

基于 SBS – EGaIn 修饰柔性 IrO_x 电极的土壤 pH 值原位监测方法

姚冲¹ 王茜茜¹ 王丽茹¹ 刘霞^{1,2} 刘刚^{1,3} 张淼^{1,3}

(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. 四川成都中农大现代农业产业研究院, 成都 611430;

3. 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: 为了应对柔性氧化铱(IrO_x)电极在 pH 值测量过程中易过度水合和韧性不足导致检测电位波动的问题, 本文提出了一种液态金属纤维(SBS – EGaIn)修饰的柔性 IrO_x 电极, 并对其进行了制备与测试。通过组分分析和微观形貌表征, 比较分析了 SBS – EGaIn 功能涂层的疏水特性对 IrO_x 水合反应的抑制效果及其作用机制。进一步系统评估了 SBS – EGaIn 修饰的柔性 IrO_x 电极在灵敏度、响应时间、重复性、长期稳定性等电化学性能参数方面的表现, 并通过疲劳测试验证了其在长期使用中的耐久性。试验结果表明, 当 pH 值为 3.3 ~ 9.8 时, 该电极灵敏度为 -62.50 mV/pH, 响应时间为 60 s, 电位漂移小于 1×10^{-3} mV/s, 对土壤中大量及微量离子的选择性系数小于 1×10^{-7} , 表现出良好的重复性、抗干扰性和稳定性。此外, 为进一步评估其在实际应用中的性能, 进行了为期 30 d 的土柱监测试验。柔性 pH 电极检测值与标准玻璃电极测量值高度一致, 误差不超过 0.1。不同土壤含水率条件下, 柔性 pH 电极与标准 pH 电极监测值 Cronbach's α 均不小于 0.969, 表明存在较高一致性。

关键词: 土壤 pH 值; 原位监测; 柔性传感器; 液态金属

中图分类号: S126

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2026)14-0013-09

OSID:



In-situ Soil pH Monitoring Using SBS – EGaIn Modified Flexible IrO_x Electrode

Yao Chong¹ Wang Qianqian¹ Wang Liru¹ Liu Xia^{1,2} Liu Gang^{1,3} Zhang Miao^{1,3}

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

2. Modern Agricultural Industry Research Institute of China Agricultural University In Chengdu, Chengdu 611430, China

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

Abstract: Aiming to address the issues of excessive hydration and insufficient toughness of flexible iridium oxide (IrO_x) electrodes during pH measurement, which often lead to potential fluctuations, a flexible IrO_x electrode modified with a liquid metal fiber (SBS – EGaIn) was proposed. The preparation and characterization of the proposed electrode were presented. Through compositional analysis and morphological characterization, the hydrophobic properties of the SBS – EGaIn functional coating and its inhibitory effect on the hydration reaction of IrO_x were investigated, along with the underlying mechanism. The electrochemical performance of the SBS – EGaIn-modified flexible IrO_x electrode was systematically evaluated in terms of sensitivity, response time, repeatability, and long-term stability. Additionally, its durability under prolonged use was verified through fatigue tests. Experimental results showed that, within a pH value range of 3.3 to 9.8, the electrode exhibited a sensitivity of -62.50 mV/pH, a response time of 60 s, and a potential drift of less than 1×10^{-3} mV/s. The selectivity coefficients for common ions (both macro and trace elements) in soil were below 1×10^{-7} , indicating good repeatability,

收稿日期: 2026 – 02 – 17 修回日期: 2026 – 03 – 18

基金项目: 京津冀环境综合治理国家科技重大专项(2026ZD1215200)、国家自然科学基金面上项目(32471994)和2025年度四川产研院省级支持项目

作者简介: 姚冲(1997—),女,博士生,主要从事农业信息获取技术研究,E-mail: yaochong@cau.edu.cn

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

anti-interference ability, and stability. To further evaluate its practical applicability, a 30 days soil column monitoring experiment was conducted. The pH values measured by the flexible electrode were highly consistent with those obtained using a standard glass electrode, with a deviation of less than 0.1. Under different soil moisture conditions, the Cronbach's α values between the flexible pH electrode and the standard pH electrode were all no less than 0.969, demonstrating a high level of consistency.

Key words: soil pH; in-situ monitoring; flexible sensor; liquid metal

0 引言

酸碱度(pH)是土壤环境监测中的核心指标,直接影响氮、磷、钾等元素的溶解度^[1],并决定着镉、铅、砷等有害元素在土壤中的有效性或毒性^[2-4]。因此,开展土壤 pH 值的原位实时监测,不仅为科学施肥提供依据,还能有效减少过量施肥引发的土壤污染和养分流失^[5-6]。目前,基于电化学传感原理的刚性 pH 电极(如金属氧化物电极、玻璃电极等)是土壤 pH 值监测的主要技术手段。在刚性电极优化方面,Xu 等^[7]采用铂敏感薄膜与 Nafion 改性膜构建工作电极,并引入石墨烯-壳聚糖复合膜修饰参比电极,有效提升了传感器的灵敏度。盛庆元等^[8]介绍了一种基于双层膜修饰铂的 pH 电极,电极输出电势 E 与 pH 值线性度好,决定系数 R^2 为 0.997。然而,刚性电极更适用于控制良好的环境,存在机械易损、温度和化学稳定性差、离子选择性误差以及较高的维护需求等局限^[9],难以在复杂和动态变化的环境中进行长期原位监测。为克服这些问题,研究者提出了柔性可穿戴 pH 传感器的设计方案^[10],有望为农田环境参数连续、长期、动态监测提供革命性技术方案^[11]。

氧化铱(IrO_x)作为柔性 pH 电极的敏感材料,凭借其独特的表面微观形貌及化学响应机制,能够与目标检测物 H^+ 离子快速且可逆地反应的能力,从而实现高灵敏度和宽线性范围的 pH 值检测^[12]。在柔性 IrO_x 电极研发方面,Mariani 等^[13]将化学合成的 IrO_x 颗粒嵌入 PEDOT:PSS 薄膜,制备的双端 pH 传感器在 pH 值 6.0 ~ 9.0 范围内展现出 $-(59 \pm 4) \text{ mV/pH}$ 的灵敏度。Liu 等^[14]利用循环伏安法制备了一种 IrO_x pH 传感器,该传感器在 pH 值为 4.0 ~ 7.0 区间,灵敏度达到 -67 mV/pH 。更重要的是, IrO_x 因其卓越的化学稳定性和耐腐蚀性^[15-16],能够在复杂、多样的土壤环境中长期稳定运行,具备可靠的长期应用潜力。此外, IrO_x 薄膜的制备工艺同样为其广泛应用提供了支持。它可以通过喷涂、溅射等工艺沉积在柔性基底上,具备良好的耐磨性和耐用性,且制备工艺简单,易于规模化生产^[17]。

