

柔性电导率芯片设计与营养液监测试验研究

张 淼^{1,2} 王丽茹¹ 李浩榛¹ 路 逍¹ 汪 瑾¹ 刘 刚^{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: 设计并制备了一种基于喷墨打印的纳米银/单壁碳纳米管柔性电导率传感芯片。通过交流阻抗法对传感芯片进行建模标定,系统测试了该传感芯片的响应时间、稳定性、重复性、弯折及封装影响等性能,并与商用 EC 电极进行了性能对比,验证了该柔性芯片在无土栽培生菜营养液 EC 在线监测中的可行性。试验结果表明,叉指柔性 EC 芯片的电导率测定范围为 25.8 ~ 3 098 $\mu\text{S}/\text{cm}$,标准电导率溶液的测定相对误差小于 8.02%,芯片响应时间为 10 s,12 h 测定数据漂移小于 3.91 $\mu\text{S}/(\text{cm}\cdot\text{h})$,稳定性和重复性与商用 EC 电极相当,0° ~ 90° 范围内弯折,PDMS 封装对其性能无影响。水培生菜 EC 监测中,柔性 EC 传感芯片可准确获取营养液 EC 波动,检测结果与商用 EC 电极的最大绝对误差小于 46 $\mu\text{S}/\text{cm}$,最大相对误差小于 3.2%,两种传感器测量结果均方根误差为 28.29 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。自制柔性电导率传感芯片与商用 EC 电极的性能相近,具有微小且可弯折等独特农业应用优势。

关键词: 无土栽培; 电导率检测; 柔性芯片; 单壁碳纳米管

中图分类号: S151.9⁺5; S126 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2023)04-0386-08 OSID: 

Design and Hydroponic Monitoring of Flexible Electroconductivity Chip

ZHANG Miao^{1,2} WANG Liru¹ LI Haozhen¹ LU Xiao¹ WANG Jin¹ LIU Gang^{1,2}

(1. Key Laboratory 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: In view of the existing problems in the detection of agricultural conductivity, such as complex detection methods, large instrument volume and high requirements for internal components, and in order to improve the detection efficiency and reduce the size of the sensor, a single-walled carbon nanotube flexible conductivity sensor chip based on ink-jet printing was designed and fabricated. The sensor chip was modeled and calibrated by AC impedance spectroscopy. The response time, stability, repeatability, bending and packaging effect of the sensor chip were systematically tested, and the error between the flexible sensor chip and the commercial EC electrode was determined. The feasibility of applying the flexible chip to the on-line monitoring of EC of soilless lettuce nutrient solution was verified. The experimental results showed that the total chip area was about 30 mm × 40 mm, realizing miniaturization of detection. The conductivity range of modeling and calibration was 25.8 ~ 3 098 $\mu\text{S}/\text{cm}$, and the measurement impedance range was 160 ~ 15 000 Ω . There was an obvious power function relationship between the standard conductivity value and the measured impedance value, and the correlation coefficient was 0.99. The absolute error range of the verification test was -99.76 ~ 115.62 $\mu\text{S}/\text{cm}$, and the relative error range was -5.89% ~ 8.02% (FS). The measurement results of the flexible chip were in good agreement with the EC standard value. The maximum response time of the flexible EC sensor chip was 10 s. The stability fluctuation within 12 h was 3.91 $\mu\text{S}/(\text{cm}\cdot\text{h})$, and the absolute error range of five repeated measurements was -74 ~ 62 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The stability and repeatability were in good agreement with commercial EC electrodes. Bending in the range of 0° ~ 90° and PDMS packaging had no effect on its performance. In the monitoring of EC value of hydroponic lettuce for 10 consecutive days, the

收稿日期: 2022-07-31 修回日期: 2022-08-24

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

作者简介: 张淼(1982—),女,副教授,主要从事农业信息获取技术研究,E-mail: zhangmiao@cau.edu.cn

maximum deviation between the flexible EC sensor chip and the commercial EC sensor was 46 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The flexible chip showed good consistency with the commercial electrode, and its micro flexibility was more suitable for hydroponic rhizosphere monitoring. The flexible EC sensor chip can monitor the EC value of soilless culture nutrient solution in real time and accurately, which had a good prospect of agricultural application.

Key words: soilless culture; conductivity detection; flexible chip; single wall carbon nanotubes

0 引言

电导率 (Electrical conductivity, EC) 是描述介质传导电流能力的物理量^[1], 与作物的生长发育^[2]、产量^[3]、品质^[4]以及无土栽培营养液管理调控^[5]密切相关。农用电导率传感器多基于电磁感应法、时域反射法、电流电压四端法和交流阻抗法^[6]等方法设计。

电磁感应法可实现介质电导率的非破坏测量, 通过测量介质内反射后的电磁感应次生磁场与原生磁场之间的比值, 间接获取介质电导率信息, 多用于大地测量, 测量电路复杂, 设备成本高^[7]。一些研究学者将电磁测量对象从磁场强度转换为发生波与回波间的时差, 进而基于时域反射法的田间电导率测量系统先后被报道^[8], 该方法是原位测量, 但测量电路复杂, 易受环境干扰^[9-10]。同样以原位测定为特色, 电流电压四端法基于欧姆定律, 通过测量由激励源感生电场作用下接收端电极间的电位差, 获取介质电导率信息^[11], 但该方法使用时激励源影响大, 也易受环境干扰^[12-15]。流体电导率测定常采用基于交流阻抗法的电极开展, 因待测介质内自由离子在阴阳极板间交变信号的作用下发生定向移动, 电极板间的阻抗与待测介质电导率呈幂函数相关关系^[16]。

