

极谱式柔性溶解氧智能传感器研发

王帅星, 徐先宝, 王 聪, 杜壮壮, 白壮壮,
王柄雄, 韩 杰, 李道亮*

(1. 中国农业大学国家数字渔业创新中心, 北京 100083; 2. 中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083;
3. 农业农村部智慧养殖技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 溶解氧在维持水体生态系统和保证良好生产生活方面发挥着关键作用。随着新技术、新材料、新兴应用场景的涌现, 尤其在推动渔业智能化的进程中, 溶解氧的检测需要更加轻质、微小、柔软、生物相容的传感器。柔性电子与传感技术的结合为上述问题的解决提供了可能。该研究利用磁控溅射和点胶喷墨技术制备了一种具备温度测量功能的柔性溶解氧传感器并评估其线性度、灵敏度、响应时间、漂移、稳定性、机械弯曲等性能, 设计相应的传感电路和智能处理系统, 验证该智能传感器在养殖水体溶解氧检测中的可行性。结果表明: 常温下, 柔性溶解氧传感器的采集电流与溶解氧含量之间具有较好的线性关系 (R^2 为 0.9945), 传感器的灵敏度为 $-0.03 \mu\text{A} \cdot \text{L}/\text{mg}$, 响应时间为 16.8 s, 7 d 内响应电流的最大差值为 $0.0195 \mu\text{A}$ 。柔性温度传感器在 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 范围内的电阻与温度具有良好的线性关系 (R^2 为 0.9949), 传感器的灵敏度为 $-2.47 \text{ k}\Omega/^\circ\text{C}$, 响应时间为 3 s, 迟滞误差为 2.17%, 且在 $0 \sim 60^\circ$ 的弯曲范围内均保持良好的性能。所开发的智能传感器相较商用传感器在不同温度下溶解氧含量检测的最大误差小于 5%, 可快速准确获取待测水体的溶解氧含量和温度信息, 具有良好的渔业应用前景。

关键词: 溶解氧; 传感器; 温度; 水质监测; 智慧渔业

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202405141

中图分类号: S126

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-21-0027-09

王帅星, 徐先宝, 王聪, 等. 极谱式柔性溶解氧智能传感器研发[J]. 农业工程学报, 2024, 40(21): 27-35. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202405141 <http://www.tcsae.org>

WANG Shuaxing, XU Xianbao, WANG Cong, et al. Development of polarographic flexible dissolved oxygen intelligent sensors[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(21): 27-35. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202405141 <http://www.tcsae.org>

0 引言

溶解氧水平^[1-2]是评估水质的关键指标之一, 对溶解氧的实时监测和有效调控对于保障水产养殖经济和水产品质量具有至关重要的意义。传统的溶解氧传感器价格昂贵、维护成本高, 且外壳坚硬、体积较大、使用场景单一。新型应用场景的涌现对溶解氧测量提出了更广泛的需求和更高的要求。例如, 在水产养殖中, 贴合性较好的溶解氧传感器可以更方便地用于养殖鱼类习性^[3]的相关研究, 反应鱼类活动对溶解氧浓度的倾向^[4], 同时可以根据鱼类活动范围来了解养殖环境中溶解氧的分布情况^[5-6]以进行针对性增氧, 或贴合水下软体机器人进行水质监测^[7]等, 这些场景对溶解氧传感器提出了体积小、重量轻、可弯曲、生物相容等要求^[8-9]。柔性传感器的发展为应对以上挑战提供了新的思路。

柔性溶解氧传感器制备的关键在于制造工艺、材料

选择和结构设计。2003年, MITSUBAYASHI等^[10]采用光刻和溅射技术在透氧膜 FEP (fluorinated ethylene propylene, 全氟乙烯丙烯共聚物) 薄膜上制作两电极, 通过热封技术将 KCL 电解液和电极封装在透氧膜与非渗透性膜之间, 制备了 $5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 的柔性溶解氧传感器, 并经过试验验证电极可以穿戴于人体前臂皮肤进行皮痒浓度测量。2005年, 该团队对传感器进行结构改进, 成功将传感器贴附在大白兔的结膜上监测结膜中的动脉氧压。2016年, MOYA等^[11]采用喷墨打印技术取代繁琐的微纳加工技术, 成功制作出一款具有良好结构和微观形态的三电极溶解氧传感器, 以较低的成本和简化的工艺流程实现了高性能传感器制备 ($R^2 > 0.97$), 尽管该传感器未进行完整封装, 但其表现已经充分证明了喷墨打印技术在微型传感器, 尤其是微型溶解氧传感器制造领域的应用潜力。2019年, SHE等^[12]通过电子束蒸发技术和光刻技术将电极图案化沉积在 PI (polyimide, 聚酰亚胺) 薄膜上, 并用同样的工艺沉积铬 (Cr) 以改善电极与聚酰亚胺基板之间的黏附性, 利用 PDMS (polydimethylsiloxane, 聚二甲基硅氧烷) 构建厚膜腔体并注入 NaCl 溶液, 采用 PDMS 薄膜作透氧膜, 得到一款稳定性好 (14d 内响应特性无明显变化)、线性程度高 ($R^2 > 0.99$) 的传感器, 这款传感器可用于生物医学

收稿日期: 2024-05-20 修订日期: 2024-08-05

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFD2001703)

作者简介: 王帅星, 研究方向为智能检测与先进传感技术。

Email: wangsx61@163.com

*通信作者: 李道亮, 教授、博士生导师, 研究方向为渔业先进感知与智能信息处理。Email: dliangl@cau.edu.cn

植入, 比如监测啮齿动物股骨缺损模型中骨再生过程中的氧张力。2017 年, LUO 等^[13] 利用低温共烧陶瓷技术 (low temperature co-fired ceramic, LTCC) 和丝网印刷技术制造了一种多层结构的克拉克型溶解氧传感器, 该传感器以 PDMS 作透氧膜, 内部包含 KCL 电解液和检测流道, 为微流控式溶解氧检测芯片制作提供了方案, 可以用于生物制药过程中的溶解氧检测。2018 年, OBEIDAT 等^[14] 基于丝网印刷电极和 Nafion (全氟磺酸型聚合物) 溶液制备了三电极溶解氧传感器, 用于分析马和牛的卵母细胞和胚胎细胞中的线粒体功能, 以更好地确定它们的质量和活力以及胚胎细胞的发育情况。阵列传感器的优势在于传感元件的数量较多、传感数值较为准确, LEE 等^[15] 在 2017 年研发了一款一次性阵列式溶解氧传感器, 每个电极单元都被二氧化硅薄膜覆盖形成单独的腔体, 利用施加在电极阴极和阳极之间的电压电解水产生气泡, 打破稀薄的二氧化硅薄膜使待测水体流入腔体, 每次打开一个腔体进行水体溶解氧监测。随着时间流逝当水中的漂浮物或污染物黏附在固体电解质的表面时, 就会放弃这个腔体而打开下一个腔体进行接力式测量, 以此完成长期测量的任务。鉴于数量多、不怕污染的特性, 传感器创新性地采用无透氧膜的形式, 可较为方便地用于污水检测。然而, 这些柔性溶解氧传感器大多存在制造条件要求高、流程复杂的问题, 且测量参数单一、需配合其他传感器进行补偿矫正, 无成熟的传感系统, 目前相关研究仍处于原型开发阶段^[16-21]。