尽管柔性 IrO_x 电极在许多应用中展现了其优越的性能,但其 pH 响应机制仍面临挑战,特别是水合程度的控制。 IrO_x 电极的 pH 响应依赖于 Ir^{4+} 和 Ir^{3+} 的转化过程,其比率及水合程度直接影响 IrO_x 表面羟基数量,从而决定电极的标准电位 E_0 ^[18-19]。然而,过度水合可能导致电位滞后和漂移,从而影响电极的准确性和稳定性,并可能对长期性能造成不利影响。此外,柔性 IrO_x 电极在应用中可能存在韧性不足问题,这限制了其在生长监测中的性能。

为了解决这些问题,近年来研究人员在电极材料上进行了多项创新,探索了多种功能修饰材料以增强电极性能^[20-21]。在疏水改性策略方面,Ma 等^[22]在通过在 PEDOT:PSS 中掺杂 Nafion,实现了电极表面亲疏水性的有效调控,进而保护敏感材料免受过度水合侵蚀。类似地,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)被用于抑制钙钛矿量子点的水解反应,同时增强了材料的耐久性和拉伸性能^[23-24]。这些疏水性材料通过有效的水合作用调控,提升了系统的稳定性和耐久性。在此背景下,液态金属(如镓铟合金,EGaIn)作为一种新兴材料,因其卓越的高导电性、抗疲劳性和高耐腐蚀性,也引起了广泛关注^[25]。特别是将液态金属与疏水性材料结合,能够进一步提升电极的拉伸性能,并增强其在应用中的稳定性和柔韧性^[26-27]。具体而言,液态金属与静电纺丝纳米纤维的结合,已被用于制备柔性电子器件(如柔性功能垫/电子皮肤)^[28-30]。Ma 等^[31]在静电纺丝弹性纤维毡上涂覆液态金属,制备了具有可拉伸性、高导电性和电稳定性的液态金属纤维毡。Wang 等^[32]则在静电纺丝热塑性聚氨酯(TPU)纤维薄膜表面印刷液态金属,制得的柔性电子器件展现出优异的柔韧性和稳定性。Lu 等^[27]以 EGaIn 和 SBS 为液结层,研制了一种全固态液态金属纤维垫基膜柔性参比电极。

针对上述问题,尽管目前研究展示了液态金属和纳米纤维材料的应用潜力,但它们与 IrO_x 柔性 pH 电极的结合尚未得到充分探讨。因此,本文研制一种基于液态金属纤维毡 SBS-EGaIn 修饰的 IrO_x 柔性 pH 电极,应用于土壤原位监测。并开展为期 30 d 的土柱原位监测试验,以评估该柔性传感器在

土壤原位监测中的性能及应用可行性。

1 材料与方法

1.1 传感器响应机理

基于 IrO_x 的 pH 传感器广泛应用于酸碱度测量,其工作原理主要依赖于 IrO_x 表面的水合作用与氧化还原反应。在与待测液接触时,表面的 IrO_x 会发生水合作用,吸附水溶液中的羟基,生成氧化铱水合物[IrO₂(OH)₂·2H₂O]²⁻。[IrO₂(OH)₂·2H₂O]²⁻ 对 H⁺ 的响应主要通过 Ir⁴⁺ 与 Ir³⁺ 的相互转化实现。反应方程式和电极电位响应符合能斯特方程式为

$$\text{IrO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{IrO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

$$\text{IrO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{IrO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-} + 2\text{H}_f^+ \quad (2)$$

$$2\{[\text{IrO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-} \cdot 2\text{H}_f^+\} + 2\text{e}^- + 2\text{H}_s^+ \leftrightarrow [\text{Ir}_2\text{O}_3(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{3-} \cdot 3\text{H}_f^+ + 3\text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

$$E = E_0 \pm \frac{2 \cdot 303RT}{zF} \ln \alpha \quad (4)$$

式中 E₀——标准电势, mV
R——气体常数,为 8.314 J/(K·mol)
T——绝对温度, K

F——法拉第常数,为 96 487 C/mol

z——离子电荷数

α——待测离子活度, mol/kg

其中 ± 为阳离子取正号,阴离子取负号。

在此基础上,本文提出一种改进的 IrO_x 基 pH 传感器,通过结合液态金属纤维毡 SBS-EGaIn 修饰层,进一步提升了传感器的稳定性和响应性能。传感器结构包括 AgNPs 导电层、SWCNTs 介导层、IrO_x 敏感层以及 SBS-EGaIn 保护层,如图 1a(柔性 pH 传感器制备流程及实物图)所示。SBS-EGaIn 表面凹凸不平的结构使其具有较大粗糙度和能容纳更多空气的能力。一方面, SBS-EGaIn 薄膜的厚度约为 120 μm,但薄膜厚度对透气性影响较小^[33],待测液中的 H⁺ 可穿过 SBS-EGaIn 纤维的空隙,在 IrO_x 表面达到反应平衡。另一方面,根据 Cassie-Baxter 空气润湿模型,当水滴落在电极表面时,凹陷中的空气可以提供支撑水滴的力,从而使表面疏水。SBS-EGaIn 的疏水性可有效限制 IrO_x 敏感层的过度水合作用。可控的水合作用减少了电极电位漂移,提高了电极稳定性。