近年来, 鉴于柔性 EC 传感器具有可弯曲、可粘附于监测对象表面的特点, 基于“电流-电压四端法”及“交流阻抗法”的二电极、四电极电导率传感芯片先后在食品、动植物生命体和环境等监测领域开展了前瞻探索, 相关研究多基于半导体加工工艺, 侧重于电极材料、传感机理及传感器结构设计^[17]。基于单晶硅基衬底, 微机电系统 (MEMS) 加工技术应用于微小型、轻薄化电导率传感器制备。BROADBENT 等^[18]设计了一种基于印刷 PCB 技术的平面四电极电导率传感器, 其衬底为硅基, 电极材料为金属铜 (Cu), 监测系统尺寸仅为 50 mm $\times$ 25 mm $\times$ 25 mm, 该电导率传感器基于交流阻抗法测量原理, 测量范围为 $3 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4 \mu\text{S}/\text{cm}$, 误差约为 1.2 ~ 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。ZHOU 等^[19]采用 MEMS 溅射技术, 以惰性金属铂 (Pt) 为电极材料, 在硅衬底上制备了用于水质监测的环形电导率传感器, 该传感器测

量范围为 21.43 ~ 1 990 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 误差为 67.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。林兴楷^[20]以硅基为衬底采用光刻技术, 设计了一种平面式四端电导率传感器。该传感器的电极材料为惰性金属铂 (Pt), 保护层使用高介电常数钛酸锶钡 (BaTiO_3), 电导率测量范围为 100 ~ 10 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。WU 等^[21]采用 MEMS 磁控溅射和光刻技术开发了一种多参数水质检测集成传感芯片。其中电导率传感器设计为环状四电极结构, 其测量范围达到 $1 \times 10^3 \sim 2.2 \times 10^4 \mu\text{S}/\text{cm}$, 误差为 730 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。WU 等^[22]提出了一种基于 MEMS 光刻技术的高精度电导率和温度 (CT) 集成传感器, 电极材料为惰性金属铂 (Pt), 电极尺寸为 17 mm $\times$ 46 mm, 测量范围为 $0 \sim 1.01 \times 10^5 \mu\text{S}/\text{cm}$, 误差为 $\pm 80 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。近年来, 在弹性模量更为突出的柔性基底采用增材制造的方式, “堆叠”逐层加工高电子转移速率纳米材料电极, 成为柔性电子及柔性传感器研究热点。KAIDAROVA 等^[16]基于“交流阻抗法”的原理, 在柔性 PI 基底上利用激光诱导打印技术制备了电导率传感器, 该传感器的电极材料为石墨烯, 整个电极尺寸约为 20 mm $\times$ 20 mm, 其对于标准 KCl 溶液的电导率测定表现出良好线性响应特性, 测量范围为 $3.5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4 \mu\text{S}/\text{cm}$, 误差小于 $1.5 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。综上, 柔性电导率传感器的研究工作处于起步阶段, 实验室原型传感系统在人工调配标准液中取得了良好的测试性能, 农业工程领域结合应用需求的针对性工程验证测试尚待开展。

本文设计一种基于增材制造方式的低成本柔性 EC 传感芯片。采用喷墨、点胶、刮涂组合功能涂层堆叠加工方式, 制备纳米银复合单壁碳纳米管 (AgNPs/SWCNTs) 的柔性 EC 传感芯片, 基于“交流阻抗法”对芯片进行标定及实验室性能测试, 开展连续 9 d 的无土栽培生菜营养液电导率监测, 对比自主研发柔性 EC 芯片与商用 EC 电极的同步测定结果, 以验证其农利用可行性。

