可用于农业生产用水指导。LAN 等^[44]利用激光直写技术,在 PI 膜上诱导生成石墨烯叉指电极结构,用于非接触式湿度传感和植物的呼吸监测等。

需要指出的是,由于氧化石墨烯材料自身的电导率相对较低,导致这类湿度传感器的功耗也较高^[93]。对于应用场景为无充足供电装置的田间农场来说,能量供给更将成为一大挑战。因此,在未来的研究中,需重点关注提高氧化石墨烯电导率以及满足能量供给的问题。此外,石墨烯基传感器的制作工艺相对复杂,对工作环境和技术操作都有较高要求,这对其广泛应用于智慧农业也是一个挑战和需要突破的壁垒。

CHAI 等^[42]制作了一种超轻薄的植物柔性传感器。该传感器具有良好的透气性、透光性和生物安全性,可用于长期、实时监测植物的茎流量。此外,受缠绕植物卷须的启发,ZHANG 等开发了一种基于自适应缠绕应变传感器的集成植物柔性系统,同样可用于监测茎流^[52]。这种三维柔性传感器可以缠绕在番茄茎上,并表现出良好的耐温度干扰性。基于天然植物仿生结构的三维植物柔性传感器的成功制备,给植物柔性传感器的设计提供了新的灵感和启发。未来基于植物仿生结构的植物柔性传感器也将得到广泛的关注与应用。

植物柔性湿度传感器的成功制作给植物水分监测又提供了一类有效的工具,同时证明了柔性设备在农业方面的应用潜力。相比于传统水分在线测量技术如热监测及太赫兹成像法等,植物柔性传感器不易受到外界环境如光照、温度等的干扰,且制备成本相比于大型仪器低很多^[94-95]。这些优势为植物柔性传感器在湿度检测领域的应用及推广奠定了基础。然而,目前所制备的植物柔性传感器只能用于大多数草本植物,还不能用于树皮较厚的大树,这在一定程度上限制了该传感器的应用范围。

2.4 植物生长监测

近年来,传感器逐渐由单项监测向多元化方向发展,

以具备更强度的市场竞争力。植物领域也出现了多功能的集成传感器,用于监测植物的生长、温度、湿度、光照等参数。

在现代智慧农业中,实时监测植物的生长状态如冠高^[25]、叶长^[88]、果实生长速度,对于提高作物产量具有重要意义^[96]。然而,植物生长不是一成不变的,而是一个高度动态的过程^[97]。因此,选择适当的测量工具是非常必要的。目前已有一些测量植物生长的方法,如图像处理 and 三维网格分析^[98]。然而,传统的监测设备不能完全附着在农作物和果实的表面上^[99],随着农作物的生长会出现不兼容甚至脱落,使得进行有效的长期监测成为挑战。柔性传感技术的出现有效地解决了这个问题。

TANG 等^[19]报道了一种测量植物生长的应变传感器快速制备方法。将壳聚糖与石墨粉混合制成墨水,用毛笔直接书写在被测物体表面,通过测量拉伸引起的电阻变化监测植物生长状况。TANG 等^[20]制备了一种可实时监测植物生长的柔性应变传感器,可以监测果实从纳米级到厘米级的生长状况。利用自制的碳基柔性传感器和读出电路,通过对瓜茄类果实生长的实时监测,揭示了其有节律性的生长模式。DAS 等^[100]报道了一种低成本监测园艺作物径向生长速率的传感装置,通过环形纸锁的结构设计,将柔性纸带包裹住待测物,可实现圆形作物(如圆形茄子)或植物茎的生长监测。但该设备体积和质量较大,不适合监测柔软果实和非圆形作物的生长。

上述植物生长监测传感器虽然可以检测到植物生长变化,但受到材料自身的限制,对植物生长检查范围有限。针对这一问题,HSU 等应用水凝胶材料制备的植物柔性传感器给出了解决方案。通过应用水凝胶材料的定制化形状,传感器的拉伸应变范围最高可达 200%^[54]。

虽然已有多种植物生长监测传感器被研制出来,并初步发现了有关果实生长的节律,但这些传感器所测量的参数,仍停留在物理测量的阶段,对于测量区域较模糊,不能精准地判断出具体是哪一部分的组织发生快速生长^[27,101]。在未来的研究中,测量植物生长传感器可以引入阵列式感知元件,从而精准把控植物的生长状态。

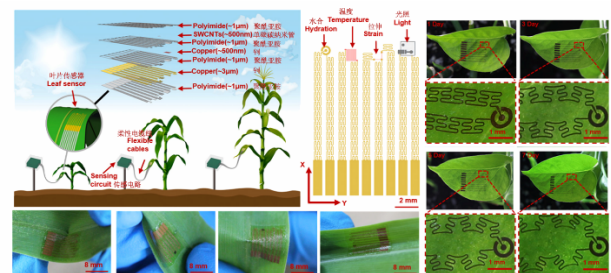
2.5 小气候监测

来自外部环境的波动,如土壤条件、气候变化和生长温度,都会对作物的生长和生理过程产生影响^[26]。通过了解植物和其微环境之间的相互作用,可以更有效地保证植物的健康从而提高作物产量。多功能植物小气候监测传感器的出现满足了这一需求。传统的小气候监测方法包括光谱学^[102],机器视觉^[103],空中飞行器^[104]、日常拍摄生长^[105]等。由于与目标的距离不确定,传统设备对植物周围微环境变化的反应有一定的滞后性。相比之下,植物柔性多功能传感器紧贴在植物表面,可以感知目标的小气候变化,从而避免了延迟的影响。