因此, 研发高性能、低成本、微体积、具备补偿能力、生产环境友好的柔性溶解氧智能传感器具有重要意义。在传感器制备的微细加工工艺中, 磁控溅射^[22] 工艺具有沉积速率快、沉积温度低, 镀膜面积大、均匀性好、膜基结合力强的优点, 且该工艺环保无污染, 易于操控, 对基材要求较低, 可用于工业规模的生产。点胶喷墨^[23] 工艺具有精确控制、节约材料, 提高生产效率和精度的优点。两种工艺均具有较好的综合性能, 能满足大多数柔性传感器制备的要求。

综上, 本研究将采用磁控溅射和点胶喷墨工艺, 提出一种集成温度传感器的柔性溶解氧传感器, 系统测试柔性传感器的传感、机械弯曲等性能, 并开发传感电路和智能处理系统, 通过采集传感器数据自动进行溶解氧传感器的温度补偿和传感器传输数据, 实现便携、多功能的溶解氧测量, 以期推动柔性溶解氧智能传感器在渔业应用中的可行性和实用性。

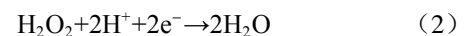
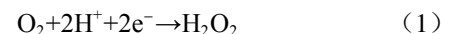
1 材料与方法

1.1 传感原理

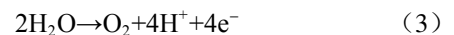
在极谱式溶解氧检测过程中^[24], 通过对传感器电极施加极化电压, 促使溶解氧在电极表面发生氧还原反应, 并以反应的电流大小来检测溶解氧浓度。具体地, 施加电压会使传感器电极表面形成电势差, 使得电极表面的电子能级降低, 当氧气分子接近电极表面时, 会捕获电极表面的电子并发生还原反应, 反应过程中电子的流动

形成了电流, 通过测量该电流信号的大小可以确定溶解氧的浓度^[25-26]。本研究的溶解氧传感器采用极谱式三电极结构, 传感器结构及反应原理如图 1 所示, 传感器选用金电极作工作电极和辅助电极, Ag/AgCl 电极作参比电极, 并采用透氧膜封装 KCL 电解液与电极。三电极结构较两电极结构的优势在于: 加入参比电极后, 参比电极一方面用于维持恒定的极化电压, 提高测量的准确性和稳定性; 另一方面使得溶解氧检测中的反应原理发生变化, 弥补了辅助电极和电解液消耗的问题, 延长了传感器的寿命, 此外, 反应也不再消耗待测溶液中的氧气, 从而使测量结果更加准确。反应原理^[27] 如下:

工作电极:



辅助电极:



聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸 (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS)^[28] 是一种导电聚合物, 因其独特的电学性能和稳定性而被广泛研究用于温度传感器。具有较好的柔韧性和耐磨性, 并且比同类金属产品有更强的抗疲劳性^[29]。此外, 由于具有特殊的电子结构和分子轨道特性, 该聚合物还表现出与金属一样的高导电性。本研究中柔性温度传感器采用电阻式温度传感器原理, 即传感器电阻随温度变化而线性变化。

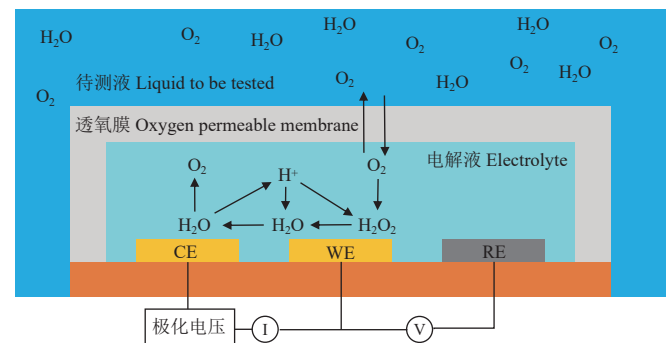


图 1 溶解氧传感器结构及反应示意图

Fig.1 Dissolved oxygen sensor structure and reaction diagram

1.2 传感器设计与制备

1.2.1 传感器结构设计

本研究设计的柔性溶解氧传感器采用平面电极结构, 为保证工作电极和辅助电极之间形成良好回路, 提高传感器的灵敏度, 采用工作电极置于参比电极和辅助电极之间、辅助电极环绕在工作电极周围的平面布局方案, 透氧膜封装电解液和平面电极等用垂直布局方案。

折线棱角可能会由于电场浓缩效应和局部电流密度变化较大而引发电荷尖端放电等边缘效应。因此, 溶解氧电极反应区域的边缘均采用圆弧设计, 从而降低局部电流密度的变化和均匀性。溶解氧电极工作电极设计为圆形 (直径为 1.5 mm), 辅助电极以同心圆弧方式环

绕在工作电极周围,工作电极直径、辅助电极圆弧宽度、工作电极和辅助电极之间距离的比例为 4:2:1。此外,为在有限的电极面积下增大传感结构与测量环境的接触面积^[30],以便更加准确反应环境真实温度,温度传感器电极采用折线栅形结构,传感线条的宽度为 0.25 mm,电极栅格间距为 4 mm。

1.2.2 传感器制备方法

传感器制备流程如图 2 所示,首先通过磁控溅射仪

(电流设定 40 mA,时间设定 120 s)在经过乙醇和 UV 清洗后的 PI 薄膜基底上制造温度传感器的金电极引脚,采用微电子打印机的点胶功能按照设计方案点胶 SENS-T037 墨水制备温度敏感层电极,通过 120 °C、30 min 烧结去除多余有机溶剂,形成致密的导电层,最终取除气泡后的 PDMS 混合溶液(主剂与固化剂 10:1)均匀刮涂在电极导电区域,在 60 °C 下加热 40 min,完成柔性温度传感器制备。

