

钇稳定氧化锆传感器在地学实验中的应用

张磊^{1,2}, 李和平¹, 徐丽萍¹, 王光伟^{1,2}, 窦静^{1,2}, 张艳清^{1,2}

1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 在地球科学实验中, 氧逸度、氢逸度是反映待测体系的氧化还原状态和制约体系发展过程的重要参数。本文阐述了钇稳定氧化锆 (YSZ) 的导电机理和不同稳定剂 (Y_2O_3) 掺杂量对性质的影响, 并列出了实验地球化学中利用 YSZ 传感器测定体系氧逸度、氢逸度及 pH 值的方法。与已有的其他氧/氢逸度测量方法相比较, YSZ 传感器在实验中有耐高温、高压、抗腐蚀性强、响应快、原位测定特性好等诸多优点。最后指出了 YSZ 在应用于实验过程中的存在问题。随着陶瓷制作技术、微机械加工技术和微电子技术的发展, YSZ 在地学实验中的应用将更加多样化和具有针对性。

关键词: YSZ; 氧传感器; 氢传感器; 高温高压; 氧逸度; 氢逸度

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2009)04-0384-06

Yttria Stabilized Zirconia and Its Applications in Geoscience

ZHANG Lei^{1,2}, LI He-ping¹, XU Li-ping¹, WANG Guang-wei^{1,2}, DOU Jing^{1,2}, Zhang Yan-qing^{1,2}

1. Laboratory of the Earth's Interior materials and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Given the great significance of oxygen fugacity and hydrogen fugacity in geoscience experiments, numerous efforts have been made by scientists to measure them. In this paper, electric conduction mechanisms of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) and influences of different stabilizing agent contents to the nature of YSZ were described, and applications of YSZ sensor in measuring oxygen fugacity, hydrogen fugacity and pH value of experimental geochemistry systems were summarized. Comparing with other methods of measuring oxygen fugacity and hydrogen fugacity, YSZ oxygen sensor is applicable to high-temperature, high-pressure and corrosive systems. In addition, YSZ oxygen sensor has advantages of quick-response and in situ measuring in geochemistry experiments. In later of the paper, some problems of YSZ applications in geoscience were discussed. Authors believe that applications of YSZ in geology experiments will be more diversified as well as more specified when the development of ceramics manufacture, micro mechanical manufacture and micro-electronics technology is going.

Key words: Yttria Stabilized Zirconia (YSZ); oxygen sensor; hydrogen sensor; high temperature and high pressure; oxygen fugacity; hydrogen fugacity

自 Wagner^[1] 和 Kuikkala 首次用固体电解质组装原电池并从理论上阐明其原理以来, 已经证实了二氧化锆固体电解质的氧离子和氧空位迁移的导电机理; 上世纪 60 年代中期, 提出了用二氧化锆固体电解质测定气体中的氧浓度, 并研制成功第一个氧

化锆浓差电池测氧仪^[2]。随着氧探头的理论和实践日臻成熟, 1966 年有人将氧逸度测量技术引入现代岩浆气体的氧逸度测量^[3], 1971 年将其引入幔源样品的本征氧逸度测量^[4]。利用固体电解质的测氧技术被逐步应用于地质样品的逸度测量实验。

收稿日期: 2009-05-0 收到, 06-10 改回

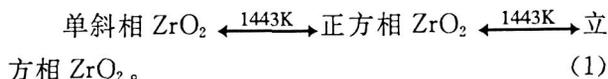
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40573046); 国家 863 计划资助项目 (2006AA09Z205)

第一作者简介: 张磊 (1980 -), 男, 博士研究生, 主要从事实验地球化学研究。E-mail: zhanglei@mails.gyig.ac.cn

1 YSZ 相关性质

1.1 YSZ 的结构及离子导电特性

YSZ 在高温下具较高的氧离子电导率,其电子电导率相对于离子电导率可忽略不计,因此亦可称为快离子导体。 ZrO_2 是目前国内外研究得最多的一种氧化物固体电解质。已经发现 ZrO_2 有三种结构形式:单斜相、正方相和立方相。其各相稳定存在及相转变的温度^[5]为:



当单斜相向正方相转变时,伴随有 7%~9% 左右的体积变化。加热时,四方相内有一定的单斜相生成,体积膨胀;冷却时,单斜相中有一定的四方相,体积收缩。可见,氧化锆的晶形随温度的变化具不稳定性。为了在很宽的范围内获得稳定的萤石型结构氧化锆立方固溶体,可向氧化锆中加入一定数量的阳离子半径与 Zr^{4+} 相近的二价或三价氧化物作为稳定剂,如 Y_2O_3 、 CaO 和 MgO 等。高温烧结时由于氧化物的加入,发生了晶体应力变化,使生成的置换固溶体在常温至熔点范围内稳定存在,此即稳定 ZrO_2 ^[5]。以目前应用最为广泛的掺杂 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 固体电解质为例:



式中, Y_{Zr} 代表占据原固溶体 Zr^{4+} 节点上的的 Y^{3+} , 它带有一个单位负电荷, O_0^* 代表正常的晶格氧离子, $V_0^{* *}$ 代表氧空位,带有两个单位的正电荷。可见,由于加入的 Y^{3+} 与 Zr^{4+} 价态不同,当 Y^{3+} 占据 Zr^{4+} 的位置形成置换固溶体时,为了保持晶体的电中性,晶格中将产生带有正电荷的氧空位。正是由于这些氧空位的存在,在较高的温度下,氧离子能通过这些空位进行迁移。由此,掺杂一定量 Y_2O_3 的 ZrO_2 即成为具氧离子导电性的固体电解质^[6]。

1.2 稳定剂掺杂量的改变对于 YSZ 的影响

YSZ 的导电机理是以空穴作为载流子以导电。因此,通过增加 YSZ 中空穴的数量可以提高电导率。由(2)式可见,每加入 1 mol 的 Y_2O_3 可产生 1 mol 的氧离子空位。目前应用比较广泛的 YSZ 中的 Y_2O_3 摩尔含量多为 3%~10%,超过 8% mol 含量定义为全稳定 YSZ^[7-9]。由图 1 可见,YSZ 中掺杂的 Y_2O_3 含量超过 8% 且继续增加时,在各个温度段测得的电导率没有明显的提升,超过 9% 后却有下降趋势。这是由于固体电解质的导电机理是离子空穴导电,当添加的稳定剂过多时,由于氧离子空位

浓度过大使空位有序化,过多的氧空位与添加氧化物中的金属离子发生缺陷缔合,使氧离子空位移动的活化能增加,导致 YSZ 离子导电性变差^[10,11]。另外,用于晶形稳定的 Y_2O_3 造价不菲,故工业生产和科研单位广泛采用 8 YSZ(8% mol 含量的 YSZ)。

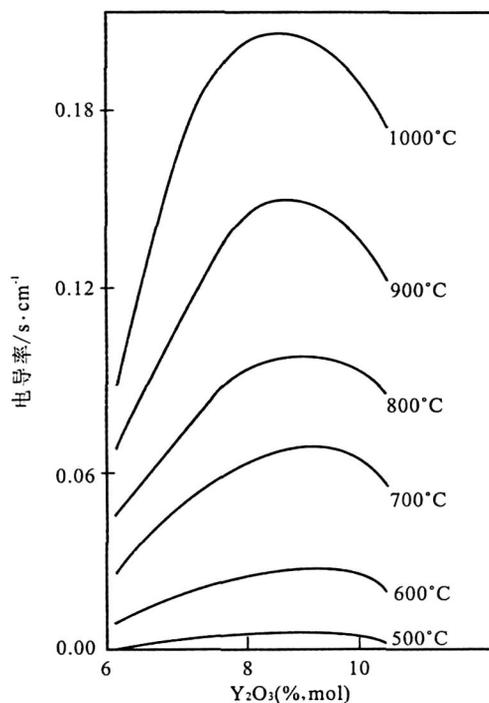


图 1 不同含量(mol/%)的 YSZ 在各温度下所表现出的电导率^[10]

Fig. 1 Conductivity of YSZ series solid electrolyte at different temperature^[10]