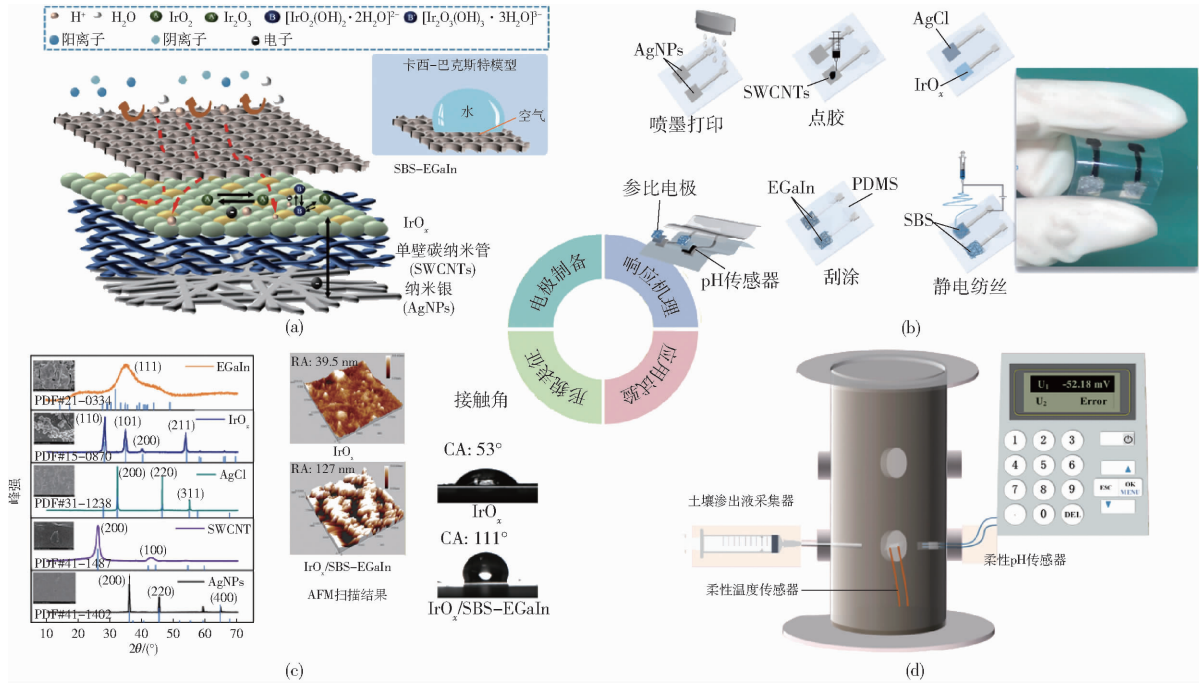


图 1 柔性 pH 电极制备及效果评价研究概况

Fig.1 Preparation and effect evaluation of flexible pH electrode

1.2 仪器与试剂

试验使用 CCI250GF-TC 型紫外线臭氧清洗机清洗 PET 基底。pH 电极使用 SCIENTIFIC2 型柔性微电子打印机制备,然后通过 HTL-300EX 型加热板烧结固化。电极与去离子水之间的接触角使用 CSCDIC-100 型接触角测量仪测量。用 CHN060 型商业 pH 玻璃电极测量溶液 pH 值以作对比,该电极

pH 值测量精度为 0.01,测量范围为 0~14,温度范围为 0~100℃。电化学测量中使用 R0303 型 Ag/AgCl 参比电极和 Pt017 型辅助电极购于天津艾达恒晟科技发展有限公司。电极电化学性能由 CHI660D 型电化学工作站测量,该设备电位测量范围为 ±10 V,电流测量范围为 ±250 mA,电流分辨率低于 0.01 pA,数据采集采用 16 位模数转换器,采样频率

达 1 MHz。电极的微观形貌通过 FESEM, SU8020 型场发射扫描电子显微镜观察, 表面化学元素组成及分布通过 XRD, BRUCKER D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪分析。XPS 型 X 射线光电子能谱通过 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子谱仪进行分析。使用 CSPM5500 型 AFM 原子力显微镜扫描表面形貌并计算平均粗糙度 (Ra)。本试验所用试剂购自 Sigma-Aldrich, AR 分析纯。银墨水和单壁碳纳米管 (SWCNTs) 墨水均购自上海幂方电子科技有限公司。

1.3 传感器制备

所研制柔性 pH 传感器结合喷墨打印、电化学沉积和电纺丝进行制备, 具体步骤如图 1b ($\text{IrO}_x/\text{SBS}-\text{EGaIn}$ pH 电极的响应机理) 所示。首先, 撕下 PET 基底上的保护膜, 用紫外清洗机清洗并去除表面的有机物。其次, 根据电极图案喷墨打印 AgNPs 墨水, 120℃ 加热固化 30 min。利用点胶工艺将 SWCNTs 涂覆到工作电极上, 作为 pH 电极的介导层, 形成三维增强导电网络, 在增强电极导电性的同时增加了电化学沉积的接触面积^[34], 有利于敏感材料 IrO_x 的后续沉积。 IrO_x 薄膜的制备采用计时电位法, 阳极电流为 0.001 5 A, 沉积时间为 15 min。沉积液制备方法采用文献[33]的方法。

SBS-EGaIn 薄膜的制备分为 3 个步骤: ①通过电纺丝制备 SBS 超弹性纤维垫。②在 SBS 纤维垫上涂覆 EGaIn。③通过预拉伸激活渗透性。在拉伸激活过程中, EGaIn 转化为网状多孔结构, 悬浮于 SBS 纤维之间, 自组织成横向网络和纵向弯曲结构, 具有高渗透性、稳定性和良好的生物相容性^[26, 32, 34]。

为进一步评估电极的表面特性, 各层的扫描微观结构和 XRD 结果如图 1c (pH 电极表征) 所示。从图 1c 可看出, 电极的各层都均匀一致地沉积在表面, 证明了各电极层的成功制备。AgNPs、SWCNT、 IrO_x 、AgCl 和 EGaIn 的典型 XRD 图谱分布在 $10^\circ \sim 90^\circ$ 内。针对传感器的孔隙率影响因素, 对 IrO_x 和 $\text{IrO}_x/\text{SBS}-\text{EGaIn}$ 薄膜表面进行了原子力显微镜形貌表征和接触角分析。原子力显微镜扫描得到的平均粗糙度和接触角分别为 39.5 nm/53° 和 127 nm/111°, 具体结果如图 1c (pH 电极表征) 所示。

1.4 传感器性能测试

1.4.1 传感芯片电化学性能测试

为评估液态金属纤维毡对柔性 IrO_x 电极的修饰效果, 比较 Nafion 修饰电极、PEDOT:Nafion 修饰电极和标准电极的电化学性能。试验制备 5 种不同

电极: IrO_x 电极 ($\text{IrO}_x - \text{ISE}$)、水合后的 IrO_x 电极 (Hydrated $\text{IrO}_x - \text{ISE}$)、Nafion 修饰的 IrO_x 电极 ($\text{IrO}_x/\text{Nafion} - \text{ISE}$)、PEDOT:Nafion 修饰的 IrO_x 电极 ($\text{IrO}_x/\text{PEDOT:Nafion} - \text{ISE}$) 和液态金属纤维毡修饰的 IrO_x 电极 ($\text{IrO}_x/\text{SBS}-\text{EGaIn} - \text{ISE}$)。利用电化学工作站的三电极系统, 以铂电极为对电极, 工作电极和参比电极分别与自制的柔性 pH 电极和参比电极相连, 测量 5 种电极灵敏度、电化学阻抗谱、离子抗干扰性、重复性、响应时间和稳定性。按照“正反正”顺序测试重复性, 并记录稳定电位。并探讨温度和弯曲对它们的影响。采用溶液分离法 (SSM)^[35], 对土壤中大量或微量营养元素离子 (包括 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-}) 进行选择测试。