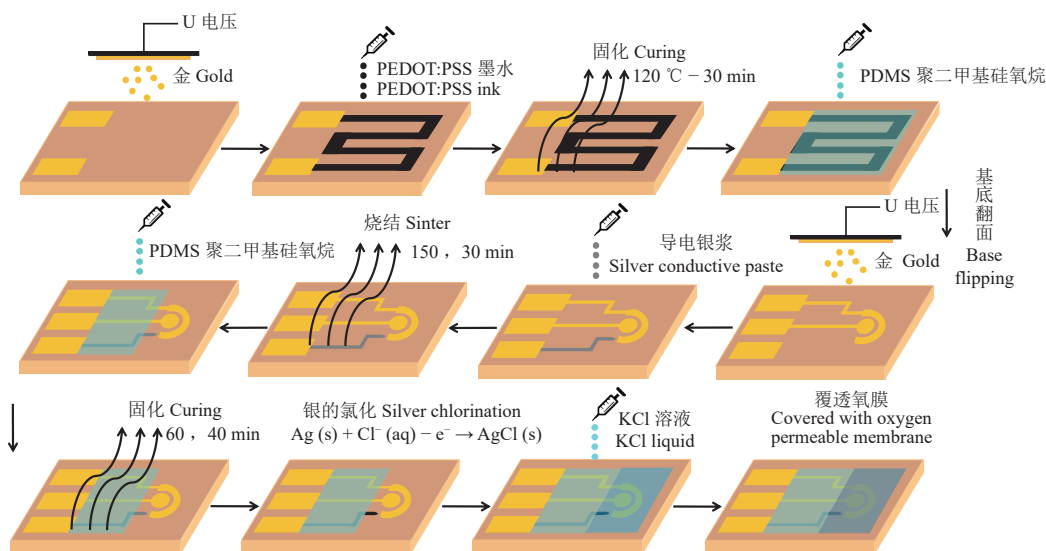


图 2 柔性传感器制备流程
Fig.2 Flexible sensor preparation process

根据设计的电极图案,采用激光雕刻机刻制掩膜并紧密贴合 PI 基底的另一面,放置在磁控溅射仪中连续进行 4 次溅射以得到具备良好电导率的电极。溅射完成后将金电极置于弱硫酸溶液中,采用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)对金电极进行活化清洗。

采用微电子打印机的点胶功能进行银电极的制备。通过实验确定了银电极制备的最佳工艺:点胶高度 200 μm,点胶气压 80 kPa,点胶速度 2 mm/s,固化烧结条件为 150 °C 下烧结 30 min。取除气泡后的 PDMS 混合溶液(主剂与固化剂 10:1)均匀刮涂在电极导电区域上,留出电极的反应区域,在 60 °C 的真空加热箱中加热 40 min,然后将电极置于 0.1 M HCl 溶液中,采用电化学工作站中的电流时间法(amperometric i-t curve, 简称 i-t)(200 mV, 180 s 恒电位扫描)将 Ag 电极进行氯化形成 Ag/AgCl 参比电极。

最终采用 0.1 M KCl 溶液作电解液,商用 AZ8403 透氧膜作透氧膜,硅胶作边缘封闭材料,完成溶解氧电极制备和封装,制备完成的传感器如图 3a。

1.2.3 仪器与材料

试验所用的仪器有:柔性微电子打印机(DB100,上海众频科技有限公司,上海,中国),支持多种印刷和半导体工程。磁控离子溅射仪(CIS400P,上海众频科技有限公司,上海,中国),支持金靶材的薄膜溅射。激光打标机(TR-30W,山东途锐激光设备有限公司,山东,中国),支持金属、塑料、纸张等雕刻塑性。真空

干燥箱(BZF-50,上海博迅医疗生物仪器股份有限公司,上海,中国),加热范围为室温~250 °C。UV 光清洗机(CCI250GF-TC,上海众频科技有限公司,上海,中国),有效清洗面积 256 mm×256 mm。电化学工作站(CHI660D,上海辰华仪器有限公司,上海,中国),支持多种电化学测量技术。连续变倍体显微镜(SMZ680,北京京百卓显科技有限公司,北京,中国),支持柔性传感器的微观表征。

试验所用的材料有:PI 基底(0.015 mm×200 mm×148 mm,科之注电子科技重庆有限公司,重庆,中国)。导电银浆(KZ-R62,科之注电子科技重庆有限公司,重庆,中国)。温敏墨水(KZ-SENSE-102,科之注电子科技重庆有限公司,重庆,中国),主要成分为 PEDOT:PSS。透氧膜(AZ8403,衡欣科技股份有限公司,台湾,中国)。主要试剂有氯化钾(KCl)溶液、硫酸(H₂SO₄)溶液、铁氰化钾(K₃[Fe(CN)₆])溶液、盐酸(HCl)溶液、聚二甲基硅氧烷(PDMS)溶液及其固化剂。

1.3 传感器参数测定

1.3.1 极化电压和极化时间

极谱式溶解氧传感器在标定和使用前有 2 个重要参数需要确定:极化电压和极化时间。

极化电压通过线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)测定。在 20 °C 下溶解氧饱和的纯水中,在-0.8~0 V 之间以 100 mV/s 的步长对柔性溶解氧传感器进行 LSV 测量,测量曲线如图 3b,由图可知,氧

还原的电流随着极化电压增大而增大, 其中有一个明显的拐点, 电流随电压的变化速率发生明显变化, 将图像分为 2 个区域。测量结果符合溶解氧反应的 LSV 模型^[19,21]:

$$\frac{i}{i_0} = \left(1 - \frac{i}{i_{1,c}}\right) e^{-\alpha n f \eta} - \left(1 - \frac{i}{i_{1,a}}\right) e^{(1-\alpha) n f \eta} \quad (4)$$

式中 i_0 是交换电流, A; α 是转移系数; n 是电子数; f 为法拉第常数与理想气体常数和温度的比值; η 为过电位, V; $i_{1,c}$ 和 $i_{1,a}$ 分别是扩散抑制阴极电流和阳极电流。该方程描述了动力学控制区 (图 3b 中区域 1) 和扩散控制区 (区域 2)。在低偏置电压水平下, 工作电极上的反应处于动力学控制区域, 电流对施加的电压有很强的依赖

性。在较大电压偏置水平下, 氧气输送到工作电极的过程从受动力学控制下转变为受扩散影响。

由 LSV 曲线可知, 溶解氧反应的动力学控制范围约为 $-0.5 \sim 0$ V 的偏置电压下, 而扩散控制区范围约为 $-0.7 \sim -0.5$ V, 响应电流在该区域与溶解氧浓度成正比。因在不同溶解氧浓度的溶液中 LSV 曲线的扩散控制区略有波动, 所以选取扩散控制区的中点电位 -0.6 V 作为极化电压。

极谱式溶解氧传感器的极化时间是指从施加极化电压开始到传感器稳定输出的工作状态的时间。试验测得所制备的溶解氧传感器的极化响应曲线如图 3c, 得知传感器极化时间为 42 s。