2 YSZ 在地学实验中的应用

2.1 氧逸度测量的意义和 YSZ 在地学中的应用

典型的氧传感器由一个具氧离子导电性的固体电解质和两个电极组成。其中一极为参考电极,置于已知氧分压体系中;另一个是工作电极,置于待测氧分压体系中,两电极位于固体电解质两侧并与其紧密接触。当两电极置于相互隔离的氧分压不同的两个体系中时,由于体系间的氧浓度差,固体电解质两端产生感应电动势。设参考电极所在体系中的氧分压为 $p_{O_2}(r)$,工作电极所在体系的氧分压为 $p_{O_2}(w)$,能斯特方程给出电动势 E :

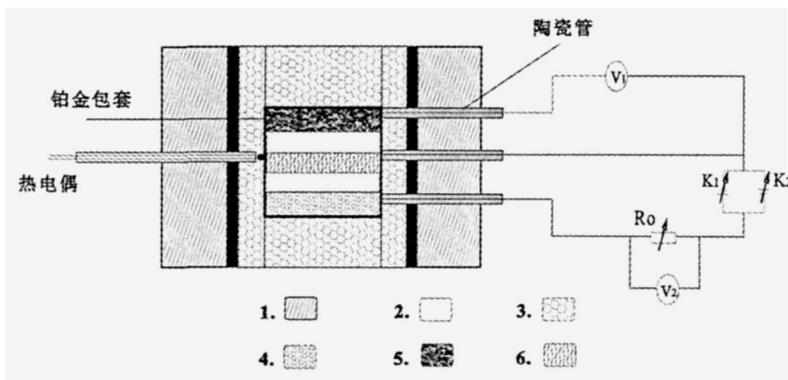
$$E = RT/4 F \ln[p_{O_2}(w) / p_{O_2}(r)] \quad (3)$$

其中, R 是气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数。

YSZ 氧传感器由于操作和使用相对简单,在快速而连续的测试中反馈数据准确可靠,因而被广泛的应用于氧测定的科学实验。

地质实验中氧逸度是极为重要的物理化学变量。它是对所在体系温度、压力和化学组成的综合描述,可借助其清晰地了解地质体系的各种性质、状态和一些地质过程的发生和发展。氧逸度制约着地质过程中体系内的气相、高温流体相和熔体相的形成与演化^[12,13],控制着矿物组合在高温地质条件下的稳定场^[14],影响着埋藏有机物的成油成气过程^[15]等。因而无论是在实验模拟中还是地球化学反演中,氧逸度的测量与控制都是很重要的环节^[16]。

笔者所在实验室在地幔氧逸度研究时建立了模拟高温高压地质条件下测量与控制干样品氧逸度的新方法^[17~20]。该装置外围选用叶蜡石作为绝缘传压介质(图 2)。



1. 叶蜡石 2. YSZ 薄片 3. 氧化硼; 4. 氧库; 5. 参考氧缓冲剂; 6. 待测样品; 据文献 [17] 修改
1. Pyrophyllite; 2. YSZ disc; 3. Boron nitride; 4. Oxygen reservoir; 5. Oxygen buffer;
6. Sample; modified after ref. [17]

图 2 高温高压下干样品的氧逸度原位测量与控制装置图

Fig. 2 The experimental setup of in-situ measuring and controlling of oxygen fugacity at high-temperature and high-pressure

该装置内腔从上至下依次是:参考氧缓冲剂,上部 YSZ 固体电解质薄片,待测样品,下部 YSZ 固体电解质薄片和氧库。固体氧缓冲剂一般由金属(或金属氧化物)和金属氧化物粉末均匀混合而成;一种固体氧缓冲剂只限定一个氧逸度值,因此两种粉末中金属元素的价态应相邻,以避免金属中间价态的形成。上部 YSZ 固体电解质薄片为氧传感器,通过测量参考缓冲剂与待测样品间的感应电动势,可求得一定温度压力下样品的氧逸度。下部 YSZ 固体电解质薄片为氧泵,通过在其两端施加电压可实现待测样品中氧的泵入与泵出;在正、反两向泵氧过程中,氧库可为待测样品提供或储存氧。实验所采用参考缓冲剂、待测样品和氧库均由 Ni-NiO(或 Cu-Cu₂O 等矿物组合)组成,并加入一定量的 YSZ 作为辅助相。对于氧库来说,此举可减缓由于单向泵氧所造成的在氧库和 YSZ 界面处形成单相层而降低