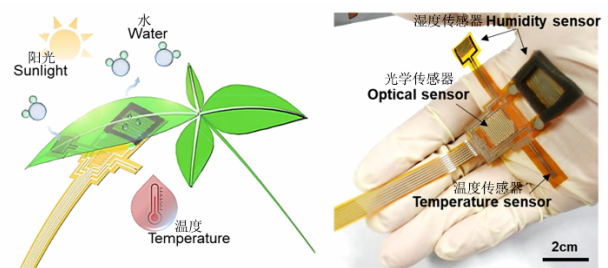
ZHAO 等^[40]报道了一种超轻、超薄、可拉伸植物传感器,可以同时对照光、温度、湿度、植物体生长进行

连续监测,有助于了解植物在不同环境下的生长状况(见图 2a)。传感器采用蛇形结构的岛桥设计来优化应力分布,并使用超薄弹性基底 PDMS 减小对传感器的拉伸约束。在温度检测方面,该传感器可达到 0.2 °C 的温度分辨率;在监测植物生长时,该传感器在垂直地面方向可监测到 15.5% 的叶片伸长量,且多功能同时运作的情况下,传感器信噪比低于 3%。需要指出的是,该传感器的整体制作过程相对复杂,需要利用多次磁控溅射、氧等离子体刻蚀的方法完成多功能的实现。

LU 等^[41]提出可监测光照、温度、湿度的多模态柔性传感系统,在植物上可实现长达 15 d 的连续监测,用于指导植物的蒸腾作用和气孔开合状态(见图 2b)。该传感系统由 2 个湿度传感器、1 个温度传感器、1 个光照传感器组成,这些传感器集成在厚度为 50 μm 的柔性 PI 薄膜上,用丝网印刷银浆和激光诱导石墨烯作为互联电极。为了区分光照与湿度的感知,在光照传感器上覆盖一层 PET 膜,以隔绝水分干扰。光照、湿度传感器的电极设计为平面叉指结构,可实现湿度传感范围高达 90% 的监测,并在高频下实现光响应在 4 ms 内的高灵敏监测。类似地,LO 等^[106]也提出了一种基于光纤布拉格光栅技术的多功能植物柔性传感器,可用于监测植物生长和小气候变化(温度、湿度)。但该设备在与植物表面适形接触方面仍有较大的改进空间。



a. 对生长、温度、湿度、光照的监测^[40]
a. Monitoring of growth, temperature, humidity, and light^[40]



b. 对光照、温度、湿度的监测^[41]
b. Measurement of light, temperature, and humidity^[41]

图2 柔性电子对作物生长和微环境的监测示例

Fig.2 Examples of flexible electronic monitoring of crop growth and microenvironment

多功能植物柔性传感器可以同时满足对植物生长微环境的多样化监测,为农业管理者综合评判作物生长状态提供了更精确、更有参考价值的评判依据。但受制于制备材料和工艺的限制,传感器的体积和质量都有所增

加,甚至给植物带来一定的负担。在未来的发展中,进一步实现多功能柔性电子的轻量化、微型化是一个重要的发展方向。

3 柔性电子自供电发展现状

随着柔性电子器件的发展,能源供应问题已成为限制其广泛应用的主要因素^[51]。目前的农业传感器被设计用于不同的生态环境,如农田、林场和牧场。依靠传统的供能系统为传感器供电,成本高且工程量大。微型电池可以提供一定的电源,但这种电池不能提供长期的能源供应,而且容易泄漏污染环境。因此,农业柔性传感器亟需一种可以在各种户外环境中使用的电源设备。新兴的摩擦纳米发电机有望替代传统供能系统^[82,107],解决植物柔性传感器的供电问题。

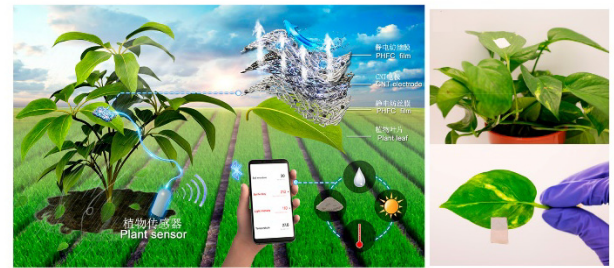
根据纳米摩擦发电原理,LU 等将纳米摩擦发电机(triboelectric nanogenerators, TENG)和电磁发电耦合,设计了一种具摆动结构的混合纳米发电机^[108]。该设备可收集低频微风风能,在农业传感器自供电和森林火灾报警等方面有广阔的应用前景。MEDER 等^[47]报道了一种通过收集植物动能和户外风能进行发电的仿生混合发电机。通过对植物叶片摆动的观察和研究,利用仿生学设计了一款人造叶片,固定在植物体上可以增加振荡和瞬时机械接触,从而增强电力的转换和输出,即使在风速为 1.9 m/s 时也可实现对发光二极管和温度传感器的自主供电。但该发电系统也存在一些不足之处:植物叶片作为下电极,人造叶片为上电极的双电极摩擦发电机虽然可以提高功率的输出,但需要额外插入茎中的组织电极来收集植物产生的电能,这会对植物产生不可逆的损伤。

面对由于刚性和侵入性给植物带来的一系列问题,柔性设备为供能系统提供了解决方案。LAN 等^[109]设计了一种“三明治”结构的可拉伸摩擦纳米发电机,上下层由 PDMS 提供防水保护,中间层由银纳米线和 MoS₂ 纳米片复合而成,整体呈现优异的柔韧性和导电性,有效的解决了植物与供电器件之间的力学失配问题。JIANG^[110]等首次将 TENG 技术集成到农用纺织品中,形成了有效接触长度为 3 cm 的摩擦电纱,将雨滴能量转换为电能(可产 7.7 V 电压)。其强有力的疏水性在供能的同时还可为感知器件提供设施保护。