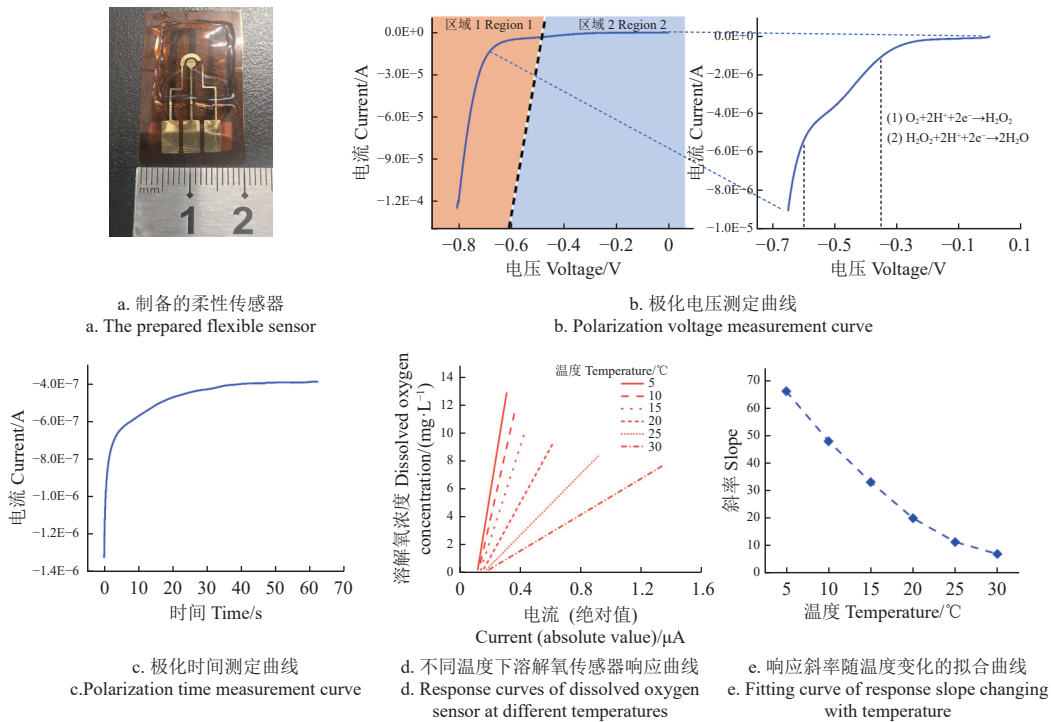


图 3 传感器参数测定

Fig.3 Measurement of sensor parameters

1.3.2 温度补偿

温度是影响溶解氧测量的主要参数。随着温度升高, 水中饱和溶解氧含量会降低, 且电化学反应更加剧烈, 需要通过实验进行补偿测试。在不同温度下测量溶解氧传感器在氧饱和环境和无氧环境下的输出值, 用两点式拟合直线的方法得到不同温度下溶解氧含量与柔性溶解氧传感器采集电流的关系如图 3d, 由图可以看出, 不同温度下传感器响应曲线的斜率相差较大, 因此, 对传感器进行温度补偿十分必要。

温度补偿的关键在于找出不同温度下溶解氧传感器响应曲线的斜率与温度之间的关系。由图 3d 得到斜率与温度的拟合曲线如图 3e 所示, 曲线方程为: $y = -0.0676x^2 - 4.7784x + 88.59$, $R^2 = 0.9995$ 。温度补偿的过程为: 将图 3e 所示拟合曲线与溶解氧传感器所处温度对应后即可得出传感器响应曲线的斜率, 进而计算得出如图 3d 的响应曲线, 结合传感器电流大小从而得出溶解氧含量数值。

1.4 智能传感系统搭建

智能传感器^[31]具有信息处理、集成化设计、自动补偿和校准等功能。本研究根据所制备的三电极极谱式溶解氧传感器, 搭建智能溶解氧检测系统: 根据所制备传感器的信号输出范围、极化电压等参数设计相关电路模块, 并结合三电极传感器的电学特性, 用放大器构建三电极恒电位电路, 为传感器提供准确的极化电压。根据传感器在不同温度下的线性拟合数据和温度补偿曲线, 建立数据处理方法, 使传感系统能够根据温度传感器采集数值自动选择溶解氧传感器在该温度下的响应曲线, 结合溶解氧传感器采集的电流大小得出被测环境中的溶解氧含量, 从而实现温度自动补偿校准、不同温度下溶解氧含量测量的功能。搭建完成的智能传感系统如图 4 所示, 柔性传感器通过 FPC(flexible printed circuit, 柔性电路板) 排线与电路板连接, 此外该智能传感系统可实现溶解氧和温度实时显示、蓝牙数据传输、有线数据传

输等功能。

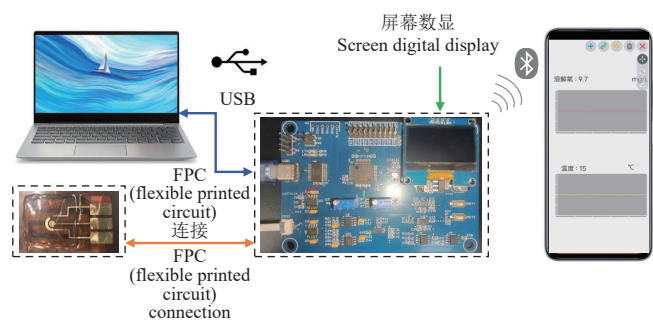


图 4 智能传感系统

Fig.4 Intelligent sensor system

2 结果与分析

2.1 光学显微结构表征结果

采用 SMZ680 连续变倍体显微镜对制备的柔性传感器进行微观表征, 结果如图 5 所示。

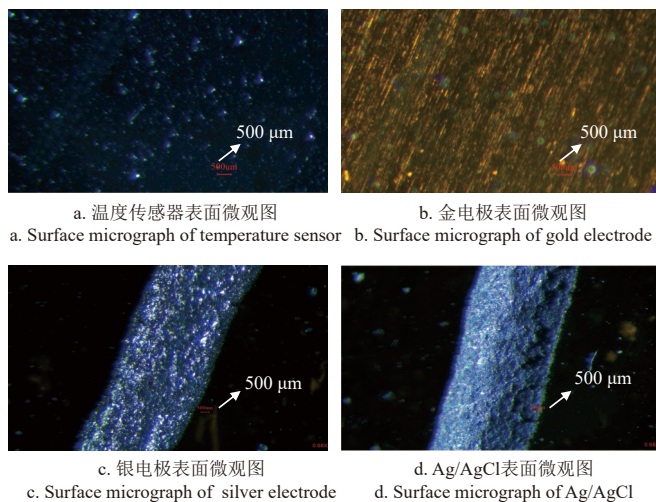


图 5 传感器微观表征

Fig.5 Microscopic characterization of sensor

如图 5a 所示, 在高倍显微镜下, 柔性温度传感器电极表面呈现细小致密且均质的紫黑色颗粒状材质, 其主要成分是烧结后形成的 PEDOT:PSS 复合物晶体颗粒。

由图 5b 可以看出, 柔性溶解氧传感器的金电极表面光滑平整, 呈金色光泽, 在显微镜灯光照射下均匀透亮, 说明金电极具有均匀且较薄的厚度。磁控溅射金属薄膜的过程中存在边缘电场不均匀的现象, 本研究在溅射的过程中, 裁取的电极尺寸较小且放置于腔体中央因而获得了均匀平整的金电极。