1.4.2 传感芯片机械性能测试

为测试弯折对电极的影响, 使用 FlexTest 柔性材料与器件测试仪的推夹具完成疲劳试验。将待测电极固定在夹具两端, 利用开路电位法记录弯折对柔性电极的影响。设置运行参数如下: 运行距离为 10 mm, 运行速度为 10 mm/s, 运行次数为 15 000, 曲率为 4.694 mm^{-1} 。

1.4.3 土柱监测试验

为评估传感器的长期稳定性和监测性能, 本文设计了土柱原位监测试验, 试验示意图如图 1d 所示。试验中使用砂壤土, 土壤样品预处理按照“烘干、粉碎、过筛、计量、加液、搅拌、过滤”流程进行。土壤样品与液体比例为 1:2.5。试验包括 3 根土柱, 根据质量分别填充含水率为 20%、25% 和 30% 的砂壤土, 旨在探索柔性 pH 传感器的监测性能。自制的柔性 pH 传感器和温度传感器被埋入每个土柱的相同深度, 同时设置了土壤渗出液采集器, 用于收集土壤渗出液并供分析验证。对土壤 pH 值进行连续一个月的长期监测。从第 9 天到第 30 天, 每天向每个土柱中加入 60 mL 去离子水。此外, 为探究电极实用性, 进行了加标回收率测试和原位监测试验。加标回收率测试是离子选择电极 (ISE) 灵敏度测试的指标之一, 最能反映出离子选择电极在不同浓度下随着样品浓度变化的反应灵敏度。

2 结果与分析

2.1 SBS-EGaIn 修饰 IrO_x 机理

分别用 XPS 和 FESEM 观察 5 种电极元素化学状态和形态。5 种电极的 O 1s 光谱可分解为 2 个峰, 证明了 Ir^{3+} 、 Ir^{4+} 、O、 OH^- 、 H_2O 和 O^{2-} 的共存。不同电极 O 和 Ir 的特征峰位置如图 2a ~ 2e 所示。绿

色线表示 O²/OH⁻/结合水的峰值,紫色线表示 H²O 或吸收的 O²的峰值。IrO_x-ISE 电极的 O 1s 谱分峰后峰位分别在 529.6 eV 和 532.8 eV 2 个结合能位置。绿色线峰值强度大于紫色线,且表面有明显的氧化铱颗粒。Hydrated IrO_x-ISE 和 IrO_x/Nafion-ISE 的表面具有亲水性,氧化铱颗粒被吸附的水分子溶解,不断发生水合作用,紫色线的峰强度明显大于绿色线。PEDOT: Nafion 和 SBS-EGaIn 修饰 IrO_x pH 电极中的峰强度与 IrO_x-ISE 一致,可能由于 PEDOT: Nafion 和 SBS-EGaIn 的修饰使电极的表面处于疏水状态,这限制了测试过程中 IrO_x 的过度水合。FESEM 图像同样证明了这一现象, IrO_x-ISE、IrO_x/PEDOT: Nafion-ISE 和 IrO_x/SBS-EGaIn-ISE 具有明显的三维团簇 IrO_x 颗粒。而水合 IrO_x-ISE 和 IrO_x/Nafion-ISE 的形貌则更光滑,没有明显的团簇,其中的 IrO_x 颗粒可能由于与测试溶液的直接接触而溶解。

电极表面 O/Ir 比值变化情况如图 2f 所示。IrO_x-ISE 的比值为 5.41。此时,电极处于刚刚

制备好且不含水分的状态。电极表面呈现 Ir(Ⅳ)和Ir(Ⅲ)氧化物及其水合形式的混合态,因此 XPS 扫描显示较低的 O/Ir 比值。IrO_x-ISE 在水中浸泡后,电极表面会不断被润湿,并发生过度水合。水分子被吸附在 IrO_x 薄膜表面。氧原子相应增加。因此,Hydrated IrO_x-ISE 的 O/Ir 值显著增加到 33.60。IrO_x/Nafion-ISE 由于电极表面修饰层 Nafion 形成的物理屏障会延缓水分子进入,因此该电极的 O/Ir 值为 10, 小于 33.60,但 Nafion 亲水的固有属性无法持续限制测量过程中氧化铱的过度水合。IrO_x/PEDOT: Nafion-ISE 和 IrO_x/SBS-EGaIn-ISE 的 O/Ir 值分别为 7.45 和 5.71。它们 O/Ir 值与 IrO_x-ISE 接近,比 Hydrated IrO_x-ISE 小得多,表明 IrO_x 与水分子的水合得到了抑制。SBS-EGaIn 增加了疏水性,阻止了过度水合作用。

