

# 探测地球深部极端条件下物质的高温高压 化学传感器

张雪彤, 张荣华, 胡书敏

国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 地球化学动力学实验室,  
中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037

对大洋中脊的探测带来了大量科学发现。现代地球科学需要发展极端条件下的原位快速检测技术, 需要发明研制多种高温高压化学传感器。目的是原位测量和认识地球深部极端条件下物质的性质。同时, 新材料合成制备技术的发展促进了新型高温高压化学传感器研制和革新。

大洋中脊热水探测技术, 即多参数快速检测技术, 其中重要的是高温高压化学传感器。

美国深海探测的 ALVIN 潜水艇广泛使用的 YSZ 化学传感器 (氧化钇稳定的氧化锆陶瓷, YSZ: Yttria Stabilized Zirconia)。这种传感器是以 YSZ (Hg/HgO) 电极为核心与 Ag/AgCl 电极、Au 或 Pt 电极、Ag/Ag<sub>2</sub>S 电极组成的 pH、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 的集成化高温高压化学传感器, 用于检测深海极端环境下的 pH、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 等参数, 还可用于监测高温高压流体和反应动力学过程。这种化学传感器的特点是高温条件下比较灵敏, 但在 200°C 条件下不灵敏。

我们在国家科技部 863 项目和中国地质调查局项目的支持下, 成功研制发明了高温高压化学传感器: Zr/ZrO<sub>2</sub> 为核心的高温高压化学传感器 (国际上首次做出, 国家发明专利), 可原位测量高温高压流体的 pH、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、Eh 等多化学参数的高温高压化学传感器。(为 2010 年度国家技术发明奖二等奖“高温高压流体和流动反应装置、方法和整合技术”的一个重要组成部分, 获奖者: 张荣华) (Zhang et al., 2006; 2008; 2013)。

## 1 Zr/ZrO<sub>2</sub> 高温高压化学传感器

### 1.1 国际上首次发明的 Zr/ZrO<sub>2</sub> 高温高压化学传感器

Zr/ZrO<sub>2</sub> 高温高压化学传感器是以 Zr/ZrO<sub>2</sub> 电极为核心

心组成集成化高温高压化学传感器: 包括 pH、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 和 Eh 化学传感器。可适于 0-400°C/40MPa (更高温压) 原位测量流体 pH、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、Eh 等参数。Zr/ZrO<sub>2</sub> 电极是国际第一次成功作为高温高压化学传感器使用, 优于国际界 YSZ/HgO/Hg 电极。我们研制的各类传感器具有新结构和新工艺。创新在于可在大温度范围内连续使用, 体积小, 稳定性强, 长寿命。适于直接投入极端环境下使用。代表国际发展最新方向, 优于国际同类研究水平, 国际市场上无产品。(Zhang et al., 2007; 2009)

### 1.2 pH 高温高压化学传感器

pH 高温高压化学传感器在由低温至高温条件下 (400°C/40MPa), 均可使用。传感器设计如下:

Ag | AgCl | Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O | ZrO<sub>2</sub> | Zr, Zr/ZrO<sub>2</sub> 作测量电极, 用 Ag|AgCl 作参比电极, 测量电极电位 ΔE 对于溶液的 pH 响应。可以根据能斯特方程计算 pH。

电池的电位 ΔE (V)<sub>T,P</sub> 是与 pH 之间应有函数关系如下:

$$\Delta E(V)_{T,P} = \Delta E^\circ + \frac{2.3026RT}{F} [\log a(\text{Cl}^-) - 1/2 \log a(\text{H}_2\text{O})] - \frac{2.3026RT}{F} \text{pH}_{T,P} \quad (1)$$

高温高压下传感器的电位 ΔE(V)<sub>T,P</sub> 在确定的 Cl<sup>-</sup> 浓度和 T-P 条件下与 pH 有函数关系。F 是法拉第常数 (Faraday constant), T 是绝对温度 K, R 是气体常数, ΔE° 电池的标准电位。它可以由每一个电极的标准电位 E°<sub>(Ag/AgCl)</sub> 和 E°<sub>(Zr/ZrO<sub>2</sub>)</sub> 计算获得; pH<sub>T,P</sub> 是高温高压下的 pH 数值; a (H<sub>2</sub>O) 表示水的活度。

标定方法: 用 NaCl-HCl-H<sub>2</sub>O 作高温高压标准溶液, 预测高温高压时电极电位与高温 pH 的数值关系。高温高压下标定实验证明 Zr/ZrO<sub>2</sub> 电极, 替代国际/美国使用的 YSZ/HgO/Hg 传感器。

### 1.3 H<sub>2</sub> 高温高压化学传感器

H<sub>2</sub> 高温高压化学传感器在由低温至高温条件下 (400°C/40MPa), 均可使用。传感器设计如下:

Au 或 Pt | H<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O | ZrO<sub>2</sub> | Zr, Au 或 Pt 作为测量电极, Zr/ZrO<sub>2</sub> 电极作为参比电极。

### 3.4 H<sub>2</sub>S 高温高压化学传感器

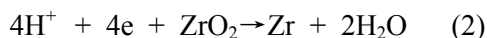
H<sub>2</sub>S 高温高压化学传感器在由低温至高温条件下 (400°C/40MPa), 均可使用。传感器设计如下:

Ag | Ag<sub>2</sub>S | H<sub>2</sub>S, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O | ZrO<sub>2</sub> | Zr, Ag/Ag<sub>2</sub>S 作为测量电极, Zr/ZrO<sub>2</sub> 电极作为参比电极。

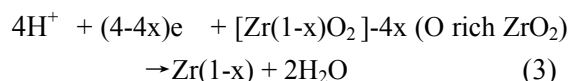
## 2 Zr/ZrO<sub>2</sub> 电极的 ZrO<sub>2</sub> 纳米膜结构与电化学性能研究

扫描电镜 (SEM)、电子探针 (EPMA) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 研究发现 Zr/ZrO<sub>2</sub> 电极的成功制备取决于 ZrO<sub>2</sub> 纳米膜和的 Zr/ZrO<sub>2</sub> 界面特殊的结构性质。一个优质的电极是 Zr 金属丝上面有一层质密结实的 ZrO<sub>2</sub> 纳米膜。SEM 和 HRTEM 观测发现好的电极的 ZrO<sub>2</sub> 纳米膜, 从外向里, 顺序是: 1) 富氧的 ZrO<sub>2</sub> 带, 结晶好的柱状晶体; 2) ZrO<sub>2</sub> 带, 这两带合计约 20μm; 3) 富氧的 Zr 带; 4) 含氧 Zr 带; 5) Zr 金属。HRTEM 分析纳米膜为 50 左右纳米结晶。HRTEM 的电子图象分析和同步辐射光源的 EXAFS 分析表明它为单斜晶系。

XPS 的研究进一步使我们认识 ZrO<sub>2</sub> 纳米膜的结构性质。ZrO<sub>2</sub> 纳米膜的结构电学性质是特别的。由于氧过量, 造成表层带的负电荷和 Zr<sup>4+</sup> 的缺失: 晶体缺陷。通常情况下, H<sup>+</sup> 离子吸附在电极上, 出现的电极电化学反应是:



但是, 富氧和 Zr<sup>4+</sup> 的缺失时:



XPS 的研究进一步发现金属的价态, 表面的富氧和 Zr<sup>4+</sup> 的缺失。同时, 发现电化学性能好的电极具有高阻抗性质。实验观测证明: 一个富含氧 ZrO<sub>2</sub> 纳米膜结构, 对于优质电极是必须的。

## 3 新型深海探测高温高压化学传感器的实际应用

利用我们自主研制成功的 Zr/ZrO<sub>2</sub> 化学传感器

为核心的多种探头组合的集成化高温高压化学传感器已经两次搭载“大洋一号”在我国南海 3100m 深海试验成功, 获得大量有价值的信息。同时还成功用于化学反应工程的过程监测, 对高温高压流体的原位测量。

研究天然界或实验室 (和工业部门) 的极端条件水热化学反应, 研究大洋中脊热水矿石和探测天然气水合物, 需要有极端条件下 (或深海异常环境下) 多化学参数检测方法和技术。同时, 这些方法和技术也可以用于监测高温高压流体和反应动力学过程, 用于高温高压化工、环境工程、地热利用、水核电力工程。

**致谢:** 感谢国土资源部和原地质矿产部、科技部、中国地质调查局、基金委的立项支持, 感谢深部探测技术与实验研究专项 Sinoprobe 的支持。作者简介: 张雪彤, 女, 副研究员, 博士。

### 参考文献

- Zhang R.H., Zhang X.T., Hu S.M., 2008, Zr/ZrO<sub>2</sub> Sensors for in Situ Measurement of pH in High-Temperature and -Pressure Aqueous Solutions, *Analytical Chemistry*, 80:2982~2987
- Zhang R.H., Hu S.M., Zhang X.T. Wang Y. 2008, Hydrogen sensor based on Au and YSZ/HgO/Hg electrode for in situ measurement of dissolved H<sub>2</sub> in high-temperature and -pressure fluids, *Analytical Chemistry*, 80: 8807~8813
- Zhang R.H., Zhang X.T., Hu S.M., 2006, Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> thin films as electrode materials using in high temperature-pressure chemical sensors, *Materials Letters*, 60:3170~3174.
- Zhang R.H., Zhang X.T., Hu S.M., 2010, High temperature and pressure chemical sensors based on Zr/ZrO<sub>2</sub> electrode prepared by nanostructured ZrO<sub>2</sub> film at Zr wire, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 149:143~154
- Zhang R.H., Zhang, X.T., Hu, S.M., 2013, Novel Sensor Based on Ag/Ag<sub>2</sub>S Electrode for in Situ Measurement of Dissolved H<sub>2</sub>S in High Temperature and Pressure Fluids, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 177:163~171
- Zhang X.T., Zhang R.H., Hu S.M., Liu T. 2007. On structural and high temperature electrochemical properties of ZrO<sub>2</sub> thin film coating on Zr metal produced by carbonate melt. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(14):5632~5640
- Zhang X.T., Zhang R.H., Hu S.M., Wang Y. 2009, Development of Zr/ZrO<sub>2</sub> high temperature and high pressure sensors for in-situ measuring chemical parameters of deep-sea water, *Science in China Series E*, 52(8): 2466~2473