图 5c 为 Ag 电极表面显微情况, 可以看出电极粗细均匀、表面呈银色金属光泽, 可以看到均质发光的亮点, 具有良好的物理形态。图 5d 为 Ag/AgCl 参比电极的微观显示图, 从图中可以看出 Ag/AgCl 电极表面呈现致密均匀的黑点颗粒, 为 Ag 电极表面氯化形成的 Ag/AgCl。

2.2 弯曲可靠性测试结果

采用柔性测试夹具对不同弯曲角度下传感器的性能进行测试: 以溶解氧传感器向外弯曲为弯曲方向, 在

$0^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 内以 15° 为一个单位, 在 $90^{\circ} \sim 180^{\circ}$ 内以 30° 为一个单位逐级增加弯曲度并测量每个角度下柔性温度传感器和柔性溶解氧传感器的数据, 以确定传感器的可弯曲范围。测量结果分别如图 6 所示。

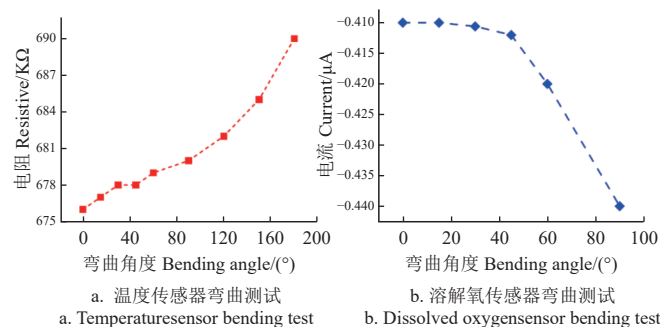


图 6 传感器性能测试结果

Fig.6 Sensor performance test results

对于柔性温度传感器, 其整体阻值随着弯曲度的增大而增大, 弯曲角度在 $0^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 时传感器阻值变化较小; 当角度大于 90° 时, 传感器阻值几乎呈线性增加; 在 180° 时阻值比 0° 增加了 $14 k\Omega$, 在结束形变的 10 min 后, 阻值逐渐恢复到原始值附近, 这得益于 PEDOT:PSS 分子链具有一定的弹性, 可以在受到外力作用时发生形变, 并在外力撤除后恢复原状, 同时 PEDOT:PSS 中的导电聚合物网络在结束形变后可能会发生局部重组, 重新建立导电路径, 从而恢复到原来的电阻值。因此, 柔性温度传感器正常使用的弯曲范围为 $0^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 。

对于柔性溶解氧传感器, 当弯曲角度小于 45° 时, 传感器输出电流变化不大; 当弯曲角度小于 60° 时, 传感器输出电流随着角度逐渐增大, 并且在弯曲形变结束后会逐渐恢复到原来的输出电流大小附近; 而当角度到达 90° 时, 传感器输出电流明显增大, 且在恢复原来的形态后输出电流也比未弯曲时大。可知传感器表面因拉伸出现了肉眼未能识别的细小裂痕从而影响了传感器输出结果。因此能保持柔性溶解氧传感器正常使用的弯曲范围为 $0^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 。

2.3 传感性能测试结果

2.3.1 溶解氧传感器

(1) 循环伏安法

循环伏安法测量溶液由 $1 M KCl$ 和 $1 mM K_3[Fe(CN)_6]$ 组成, 不同扫描速率下的 CV 扫描曲线以及峰电流与扫描速度的平方根曲线如图 7a 和图 7b 所示。可以看出 CV 扫描曲线有明显的氧化峰和还原峰且氧化峰和还原峰, 呈现较好的 CV 图像, 峰电流与扫描速度的平方根之间两者具有较好的拟合度, 即 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 在所制备的溶解氧传感器上的反应受扩散控制。

此外, 图 7a 展示了采用制备的溶解氧传感器辅助电极 pCE、参比电极 pRE 对比商用电极 CE、RE 进行 CV 扫描时扫描曲线的差别。使用所制备的 pCE 与商用 CE 之间几乎没有区别, 而使用所制备的 pRE 对比商用 RE 时, 两者 CV 图像形状一致, 但电位产生了微小偏移,

其原因在于^[11]电极表面接触的氯化物的浓度差异：制备的参比电极 pRE 处于 0.1 M KCl 电解质溶液中，而商业参比电极 RE 处于 3 M KCl 的内部电解质溶液中。

(2) 静态特性

电化学工作站的电流时间法可以对电极施加极化电压并采集反应电流，利用该方法重复 3 次测得常温时柔性溶解氧传感器的输出值随溶解氧含量的拟合曲线如图 7c，拟合方程 $y = -0.0303x - 0.1327$ ， R^2 达到 0.9945，传感器灵敏度为 $-0.03 \mu\text{A} \cdot \text{L}/\text{mg}$ ，剩余电流大小为 $-0.1327 \mu\text{A}$ 。

溶解氧传感器漂移测试结果如图 7d，溶解氧电极约在 43s 附近完成极化，极化后电流处于相对稳定阶段，随着时间缓慢变大，最大电流差值为 $0.0149 \mu\text{A}$ ，在该温度下的对应溶解氧含量约为 0.49 mg/L ，传感器出现漂移的原因在于^[12]：参比电极作为稳定的电势参考点，随着电流在其表面通过，促进了电极材质在溶液中发生物理降解，从而产生微小的电压漂移导致工作电极和对电极之间的电位差发生微小变化。

(3) 动态特性

对同一溶液 7 天的溶解氧测量结果如图 7e 和图 7f，可以看出传感器 7 d 的响应曲线基本重合，在第 7 天时达到最大偏差，测量结果最大差值为 $0.0195 \mu\text{A}$ ，在该温度下对应的溶解氧含量为 0.58 mg/L ，随着时间推移传感器出现不稳定的原因在于：所制备的柔性溶解氧传感器随着时间流逝和使用次数的增加，表明金属薄膜会发生缓慢的物理降解^[12]，且传感器体积较小，所含电解液较少，电解液的浓度易随着时间流逝发生变化，同时柔性参比电极表面材料也会随时间发生缓慢变化^[11]，影响传感器的稳定性。因此传感器在不使用的情况下需要保存在纯水或 0.1M KCL 溶液中，使用前需再次对金电极进行活化、参比电极进行氯化并进行校准，以延长传感器使用寿命，提高传感器的测量精度。