1 材料与方法

1.1 传感原理及芯片设计

柔性 EC 传感芯片的制备流程主要包括 3 个步骤: ①喷墨基底层。使用柔性打印喷墨工艺在 PI 衬底打印纳米银 (AgNPs) 基底层, 然后, 将电极高温固

化(恒温加热板,120℃,20 min)。②点胶介导层。将单壁碳纳米管(SWCNTs)油墨点胶涂覆在固化后的 AgNPs 电极表面,二次热固化,形成双层结构的

裸 EC 芯片。③刮涂绝缘层。使用前需将导线表面进行刮涂绝缘层处理(PDMS,热固化)。制备柔性 EC 芯片的工艺示意如图 1a 所示。

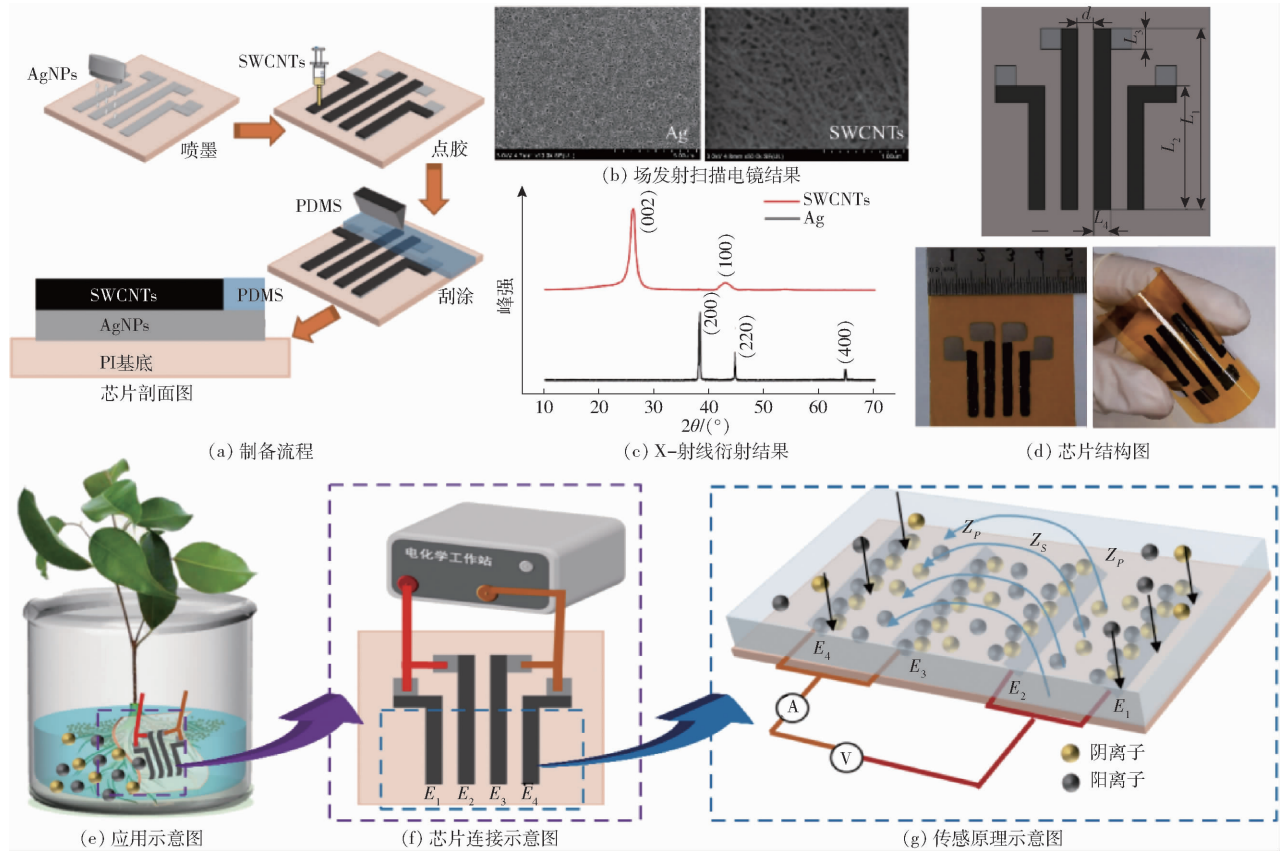


图 1 芯片设计及机理解析
Fig.1 Sensor design and working mechanism

使用场发射扫描电子显微镜(FESEM)及 X-射线衍射仪(XRD)对电极进行性能表征,分别如图 1b、1c 所示。FESEM 分别可观察到均匀 AgNPs 颗粒及纤维束状 SWCNTs 层结构。XRD 图谱中可清晰观测到 AgNPs 和 SWCNTs 的结晶峰(均在 10°~70°)^[23],其中,SWCNTs 在 26.2°及 42.7°处显示出高、低强度的特征峰^[24-25],柔性电极基底及介导层固化于 PI 衬底。

制备完成的柔性 EC 芯片由 4 只传感电极组成,每只电极的设计尺寸皆为 15 mm×2 mm,极间距为 2 mm,因传感电极涂覆 SWCNTs,呈黑色。导线及焊盘(呈银色)仅涂覆基底层。绝缘层无色透明。封装后,电极芯片尺寸为 30 mm×40 mm,芯片结构图及实物图如图 1d 所示,图中内侧两支电极长 L₁=22 mm,外侧两支电极长 L₂=15 mm,焊盘宽 L₃=5 mm,电极宽 L₄=2 mm,四支电极间距离 d=2 mm。使用时,采用文献[26-27]方法,传感电极 E₁、E₂与测量系统阳极连接,E₃、E₄与阴极连接。阴阳极间交流电流为 1 mA,频率为 31.62 kHz。电极测量及连接示意图如图 1e、1f 所

示。测量时,将柔性芯片直接置于作物根系,实时获取根系微环境中电导率变化。

本研究采用“交流阻抗法”进行电导率测量^[26-27],传感极板间阻抗由电化学工作站采集。在阴阳极交变电流作用下,待测溶液中产生交变电场,溶液中自由态离子由其极性作用产生定向移动,阴阳极板间形成回路。回路阻抗与待测液电导率呈幂函数关系。柔性 EC 芯片测量原理示意图如图 1g 所示。测量阻抗与电导率关系式为^[26-28]

$$\dot{Z}_p \ll \dot{Z}_s \propto \frac{K_{cell}}{EC} \tag{1}$$

$$\dot{Z} = \frac{\dot{U}}{\dot{I}} = 2\dot{Z}_p + \dot{Z}_s \tag{2}$$

式中 $\dot{Z}$ ——总阻抗,Ω $\dot{Z}_p$ ——极化阻抗,Ω
 $\dot{Z}_s$ ——溶液阻抗,Ω $\dot{U}$ ——交流电压,V
 $\dot{I}$ ——交流电流,A
 K_{cell} ——电极常数,与电极尺寸相关,cm⁻¹
 EC ——溶液电导率,S/cm

1.2 仪器与材料

试验采用的仪器有:用于喷墨、点胶工艺的柔性

微电子打印机(上海幂方科技有限公司)。热固化使用实验室纳米加热板(HTL-300EX 型,深圳市博大精生物科技有限公司,设置温度为室温至 450℃,控温精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)。清洗衬底使用 UV 光清洗机(CCI250GF-TC 型,上海众源科技有限公司),有效清洗面积 256 mm $\times$ 256 mm。阻抗谱扫描使用电化学工作站(CHI660D 型,上海辰华,交流电流幅值为 1 mA,频率范围为 10 ~ 100 kHz,阻抗范围为 0 ~ 14 000 Ω)。传感芯片表面微观形貌表征采用场发射扫描电子显微镜(SU8020 型,日立有限公司,日本)。商用电导率传感器为美国 Thermal Scientific Orion 便携式 320C-01A 型电导率测量仪(测量范围:0.001 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ~ 3 000 mS/cm,精度:0.5%)。商用 pH 电极(8107BNUMD 型, Thermal Scientific Orion,美国,测量范围:0 ~ 14, pH 值精度:0.01),测量仪表(M555 型离子计, Pinnacle,美国)。