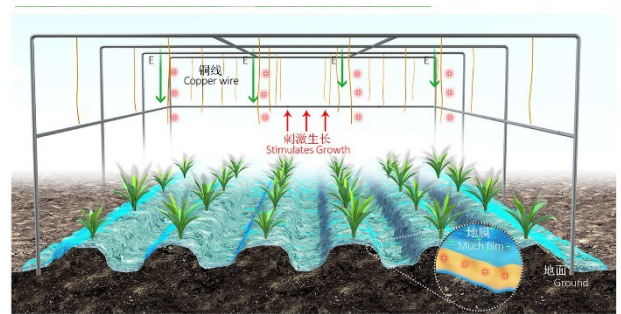
除了具有出色的柔性外,纳米摩擦发电机通过与静电纺丝等制备工艺结合还可获得出色的生物兼容性。LAN 等^[111]通过静电纺丝和电喷涂的工艺制备了一种基于纳米纤维包埋氟化碳纳米管微球的防水透气摩擦纳米发电机(见图 3a)。由于具有良好的透气性,该电极可以在不影响植物生理活动的前提下保形地附着在植物叶片上,并能够从风和雨滴中获取环境能量,从而为无线植物传感器持续供能。

上述供电器件虽然可以解决植物柔性传感供能问题,但其多由高分子聚合物材料制备而成,不利于农业绿色可持续发展以及器件的回收利用。针对该问题,

JIANG^[112]等利用植物蛋白制造可降解摩擦纳米发电机(bio-TENG),通过与聚乳酸的结合,制作了一种新型地膜,可用于大棚蔬菜栽培中的地膜覆盖保护(见图 3b)。DAI 等^[113]提出了一种全方位风能采集器,并能实时监测风向、风速。该设备是由 8 个摩擦电纳米发电机(SE-TENG)和 1 个静电计据采集板组装成的,可以监测 0.5~10 m/s 范围内的风速与风向,还可为不同电容器进行充电,并为无线温湿度传感器持续供电,为农业环境中的风矢量监测和能源供给提供了一种新的方法。



a. 用于可持续农业系统的可呼吸纳米发电机^[111]
a. Breathable nanogenerators for sustainable agricultural system^[111]



b. 用于地膜的可降解摩擦电纳米发电机^[112]
b. Degradable frictional electric nanogenerators for mulch^[112]

图 3 自供电电子器件在农业上的应用示例

Fig.3 Application example of self-powered electronic devices in agriculture

综上所述,柔性纳米摩擦发电机在构建农业自供电系统方面显示出巨大应用前景。与传统供能设备相比,可以提供耐用、免维护、自供给的传感能源。但是,纳米摩擦自发电装置的缺点也不容忽视,例如制造工艺复杂,操作要求高,能量收集相对简单,实用性低等。因此,有效解决传感设备的供电问题是农业传感系统建设中不可忽视的问题。

4 存在问题与展望

植物柔性传感器具有高柔韧性、可拉伸性、透明、质量轻和高分辨率等优良特性,能够实现对植物的原位、定点和连续监测。使用该设备可以将收集的植物生理信息及环境信息直接发送到网络平台,使植物和管理者之间建立密切的联系。因此,植物柔性传感器在智慧农业领域中显示出极高的应用前景。但不可忽视的是,多数植物传感器仅处于实验室阶段,尚不能适应大田苛刻的工作条件。现有的植物柔性传感器与目标产品之间仍有

较大差距,例如配套的传感元件、电路和其他组件仍然需要在可伸缩性、空间分辨率、多功能集成、大面积和低成本制备等方面做出改进与提升。

植物柔性传感器多功能接口的实现。植物的生长发育是一个受多因素影响的过程,因此对传感器的监测功能也提出了更高的要求。然而,为实现多功能同步监测,必须克服快速寻址和减少晶格间串扰的问题。同时,多个检测元件的集成和叠加也给传感器制造工艺和设备尺寸带来挑战。如何在保证数据可靠性的前提下实现多功能监测是一个值得重点关注的问题。针对该问题,可以借鉴医用柔性电子发展技术,发展基于信号调节模式识别的柔性生物-机器接口。与人类神经系统相似,植物信号传导与调节同样灵敏而迅捷。因此,研究生物载体与柔性电子交互的智能传感,有望突破柔性材料与计算机领域的技术限制,从而极大地优化柔性电子系统。

柔性传感器对植物生长发育产生的负面影响。除了可能对植物的光合和呼吸产生的负面影响,还应尽量避免传感器的质量以及化学物质渗出对植物生长发育产生的危害。针对这一需求,选择具有良好生物相容性的可生物降解材料制备传感器是一种可靠的应对方案。在未来研究中,可以利用化学合成技术与微纳加工制备新型“植物皮肤”材料,该材料具备如下特点:轻薄透明,可以通过范德华力贴附于植物表面,避免胶黏剂的副作用,同时不影响光合作用;透气防水,与植物贴合后不会影响植物进行气体交换,同时保护电子器件不受外界环境的污染。

植物生长给传感器带来的挑战。应用于植物的柔性传感器的面临的最大的挑战之一是植物的快速生长而导致的失配。要解决这一问题,可以从材料和结构两个方面提出方案。通过选择具有良好拉伸性能和低弹性模量的材料,可以大幅提高传感器的灵活性。此外,实现传感器柔性功能的有效方法是通过结构设计,如波浪、褶皱、岛桥结构、自相似结构、折纸、裂纹和连锁等。此外,材料与结构设计相结合,也可最大限度的提升柔性器件的可延展性,以匹配植物的快速生长。例如可以在预拉伸的柔性基底材料上制备自相似蛇形导线,或者将基底设计为蜂窝状或锯齿状,使蛇形导线发生部分悬空从而最大程度减少柔性基底对导线的约束。