此外，上述 7 d 测量的响应时间具有一致性，根据响应时间的定义，计算得响应时间均值为 16.8 s ，多次测量的最大差值为 3.3 s 。

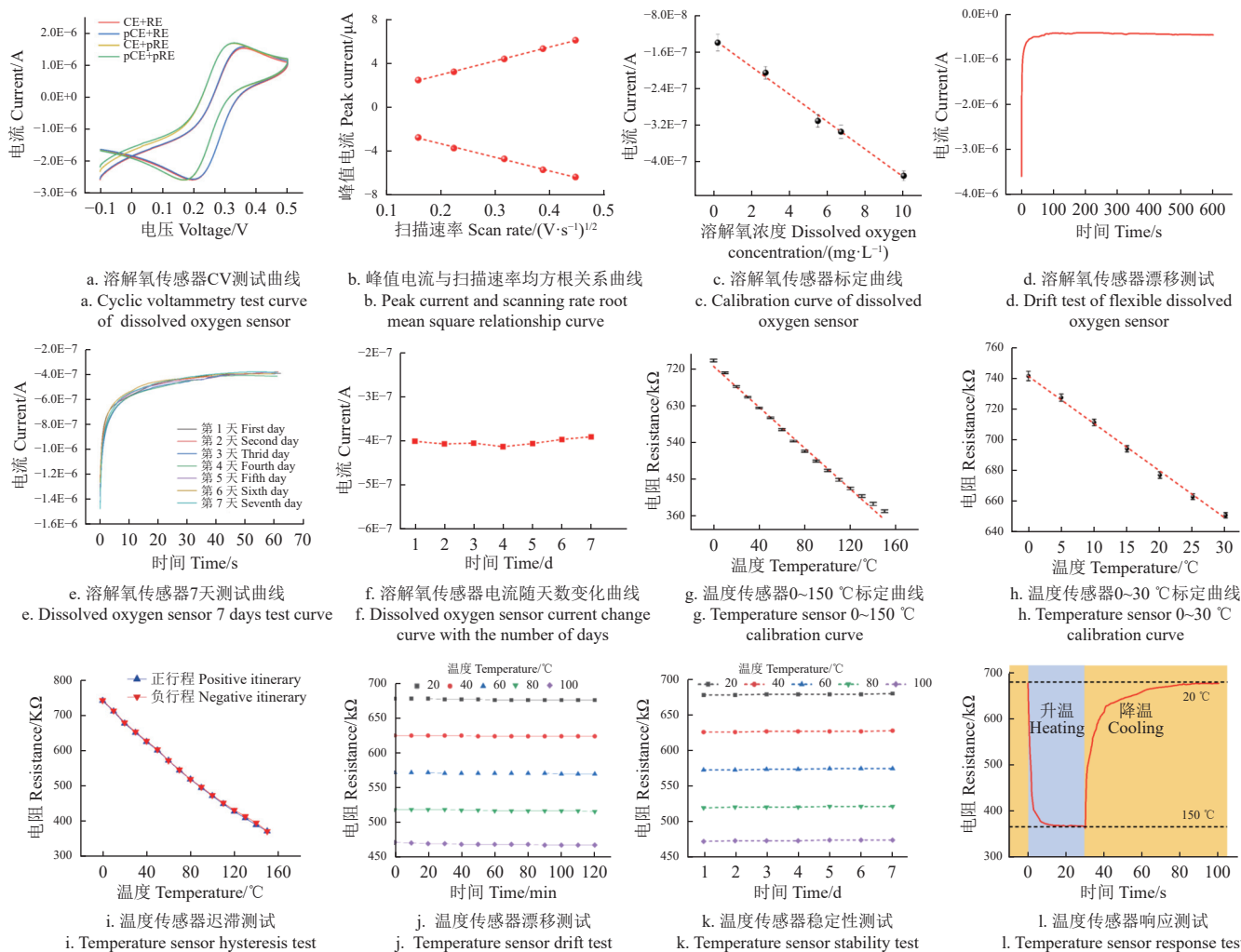


图7 传感性能测试结果

Fig.7 Test results of sensing performance

2.3.2 温度传感器

(1) 静态特性

采用恒温培养箱控制温度、台式万用表测量传感器

电阻的方式对柔性温度传感器进行重复三次的静态标定实验，实验结果如图 7g 和图 7h 所示，可以看出所制备的传感器属于负温度系数的温度传感器，即传感器电阻

随温度增大而减小, 同时电阻与温度具有较好的线性关系, 传感器在 $0\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的线性拟合方程为 $y=-2.47x+726.25$, R^2 达到 0.994 9, 传感器灵敏度为 $-2.47\text{ k}\Omega/^{\circ}\text{C}$ 。本研究中柔性温度传感器是为配合柔性溶解氧传感器温度补偿所制备的, 所以针对溶解氧传感器常用的温度范围进行了进一步精确的测定, 传感器在 $0\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行线性拟合得到拟合方程 $y=-3.0857x+741.14$, R^2 达到 0.997 6, 传感器灵敏度为 $-3.09\text{ k}\Omega/^{\circ}\text{C}$ 。

在 $0\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内对柔性温度传感器迟滞性能测定的结果如图 7i, 传感器在 $0\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内没有明显的迟滞现象, 正负行程的最大差值 $<4\text{ k}\Omega$ 。温度超过 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 正负行程有较大差值出现, 在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时差值最大达到 $8\text{ k}\Omega$, 计算得柔性温度传感器迟滞误差 $\delta_H=2.17\%$, 最大差值对应标定曲线的温度为 $3.24\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 $0\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的迟滞误差 $\delta_H=3.33\%$, 最大差值对应标定曲线的温度为 $0.96\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在本研究的迟滞实验中, 加热升温的速度较为缓慢, 而缓慢加热会使 PEDOT:PSS 得到更好的晶体序^[32-33], PEDOT:PSS 温敏层结晶度的形态随温度变化有充足的时间进行稳定。而在降温测量的过程中, 导电颗粒间的载流子不能有效地回到原来的低能量状态, 聚合物链的构象可能变得更加无序, 此外基底材料在降温时的热收缩可能导致传感结构受到应力影响, 导致负行程中聚合物电导率下降, 电阻增加, 同时这种影响在高温区域更为明显, 因此, 传感器在高温区域出现了较明显的迟滞现象, 但仍满足溶解氧传感器的应用需求。

柔性温度传感器的漂移性能测量结果如图 7j, 总体上, 温度传感器在测试范围内表现出较好的稳定性。传感器的阻值整体呈缓慢下降趋势且在高温条件 ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下最大差值达到了 $4\text{ k}\Omega$, 其原因可能是: 在长期的加热环境下, 传感器温敏层聚合物 PEDOT:PSS 中含有的水分部分被蒸发, 降低了水分子对载流子传输的阻碍^[34], 从而增加了材料的电导率, 使得传感器的阻值整体呈下降趋势。此外长时间的高温加热使基底材料产生了热应力形变, 使聚合物的界面效应发生变化, 改变了载流子的传输路径, 因此导致传感器在高温出现的漂移现象更加明显。

(2) 动态特性

柔性温度传感器随天数稳定性测试的结果如图 7k, 传感器整体较为稳定, 最大差值出现在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $5\text{ k}\Omega$, 其整体较为稳定的原因在于^[35] PEDOT:PSS 作为一种导电聚合物, 具有分子结构的稳定性和分子间稳定的相互作用, 还具备较好的化学稳定性, 不易受到氧化或还原的影响, 使得传感器具有较好的稳定性。