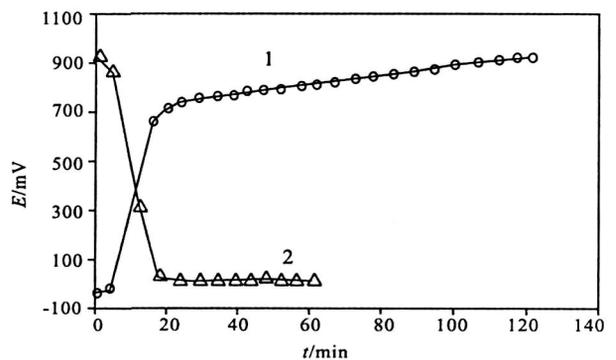
泵氧效率。内腔体的外部铂金包套具很强的抗氧化性,在作为反应电极的同时也有催化作用。内腔体经紧密组装后由导线引出接入外电路。热电偶置于样品腔内,可将腔内温度即时反馈给温度控制仪。参考缓冲剂采用在一定温压条件下氧逸度已知的金属(或金属氧化物)与金属氧化物混合物,通过测量两极间电势 V_1 ,结合能斯特方程便可得出待测样品的氧逸度:

$$E = RT/4 F \ln[f_{O_2}(w)/f_{O_2}(r)] \quad (4)$$

式中: F 为法拉第常数; R 为气体常数; T 为腔体内绝对温度; $f_{O_2}(w)$ 为待测样品氧分压; $f_{O_2}(r)$ 为参考缓冲剂的氧分压。

实验在 YJ3000 吨压力机的紧装式六面顶上完成^[17], $p = 3.0 \text{ GPa}$, $T = 908 \text{ K}$,在样品与氧库间外接双向供电的电源,泵氧电压 $E_0 = 3.0 \text{ V}$ 。由开关 K_1 、 K_2 调节控制泵氧的方向, R_0 是可调电阻,用以调节施加于氧泵两侧电压的大小。根据外加电压 V_2 方向与大小的不同,样品与氧库中的氧便可通过下部的 YSZ 片进行双向传输(图 3)。

图 3 中曲线 1、2 分别显示正、反两向泵氧电压下体系中氧逸度的原始值被改变到一定值(图中为平台),这是由于随着泵氧时间的增加,样品(金属与金属氧化物组合)已被氧化/还原为单一相。结合实验曲线与产物分析可知,正向泵氧时,氧自氧库中被驱入样品,样品与 YSZ 的接触带先形成 NiO + YSZ 组合,并向样品顶端扩张,而氧库与 YSZ 的接触带先形成



以 1 表征的变化据文献[17] characterized by 1 quoted from ref. [17]

图 3 E_0 正向()及反向() 供电过程中样品内氧逸度
Fig. 3 Variation of oxygen fugacity in the sample during normal() and reverse() current supplying

Ni + YSZ 组合,并向样品底端扩张。反向泵氧时,上述情况正好相反,氧自样品中被驱入氧库。该套装置在模拟不同地质条件下的高温高压实验中,利用上半部电路用于测量不同地质样品的相关氧逸度,下半部电路用于改变待测样品内的氧逸度,通过改变氧泵两端控氧电压的方向,以达到原位测量与控制地质干样品氧逸度的目的。随着设备更新和实验技术的发展,本实验室已全面展开对于水热体系中氧逸度测量和独立于温度、压力的控制实验。

2.2.1 氢逸度测量技术的发展 水-岩反应中,溶解氢是反应热平衡和动力学过程的重要参数。无论在自然界还是地球化学实验中,都具有便于直接测量且较为可靠地反映系统氧化还原状态等特点。

