

晶界在多晶 ZrO_2 基固体电解质中的作用*

郭 新 袁润章

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

孙尧卿 崔 崑

(华中理工大学材料科学与工程系, 武汉 430074)

(1995 年 2 月 21 日收到; 1995 年 6 月 30 日收到修改稿)

在实验的基础上将 ZrO_2 基固体电解质的晶界分为三类: “清洁”晶界、含非晶相的晶界和含晶态相晶界, 并分析了各类晶界的形态与性质, 其中根据有效介质理论的计算, 晶态晶界相的电导率约为基体的三倍, 因而据此提出了一个运用“晶界工程”进一步提高 ZrO_2 导电性的方法. 用理论模型分析了各类晶界对 ZrO_2 氧传感器输出电势的影响.

PACC: 7325; 7340L; 7220F

1 引 言

对于多晶陶瓷, 晶界作为显微结构的一个组成部分, 对材料的性能常起着关键性影响. 关于陶瓷晶界行为的研究, 对于材料设计、控制及优化材料性能等具有重要意义, 充分利用晶界效应是新型陶瓷材料发展方向之一, 所以, 严东生提出了“晶界工程”的概念^[1], 即通过改变晶界状态, 来提高整个材料的性能. 目前, ZrO_2 基固体电解质材料的开发与应用研究, 已不仅仅局限于材料本体的性质, 研究视野已扩展到了晶界领域.

作为最重要的固体电解质材料之一, 各方面已对 ZrO_2 作了大量的研究. 由于晶界研究是相当困难的, 各个方面的研究成果不很一致, 但以下几点基本上都已明确: (1) ZrO_2 晶粒电阻率与单晶相当, 其基本上不受烧结温度、气氛、晶粒度及热处理等的影响^[2]; (2) 通过改变成分 (如加入 Y_2O_3 , CaO , MgO , 稀土氧化物及二元、三元或更多元同时加入) 来降低晶粒电阻率的努力, 目前已经接近极限, 最佳的稳定剂加入量, 如 8—9 mol% Y_2O_3 或 13—14 mol% CaO 等已有公论^[3], 而且在短期内很难发现一种能显著降低 ZrO_2 晶粒电阻率的新型稳定剂; (3) 高纯晶界的电阻率比晶粒电阻率约高 100 倍^[4], 如果能有效地降低晶界电阻率, 那么 ZrO_2 的总电阻率将大幅度下降; (4) 晶界的形态与性能都显著地受到烧结及热处理工艺的影响^[5], 用同一成分、同一工艺制备的同一批 ZrO_2 元件中, 各元件的性能可能会有较大差异, 这往往与晶界的不稳定性有关; (5) 晶界电阻率可能比晶粒高, 也可能低, 这与不同元素在晶界的偏聚及晶界的形态与类型有关^[6]. 以上各点都表明, 运用“晶界工程”改变 ZrO_2 晶界可能是进一步提高 ZrO_2 性能的唯一有效方法, 高性能的 ZrO_2

* 中国博士后科学基金资助的课题.

材料对于开发氧传感器及新型固体燃料电池都具有极重要的意义。

本文试样的成分为 ZrO_2 -9 mol% Y_2O_3 (简记为 0AYZ) 和 ZrO_2 -9 mol% Y_2O_3 -1.5 mol% Al_2O_3 (简记为 1.5 AYZ). 所用粉料由 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, YCl_3 和 AlCl_3 用共沉淀法制备. 将该粉料在 200 MPa 压强下模压成型, 并于 1600 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 h, 即得实验用试样. 随后用复平面阻抗法测量了 ZrO_2 试样的总电阻及晶界电阻, 并用 SEM, TEM, EPMA 及正电子湮没技术等手段, 从显微组织及晶体缺陷两方面分析了 ZrO_2 晶界. 本文概括了该研究的主要结果. 为了不使本文仅限于单纯的材料学意义上的晶界分析, 还将材料研究与实际应用联系起来, 进一步分析了 ZrO_2 晶界对氧传感器性能的影响. 该分析在很大程度上也适用于固体燃料电池, 因为从单电池的角度来看, 氧传感器与燃料电池具有极大的相似性。