衬底采用 PI 基底(0.05 mm $\times$ 200 mm $\times$ 150 mm,上海幂方科技有限公司)。在衬底上进行图案化制备的油墨为纳米银打印油墨(BASE-CP12 型,上海幂方科技有限公司)、单壁碳纳米管油墨(ENER-CE800 型,上海幂方科技有限公司)。

试验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。主要试剂为氯化钾(KCl)。所用溶液皆采用去离子水配置。

1.3 传感器性能测试

1.3.1 传感器建模与验证

配置 13 组氯化钾标准溶液用于柔性 EC 芯片建模及验证,其中 25.8 ~ 3 098 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的 7 组溶液用于传感器建模,1 019.7 ~ 2 691 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的 5 组溶液用于模型验证,验证组溶液与标定组不重复,通过与商用 EC 电极的性能分析,比较自制柔性电极的准确性。

建模标定试验:利用测得的阻抗与电导率标准值绘制电导率-阻抗曲线并进行拟合分析,作为柔性 EC 芯片的建模标定曲线。

验证试验:柔性 EC 芯片通过交流阻抗法测量阻抗,利用标定方程计算出电导率,测量 3 次取平均值。商用 EC 电极直接测量,将两传感器的测量值与 EC 标准值进行对比,分析误差及一致性。

1.3.2 传感芯片性能测定

利用验证试验中的 5 组溶液测量柔性 EC 芯片的响应时间、稳定性、重复性并与商用 EC 电极对比,最后测试弯折及封装对芯片性能的影响。

响应时间是将柔性 EC 芯片和商用 EC 电极浸入溶液中,每隔 5 s 记录一次阻抗到达稳定数值 90% 的时间。

稳定性测试是从传感器到达稳定后继续在溶液中 12 h,每隔 30 min 记录一次两传感器分别测得的阻抗和电导率。

重复性测试是用两传感器分别测量上述 5 组溶液的电导率,每组测试 5 次,计算相较于 EC 标准值的误差。

弯折及封装试验是将柔性 EC 传感芯片分别弯折 0°、30°、90°后以及芯片封装前后分别浸入溶液中测量 EC,并对比分析弯折和封装的影响。

1.3.3 传感器应用试验

无土栽培生菜种植监测试验地点为中国农业大学信息与电气工程学院实验室,水培生菜营养液 EC 监测取样时间为每天 10:00,若监测当天发生营养液调控,则记录调控前后的 2 次数据,监测周期为 9 d。水培生菜种植营养液使用康奈尔营养液配方配置,生菜营养液在不同时期有不同的适宜 EC 和 pH 值范围,生菜生长期间 EC 监测示意图及实际场景如图 2 所示,对应营养液管理策略如表 1 所示。取样方式为将柔性传感芯片和商用传感器同时对水培生菜进行 EC 监测。

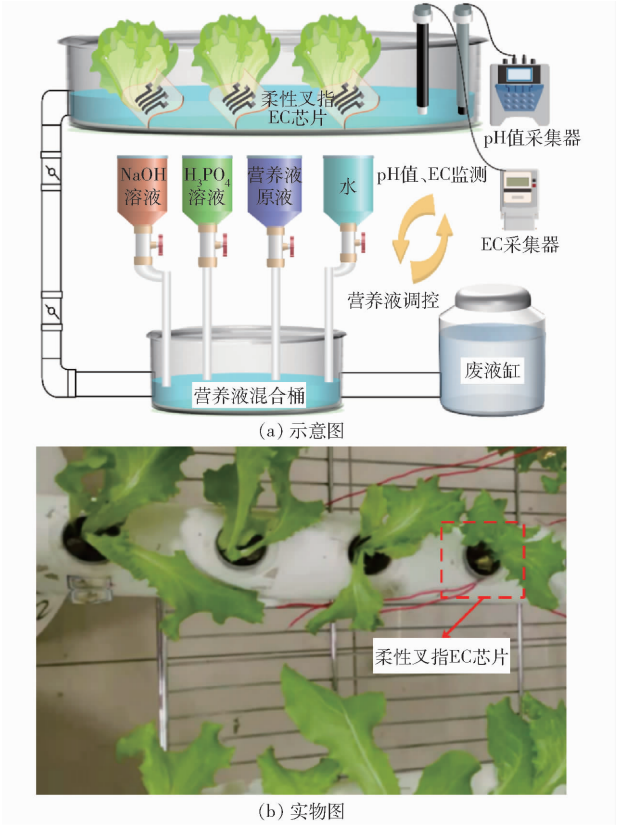


图 2 柔性 EC 传感芯片监测生菜营养液应用
Fig.2 EC monitoring setups in hydroponic lettuce cultivation

1.4 评价指标

以绝对误差 E_A 、相对误差 E_R 和稳定波动量 W_s 作为传感器性能的评价指标, W_s 计算公式为

$$W_s = \frac{EC_i - EC_c}{\Delta t} \quad (3)$$

表 1 无土栽培生菜营养液种植策略

Tab.1 Cultivation method of hydroponic lettuce

生长 时间/ 期 d	营养液 配方	监测正常		调控策略		实际操作	
		pH 值	EC/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH 值	EC/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH 值	EC/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
缓苗 0~1	清水	5.5~6.5	1 000~1 200	低于下限补充 0.1 mol/L	低于下限, 补充	无	无
种植 1~8	康奈尔营 养液 I	5.5~6.5	1 500~1 800	NaOH, 高于上限补充 85% H_3PO_4 , 直至	康奈尔原液; 高于上限, 补充	第 1、4 天, 补充 NaOH 6 mL	第 1 天补充康奈尔 营养液 I 10 mL
	康奈尔营 养液 II	5.5~6.5	1 800~2 000	pH 值返回正常	去离子水	第 8 天, 补充 NaOH 8 mL	第 8 天, 补充康奈尔 营养液 II 4 mL