Eugster^[21]将水热样品密封于由铂、铂-铱或银-铱合金组成的具氢渗透性的内囊中,并将内囊与固体缓冲剂和水置于另一由银或金组成的氢渗透性很低的外囊中,然后将该组装置于压腔中,由于内外囊壁分别具极高和极低的氢渗透率,H₂在内囊壁间的扩散可使待测体系与参考体系中的氢逸度达到平衡,也达到了通过控制水热样品中的氢逸度来控制氧逸度的目的。Shaw^[22]使用的双囊中,内囊装满高强度、高稳定性和多孔的压力支撑物,内外囊间为水热样品,内外囊壁组成与 Eugster 的方法相同。将内囊封口焊封于厚壁不锈钢毛细管一端的外壁,该端毛细孔与内囊多孔支撑物连通,毛细管另一端与压力计和氢库相通,毛细管内充满氢气。高温高压下样品与毛细孔中氢气经由内囊壁渗透最后达到内囊壁两边氢逸度相等,从而可以测量和控制水热样品中的氢逸度。Chou^[23]等利用 Ag-AgCl 氢传感器测量体系氢逸度。构建内外囊,外囊中包含两个内囊,内外囊壁组成与 Eugster 法相同。内外囊间充满水热样品,两个内囊分别装满 Ag + AgCl + H₂O 和 Ag + AgCl + 已知浓度盐酸。在高温高压下样品与内囊中氢气经由内囊壁交换,内囊中反应如下:



在样品与内囊中的氢气交换达到平衡后淬火,通过分析两内囊的 HCl 浓度即可计算出样品的氢逸度。

上述实验为氢逸度的测量提供了多样化的手段,但都存在着一定的局限性: Eugster 法中待测气体的逸度不能独立于温度和压力进行原位调节; Shaw 法中考虑到内囊支撑物及毛细管接口的抗压强度等问题,其工作的压力受到很大限制;而 Chou 的方法中考虑到反应的平衡过程可能需要数小时到数天,实验周期过长。且这些方法中所采用的囊膜

虽然抗酸碱性及氧化能力较强,但易与样品中过渡金属形成合金,在实验中存在着腐蚀和污染等问题。相对于这些测氢方法,YSZ 的特性使得其在被应用于相关测量时更为有效:因陶瓷本身所具有的强抗腐蚀性可以适用于强酸性、强碱性、含硫及过渡金属等环境;固体电解质的导电机理使 YSZ 测量具有很快的响应速率,大为缩短了实验时间;对于高温高压环境的强耐受性扩大了 YSZ 进行地质测量的范围。

2.2.2 地学实验中的 YSZ 氢传感器与 pH 计 Niedrach^[24]首次提出将 YSZ 应用于高温下的 pH 值测量。一些学者用该方法测量了亚临界及超临界流体中的 pH 值^[25-28]。在用 YSZ 传感器的氢敏感性测量高温水流体 pH 值时,发现 YSZ 电极与标准氢电极(SHE)组成的电池在一定温度下测定的电势与溶解氢存在函数关系,而与水流体中的 pH 值无明显关联^[29]。从此,用 YSZ 测量高温高压下流体中氢逸度与 pH 值的实验受到地质学家的重视^[29-35]。

Ding^[30-32]等多次将 YSZ 应用于大洋中脊海底喷口处的水热流体中 pH 值、氢逸度的测定。图 4 为 pH 传感器电极结构图。为了保证它在高温高压腐蚀性流体中能长时间工作,YSZ 陶瓷管外部采用钛或钛合金包套;底部为感应端,填充有 Hg-HgO,其中的铂丝兼有导线和加快电极响应速率的作用。铂丝由聚四氟乙烯(PTFE)包套,PTFE 和陶瓷管内壁间采用高温陶瓷胶填充。

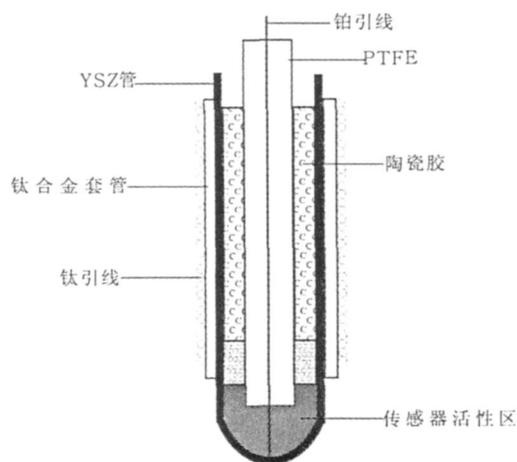
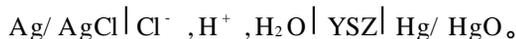