2 ZrO_2 晶界

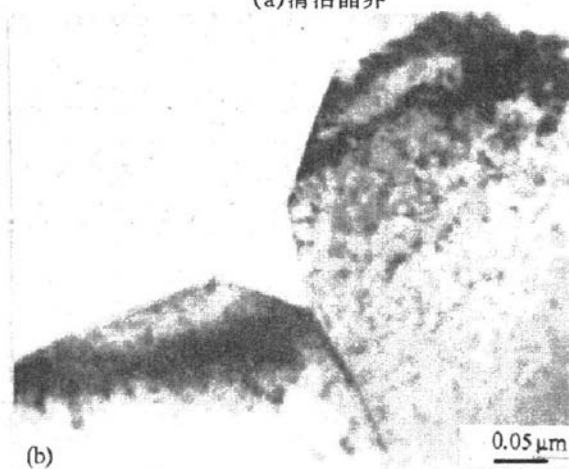
根据作者的观察, ZrO_2 晶界基本上可分为三大类^[7]: (1)“清洁”晶界(图1(a)), 真正的

清洁晶界是不存在的, 所以本文在清洁二字上使用了引号. (2)含非晶相的晶界(图 1 (b)), 非晶相主要分布于晶界三叉交点上, 其中含有大量的杂质元素, 表 1 给出一个非晶晶界相成分的 EDAX 测量结果. 该 EDAX 测量所用的试样为 1.5 AYZ. 作者在同一试样的不同部位及不同试样中多次观察与分析了该晶界相, 其形态与成分无显著差别, 如其中 Si 含量基本上处于 24 wt%—32 wt% 之间, Ca 含量基本上处于 4 wt%—8 wt% 之间, 只有少数例外. (3)含晶态相的晶界(图 1 (c)). 下面着重分析该类晶界.



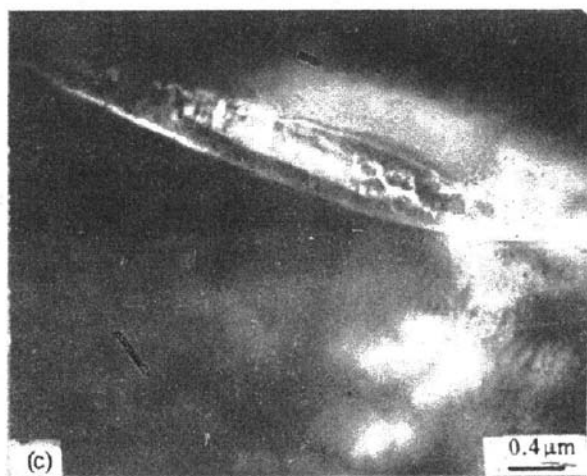
(a)

(a) 清洁晶界



(b)

(b) 含非晶相的晶界



(c)

(c) 含晶态相的晶界

图 1 三类 ZrO_2 晶界的 TEM 图

为了促进 ZrO_2 的烧结及降低 ZrO_2 电阻率, 很多不同类型的氧化物, 如 TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 及 Al_2O_3 等都被加入 ZrO_2 中, 到目前为止, Al_2O_3 是唯一能降低 ZrO_2 电阻率的氧化物^[8], 但是关于 Al_2O_3 作用机理的研究引起了许多争论. 作者也对含 Al_2O_3 的 ZrO_2 进行过细致的研究.

Al_2O_3 在 ZrO_2 中的固溶度极低, 其在 1700°C 烧结 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 中的固溶度约为 $0.5 \text{ mol}\%$ ^[8]. 根据 SEM, EPMA 及 TEM 的观察, 1.5 AYZ 试样中多余的 Al_2O_3 一部分形成了 Al_2O_3 粒子, 一部分偏聚于晶界, 一部分则形成了晶界相, 其中一种晶界相就是富 Al 的晶态晶界相^[9,10]. 表 2 给出某一该类型晶界相成分的 EDAX 测量结果.

在 440°C 和 500°C 下用复平面阻抗法测量了 0AYZ 和 1.5 AYZ 试样的总电阻 R_t 和晶界电阻 R_{gb} , 测量结果见表 3. 为了更真实地反映晶界性质, 进一步根据(1)式^[11]计算了单位晶界面积电阻 R_{gbs} :

$$R_{gbs} = R_{gb}(S/l)/d, \quad (1)$$

式中 S/l 为试样横截面积与厚度比, d 为晶界密度, 等于平均晶粒直径的倒数. 如果晶界电阻产生于晶界上的晶格紊乱, R_{gbs} 应与 Al_2O_3 加入量无关, 但如表 3 所示, R_{gbs} 值在 Al_2O_3 加入后有较大幅度的降低, 这表明 ZrO_2 晶界电阻受 Al_2O_3 控制.