注:康奈尔营养液 I 主要养分:6.8 mmol/L $\text{NO}_3\text{-N}$ 、4.5 mmol/L K、2.4 mmol/L Ca、0.75 mmol/L $\text{PO}_4\text{-P}$ 、1.3 mmol/L Mg、2.55 mmol/L $\text{SO}_4\text{-S}$ 、0.75 mmol/L $\text{NH}_4\text{-N}$;康奈尔营养液II主要养分:12 mmol/L $\text{NO}_3\text{-N}$ 、6 mmol/L K、3 mmol/L Ca、1.6 mmol/L $\text{PO}_4\text{-P}$ 、1.7 mmol/L Mg、2 mmol/L $\text{SO}_4\text{-S}$ 、0.8 mmol/L $\text{NH}_4\text{-N}$ 。

式中 EC_i ——电导率测量值
 EC_c ——商用 EC 电极的测量值, $\mu\text{S}/\text{cm}$
 Δt ——稳定性测量时间, 取 12 h

应用试验采用两传感器测量值的拟合方程 k 系数和均方根误差 RMSE_f 作为评价指标。 E_A 越小且 $E_R < 10\%$, 传感器的准确度越高, 与标准值一致性和重复性越好; W_s 越小则单位时间内波动越小, 稳定性水平越好; RMSE_f 越小, 则说明柔性芯片与商用电极测量值差值越小, 测量越准确。

2 结果与分析

2.1 建模与验证

采用国标法标准 KCl 溶液对柔性 EC 传感芯片进行标定及测量准确性验证。柔性芯片测量阻抗与 KCl 溶液电导率间的相关关系, 如图 3a 所示。当建模 KCl 溶液电导率在 $25.8 \sim 3\,098\,\mu\text{S}/\text{cm}$ 范围变化时, 芯片测量阻抗在 $160 \sim 15\,000\,\Omega$ 之间, 幂函数拟合两参数间的相关性, 芯片标定方程为 $EC_f = 7.26 \times 10^5 Z^{-1.08}$, 其中, EC_f 为溶液电导率, Z 为交流阻抗法测得溶液阻抗, 决定系数 R^2 达到 0.99。

将柔性 EC 芯片、商用 EC 电极的电导率测量结果与溶液标准电导率进行对比, 结果如图 3b 所示。两传感器的测量结果分布在表示标准电导率的 1:1 线两侧, 其中, KCl 溶液电导率为 $2\,304\,\mu\text{S}/\text{cm}$ 时, 柔性芯片测量的偏差最大, 与标准值相差 $108.09\,\mu\text{S}/\text{cm}$; 电导率为 $1\,019.7\,\mu\text{S}/\text{cm}$ 时, 商用 EC 电极测量偏差最大, 为 $80.7\,\mu\text{S}/\text{cm}$ 。5 组标准液验证测定中, 柔性 EC 传感芯片及商用 EC 电极的绝对误差分别为 $-99.76 \sim 115.62\,\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 $-80.90 \sim 92.67\,\mu\text{S}/\text{cm}$, 相对误差分别为 $-5.89\% \sim 8.02\%$ (FS, 满量程范围) 和 $-7.93\% \sim 4.02\%$ (FS, 满量程范围)。

分析两种传感器测量结果与标准电导率值之间的相关性, 整理独立样本 t 检验统计, 如表 2 所示。两组测量结果与电导率标准值间的同性 t 检验显著

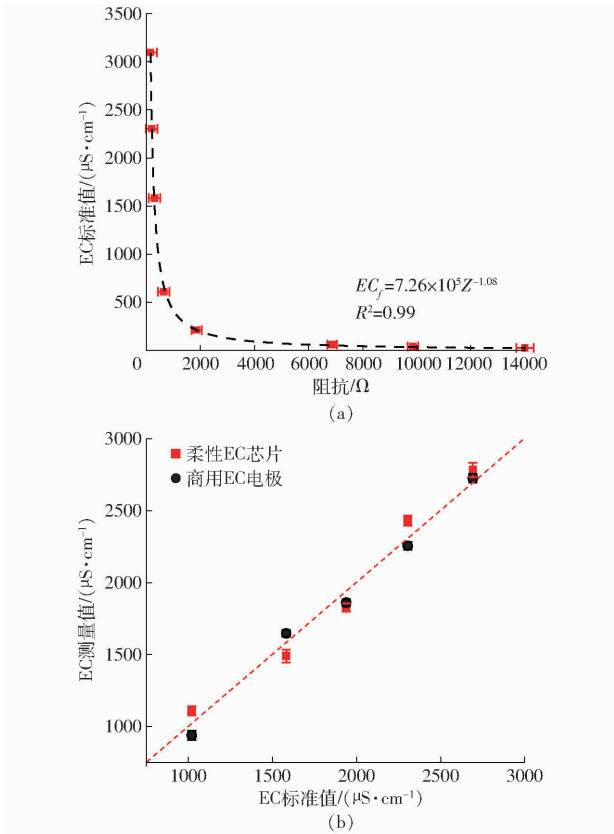


图 3 柔性 EC 传感芯片建模与验证

Fig.3 Modeling and validation of flexible EC sensors

性 (Sig. 值) 分别为 0.148 和 0.163, 测量值与标准值之间无显著差异。结果表明, 柔性 EC 传感芯片和商用 EC 电极的测量值与测试溶液标准电导率之间具有良好一致性, 柔性 EC 传感芯片对标准液的测量绝对误差小于 $115.62\,\mu\text{S}/\text{cm}$, 相对误差为 8.02% FS。自制柔性 EC 传感芯片的准确性及精度与商用 EC 电极性能相近。