图 4 pH 传感器电极的 YSZ-pH 电极结构图^[32]

Fig. 4 Schematic diagram showing the YSZ-pH electrode^[32]

在 420 °C, 500 MPa 水热条件下测量体系中的 pH 值,采用如下电化学池^[32]:



(6)

外电路保持开路,采用 Hg/ HgO 构建内参考电极,依据能斯特定律,YSZ 和待测体系界面与 YSZ 和 Hg/ HgO 缓冲剂界面间的电势:

$$E_{\text{YSZ}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}}^0 - \frac{2 \cdot 303RT}{2F} \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) - \frac{2 \cdot 303RT}{F} \text{pH}^{[32]} \quad (7)$$

式(6)中,外参考电极选用 Ag/ AgCl,一定温压条件下, $E(V)_{T,P}^0 = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}(V)_{T,P}^0 - E_{\text{Hg}/\text{HgO}}(V)_{T,P}^0$ 。Cl⁻ 活度为待测体系中氯化物的浓度。以上可得实验所测直流电势 $E(V)_{T,P}$ 与 pH 值间的关系^[31]:

$$\text{pH}_{(\text{in situ})} = \frac{F}{2 \cdot 303RT} [E(V)_{T,P} - E(V)_{T,P}^0] + \left[\log a(\text{Cl}^-) - \frac{1}{2} \log(a_{\text{H}_2\text{O}}) \right] \quad (8)$$

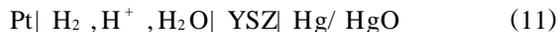
通过 pH 值的测量可知待测体系中的 H⁺ 浓度。铂电极对体系中的 f_{H₂} 和 H⁺ 浓度有很强的敏感性,因而常被用作氢电极。标准氢电极在平衡时遵从以下方程式:



因此,氢电极电势:

$$E_{\text{H}} = \frac{2 \cdot 303RT}{2F} \log(f_{\text{H}_2}) - \frac{2 \cdot 303RT}{F} \text{pH} \quad (10)$$

测量待测体系中的氢逸度时,可将 YSZ 与用于 pH 值测量的半电池相组合^[30]:



由(7)式与(10)式可见,式(11)电池两极所测电势中 pH 所产生的电势差相互抵消,并不影响氢逸度的测量。因此,待测体系中的氢逸度为:

$$\log(f_{\text{H}_2}) = \frac{2 \cdot 303RT}{2F} [E(V)_{\text{H}_2} - E_{\text{Hg}/\text{HgO}}^0] + \log(a_{\text{H}_2\text{O}})$$

通过测量铂电极与 Hg/ HgO 电极间的电势差,可知待测体系中的氢逸度。

综上所述,相对于已有的氧逸度及氢逸度测量与控制方法,利用 YSZ 固体电解质所具的氧敏感特性、氧传输特性、氢敏感特性和 pH 值敏感特性,可测定体系中的氧逸度、氢逸度和 pH 值。YSZ 本身具极好的化学稳定性,可以在腐蚀性相对较强的流体气氛中工作;YSZ 可以在相对较高温度、压力的地质环境中工作;相对于 Eugster 的双囊法、Shaw 的薄膜法、Chou 的氯化氢分析法等氢逸度测量法,YSZ 氢传感器具有响应速度快和原位测量特性好等优点。因此,目前利用 YSZ 固体电解质作为氢/氧逸度及 pH 值测量的传感器已为我国地质实验广泛采用^[17,18,33~35]。

3 YSZ 的存在问题

如上所述,为了获得较为满意的离子电导率,YSZ 需要在相对高的温度下工作。通过改变固体电解质掺杂物和改变电极制备方法可以降低工作温度^[36],用较为简单的制备步骤和价格低廉的材料达到这一目标还有待探索;在一些特殊场合,如海底探测和高压设备的应用时,因伴随较高的压力而对氧传感器的机械强度有着很高的要求。在 YSZ 制作过程中,通过适量添加某些杂质,如 Al₂O₃ 可以增加机械强度,使其更为致密^[37],但在添加增韧剂的同时,YSZ 离子电导率会下降。相关 YSZ 原料配比和烧结工艺的研究正是致力于此类问题的解决;一些快速而连续的短期实验,如对水热体系临界点测量时,测试信号需要很快的响应速率和灵敏度,而在保持 YSZ 氧传感器在实验中所需固有形状的前提下,很难达到这样要求。通过交流复阻抗测试技术来定性解决固体电解质的电极特性问题也成为目前 YSZ 发展一个新的研究领域。