表 3 ZrO_2 电阻及晶界电阻

试 样	440 $^\circ\text{C}$			500 $^\circ\text{C}$		
	R_t/Ω	R_{gb}/Ω	$R_{gbs}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	R_t/Ω	R_{gb}/Ω	$R_{gbs}/\Omega\cdot\text{cm}^2$
0AYZ	1600	1400	6.5	400	300	1.4
1.5 AYZ	915	215	4.1	245	50	0.96

用正电子湮没技术分析了 Al_2O_3 对 ZrO_2 中晶格缺陷浓度的影响, 所测得的正电子寿命 τ_1 , τ_2 和 τ_3 及其相对强度 I_1 , I_2 和 I_3 均列于表 4 中. 长寿命成分 τ_3 主要产生于试样表面及试样的内部气孔, 而且其强度仅为 1.4% 左右, 因此, 对 τ_3 一般不加考虑. 根据二态捕获模型^[12]可计算正电子捕获率 K :

$$K = I_2/(1/\tau_1 - 1/\tau_2). \quad (2)$$

表 4 正电子寿命参数

试样	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps	$I_1/\%$	$I_2/\%$	$I_3/\%$	$K/\mu\text{s}^{-1}$
0AYZ	239	269	1802	90.5	8.2	1.3	38.3
1.5 AYZ	205	353	1685	90.5	7.6	1.5	155.4

计算所得 K 值也列于表 4 中. $K = \mu N$, μ 为比捕率, 当缺陷结构和类型不发生变化时, μ 可看作常数, N 为缺陷浓度, 因此, K 值可大致反映试样中缺陷浓度的变化. 表 4 表明, Al_2O_3 提高了 ZrO_2 中的缺陷浓度. ZrO_2 中的晶格缺陷包括晶粒内缺陷及晶态晶界相内缺陷两部分. 在固溶大量稳定剂 Y_2O_3 的情况下, ZrO_2 晶粒内缺陷主要由稳定剂控制, 而且, Al_2O_3 在 ZrO_2 晶粒内的固溶度极低, 因此, Al_2O_3 对 ZrO_2 晶粒内的缺陷浓度影响很小. 另外, 如表 2 所示, Al_2O_3 在晶态晶界相中的固溶度相当大. 这说明 Al_2O_3 提高 ZrO_2 中缺陷浓度的原因在于 Al_2O_3 提高了 ZrO_2 晶态晶界相中的缺陷浓度, 从而使该晶界相的电导率极低. 下面用有效介质理论估算 500°C 时 1.5 AYZ 试样中该晶界相的电导率. 根据有效介质理论有^[13]

$$\sum \alpha_i V_i = 0, \quad (3)$$

式中 V_i 为第 i 相体积分数, α_i 为第 i 相的极化率, 它可表示为

$$\alpha_i = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_m + L_j(\sigma_i - \sigma_m)}. \quad (4)$$

式中 σ_m 为总有效电导率, σ_i 为第 i 相电导率, L_j 为三重消极因子. 为了简化计算, 设该晶界相为球形, Al_2O_3 粒子等绝缘相也为球形, 对于球形粒子有 $L_j = 1/3$. 这样 1.5 AYZ 试样的显微组织相应地简化为均匀的基体上弥散地分布着不同两相球形颗粒的形式. 将(4)式代入(3)式, 对于这种简化了的显微组织, 则有

$$\sum_{i=1}^3 V_i \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_i + 2\sigma_m} = 0. \quad (5)$$

取第 1 相为基体, 该基体可用 0AYZ 试样组织近似, 那么从表 3 可得 $R_1 = 400 \Omega$; 第 2 相为绝缘相, 则 $\sigma_2 = 0 \Omega$, 由于在扣除固溶于晶粒内及偏析于晶界的 Al_2O_3 后, 1.5 AYZ 试样中多余的 Al_2O_3 量小于 1 mol%, 因此, 为了方便可取 $V_2 = 1\%$; 第 3 相为晶界相, 为了方便也取 $V_3 = 1\%$. 由于 $R_m = 245 \Omega$, 那么 $\sigma_1/\sigma_m = R_m/R_1 = 245/400$, 则 $\sigma_m \approx 8\sigma_1/5$, 将其代入(5)式, 则计算得 $\sigma_3/\sigma_m \approx 3.3$. 这种晶界相的电导率约为基体的三倍.