植物柔性传感系统的能量供应。植物柔性传感器的供能系统仍未实现完全柔性化和微型化,这极大程度地限制了植物柔性电子的应用场景。除了目前已有的纳米摩擦发电系统外,柔性医疗电子领域中也已经发展出许多柔性储能、供能器件,如柔性锂电池、柔性光伏电池以及柔性超级电容器等,这些供能器件都可借鉴到植物柔性传感领域。柔性锂电池循环次数高且电压高,可用于能耗较高的多功能植物柔性传感器,但柔性锂电池的低温性能较差,需要考虑应用于低温环境生长下的作物如冬小麦的工作状况;柔性太阳能电池能量转换效率高,适用于具有较长日照时长的农场,缺点是在阴雨天能效较低,当农业传感网络用电需求较高时需要与其他供能方式配合;超级电容器具有充电时间短、使用寿命

长、温度特性好和绿色环保等特点,也是为植物传感器供能的有潜力的候选方式之一,但其缺点是输出电压会随着放电过程而下降,这使得应用场景受到限制。

植物柔性传感器的出现拓宽并颠覆了人们对传统农业传感设备的理解。对于新型智慧农场的建设来说,植物柔性电子将会成为一项不可或缺的应用设备。应用多个柔性传感器,可以搭建多功能、多维度的农业电子传感网络,从而实现对农田作物信息的无线监测。进一步地,结合自动化农机设备如自动喷灌、自动收割等,实现大型智慧农场的无人管理。此外,应用植物柔性电子所采集的信息数据,结合基因组学信息,研究人员有望进一步揭示植物生长和发育的调控机理,从而为育种工作和植物生理学研究提供更可靠的理论指导。随着科学技术的不断发展,植物柔性传感器已从想法走向现实,未来将在农业上有更出色的应用。

[参 考 文 献]

- [1] MADDIKUNTA P K R, HAKAK S, ALAZAB M, et al. Unmanned aerial vehicles in smart agriculture: Applications, requirements, and challenges[J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 21(16): 17608-17619.
- [2] 兰玉彬, 赵德楠, 张彦斐, 等. 生态无人农场模式探索及发展展望[J]. 农业工程学报, 2021, 37(9): 312-327.
LAN Yubin, ZHAO Denan, ZHANG Yanfei, et al. Exploration and development prospect of eco-unmanned farm modes[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(9): 312-327. (in Chinese with English abstract)
- [3] 吴文福, 张娜, 李姝晓, 等. 5T 智慧农场管理系统构建与应用探索[J]. 农业工程学报, 2021, 37(9): 340-349.
WU Wenfu, ZHANG Na, LI Shuyao, et al. Construction and application exploration of 5T smart farm management systems[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(9): 340-349. (in Chinese with English abstract)
- [4] RALIYA R, SAHARAN V, DIMKPA C, et al. Nanofertilizer for precision and sustainable agriculture: Current state and future perspectives[J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(26): 6487-6503.
- [5] 于丰华, 曹英丽, 许童羽, 等. 基于高光谱遥感处方图的寒地分蘖期水稻无人机精准施肥[J]. 农业工程学报, 2020, 36(15): 103-110.
YU Fenghua, CAO Yingli, XU Tongyu, et al. Precision fertilization by UAV for rice at tillering stage in cold region based on hyperspectral remote sensing prescription map[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(15): 103-110. (in Chinese with English abstract)
- [6] 姚志华, 陈俊英, 张智韬, 等. 覆膜对无人机多光谱遥感反演土壤含盐量精度的影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(19): 89-97.
YAO Zhihua, CHEN Junying, ZHANG Zhitao, et al. Effect of plastic film mulching on soil salinity inversion by using UAV multispectral remote sensing[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(19): 89-97. (in Chinese with English abstract)
- [7] 张胜利. 中国休闲农业发展现状与对策研究[D]. 长沙: 湖