随着功能陶瓷制作技术、微机械加工技术和微电子技术的发展,YSZ 在地学实验中的应用将更为多样化,更具针对性。

参考文献 (References):

- [1] Wagner C. Mechanism of electric conduction in nernst glower [J]. *Naturwissenschaften*, 1943, 31: 265—268.
- [2] Weissbart J, Ruka R. A solid electrolyte fuel cell [J]. *J. Electrochemical Society*, 1962, 109: 723—726.
- [3] Sato M, Wright T. Oxygen fugacities directly measured in magmatic gases [J]. *Sciences*, 1966, 153: 1103—1105.
- [4] Sato M. Electrode mical measurements and control of oxygen fugacity and other gaseous fugacities with solid electrolyte sensors [C]. *ULMER GC research techniques for high pressure and high temperature*, 1971: 43—101.
- [5] Levun E M, McMurdie H F. Phase diagram for ceramists [J]. *American Ceramic Society*, 1975, 3: 76.
- [6] 姚红宇. 应用固体电化学理论测试金属氧化动力学的原理研究与测试系统研制 [D]. 北京: 北京科技大学, 1996.
Yao Hongyu. The principle study and the system development for metal oxidation kinetics test based on the solid state electrochemistry [D]. Beijing: University of Science and Technology, 1996. (in Chinese)
- [7] Kharton V V, B. Marques F M. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 174: 135—149.
- [8] Boudghene S A, Traversa E, Renew. Sustain [Z]. *Energy Rev.* 6, 2002, 433.
- [9] Briois P, Lapostolle F. Structural investigations of YSZ coat-