因此,所设计的 SBS-EGaIn 成功地限制了 IrO_x 的过度水合作用,确保了膜微观形态和组分特性的稳定。

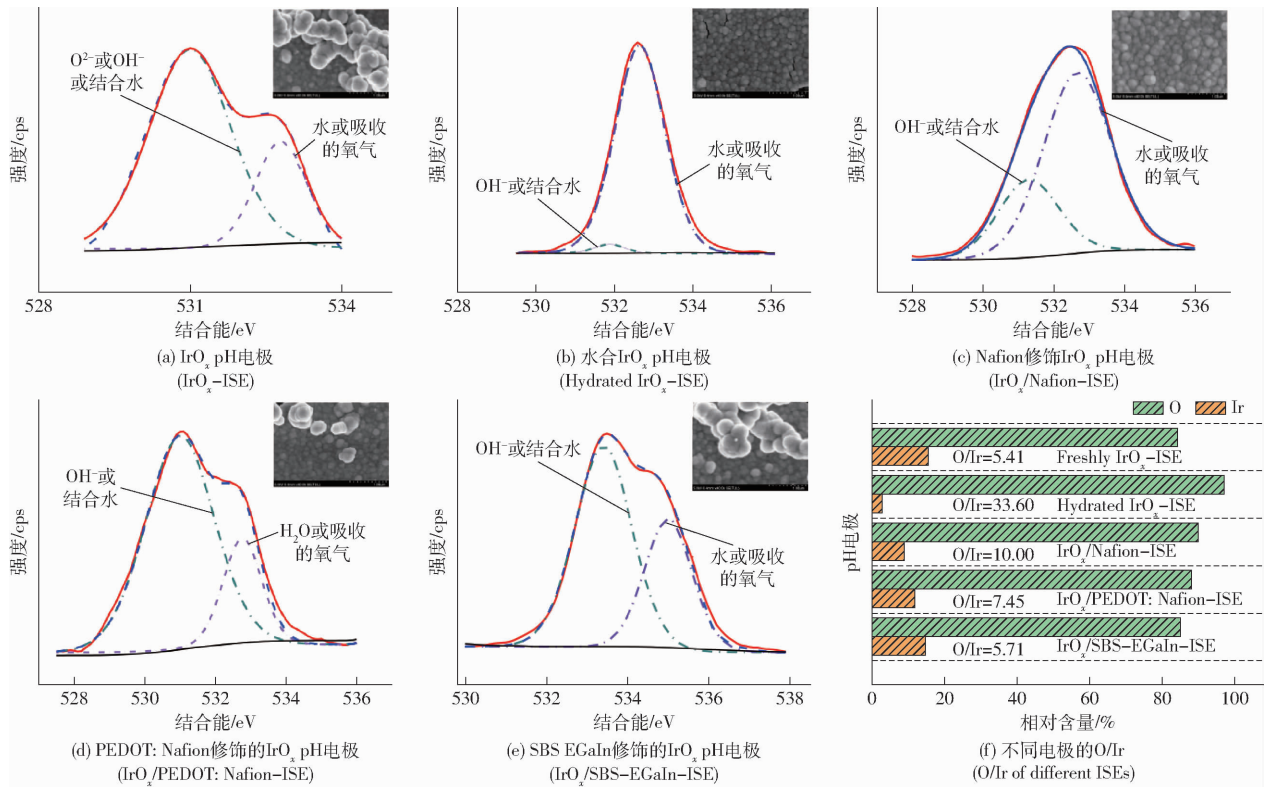


图 2 不同电极的 O 1s XPS 光谱和 FESEM 形貌

Fig. 2 O 1s XPS spectra and FESEM morphology of different ISEs

2.2 柔性 pH 传感器性能测试

探讨了不同 IrO_x 电极与去离子水之间的接触角特性,结果如图 3a 所示。IrO_x-ISE 与去离子水的接触角为 53°,随着时间推移会逐渐减小并趋于稳定。Hydrated IrO_x-ISE 与去离子水的接触角为 15°。经 Nafion 修饰后, IrO_x/Nafion-ISE 接触角增

加到 60°,仍具有亲水性。相比之下, IrO_x/PEDOT: Nafion-ISE 和 IrO_x/SBS-EGaIn-ISE 则显示出疏水特性,接触角分别为 90°和 110°,这与 XPS O/Ir 光谱的结论和所提出的 IrO_x 保护层机理一致。亲水性越强,水合作用越强,导致 XPS 光谱 O/Ir 值越高。