传感器响应性测试结果如图 7l, 传感器从室温升温到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的响应时间为 3 s , 多次测量的最大差值为 0.3 s 。在快速升温的过程中, 传感器响应曲线几乎是一条直线, 具有快速响应的特性。传感器阻值从 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恢复到室温的恢复时间为 21.2 s 。因此, 温度传感器具有较好的响应和恢复性能。

2.4 智能传感系统验证

选取国家数字渔业创新中心实验室鱼缸的养殖水

作为试验水体, 采用通氮气除氧和通氧气增氧的方式制造不同溶解氧含量的水体, 并采用水浴的方法控制水体的温度。将智能溶解氧传感系统与商用传感器采集的数据进行对比, 结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 所搭建的智能溶解氧传感系统与商用传感器测量不同溶解氧浓度的最大误差为 4.46% , 在 3 个温度梯度下溶解氧浓度的误差均小于 5% , 说明所设计的智能传感系统具有良好的溶解氧温度补偿效果和较准确的溶解氧测量性能。

表 1 传感器与商用传感器测量值对比

Table 1 Comparison of the measured values of the sensor and the commercial sensor

水体温度 Water temperature/ $^{\circ}\text{C}$	本文溶解氧传感系统 Dissolved oxygen sensing system in this article/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	商用传感器 Commercial sensors ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	误差 Error value /%
15.2	10.08 ± 0.15	10.02 ± 0.08	0.60
15.2	8.76 ± 0.34	8.54 ± 0.12	2.18
15.2	5.43 ± 0.32	5.23 ± 0.19	1.98
15.2	2.43 ± 0.25	2.88 ± 0.13	4.46
15.2	0.58 ± 0.17	0.36 ± 0.15	2.18
20.0	8.54 ± 0.23	8.25 ± 0.09	3.19
25.1	5.17 ± 0.29	4.87 ± 0.08	3.63

3 结 论

本文以柔性溶解氧智能传感器的研发为研究目标, 提出了一种基于磁控溅射和点胶喷墨的集成温度测量功能的柔性溶解氧传感器制备方法。经过试验证明, 基于该制备方法的传感器具有较好的物理稳定性, 其制备要求低、工艺流程较为简单, 主要研究结果如下:

1) 传感器具有较好的表面结构和稳定性, 在 $0^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 的弯曲角度内能够保持良好的传感特性。常温下, 柔性溶解氧传感器的采集电流与溶解氧含量之间呈现良好的线性关系, R^2 为 0.994 5, 灵敏度为 $-0.03\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{L}/\text{mg}$, 响应时间为 16.8 s 。柔性温度传感器在 $0\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的电阻与温度具有良好的线性关系, R^2 为 0.994 9, 灵敏度为 $-2.47\text{ k}\Omega/^{\circ}\text{C}$, 响应时间为 3 s , 迟滞误差为 2.17% 。

2) 基于所制备的柔性传感器开发了溶解氧智能传感系统。试验表明所研发的柔性溶解氧智能传感器与商用传感器相比, 在溶解氧测量的最大误差小于 5% , 具有较好的溶解氧温度补偿效果, 能够较准确地测量溶解氧。

[参 考 文 献]

- [1] 袁晓庆, 孔箫铎, 李奇峰, 等. 水产养殖物联网的应用评价方法[J]. 农业工程学报, 2015, 31(4): 258-265.
YUAN Xiaoqing, KONG Qingxin, LI Qifeng, et al. Evaluation method for application of internet of things for aquaculture[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(4): 258-265. (in Chinese with English abstract)
- [2] 陈英义, 程倩倩, 方晓敏, 等. 主成分分析和长短时记忆神经网络预测水产养殖水体溶解氧[J]. 农业工程学报, 2018, 34(17): 183-191.
CHEN Yingyi, CHENG Qianqian, FANG Xiaomin, et al.

- Principal component analysis and long short-term memory neural network for predicting dissolved oxygen in water for aquaculture[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2018, 34(17): 183-191. (in Chinese with English abstract)
- [3] LU J, ZHANG Y, WU J, et al. Nitrogen removal in recirculating aquaculture water with high dissolved oxygen conditions using the simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification system[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 305: 123037.
- [4] HU W, DU J, SU S, et al. Effects of climate change in the seas of China: Predicted changes in the distribution of fish species and diversity[J]. *Ecological Indicators*, 2022, 134: 108489.
- [5] OLDHAM T, OPPEDAL F, DEMPSTER T. Cage size affects dissolved oxygen distribution in salmon aquaculture[J]. *Aquaculture Environment Interactions*, 2018, 10: 149-156.
- [6] KETABCHY M, BUELL E N, YAZDI M N, et al. The effect of piping stream channels on dissolved oxygen concentration and ecological health[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2023, 195(4): 460.
- [7] KAI C, WEIWEI Z, LU D. Research on mobile water quality monitoring system based on underwater bionic robot fish platform[C]. *Proceedings of the 2020 IEEE International Conference on Advances in Electrical Engineering and Computer Applications (AEECA)*, Dalian, China, 2020.
- [8] WANG P, LIU Y, ABRUÑA H D, et al. Micromachined dissolved oxygen sensor based on solid polymer electrolyte[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 153(1): 145-151.
- [9] MARLAND J R K, GRAY M E, DUNARE C, et al. Real-time measurement of tumour hypoxia using an implantable microfabricated oxygen sensor [J]. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2020, 30: 100375.
- [10] MITSUBAYASHI K, WAKABAYASHI Y, MUROTOMI D, et al. Wearable and flexible oxygen sensor for transcutaneous oxygen monitoring[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 95(1-3): 373-377.
- [11] MOYA A, SOWADE E, DEL CAMPO F J, et al. All-inkjet-printed dissolved oxygen sensors on flexible plastic substrates[J]. *Organic Electronics*, 2016, 39: 168-176.
- [12] SHE D, ALLEN M G. A micromachined freestanding electrochemical sensor for measuring dissolved oxygen[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2019, 28(3): 521-531.
- [13] LUO J, DZIUBLA T, EITEL R. A low temperature co-fired ceramic based microfluidic Clark-type oxygen sensor for real-time oxygen sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 392-397.
- [14] OBEIDAT Y M, EVANS A J, TEDJO W, et al. Monitoring oocyte/embryo respiration using electrochemical-based oxygen sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 276: 72-81.
- [15] LEE H J, KIM H M, PARK J H, et al. Fabrication and characterization of micro dissolved oxygen sensor activated on demand using electrolysis[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 241: 923-930.
- [16] STINE J M, BEARDSLEE L A, SATHYAM R M, et al. Electrochemical dissolved oxygen sensor-integrated platform for wireless in situ bioprocess monitoring[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 320: 128381.
- [17] LIEBISCH F, WELTIN A, MARZIOCH J, et al. Zero-consumption clark-type microsensor for oxygen monitoring in cell culture and organ-on-chip systems [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 322: 128652.
- [18] HAN J-H, KIM S, CHOI J, et al. Development of multi-well-based electrochemical dissolved oxygen sensor array [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 306: 127465.
- [19] XU Z, DONG Q, OTIENO B, et al. Real-time in situ sensing of multiple water quality related parameters using micro-electrode array (MEA) fabricated by inkjet-printing technology (IPT)[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 237: 1108-1119.
- [20] GO L P, ENRIQUEZ E P. Galvanic dissolved oxygen sensor based from inkjet printed silver cathode and electrodeposited zinc anode[J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2019, MA2019-01(42): 2046.
- [21] MCLAUGHLIN G W, BRADEN K, FRANC B, et al. Microfabricated solid-state dissolved oxygen sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, 83(1): 138-148.
- [22] GUDMUNDSSON J T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2020, 29(11): 113001.
- [23] RAFIEE M, FARAHANI R D, THERIAULT D. Multi-material 3D and 4D printing: A survey[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(12): 1902307.
- [24] WEI Y, JIAO Y, AN D, et al. Review of dissolved oxygen detection technology: From laboratory analysis to online intelligent detection [J]. *Sensors*, 2019, 19(18): 3995.
- [25] 秦宏鹏. 三电极微量溶解氧的检测及传感技术的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- QIN Hongpeng. Research on Detection and Sensing Technology of Three-Electrode Micro-Dissolved Oxygen[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019. (in Chinese with English abstract)
- [26] 刘翔宇. 两电极 Clark 型微量溶解氧传感技术研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- LIU Xiangyu. The Research of Sensing Technology On Two-Electrode Clark-Type Micro Dissolved Oxygen[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019. (in Chinese with English abstract)
- [27] LUO J, EITEL R. An integrated low temperature co-fired ceramic-based clark-type oxygen sensor[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2017, 17(6): 1590-1595.
- [28] ARMAN KUZUBASOGLU B, KURSUN BAHADIR S. Flexible temperature sensors: A review [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 315: 112282.
- [29] 孙宽. 基于石墨烯可穿戴温度传感器的研究及呼吸监测系统的设计 [D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- SUN Kuan. Research on the Graphene-Based Wearable Temperature Sensor and Design of Respiratory Monitoring System[D]. Beijing: Beijing University of Chemical