- ings prepared by DC magnetron sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201:6012—6018.
- [10] 陈家林, 万吉高, 王开军, 陈亮维, 马骏. 氧传感器用 Y_2O_3 - ZrO_2 固体电解质电导性能的研究[J]. *贵金属*, 2001, 22: 21—24.
Chen Jialin, Wan Jigao, Wang Kaijun, Chen Liangwei, Ma Jun. Studies on electric conductivity of ZrO_2 - Y_2O_3 solid-electrolyte used in oxygen sensor[J]. *Precious Metals*, 2001, 22:21—24. (in Chinese with English abstract)
- [11] 苏免曾. 固体化学导论[M]. 北京: 北京大学出版社, 1987
Su Mianzeng. Solid state chemistry introduction[M]. Beijing: Peking University Press, 1987. (in Chinese)
- [12] Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1984, 67: 70—78.
- [13] Martinez-Serrano R G. Chemical variations in hydrothermal minerals of the Los Humeros geothermal system [J]. *Mexico, Geothermics*, 2002, 31:579—612.
- [14] Crerar D A, Susak N J. Solubility of the buffer assemblage pyrite + pyrrhotite + magnetite in NaCl solutions from 200 to 350°C[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, 42:1427—1437.
- [15] McCollom T M, Seewald J S. Experimental study of the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: II. Acetic acid, acetate, and valeric acid[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67: 3645—3664.
- [16] 刘从强, 李和平, 黄智龙, 苏根利. 地幔氧逸度的研究进展[J]. *地学前缘*, 2001, 8(3): 73—82.
Liu Congqiang, Li Heping, Huang Zhilong, Su Genli. A review of studies on oxygen fugacity of the earth mantle[J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, 8(3): 73—82. (in Chinese with English abstract)
- [17] 李和平, 谢鸿森, 郭捷, 张月明, 许祖鸣. 高温高压下氧逸度的就位测量与控制[J]. *高压物理学报*, 1998, 12(2): 97—102.
Li Heping, Xie Hongsen, Guo Jie, Zhang Yueming, Xu Zuming. In-situ measure and control of oxygen fugacity at high-temperature and high-pressure [J]. *Chinese J. High Pressure Physics*, 1998, 12(2): 97—102. (in Chinese with English abstract)
- [18] Li Heping, Xie Hongsen. In-situ control of oxygen fugacity at high temperatures and high pressures[J]. *Geophys. Res.*, 1999, 104(B12): 29439—29451.
- [19] Dai Lidong, Li Heping, Liu Congqiang, Shang Shuangming, Cui Tongdi. In situ control of oxygen fugacity experimental study on the crystallographic anisotropy of the electrical conductivities of diopside at high temperature and high pressure [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(6): 1737—1742.
- [20] Dai L D, Li H P, Deng H M, Liu C Q, Su G L, Shan S M, Zhang L, Wang R P. In-situ control of different oxygen fugacity experimental study on the electrical conductivity of ilmenite at high temperature and high pressure[J]. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69(1): 101—110.
- [21] Eugster H P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures [J]. *J. Chem. Phys.*, 1957, 26:1760—1761.
- [22] Shaw H P. Hydrogen-water vapor mixture: control of hydrothermal experiments by hydrogen osmosis [J]. *Science*, 1963, 139:1220—1222.
- [23] Chou I M, Eugster H P. A sensor for hydrogen fugacities at elevated p and T and applications[R]. *Transactions of the American Geophysical Union*, 1976, 57: 340.
- [24] Niedrach L. A new membrane-type pH sensor for use in high temperature-high pressure water[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127:2122—2130.
- [25] Hettiarachchi S, Macdonald D D. Ceramic membrane for precise pH measurements in high temperature aqueous environments[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, 131:2206—2207.
- [26] Hettiarachchi S, Kedzierzawski P, Macdonald D D. pH measurements of high temperature aqueous environments with stabilized-zirconia membranes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132:1866—1870.
- [27] Macdonald D D, Hettiarachchi S, Lenhart S J. The thermodynamic viability of yttria-stabilized zirconia pH sensors for high temperature aqueous solutions[J]. *J. Sol. Chem.*, 1988, 17:719—732.
- [28] Macdonald D. D, Hettiarachchi S, Song H, Makela K, Emerson R, Ber-Haim M. Measurement of pH in subcritical and supercritical aqueous systems[J]. *J. Sol. Chem.*, 1992, 21: 849—881.
- [29] Hettiarachchi S, Makela K, Song H, Macdonald D D. The viability of pH measurements in supercritical aqueous systems [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139:L3—L4.
- [30] Ding K., Seyfried Jr W E. In-situ measurement of dissolved H_2 in aqueous fluid at elevated temperatures and pressures [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59:4769—4773.
- [31] Ding K, Seyfried Jr W E. Direct pH measurement of NaCl-bearing fluid with an in situ sensor at 400 and 40 megapascals[J]. *Science*, 1996, 272:1634—1636.
- [32] Ding Kang, William E, Seyfried Jr. In situ measurement of pH and dissolved H_2 in mid-ocean ridge hydrothermal fluids at elevated temperatures and pressures [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107:601—622.
- [33] Zhang R H, Zhang X T, Hu S M. Nanocrystalline ZrO_2 thin film as electrode materials using in high temperature-pressure chemical sensors [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 3170—3174.
- [34] Zhang X T, Zhang R H, Hu S M, Liu T. Zr(Zr/ZrO_2)-high temperature chemical sensors for in situ investigation of deep ocean hydrothermal fluids [J]. *High Technology Letters*, 2004, 10 (Supp.): 360—363.
- [35] Zhang R H, Zhang X T, Hu S M. Zr/ ZrO_2 Sensors for in situ measurement of pH in high-temperature and-pressure aqueous solutions[J]. *Anal. Chem.*, 2008, 80: 2982—2987.
- [36] Obayashi H, Okamoto H. Low-temperature performance of fluoride-ion treated ZrO_2 oxygen sensor[J]. *Solid State Ionics*, 1981, (3/4): 631—634
- [37] Ye Y P, Li J G, *et al.* Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized ZrO_2/Y_2O_3 nanocomposite ceramics [J]. *Ceramics International*, accepted 12 June 2007.