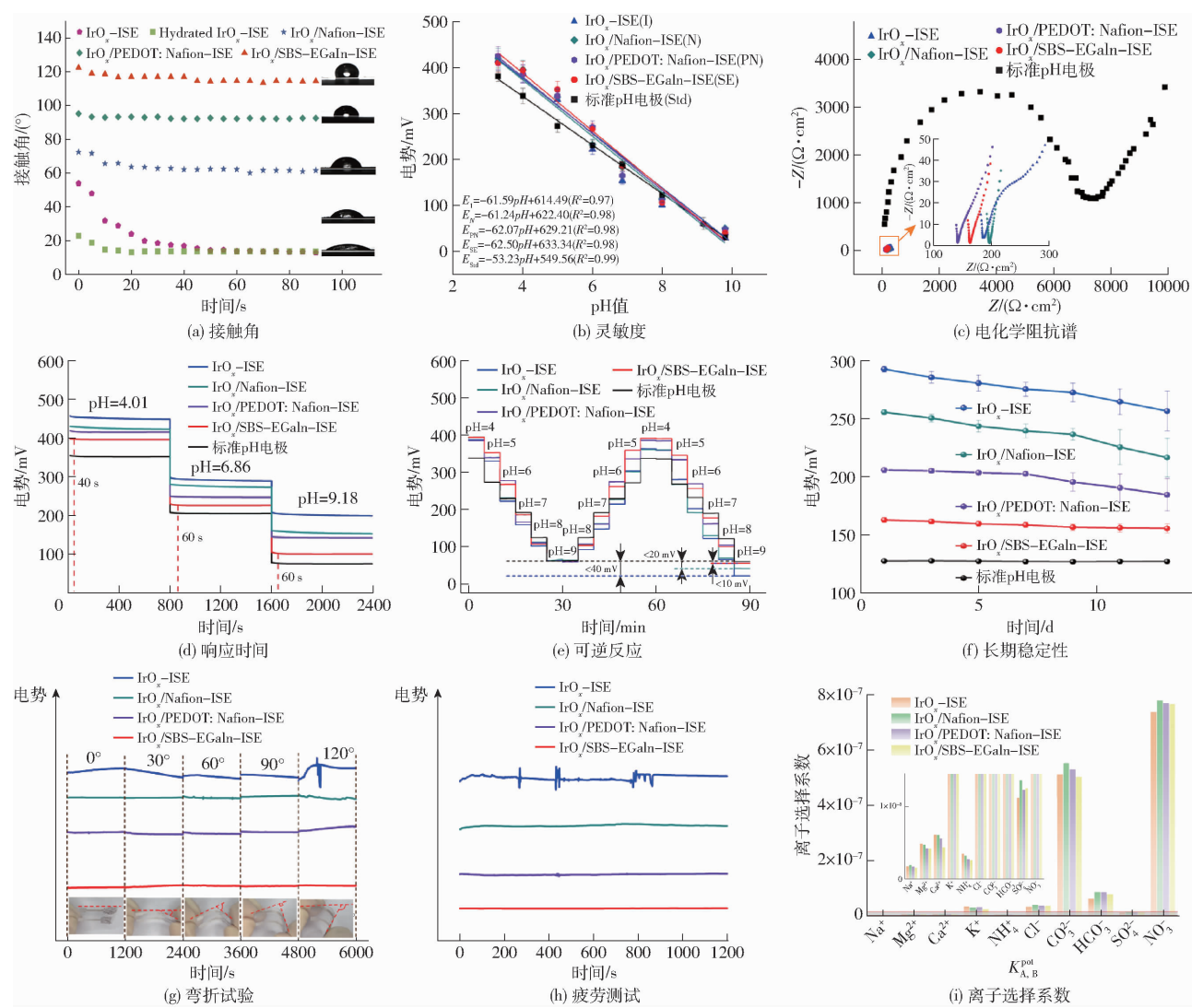


图3 不同pH电极的电化学性能比较

Fig. 3 Electrochemical performance comparison among pH electrodes

电极电位与pH值之间的线性关系如图3b所示。当pH值为3.3~9.8时,电极电位随pH值增加而降低。电极电位与pH值之间呈良好的线性关系, R^2 高于0.97。所制备的 $\text{IrO}_x/\text{SBS}-\text{EGaIn}-\text{ISE}$ 柔性电极,响应灵敏度为 -62.50 mV/pH ,表明混合态 IrO_x 产生了超能斯特响应。与标准玻璃pH电极相比,柔性ISE的响应灵敏度更高,提升10%。

在pH值为6.18的缓冲溶液中进行EIS测试,结果如图3c所示。高频电弧对应电极在pH缓冲溶液中的电化学响应,而低频电弧表示离子选择膜(ISM)的特性。电荷转移阻抗(R_{ct})反映ISM与液体界面之间的转移电阻, R_{ct} 越小,电荷传输越容易。拟合结果表明,标准玻璃pH电极的 R_{ct} 为 $9\,978\,\Omega$,与之相比,柔性电极的 R_{ct} 相对较小,约为 $40\,\Omega$,表明了柔性电极良好的电荷传输性能。

在酸性(pH值为4.01)、中性(pH值为6.86)和碱性(pH值为9.18)溶液中,对5种电极响应时间进行了测试,响应时间情况如图3d所示。结果表

明, $\text{IrO}_x/\text{SBS}-\text{EGaIn}-\text{ISE}$ 电极在3种不同溶液环境中,均能在置于该溶液后60 s内迅速达到稳定状态。相比之下,其余4种电极的响应时间均超过180 s。 $\text{IrO}_x/\text{SBS}-\text{EGaIn}-\text{ISE}$ 在响应时间方面展现了更优异的性能。

在pH缓冲溶液中,对5种电极进行了3个循环的电位差测量,结果如图3e所示。所有pH传感器的电压滞后均小于10 mV。这一优异性能得益于SBS-EGaIn修饰层的保护作用,它确保了氧化铱薄膜在测试过程中保持均匀和稳定的状态。由于土壤pH值变化通常是长期、缓慢、微小的,且变化趋势通常是单调的,因此,传感器低滞后性可以满足现场监测实际需求。

在长期稳定性测试中,连续14 d采集电极电位变化数据,随时间变化的情况如图3f所示。由图3f可知, IrO_x-ISE 和 $\text{IrO}_x/\text{Nafion}-\text{ISE}$ 的电位漂移在14 d内下降50 mV。与此同时, $\text{IrO}_x/\text{PEDOT}:\text{Nafion}-\text{ISE}$ 的电位在第1周下降不超过10 mV,然

而,由于 PEDOT:Nafion 与基底表面的粘附性较差导致脱落。因此第 2 周该电极电位出现了急剧的波动性下降。IrO_x/SBS-EGaIn-ISE 在 14 d 内电位漂移不超过 10 mV,并且没有发现脱落现象,显示出卓越的稳定性。

为评估柔性 pH 电极在长期使用中的弹性、耐久性和稳定性,进行了不同角度的弯折试验和疲劳测试。分别对电极进行 0°、30°、60°、90°、120° 弯折,同时测量了电极电位变化,如图 3g 所示。4 种 IrO_x 电极的电位响应表现出了不同的稳定性和性能。其中,未修饰的 IrO_x-ISE 电极在 120° 弯折时出现 1 次显著电位波动;IrO_x/Nafion-ISE 则表现出相对平稳的电位响应,表明 Nafion 涂层在提高电极稳定性方面起到了积极作用;IrO_x/PEDOT-Nafion-ISE 波动幅度较小,PEDOT 的引入进一步提升了电极的机械电化学稳定性。相比之下,IrO_x/SBS-EGaIn-ISE 展现了最佳的稳定性,电位波动小于 2.5 mV,这表明 SBS-EGaIn 修饰层提供了卓越的电极稳定性,使其在长期使用下依然能够保持高效

的电化学性能。1 200 s 连续弯折疲劳测试结果如图 3h 所示,IrO_x/SBS-EGaIn-ISE 电极的电位波动幅度最小,显著优于其他 3 组电极。这一结果表明,SBS-EGaIn 修饰层不仅增强了电极的柔韧性,还有效提升了其在反复机械形变下的长期电化学稳定性,具备良好的应用前景。

此外,本文采用溶液分离法对 SBS-EGaIn 修饰 IrO_x-pH 电极的选择性进行了深入探讨。相关选择性系数数据如图 3i 所示,所有选择性系数均低于 1×10^{-7} ,这表明该电极在土壤环境监测中展现出了卓越的选择性。

2.3 柔性 pH 传感器应用试验

为评估 IrO_x/SBS-EGaIn-ISE 柔性 pH 电极在长期原位监测中的实际应用性能,开展了为期 30 d 的土柱监测试验。试验过程中,土壤温度保持在 20℃ 左右,波动幅度小于 3℃。设置 3 种不同土壤含水率(质量百分比)20%、25% 和 30%。土柱内 pH 值通过柔性 pH 电极与标准 pH 电极进行实时监测和对比,结果如图 4 所示。