- Technology, 2024. (in Chinese with English abstract)
- [30] 路逍, 李浩榛, 刘刚, 等. 纳米银柔性农用温度传感芯片设计与试验[J]. 农业工程学报, 2021, 37(10): 198-205.
- LU Xiao, LI Haozhen, LIU Gang, et al. Design and test of a nanosilver flexible sensing chip for agro-environment temperature monitoring[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(10): 198-205. (in Chinese with English abstract)
- [31] 潘晓辉. 物联网中智能传感器的实践应用[J]. 光源与照明, 2023(10): 154-156.
- [32] HOKAZONO M, ANNO H, TOSHIMA N. Thermoelectric properties and thermal stability of PEDOT: PSS films on a polyimide substrate and application in flexible energy conversion devices[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(6): 2196-2201
- [33] NARDES A M, KEMERINK M, DE KOK M M, et al. Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT: PSS thin films treated with sorbitol[J]. *Organic Electronics*, 2008, 9(5): 727-734.
- [34] KUŞ M, OKUR S J S, CHEMICAL A B. Electrical characterization of PEDOT: PSS beyond humidity saturation [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 143(1): 177-181.
- [35] GUEYE M N, CARELLA A, FAURE-VINCENT J, et al. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 108: 100616.

Development of polarographic flexible dissolved oxygen intelligent sensors

WANG Shuaixing, XU Xianbao, WANG Cong, DU Zhuangzhuang, BAI Zhuangzhuang, WANG Bingxiong, HAN Jie, LI Daoliang^{*}

(1. National Innovation Center for Digital Fishery of China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. College of Information and Electronics Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 3. Key Laboratory of Smart Farming Technologies for Aquatic Animal and Livestock, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100083, China)

Abstract: Dissolved oxygen can play a key role in the production and living of aquatic ecosystems. New materials and artificial intelligence (AI) technologies can be expected to promote the process of smart fisheries in recent years. It is very necessary to equip it with light, small, soft, and biocompatible sensors. Flexible electronics and sensing technology can be combined to detect dissolved oxygen. In this study, a flexible dissolved oxygen sensor was prepared to measure the temperature function by magnetron sputtering. The inkjet was also dispensed on both sides of the flexible substrate material. A multi-layer structure of the planar electrode was then adopted for the vertical distribution of oxygen-permeable film to encapsulate the electrolyte and the planar electrode. The polarization voltage was determined for the dissolved oxygen sensor by the linear sweep voltammetry (LSV) scanning in the electrochemical workstation. The polarization time of the sensor was measured by the response experiment. In addition, a comparison was also made on the difference between the prepared and commercial electrodes. The surface morphology of dissolved oxygen and temperature sensors was characterized using optical microscopy. A series of tests were carried out on the linearity, sensitivity, response time, drift, stability, and mechanical bending properties of the sensor. Finally, the sensing circuit and intelligent processing were designed to verify the feasibility of the sensor in the detection of dissolved oxygen in aquaculture water. The experimental results showed that the optimal polarization voltage of the prepared dissolved oxygen sensor was -0.6 V and the polarization time was 42 s . There was less difference between the flexible sensor and commercial electrodes in CV scanning, indicating the better performance of ion diffusion. Both the dissolved oxygen sensor and the temperature sensor exhibited homogeneous and better surface morphology at high magnification. There was an excellent linear relationship between the collection current and the dissolved oxygen content ($R^2=0.9945$) at room temperature. The sensitivity of the sensor was $-0.03\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{L}/\text{mg}$, the response time was 16.8 s (the maximum difference of multiple measurements was 3.3 s), and the maximum difference within 7 days was $0.0195\text{ }\mu\text{A}$. The resistance of the flexible temperature sensor shared a better linear relationship with temperature in the range of $0\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ and $0\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$ (R^2 were 0.994 9 and 0.997 6 , respectively). The sensitivity of the sensor was $-2.47\text{ k}\Omega/^\circ\text{C}$, the response time was 3 s , and the hysteresis error was 2.17% . The flexible sensor maintained better performance for the measurement of dissolved oxygen and temperature in the range of $0\text{--}60^\circ$. The maximum error of the prepared sensor was less than 5% when detecting different content of dissolved oxygen in aquaculture water at various temperatures, compared with the commercial sensor. A better temperature compensation can be obtained to rapidly and accurately detect the content of dissolved oxygen and the temperature of the water body in fishery applications.

Keywords: dissolved oxygen; flexible sensor; temperature sensor; water quality monitoring; smart fisheries