- 南农业大学, 2014.
- ZHANG Shengli. Research on the Current Situation and Countermeasures of Leisure Agriculture Development in China[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [8] 吴海峰, 苗洁. 新型农业现代化探讨[J]. 农村经济, 2013(2): 24-27.
- [9] 宫金良, 王伟, 张彦斐, 等. 基于农田环境的农业机器人协同作业策略[J]. 农业工程学报, 2021, 37(2): 11-19. GONG Jinliang, WANG Wei, ZHANG Yanfei, et al. Cooperative working strategy for agricultural robot groups based on farmland environment[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(2): 11-19. (in Chinese with English abstract)
- [10] 钟银, 薛梦琦, 袁洪良. 智能农机 GNSS/INS 组合导航系统设计[J]. 农业工程学报, 2021, 37(9): 40-46. ZHONG Yin, XUE Mengqi, YUAN Hongliang. Design of the GNSS/INS integrated navigation system for intelligent agricultural machinery[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(9): 40-46. (in Chinese with English abstract)
- [11] 杨瑛, 崔运鹏. 我国智慧农业关键技术与未来发展[J]. 信息技术与标准化, 2015(6): 34-37. YANG Ying, CUI Yunpeng. The key technology and development of smart agriculture in our country[J]. Information Technology & Standardization, 2015(6): 34-37. (in Chinese with English abstract)
- [12] 赵春江. 智慧农业发展现状及战略目标研究[J]. 智慧农业, 2019, 1(1): 1-7. ZHAO Chunjiang. State-of-the-art and recommended developmental strategic objectives of smart agriculture[J]. Smart Agriculture, 2019, 1(1): 1-7. (in Chinese with English abstract)
- [13] 刘春红, 张漫, 张帆, 等. 基于无线传感器网络的智慧农业信息平台开发[J]. 中国农业大学学报, 2011, 16(5): 151-156. LIU Chunhong, ZHANG Man, ZHANG Fan, et al. Development of agricultural information processing platform based on wireless sensor networks[J]. Journal of China Agricultural University, 2011, 16(5): 151-156. (in Chinese with English abstract)
- [14] 钟翔君, 杨丽, 张东兴, 等. 四端法土壤电导率原位快速检测传感器设计与试验[J]. 农业工程学报, 2021, 37(9): 90-99. ZHONG Xiangjun, YANG Li, ZHANG Dongxing, et al. Design and experiment of a sensor for in-situ rapid detection of soil electrical conductivity using four-electrode method[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(9): 90-99. (in Chinese with English abstract)
- [15] MORENO-MORENO C D, BROX-JIMÉNEZ M, GERSNOVIEZ-MILLA A A, et al. Wireless sensor network for sustainable agriculture[J]. Proceedings, 2018, 2(20): 1302-1305.
- [16] AROCA R V, CALBO A G. An automatic and portable Wiltmeter leaf turgor measurement device[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2016, 121: 222-233.
- [17] WESTHOFF M, REUSS R, ZIMMERMANN D, et al. A non-invasive probe for online-monitoring of turgor pressure changes under field conditions[J]. Plant Biol (Stuttg), 2009, 11(5): 701-712.
- [18] ZHENG L, WANG Z, SUN H, et al. Real-time evaluation of corn leaf water content based on the electrical property of leaf[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2015, 112: 102-109.
- [19] TANG W, YAN T, PING J, et al. Rapid fabrication of flexible and stretchable strain sensor by chitosan-based water ink for plants growth monitoring[J]. Advanced Materials Technologies, 2017, 2(7): 1700021.
- [20] TANG W, YAN T, WANG F, et al. Rapid fabrication of wearable carbon nanotube/graphite strain sensor for real-time monitoring of plant growth[J]. Carbon, 2019, 147: 295-302.
- [21] LEW T T S, SAROJAM R, JANG I C, et al. Species-independent analytical tools for next-generation agriculture[J]. Nature Plants, 2020, 6(12): 1408-1417.
- [22] LI Z, LIU Y, HOSSAIN O, et al. Real-time monitoring of plant stresses via chemiresistive profiling of leaf volatiles by a wearable sensor[J]. Matter, 2021, 4(7): 2553-2570.
- [23] LI Z, PAUL R, BA TIS T, et al. Non-invasive plant disease diagnostics enabled by smartphone-based fingerprinting of leaf volatiles[J]. Nature Plants, 2019, 5(8): 856-866.
- [24] LUO Y, LI W, LIN Q, et al. A morphable ionic electrode based on thermogel for non-invasive hairy plant electrophysiology[J]. Advanced Materials, 2021, 33(14): e2007848.
- [25] ALLEN R G, PEREIRA L S. Estimating crop coefficients from fraction of ground cover and height[J]. Irrigation Science, 2009, 28(1): 17-34.
- [26] HACKENBERGER D K, PALIJAN G, LONCARIC Z, et al. Influence of soil temperature and moisture on biochemical biomarkers in earthworm and microbial activity after exposure to propiconazole and chlorantraniliprole[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 148: 480-489.
- [27] NASSAR J M, KHAN S M, VILLALVA D R, et al. Compliant plant wearables for localized microclimate and plant growth monitoring[J]. Npj Flexible Electronics, 2018, 2(1): 24.
- [28] LI W, MATSUHISA N, LIU Z, et al. An on-demand plant-based actuator created using conformable electrodes[J]. Nature Electronics, 2021, 4(2): 134-142.
- [29] JIANG J, ZHANG S, WANG B, et al. Hydroprinted liquid-alloy-based morphing electronics for fast-growing/tender plants: From physiology monitoring to habit manipulation[J]. Small, 2020, 16(39): e2003833.
- [30] LI X, LUO J, HAN K, et al. Stimulation of ambient energy generated electric field on crop plant growth[J]. Nature Food, 2022, 3(2): 133-142.
- [31] LEE G, WEI Q, ZHU Y. Emerging wearable sensors for plant health monitoring[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(52): 2106475.
- [32] YIN H, CAO Y, MARELLI B, et al. Soil sensors and plant wearables for smart and precision agriculture[J]. Advanced materials, 2021, 33(20): e2007764.
- [33] QU C, SUN X, CAO L, et al. Flexible wearables for plants[J]. Small, 2021, 17(50): 2104482.
- [34] LEW T T S, KOMAN V B, GORDIICHUK P, et al. The emergence of plant nanobionics and living plants as technology[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 5(3): 1900657.
- [35] GIRALDO J P, WU H, NEWKIRK G M, et al. Nanobiotechnology approaches for engineering smart plant