2.2 性能测试

柔性 EC 芯片与商用 EC 电极响应时间对比分析如图 4a 所示。经测试, 两传感器的响应时间受溶液电导率影响较小, 测定过程中的响应时间基本保持恒定。在 $2\,304\,\mu\text{S}/\text{cm}$ 溶液中, 柔性 EC 芯片响应时间最长, 浸入溶液 10 s 后测定结果达到稳定。商用 EC

表 2 电导率传感器误差分析与样本 *t* 检验比较

电极	误差分析		独立样本 <i>t</i> 检验 (95% 置信区间)						
	$E_A/$	$E_R/\%$	t	自由度	Sig. 值 (双尾)	平均值差值/	标准误差差值/	下限/	上限/
	($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)					($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
柔性 EC 芯片	-99.76 ~ 115.62	-5.89 ~ 8.02	-1.558	11	0.148	-914.182	586.798	-2 205.716	377.353
商用 EC 电极	-80.90 ~ 92.67	-7.93 ~ 4.02	-1.496	11	0.163	-884.686	591.242	-2 186.000	416.628

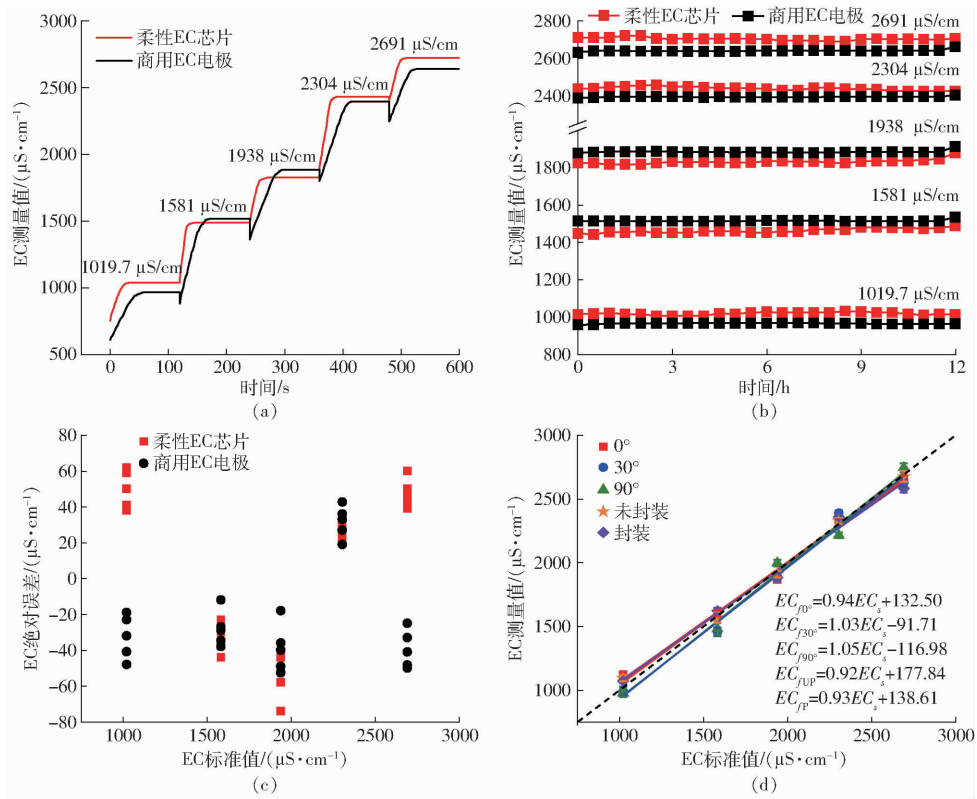


图 4 柔性 EC 传感芯片性能测定结果

Fig.4 Performance detection of flexible EC sensors

电极最大响应时间发生在标准液 1 938 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 测量时,时长达到 38 s。自制柔性 EC 芯片较商用 EC 电极的响应速度更快,自制柔性 EC 芯片较商用 EC 电极的平均响应时间缩短 70% 以上。

两种电极稳定性对比结果如图 4b 所示。连续 12 h 测量过程中,柔性 EC 芯片和商用 EC 电极测量数据均表现出不同程度波动,其中,1 938 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 标准液测量中,柔性 EC 芯片和商用 EC 电极测量结果波动均最大,绝对误差分别达 46.90、28.88 $\mu\text{S}/\text{cm}$,稳定性波动量分别为 3.91、2.41 $\mu\text{S}/(\text{cm}\cdot\text{h})$ 。平均而言,商用 EC 电极更为稳定,柔性 EC 传感芯片连续 12 h 的数据波动范围在 2.68 ~ 46.91 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间,相对误差小于 10%,两传感器稳定性水平较好。

基于两种传感器对 5 组标准液重复 5 次测定结果与标准电导率间的绝对误差对比,解析传感器重复性能,结果如图 4c 所示。柔性 EC 芯片、商用 EC 电极绝对误差分别为 -74 ~ 62 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 -53 ~ 43 $\mu\text{S}/\text{cm}$,两种电极重复性效果较为理想。

鉴于自制电极“柔”的特性,对其进行弯折及封装影响测试,结果如图 4d 所示。当芯片先后被弯折 0°、30°、90° 时,其标定曲线斜率由 0.94 变化至 1.05。芯片封装前后,斜率几乎未发生变化。对比弯折及封装影响,柔性芯片在 5 组独立试验中测量结果的最大绝对误差小于 43 $\mu\text{S}/\text{cm}$,数据相对波动量为 1.60%,弯折及封装影响可忽略。

2.3 传感器应用试验

对无土栽培生菜营养液 EC 参数开展连续 9 d 的动态追踪,实时获取商用 EC 电极与自制柔性 EC 芯片监测数据。每日 10:00 测定 EC 数据如图 5 所示。使用红色、绿色、紫色虚线分别代表 3 个生菜种植周期的 EC 监测正常范围,蓝色虚线代表 pH 值监测正常范围。