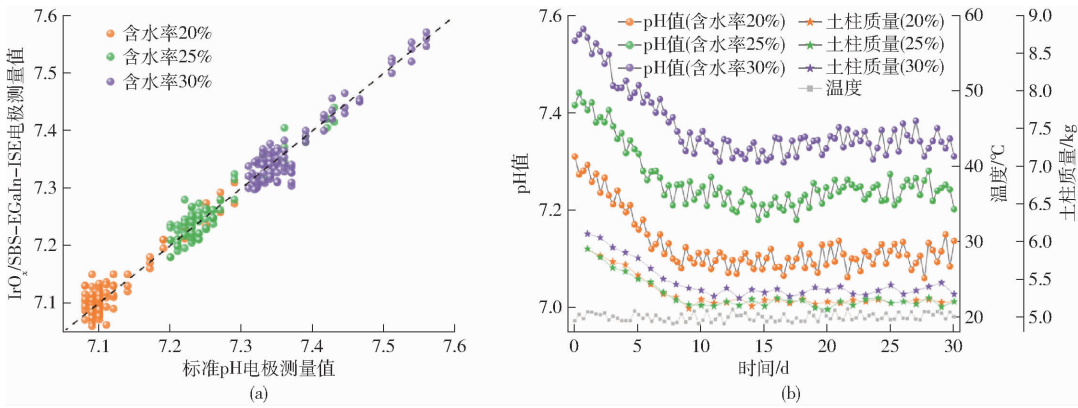


图 4 土柱原位长期监测试验

Fig.4 In-situ soil column continuous monitoring

第 1 天,当土壤含水率为 20%、25% 和 30% 时,标准 pH 电极与柔性 pH 传感器的初始监测值对比结果显示,二者的绝对偏差均小于 0.02,具体为:当含水率 20% 时,测得 pH 值为 7.29 和 7.31;当含水率 25% 时,pH 值分别为 7.43 和 7.42;当含水率 30% 时,pH 值分别为 7.56 和 7.55。试验数据显示,二者具有良好的匹配性,绝对误差不超过 0.1,验证了柔性 pH 传感器的准确性。

在后续 8 d 内,未进行灌水操作,土柱内水分通过自然蒸发逐渐减少。土柱质量和 pH 值在此期间呈下降趋势。初始含水率为 20%、25% 和 30% 的土柱,质量分别下降 0.79、0.68、0.67 kg,水分蒸发量与土柱质量变化一致。对应的土壤渗出液 pH 值分别下降 0.19、0.20 和 0.22,柔性 pH 传感器监测值分别下降 0.21、0.16 和 0.19。

从第 9 天起,每天向土柱内加入 60 mL 去离子水,以确保蒸发和灌溉水量接近平衡,维持土柱的稳定水分含量。在此期间,土柱质量和 pH 值趋于稳定,波动幅度减小。在 30 d 测试周期结束时,标准 pH 电极监测值分别降至 7.09、7.22 和 7.34,标准偏差小于 0.017;柔性 pH 传感器监测值分别降至 7.10、7.23 和 7.33,标准差小于 0.02,表明柔性电极在长期监测中保持了良好的稳定性。

为了进一步验证不同土壤含水率条件下 pH 值测量结果的稳定性和可靠性,对标准 pH 电极与 IrO_x/SBS-EGaIn-ISE 传感器 pH 值进行了统计,如表 1 所示。在土壤含水率 20%、25% 和 30% 条件下,2 种电极 pH 值平均值差异非常小,标准差分别不大于 0.067、0.069,表明其测量精度相近。在可靠性分析中,Cronbach's α 系数和 CITC 值都

表 1 不同土壤含水率条件下 pH 值预测与标准值统计结果

Tab. 1 Statistical results of pH prediction and standard values under different soil moisture conditions

土壤含水率/%	电极	pH 值	pH 值平均值	标准差	可靠性分析	
					CITC	α 信度系数
20	标准 pH 电极	7.06 ~ 7.31	0.058	7.12	0.942	0.969
	IrO _x /SBS - EGaIn - ISE	7.08 ~ 7.29	0.055	7.12		
25	标准 pH 电极	7.24 ~ 7.26	0.059	7.25	0.953	0.976
	IrO _x /SBS - EGaIn - ISE	7.24 ~ 7.29	0.061	7.26		
30	标准 pH 电极	7.35 ~ 7.38	0.067	7.37	0.954	0.976
	IrO _x /SBS - EGaIn - ISE	7.35 ~ 7.38	0.069	7.37		

高于 0.94,表明 IrO_x/SBS - EGaIn - ISE 柔性 pH 电极在长期监测中的一致性和可靠性非常高,测量结果具有很强的内部一致性和有效性,适合用于长期监测应用。

3 结论

(1)制备了一种用于土壤原位 pH 值监测的全新 IrO_x/SBS - EGaIn - ISE 柔性电极。利用 SBS - EGaIn 表面形貌的分形特性及其疏水机制,有效抑制了 IrO_x 柔性 pH 电极在连续测试过程中的过度水合现象,从而显著增强了电极稳定性和可重复性。测试结果表明,该电极电位漂移降低至 1 × 10⁻³ mV/s,提高了传感器长期稳定性。

(2)所制备的 IrO_x/SBS - EGaIn - ISE 柔性电极在 pH 值为 3.3 ~ 9.8 范围内展现出超能斯特响应,响应灵敏度为 -62.50 mV/pH,较传统刚性玻璃 pH 电极响应灵敏度提升 10%。

(3)土柱监测试验验证了 IrO_x/SBS - EGaIn - ISE 柔性 pH 电极在长期原位监测中的稳定性和准确性。在不同土壤含水率条件下(20%、25% 和 30%),标准 pH 电极与柔性 pH 电极 pH 测量值差异非常小,标准差不大于 0.067 和 0.069,显示出良好的匹配性。统计分析结果表明,2 种电极的 Cronbach's α 系数和 CITC 值均大于 0.94,表明柔性 pH 电极具有很高的内部一致性和可靠性,适合长期监测应用。

参 考 文 献

[1] Kasera R K, Gour S, Acharjee T. A comprehensive survey on IoT and AI based applications in different pre-harvest, during-harvest and post-harvest activities of smart agriculture[J]. Computers and Electronics in Agriculture,2024, 216: 108522.

[2] Vargas L K, Costa P B, Beneduzi A, et al. Soil fertility level is the main modulator of prokaryotic communities in a meta-analysis of 197 soil samples from the Americas and Europe[J]. Applied Soil Ecology, 2023, 186: 104811.

[3] 周洪印, 刘志宗, 谭福民, 等. 农田土壤铅有效态分析法(AB - DTPA)的优化与验证[J]. 农业工程学报, 2023, 39(24): 109 - 116.

Zhou Hongyin, Liu Zhizong, Tan Fumin, et al. Optimization and validation of lead effective state analysis method (AB - DTPA) in farmland soils[J]. Transactions of the CSAE, 2023, 39(24): 109 - 116. (in Chinese)

[4] Hernandez-Ramirez A G, Martinez-Tavera E, Rodriguez-Espinosa P F, et al. Detection, provenance and associated environmental risks of water quality pollutants during anomaly events in River Atoyac, Central Mexico: a real-time monitoring approach[J]. Science of the Total Environment, 2019, 669: 1019 - 1032.