- sensors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(6): 541-553.
- [36] SAFDAR M, KIM W, PARK S, et al. Engineering plants with carbon nanotubes: A sustainable agriculture approach[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2022, 20(1): 275.
- [37] LI Z, YU T, PAUL R, et al. Agricultural nanodiagnosics for plant diseases: Recent advances and challenges[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(8): 3083-3094.
- [38] ZHANG Q, YING Y, PING J. Recent advances in plant nanoscience[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(2): 2103414.
- [39] ZHAO L, BAI T, WEI H, et al. Nanobiotechnology-based strategies for enhanced crop stress resilience[J]. *Nature Food*, 2022, 3(10): 829-836.
- [40] ZHAO Y, GAO S, ZHU J, et al. Multifunctional stretchable sensors for continuous monitoring of long-term leaf physiology and microclimate[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(5): 9522-9530.
- [41] LU Y, XU K, ZHANG L, et al. Multimodal plant healthcare flexible sensor system[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(9): 10966-10975.
- [42] CHAI Y, CHEN C, LUO X, et al. Cohabiting plant - wearable sensor in situ monitors water transport in plant[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(10): 2003642.
- [43] OREN S, WANG Z, WANG X, et al. Tracking of water movement dynamics inside plants using leaf surface humidity sensors[C]. *Proceedings of the 2017 IEEE 12th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, Los Angeles, 2017.
- [44] LAN L, LE X, DONG H, et al. One-step and large-scale fabrication of flexible and wearable humidity sensor based on laser-induced graphene for real-time tracking of plant transpiration at bio-interface[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2020, 165: 112360.
- [45] OREN S, CEYLAN H, SCHNABLE P S, et al. High-resolution patterning and transferring of graphene-based nanomaterials onto tape toward roll-to-roll production of tape-based wearable sensors[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(12): 1700223.
- [46] BARBOSA J A, FREITAS V M S, VIDOTTO L H B, et al. Biocompatible wearable electrodes on leaves toward the on-site monitoring of water loss from plants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(20): 22989-23001.
- [47] MEDER F, SAAR S, TACCOLA S, et al. Ultraconformable, self-adhering surface electrodes for measuring electrical signals in plants[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(4): 2001182.
- [48] KIM J J, FAN R, ALLISON L K, et al. On-site identification of ozone damage in fruiting plants using vapor-deposited conducting polymer tattoos[J]. *Science Advances*, 2020, 6(36): eabc3296.
- [49] PARK J, KIM J, KIM K, et al. Wearable, wireless gas sensors using highly stretchable and transparent structures of nanowires and graphene[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(20): 10591-10597.
- [50] LEE K, PARK J, LEE M S, et al. In-situ synthesis of carbon nanotube-graphite electronic devices and their integrations onto surfaces of live plants and insects[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2647-2654.
- [51] ZHAO F, HE J, LI X, et al. Smart plant-wearable biosensor for in-situ pesticide analysis[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2020, 170: 112636.
- [52] ZHANG C, ZHANG C, WU X, et al. An integrated and robust plant pulse monitoring system based on biomimetic wearable sensor[J]. *Npj Flexible Electronics*, 2022, 6(1): 43.
- [53] YUK H, VARELA C E, NABZDYK C S, et al. Dry double-sided tape for adhesion of wet tissues and devices [J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 169-174.
- [54] HSU H H, ZHANG X, XU K, et al. Self-powered and plant-wearable hydrogel as LED power supply and sensor for promoting and monitoring plant growth in smart farming[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 129499.
- [55] GARLAND N T, MCLAMORE E S, CAVALLARO N D, et al. Flexible laser-induced graphene for nitrogen sensing in soil[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(45): 39124-39133.
- [56] IM H, LEE S, NAQI M, et al. Flexible PI-based plant drought stress sensor for real-time monitoring system in smart farm[J]. *Electronics*, 2018, 7(7): 114.
- [57] JIN S H, SHIN J, CHO I T, et al. Solution-processed single-walled carbon nanotube field effect transistors and bootstrapped inverters for disintegratable, transient electronics[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(1): 013506.
- [58] HWANG S-W, SONG J-K, HUANG X, et al. High-performance biodegradable/transient electronics on biodegradable polymers[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(23): 3905-3911.
- [59] TAO H, BRECKLE M A, YANG M, et al. Silk-based conformal, adhesive, edible food sensors[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(8): 1067-1072.
- [60] ZHANG Y, ZHENG N, CAO Y, et al. Climbing-inspired twining electrodes using shape memory for peripheral nerve stimulation and recording[J]. *Science Advances*, 2019, 5(4): eaaw1066.
- [61] KALIA A, ABD-ELSALAM K A, KUCA K. Zinc-based nanomaterials for diagnosis and management of plant diseases: ecological safety and future prospects[J]. *Journal of Fungi*, 2020, 6(4): 222.
- [62] CAO L, YU D, XIA Z, et al. Ferromagnetic liquid metal putty-like material with transformed shape and reconfigurable polarity[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): e2000827.
- [63] JIANG J, FEI W, PU M, et al. A facile liquid alloy wetting enhancing strategy on super-hydrophobic lotus leaves for plant-hybrid system implementation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(17): 2200516.
- [64] IMAE I, KRUKIEWICZ K. Self-doped conducting polymers in biomedical engineering: Synthesis, characterization, current applications and perspectives[J]. *Bioelectrochemistry*, 2022, 146: 108127.
- [65] LV C, HU C, LUO J, et al. Recent advances in graphene-based humidity sensors[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2019, 9(3): 422.
- [66] KIM K S, ZHAO Y, JANG H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706-710.
- [67] JEONG W, SONG J, BAE J, et al. Breathable nanomesh humidity sensor for real-time skin humidity monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(47): 44758-44763.
- [68] KIM J J, ALLISON L K, ANDREW T L. Vapor-printed polymer electrodes for long-term, on-demand health monitoring[J]. *Science Advances*, 2019, 5(3): eaaw0463.
- [69] KIM J J, ANDREW T L. Real-time and noninvasive detection of UV-induced deep tissue damage using electrical tattoos[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2020, 150: 111909.
- [70] 金欣, 畅旭东, 王闻宇, 等. 基于聚二甲基硅氧烷柔性