种植周期内,两种 EC 传感器准确追踪到营养液的更换操作,具体表现为:第 1 天,生菜由清水移栽至康奈尔营养液 I,柔性及商用 EC 传感器的数据分别从 1 170、1 209 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 变至 1 543、1 507 $\mu\text{S}/\text{cm}$,实时

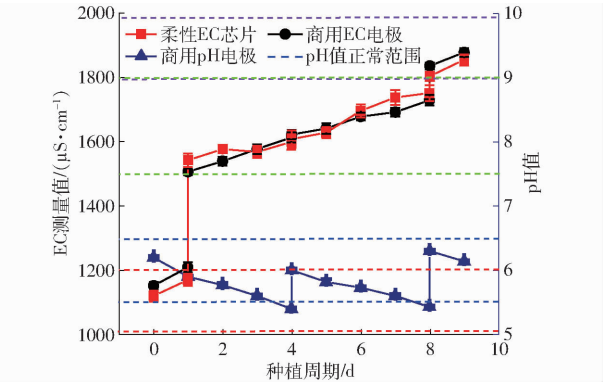


图5 EC传感器生菜营养液连续监测试验结果

Fig.5 On-line EC monitoring of hydroponic lettuce

获取营养液电导率变化量分别为373、298 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；第8天,将成熟期生菜定植至高浓度康奈尔营养液配方Ⅱ中,柔性及商用EC传感器数据分别从1 672、1 630 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 提高至1 805、1 837 $\mu\text{S}/\text{cm}$,实时获取营养液电导率变化分别为133、207 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。因生菜生长吸收和蒸腾等综合影响,营养液电导率的缓慢升高也灵敏地被两种传感器实时捕获。以缓苗期、种植期及成熟期为例,柔性和商用EC传感器测得溶液电导率变化量分别为50、209、51 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和57、223、42 $\mu\text{S}/\text{cm}$,数据变化趋势一致,变化幅值接近。同时,溶液pH值在种植第4天进行了补充NaOH调控,这一操作对营养液电导率的影响从两种EC传感器的数据波动上也有所体现。

种植周期内两传感器的测量偏差及数据相关性如表3所示。柔性芯片与商用电极间的测量值绝对误差小于46 $\mu\text{S}/\text{cm}$,相对误差小于3.2%。同时两种传感器数据一致性良好,均方根误差仅为

28.29 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

表3 柔性EC传感芯片与商用EC电极性能对比
Tab.3 Comparisons on flexible EC sensors and commercial EC sensor in hydroponic lettuce

参数	online monitoring		
	缓苗期 (第0~1天)	种植期 (第1~8天)	成熟期 (第8~9天)
商用EC测量值/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	1 152~1 209	1 507~1 630	1 837~1 879
柔性EC测量值/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	1 120~1 170	1 543~1 672	1 805~1 856
$E_A/(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	-39~-32	-14~46	-32~-23
$E_R/\%$	-3.2~-2.5	-0.9~2.9	-1.7~-1.2
斜率	1.03		
截距	-53.43		
$\text{RMSE}_f/(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	28.29		

3 结论

(1)柔性EC传感芯片尺寸为30 mm×40 mm,芯片阻抗响应与测试液电导率呈幂指数相关关系,标定方程为 $EC_f=7.26\times10^5Z^{-1.08}$, R^2 达0.99,测量绝对误差小于115.62 $\mu\text{S}/\text{cm}$,相对误差小于8.02%,可实现对标准电导率溶液的稳定测量。

(2)柔性芯片响应时间小于10 s,较商用EC电极缩短了70%以上,12 h内数据波动小于3.91 $\mu\text{S}/(\text{cm}\cdot\text{h})$,精度达到74 $\mu\text{S}/\text{cm}$,稳定性和重复性良好。弯折及封装对柔性芯片影响可忽略。

(3)柔性EC传感芯片可准确、实时获取水培生菜营养液电导率波动信息,与商用EC电极测定结果一致性较好,同步测定绝对误差小于46 $\mu\text{S}/\text{cm}$,相对误差小于3.2%,连续9 d测定结果的均方根误差为28.29 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

参 考 文 献

[1] 李登新. 环境工程导论[M]. 北京: 中国环境出版社, 2015.

[2] 李友丽, 郭文忠, 赵倩, 等. 基于水分、电导率传感器的黄瓜有机栽培灌溉决策研究[J]. 农业机械学报, 2017, 48(6): 263-270.
LI Youli, GUO Wenzhong, ZHAO Qian, et al. Irrigation scheduling based on moisture and electric conductivity sensors in organic culture of cucumber[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(6): 263-270. (in Chinese)

[3] 王明辉. 设施栽培营养液自动调控系统设计与研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2021.
WANG Minghui. Design and research of automatic control system of nutrient solution in protected cultivation[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2021. (in Chinese)

[4] 左志宇. 基于营养离子和长势信息的温室作物精确施肥技术研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2021.
ZUO Zhiyu. Study on precise fertilization technology of greenhouse crops based on nutrient ion and growth information[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2021. (in Chinese)

[5] 秦新惠, 李海波, 李鹏, 等. 无土栽培技术[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2015.

[6] 李宁. 土壤多参数复合传感器的研究与系统开发[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
LI Ning. Development and reserch of multi-parameter combination sensor for soil[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016. (in Chinese)

[7] SUDDUTH K A, DRUMMOND S T, KITCHEN N R. Accuracy issues in electromagnetic induction sensing of soil electrical conductivity for precision agriculture[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2001, 31(3): 239-264.

[8] AGAH A, MEIRE P, DECKERE E D. Laboratory calibration of TDR probes for simultaneous of measurements soil water content and electrical conductivity[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2019, 50(13): 1525-1540.