[5] Postolache S, Sebastiao P, Viegas V, et al. IoT-based systems for soil nutrients assessment in horticulture[J]. Sensors, 2022, 23(1): 403.

[6] 韩天富,柳开楼,黄晶,等. 近 30 年中国主要农田土壤 pH 时空演变及其驱动因素[J]. 植物营养与肥料学报,2020, 26(12):2137 - 2149.

Han Tianfu, Liu Kailou, Huang Jing, et al. Spatio-temporal evolution of soil pH and its driving factors in the main Chinese farmland during past 30 years[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers,2020, 26(12): 2137 - 2149. (in Chinese)

[7] Xu K, Zhang X, Chen C, et al. Development and performance of an all-solid-stated pH sensor based on modified membranes [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13(3): 3080 - 3090.

[8] 盛庆元, 张西良, 李萍萍, 等. 双层膜锑 pH 电极及其测试仪的研制与应用 [J]. 农业工程学报, 2013, 29(6): 59 - 65.

Sheng Qingyuan, Zhang Xiliang, Li Pingping, et al. Development and application of double-layer membrane antimony pH electrode and its tester[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(6): 59 - 65. (in Chinese)

[9] Merl T, Rasmussen M R, Koch L R, et al. Measuring soil pH at in situ like conditions using optical pH sensors (pH-optodes) [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2022, 175: 108862.

[10] Yu A, Zhu M, Chen C, et al. Implantable flexible sensors for health monitoring[J]. Advanced Healthcare Materials, 2024, 13(2): 2302460.

[11] Li X H, Li M Z, Li J Y, et al. Wearable sensor supports in-situ and continuous monitoring of plant health in precision agriculture era[J]. Plant Biotechnology Journal, 2024, 22: 1516 - 1535.

- [12] Fog A, Buck R P. Electronic semiconducting oxides as pH sensors[J]. *Sensors and Actuators*, 1984, 5(2): 137–146.
- [13] Mariani F, Serafini M, Gualandi I, et al. Advanced wound dressing for real-time pH monitoring[J]. *ACS Sensors*, 2021, 6(6): 2366–2377.
- [14] Liu X Y, Pei Y X, Wang Y X, et al. Performance of IrO_x pH sensor prepared by electrochemical and thermal oxidation[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2022, 22: 13.
- [15] Hong S W, Kim M Y, Weon Y J, et al. Iridium oxide nano-needles using electrodeposition for highly stable and sensitive pH sensor[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2025, 979: 118921.
- [16] Yang X, Chao J C. Integrated pH and sodium sensor array based on iridium oxide film[C]//2018 IEEE Sensors. IEEE, 2018: 1–4.
- [17] 阎鑫, 张秋禹, 卢锦花, 等. 铱金属及其氧化物薄膜的制备与应用研究进展[J]. *稀有金属*, 2004, 28(4): 756–761.
Yan Xin, Zhang Qiuyu, Lu Jinhua, et al. Recent progress in preparation and application for iridium/oxide films[J]. *Rare Metals*, 2004, 28(4): 756–761. (in Chinese)
- [18] Huang F F, Bi P, Wan Z W, et al. Insight into the factors of thermal oxidation influencing properties of iridium oxide electrodes[J]. *Sensors and Materials*, 2020, 32(10): 3313–3334.
- [19] Wang P G, Guo T F, Zhao T J, et al. Effect of oxidization temperatures and aging on performance of carbonate melt oxidized iridium oxide pH electrode[J]. *Sensors*, 2019, 19(21): 4756.
- [20] Xue J J, Wu T, Dai Y Q, et al. Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119: 5298–5415.
- [21] Carli S, Bianchi M, Zucchini E, et al. Electrodeposited pedot: nafion composite for neural recording and stimulation[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2019, 8(19): 1900765.
- [22] Ma S, Qiao W, Cheng T, et al. Optical-electrical-chemical engineering of PEDOT: PSS by incorporation of hydrophobic nafion for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(4): 3902–3911.
- [23] Liao H, Guo S, Cao S, et al. A general strategy for in situ growth of all-inorganic cspx3 (x = br, i, and cl) perovskite nanocrystals in polymer fibers toward significantly enhanced water/thermal stabilities[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6: 1800346.
- [24] Lin C C, Jiang D H, Kuo C C, et al. Water-resistant efficient stretchable perovskite embedded fiber membranes for light-emitting diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 2210–2215.
- [25] Daeneke T, Khoshmanesh K. Liquid metals: fundamentals and applications in chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(11): 4073–4111.
- [26] Limmer D T, Willard A P, Madden P, et al. Hydration of metal surfaces can be dynamically heterogeneous and hydrophobic [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110(11): 4200–4205.
- [27] Lu Q, Liu W, Chen D, et al. Hydrophobic association-improved multi-functional hydrogels with liquid metal droplets stabilized by xanthan gum and pedot:PSS for strain sensors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 271: 132494.
- [28] Zhang J H, Li Z, Xu J, et al. Versatile self-assembled electrospun micropylam arrays for high-performance on-skin devices with minimal sensory interference[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 5839.
- [29] Cao J, Liang F, Li H, et al. Ultra-robust stretchable electrode for e-skin: in situ assembly using a nanofiber scaffold and liquid metal to mimic water-to-net interaction[J]. *InfoMat*, 2022, 4: e12302.
- [30] Yi P, Zou H H, Yu Y H, et al. Mxene-reinforced liquid metal/polymer fibers via interface engineering for wearable multifunctional textiles[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 14490–14502.
- [31] Ma Z J, Huang Q Y, Xu Q, et al. Permeable superelastic liquid-metal fibre mat enables biocompatible and monolithic stretchable electronics[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(6): 859–868.
- [32] Wang M, Ma C, Uzabakirho P C, et al. Stencil printing of liquid metal upon electrospun nanofibers enables high-performance flexible electronics[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 19364–19376.
- [33] Yamanaka K. Anodically electrodeposited iridium oxide films (aeirof) from alkaline solutions for electrochromic display devices [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1989, 28(4): 632.
- [34] Ges I A, Ivanov B L, Schaffer D K, et al. Thin-film irox ph microelectrode for microfluidic-based microsystems [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2005, 21(2): 248–256.
- [35] Ali M A, Jiang H, Mahal N K, et al. Microfluidic impedimetric sensor for soil nitrate detection using graphene oxide and conductive nanofibers enabled sensing interface[J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2017, 239: 1289–1299.