- 可穿戴传感器研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(11): 13-24.
- JIN Xin, CHANG Xudong, WANG Wenyu, et al. Research progress of flexible wearable sensors based on poly-dimethylsiloxane[J]. Materials Engineering, 2018, 46(11): 13-24. (in Chinese with English abstract)
- [71] KIM J, SEMPIONATTO J R, IMANI S, et al. Simultaneous monitoring of sweat and interstitial fluid using a single wearable biosensor platform[J]. Advanced Science, 2018, 5(10): 1800880.
- [72] MANNOOR M S, TAO H, CLAYTON J D, et al. Graphene-based wireless bacteria detection on tooth enamel[J]. Nature Communications, 2012, 3: 763.
- [73] HWANG S W, TAO H, KIM D H, et al. A physically transient form of silicon electronics[J]. Science, 2012, 337(6102): 1640-1644.
- [74] LI J H, FAN L F, ZHAO D J, et al. Plant electrical signals: A multidisciplinary challenge[J]. Journal of Plant Physiology, 2021, 261: 153418.
- [75] SENAVIRATHNA M, MUHETAER G. Electrode insertion generates slow propagating electric potentials in Myriophyllum aquaticum plants[J]. Plant Signal Behavior, 2020, 15(3): 1734332.
- [76] COPPEDÈ N, JANNI M, BETTELLI M, et al. An in vivo biosensing, biomimetic electrochemical transistor with applications in plant science and precision farming[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 16195.
- [77] DIACCI C, ABEDI T, LEE J W, et al. Diurnal in vivo xylem sap glucose and sucrose monitoring using implantable organic electrochemical transistor sensors[J]. Iscience, 2021, 24(1): 101966.
- [78] CHURCH J, ARMAS S M, PATEL P K, et al. Development and characterization of needle-type ion-selective microsensors for in situ determination of foliar uptake of Zn^{2+} in citrus plants[J]. Electroanalysis, 2018, 30(4): 626-632.
- [79] COOPER R L, THOMAS M A, VASCASSENNO R M, et al. Measuring electrical responses during acute exposure of roots and rhizoids of plants to compounds using a flow-through system[J]. Methods and Protocols, 2022, 5(4): 62.
- [80] HOLOPAINEN J K, GERSHENZON J. Multiple stress factors and the emission of plant VOCs[J]. Trends Plant Science, 2010, 15(3): 176-184.
- [81] KEGGE W, PIERIK R. Biogenic volatile organic compounds and plant competition[J]. Trends in Plant Science, 2010, 15(3): 126-132.
- [82] MISHRA R K, HUBBLE L J, MARTIN A, et al. Wearable flexible and stretchable glove biosensor for on-site detection of organophosphorus chemical threats[J]. ACS Sensor, 2017, 2(4): 553-561.
- [83] ZHAO F, YAO Y, LI X, et al. Metallic transition metal dichalcogenide nanosheets as an effective and biocompatible transducer for electrochemical detection of pesticide[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(19): 11658-11664.
- [84] YAO Y, LIU X, SHAO Y, et al. Noble metal alloy nanoparticles coated flexible MoS_2 paper for the determination of reactive oxygen species[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2020, 166: 112463.
- [85] LEW T T S, KOMAN V B, SILMORE K S, et al. Real-time detection of wound-induced H_2O_2 signalling waves in plants with optical nanosensors[J]. Nature Plants, 2020, 6(4): 404-415.
- [86] CHEN Z, LU C. Humidity sensors: A review of materials and mechanisms[J]. Sensor Letters, 2005, 3(4): 274-295.
- [87] 钟韵, 朱士江, 费良军, 等. 幼果期调亏对不同覆膜柑橘产量品质及水分利用效率的影响[J]. 农业工程学报, 2022, 39(1): 81-91.
- ZHONG Yun, ZHU Shijiang, FEI Liangjun, et al. Effects of regulating deficit at young fruit stage on yield, quality, and water use efficiency of citrus with different plastic film materials[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 39(1): 81-91 (in Chinese with English abstract)
- [88] TRIPLER E, SHANI U, MUALEM Y, et al. Long-term growth, water consumption and yield of date palm as a function of salinity[J]. Agricultural Water Management, 2011, 99(1): 128-134.
- [89] YUAN W, ZHENG Y, PIAO S, et al. Increased atmospheric vapor pressure deficit reduces global vegetation growth[J]. Science Advances, 2019, 5(8): eaax1396.
- [90] VURRO F, JANNI M, COPPEDE N, et al. Development of an in vivo sensor to monitor the effects of vapour pressure deficit (VPD) changes to improve water productivity in agriculture [J]. Sensors (Basel), 2019, 19(21): 4667.
- [91] ATHERTON J J, ROSAMOND M C, ZEZE D A. A leaf-mounted thermal sensor for the measurement of water content[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2012, 187: 67-72.
- [92] YIN S, IBRAHIM H, SCHNABLE P S, et al. A field-deployable, wearable leaf sensor for continuous monitoring of vapor-pressure deficit[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(6): 2001246.
- [93] YIN Z, SUN S, SALIM T, et al. Organic photovoltaic devices using highly flexible reduced graphene oxide films as transparent electrodes[J]. ACS Nano, 2010, 4(9): 5263-5268.
- [94] BROWNE M, YARDIMCI N T, SCOFFONI C, et al. Prediction of leaf water potential and relative water content using terahertz radiation spectroscopy[J]. Plant Direct, 2020, 4(4): e00197.
- [95] GONZÁLEZ-ALTOZANO P, PAVEL E W, ONCINS J A, et al. Comparative assessment of five methods of determining sap flow in peach trees[J]. Agricultural Water Management, 2008, 95(5): 503-515.
- [96] ZHEN J, TRIPLER E, PENG X, et al. A wireless device for continuous frond elongation measurement[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2017, 140: 1-7.
- [97] COSGROVE D J. Diffuse growth of plant cell walls[J]. Plant Physiol, 2018, 176(1): 16-27.
- [98] PAPROKI A, SIRAULT X, BERRY S, et al. A novel mesh processing based technique for 3D plant analysis[J]. BMC Plant Biology, 2012, 12(1): 63.
- [99] PARK J, YOU I, SHIN S, et al. Material approaches to stretchable strain sensors[J]. Chemphyschem, 2015, 16(6): 1155-1163.
- [100] DAS S, NAYAK S, CHAKRABORTY B, et al. Continuous radial growth rate monitoring of horticultural crops using an optical mouse[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2019, 297: 111526.
- [101] MARTIN C, BLATT M. Plant physiology and the plant cell go online only[J]. Plant Physiology, 2014, 166(4): 1677-1677.
- [102] MULLA D J. Twenty five years of remote sensing in precision agriculture: Key advances and remaining knowledge gaps[J]. Biosystems Engineering, 2013, 114(4): 358-371.
- [103] MCCARTHY C L, HANCOCK N H, RAINE S R. Applied machine vision of plants: A review with implications for field deployment in automated farming operations[J]. Intelligent