[9] 魏鸿怡, 孟繁佳. 基于四端法和时域反射法的土壤电导率测量研究[J]. 农业机械学报, 2019, 50(增刊): 237-242.
WEI Hongyi, MENG Fanjia. Soil electrical conductivity measurement based on four-terminal method and time domain reflectometry method[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(Supp.): 237-242. (in Chinese)

Chinese)

[10] 杨卫中, 王一鸣, 李保国, 等. 基于相位检测原理的 TDR 土壤电导率测量研究[J]. 农业机械学报, 2010, 41(11): 183 – 187.
YANG Weizhong, WANG Yiming, LI Baoguo, et al. Research of soil conductivity measuring technique with TDR based on phase detecting principle[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(11): 183 – 187. (in Chinese)

[11] 孟超, 杨玮, 张森, 等. 车载式土壤电导率与机械阻力实时测量系统[J]. 农业机械学报, 2019, 50(增刊): 102 – 107.
MENG Chao, YANG Wei, ZHANG Miao, et al. Development of real-time measurement system for vehicle mounted soil conductivity and mechanical resistance[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50 (Supp.): 102 – 107. (in Chinese)

[12] 陶毅, 孟繁佳, 盛文溢. 四端法土壤电导率传感器恒流源设计与试验[J]. 农业机械学报, 2020, 51(增刊2): 415 – 420.
TAO Yi, MENG Fanjia, SHENG Wenyi. Design and experiment of constant current source of four-terminal conductivity sensor [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(Supp.2): 415 – 420. (in Chinese)

[13] 杨玮, 韩雨, 李民赞, 等. 基于数字示波器的车载式土壤电导率检测系统研究[J]. 农业机械学报, 2020, 51(增刊2): 395 – 401.
YANG Wei, HAN Yu, LI Minzan, et al. Vehicle mounted soil conductivity detection system based on digital oscilloscope[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(Supp.2): 395 – 401. (in Chinese)

[14] 梁栋, 胡丽娜, 王秀, 等. 车载式大田土壤电导率在线检测系统设计与试验[J]. 农业机械学报, 2022, 53(6): 274 – 285.
LIANG Dong, HU Li'na, WANG Xiu, et al. Design and experiment of vehicle-mounted field soil electrical conductivity online detection system[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2022, 53(6): 274 – 285. (in Chinese)

[15] 韩长杰, 杨文奇, 窦汉杰, 等. 大田土壤电导率快速检测系统设计与试验[J]. 农业机械学报, 2022, 53(3): 301 – 310.
HAN Changjie, YANG Wenqi, DOU Hanjie, et al. Design and experiment of rapid detection system for field soil conductivity [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2022, 53(3): 301 – 310. (in Chinese)

[16] Kaidarova A, Marengo M, GERALDI N R, et al. Flexible conductivity, temperature, and depth sensor for marine environment monitoring[C]//2019 IEEE SENSORS. IEEE, 2019: 1 – 4.

[17] Thirstrup C, Deleebeeck L. Review on electrolytic conductivity sensors[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2021, 70: 1 – 22.

[18] Broadbent H A, Ketterl T P, Reid C S, et al. A low-cost, miniature CTD for animal-borne ocean measurements[C]//OCEANS 2010 MTS/IEEE SEATTLE. IEEE, 2010: 1 – 7.

[19] Zhou B, BIAN C, Tong J, et al. Fabrication of a miniature multi-parameter sensor chip for water quality assessment[J]. Sensors, 2017, 17(1): 157.

[20] 林兴楷. 集成式温度和电导率传感芯片的研制[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
LIN Xingkai. Development of integrated temperature and conductivity sensor chip [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019. (in Chinese)

[21] Wu Z, Wang J, BIAN C, et al. A MEMS-based multi-parameter integrated chip and its portable system for water quality detection[J]. Micromachines, 2020, 11(1): 63.

[22] Wu C, Gao W, Zou J, et al. Design and batch microfabrication of a high precision conductivity and temperature sensor for marine measurement[J]. IEEE Sensors Journal, 2020, 20(17): 10179 – 10186.

[23] Lu X, Zhang M, Wang L R, 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.

[24] 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.

[25] 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.

[26] Ishai P B, Talary M S, Caduff A, et al. Electrode polarization in dielectric measurements: a review[J]. Measurement Science and Technology, 2013, 24(10): 102001.

[27] Mazzeo B A, Flewitt A J. Two-and four-electrode, wide-bandwidth, dielectric spectrometer for conductive liquids: theory, limitations, and experiment[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102(10): 104106.

[28] Hyldgard A, Olafsdottir I, Olesen M, et al. FISH & CHIPS: four electrode conductivity/salinity sensor on a silicon multi-sensor chip for fisheries research[C]//Sensors, 2005 IEEE. IEEE, 2005: 1124 – 1127.

(上接第 312 页)

[24] Wang C Y, Bochkovski A, Liao H Y M. Scaled – YOLOv4: scaling cross stage partial network[C]//Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 2021: 13029 – 13038.

[25] 舒娜, 刘波, 林伟伟, 等. 分布式机器学习平台与算法综述[J]. 计算机科学, 2019, 46(3): 9 – 18.
SHU Na, LIU Bo, LIN Weiwei, et al. Survey of distributed machine learning platforms and algorithms[J]. Computer Science, 2019, 46(3): 9 – 18. (in Chinese)

[26] Ferrandi F, Castellana V G, Curzel S, et al. Bambu: an open-source research framework for the high-level synthesis of complex applications[C]//2021 58th ACM/IEEE Design Automation Conference (DAC). IEEE, 2021: 1327 – 1330.

[27] Jeong E J, Kim J, Tan S, et al. Deep learning inference parallelization on heterogeneous processors with tensorsrt[J]. IEEE Embedded Systems Letters, 2022, 14(1): 15 – 18.