- Service Robotics, 2010, 3(4): 209-217.
- [104] PRIMICERIO J, DI GENNARO S F, FIORILLO E, et al. A flexible unmanned aerial vehicle for precision agriculture[J]. Precision Agriculture, 2012, 13(4): 517-523.
- [105] MENG R, SAADE S, KURTEK S, et al. Growth curve registration for evaluating salinity tolerance in barley[J]. Plant Methods, 2017, 13(18): 18.
- [106] LO PRESTI D, CIMINI S, MASSARONI C, et al. Plant wearable sensors based on FBG technology for growth and microclimate monitoring[J]. Sensors (Basel), 2021, 21(19): 6327.
- [107] DAI S, LI X, JIANG C, et al. Triboelectric nanogenerators for smart agriculture[J]. InfoMat, 2022, 4(12): e12391.
- [108] LU P J, PANG H, REN J, et al. Swing-structured triboelectric-electromagnetic hybridized nanogenerator for breeze wind energy harvesting[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(11): 2100496.
- [109] LAN L, YIN T, JIANG C, et al. Highly conductive 1D-2D composite film for skin-mountable strain sensor and stretchable triboelectric nanogenerator[J]. Nano Energy, 2019, 62: 319-328.
- [110] JIANG C, LI X, YING Y, et al. A multifunctional TENG yarn integrated into agrotexile for building intelligent agriculture[J]. Nano Energy, 2020, 74: 104863.
- [111] LAN L, XIONG J, GAO D, et al. Breathable nanogenerators for an on-plant self-powered sustainable agriculture system[J]. ACS Nano, 2021, 15(3): 5307-5315.
- [112] JIANG C, ZHANG Q, HE C, et al. Plant-protein-enabled biodegradable triboelectric nanogenerator for sustainable agriculture[J]. Fundamental Research, 2022, 2(6): 974-984.
- [113] DAI S, LI X, JIANG C, et al. Omnidirectional wind energy harvester for self-powered agro-environmental information sensing[J]. Nano Energy, 2022, 91: 106686.

Research progress and prospects of the plant flexible sensors

QU Chunchun^{1,2,3}, SUN Wenxiu^{1,2}, LI Zhen¹, WANG Xiqing², HE Zhizhu^{1*}

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Center for Crop Functional Genomics and Molecular Breeding, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

3. Sanya Institute of China Agricultural University, Sanya 572000, China)

Abstract: Sensing technology can be greatly contributed to smart production in modern agriculture in recent years. It is a high demand for the accuracy and biosafety requirements of agricultural sensors. However, most traditional agricultural sensors cannot be deformed, due to their rigid properties. As a result, such sensors often hinder and even damage the normal growth of plants, due to misalignment. In addition, the intrusive detection behavior of rigid sensors can also lead to data distortion, due to the activation of the plant's self-healing mechanism. The new materials and manufacturing preparation have produced the plant's flexible sensors. Different from traditional rigid sensors, plant flexible sensors have attracted widespread attention and research interest in the agricultural field, due to their excellent mechanical properties and biocompatibility. In this review, the materials and preparation were firstly outlined required to fabricate the plant's flexible sensors. Three categories were divided into substrate, functional, and packaging materials, according to their function. At the same time, the preparation materials should meet the requirements of the application, in terms of biocompatibility, air permeability, and light transmission, in addition to the corresponding functions. A summary was proposed to compare the preparation materials and properties of existing plant flexible sensors. The preparation of plant flexible sensors was presented in two aspects of film preparation and micro-nano patterning. And then the review was focused on the implementation of flexible plant sensors to track the growth process of crops. The monitoring reviewed the physiological information of the crop, such as the plant's electrical signals, volatile chemicals, water content, and growth rate. The flexible plant sensors were used to monitor the environment of the growing plant, including the plant surface temperature, humidity, and illumination. The real-time monitoring data of plant growth status was recorded to propose timely and reliable response strategies. At the same time, the state-of-the-art flexible electronic self-powering was presented to introduce the existing flexible power supply system. The most promising plant-flexible electronic power supply system was then set as the emerging nano-friction power generation, due to its excellent biocompatibility and highly flexible. As a result, the improved system was better adapted to the properties of plants. Such power supplies were still at the laboratory stage. The bottleneck and development trend of plant flexible electronics in the field of smart agriculture were: 1) How to achieve multi-functional monitoring under the premise of data reliability. The medical flexible electronics and bio-machine interface were established using signal conditioning pattern recognition. 2) A high demand was to avoid the weight of the sensor and the damage caused by chemical leaching to plant growth and life, in addition to the potential negative effects on plant photosynthesis and respiration. A reliable strategy was to select biodegradable materials with excellent biocompatibility for the manufacture of sensors. 3) The mismatch can be one of the most challenges of flexible sensors that are applied to plants, due to the rapid growth of plants. The solutions were proposed from two aspects: Material and structure; 4) It is necessary to develop the nano-friction power generation, and some functional systems, such as flexible lithium batteries, photovoltaic cells, and supercapacitors.

Keywords: smart agriculture; sensors; plant phenotype; plant flexible sensors