从“晶界工程”的角度而言, Al_2O_3 在 ZrO_2 中的作用在于它改变了 ZrO_2 晶界形态, 进一步说即是 Al_2O_3 偏聚于 ZrO_2 晶界, 形成具有高缺陷浓度的晶界相, 从而显著地提高了 ZrO_2 晶界的导电性. 从这一意义而言, Al_2O_3 可称为“晶界改善剂”, 今后的研究将在于探索新的性能更好的“晶界改善剂”. 作为“晶界改善剂”的物质应具备以下两个性质之一: 能显著地偏析于晶界, 或能形成晶界相. 偏析于晶界的成分显著地改变了晶界形态, 这必定也同时改变了晶界的性能, 在这一方面的应用实例已很多^[14]. 形成的晶界相可从两方面对晶界起作用, 其一, 晶界相本身具有优越的性能, 从而提高了晶界性能. 本文所讨论的正是这样一种情形. 该晶界相的形成机理尚不知, 因此, 目前还无法通过常规方法合成该晶界相物质. 若该晶界的电子电导率也很大, 由于通过晶界相的电流也是由晶粒中的氧离子传导, 只要不形成连续网络状晶界, 这种晶界相并不改变 ZrO_2 材料整体氧离子迁移数 $t_i = 1$ 的性质. 实际上, 陶瓷材料中形成网络状晶界相的情形极为少见. 在改善材料某一方面性质的同时不劣化另一些性质, 这恐怕是晶界相的一大优点. 晶界相起作用的另一方面是某些晶界相能通过晶界扩散及化学反应来显著降低晶界有害杂质的浓度, 从而改善晶

界性能, Butler 等首先分析了这种情形^[15].

3 ZrO₂ 晶界对氧传感器输出电势的影响

作为一种优良的氧离子导体, ZrO₂ 常用于制作氧传感器, 通过该种传感器的输出电势可检测各种气氛中的氧含量. 下面用简化了的理论模型来分析 ZrO₂ 晶界对氧传感器输出电势的影响. 实际中的晶界远比本文所用的晶界模型复杂, 但这种简单模型的优点在于人们可通过它简单而又有效地评价晶界的影响.

3.1 “清洁”晶界

ZrO₂ 的氧离子迁移数 t_i 及电子迁移数 t_e 可分别表示为

$$t_i = \sigma_i / (\sigma_i + \sigma_e) \quad t_e = \sigma_e / (\sigma_i + \sigma_e). \quad (6)$$

而电导率与扩散系数之间用 Nernst-Einstein 方程相联系:

$$\sigma = DCZ^2/kT, \quad (7)$$

D 为扩散系数, C 为载荷浓度, Z 为载荷电量. 将(7)式代入(6)式, 则有

$$t_i = \frac{D_i C_i Z_i^2}{D_i C_i Z_i^2 + D_e C_e Z_e^2}, \quad (8)$$

$$t_e = \frac{D_e C_e Z_e^2}{D_i C_i Z_i^2 + D_e C_e Z_e^2}. \quad (9)$$

当 ZrO₂ 中同时存在着电子扩散及氧离子扩散时, 这两种粒子的浓度比应满足电中性要求, 此时, 有效扩散系数可表示为^[16]

$$\tilde{D} = \frac{(C_i Z_i^2 + C_e Z_e^2) D_i D_e}{D_i C_i Z_i^2 + D_e C_e Z_e^2}. \quad (10)$$

根据(8)和(9)式, (10)式可变为

$$\tilde{D} = t_i D_e + t_e D_i,$$

因 $D_e \gg D_i$, 且一般情况下, 有 $t_i > t_e$,

$$\text{故} \quad \tilde{D} = t_i D_e. \quad (11)$$

ZrO₂ 中的扩散符合 Fick 第二定律, 在一维条件下, 有

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(\tilde{D} \frac{dc}{dx} \right). \quad (12)$$

若 ZrO₂ 中成分均匀且无晶界相存在时, $t_i = 1$. 当氧传感器的两个电极分别与相同的氧分压相接触时, 除空间电荷层外, ZrO₂ 内氧离子浓度是个恒数(图 2(a)). 如果电极一侧的氧分压迅速上升, 空间电荷层能迅速达到平衡, 因为空间电荷层仅是一、两个原子层厚度, 其平衡速率由下面的电极反应动力学决定:



在 700 °C 时, 该反应可在几微秒内达到平衡. 虽然空间电荷层很快平衡, 但 ZrO₂ 内部将调整它的氧离子浓度分布, 其内部的氧离子分布可由 Fick 定律解得

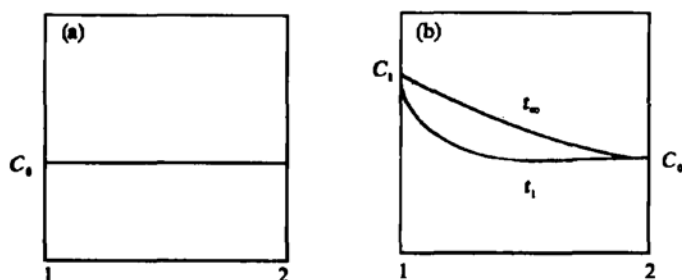


图2 当两侧电极上氧分压相同时(a)及电极一侧氧分压迅速上升时(b), ZrO_2 氧传感器中的氧离子浓度分布

$$C(x, t) = C_0 + \frac{C_1 - C_0}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (14)$$

相应的氧浓度分布可示意地表示为图 2(b). 这是个化学扩散过程, 它比表面平衡慢好几个数量级, 但由于 $t_1 = 1$, 因此,

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{P'_{\text{O}_2}}^{P''_{\text{O}_2}} t_1 d \ln P_{\text{O}_2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P''_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}}, \quad (15)$$

即虽然电解质内部的扩散过程仍在进行, 但氧传感器仍能给出正确的电势值. 因此, “清洁”晶界将不会对氧传感器输出电势产生不利的影响.

3.2 含晶界相的晶界

ZrO_2 中的晶界相可用两个模型进行概括^[17]. 模型一: 晶界形成连续网络(图 3(a)), 其晶界电阻率就是晶界相的电阻率. 在此模型中, 如果晶界电阻率 $\rho_{\text{gb}} < \rho_{\text{g}}$, 那么晶界相将在 ZrO_2 中的氧离子传导方面起决定性作用. 模型二: 晶界相是不连续的(图 3(e)), 被晶界相覆盖的晶界面积取决于晶界相的数量、成分及其对晶粒的润湿性. 在此模型中, 氧离子传导从两个平行的途径进行, 一是通过晶粒间的相互接触部位, 另一是通过晶界相.

对于一个含有连续晶界相的氧传感器, 若有 $\rho_{\text{gb}} < \rho_{\text{g}}$, 氧离子主要通过晶界相进行传导, 那么该传感器可简化为图 3(c), 这样

$$E = - \frac{1}{2ZF} \int_{\mu_1}^{\mu_2} t_{\text{gb}} d\mu. \quad (16)$$

如果 $t_{\text{gb}} = 1$, 则 $E = E_{\text{th}}$, 否则 $E < E_{\text{th}}$, E_{th} 为理论电势值. 若 $\rho_{\text{gb}} > \rho_{\text{g}}$, 晶界相阻碍氧离子的传导, 该传感器则可简化为图 3(g). 但对含不连续晶界相的氧传感器, 不论 $\rho_{\text{gb}} < \rho_{\text{g}}$ 或 $\rho_{\text{gb}} > \rho_{\text{g}}$, 它都可简化为图 3(g). 若按图 3(g) 所示, 将传感器分成几个部分, 那么该传感器的输出电势可表示为

$$E = - \frac{1}{2ZF} \int_{\mu_1}^{\mu_2} t d\mu = - \frac{1}{2ZF} \sum t_k (\mu''_k - \mu'_k). \quad (17)$$

(17)式中各参数的意义见图3(g). 当 $t_k = 1$ 时, 区域 k 的化学势完全转化成了电势; 当 $t_k < 1$ 而 $\mu''_k - \mu'_k = 0$, 或 $t_k = 0$ 而 $\mu''_k - \mu'_k \neq 0$ 时, 区域 k 对总电势无贡献. 在以上两种情况下, 都有 $E = E_{th}$. 当 $t_k < 1$ 而 $\mu''_k - \mu'_k \neq 0$ 时, $E < E_{th}$. 当氧传感器电极上的氧分压发生变化时, 由于受扩散的影响, ZrO_2 中氧离子浓度分布有图2(b)所示的形状, 这个分布随时间而变化, 那么, 在晶界相上一般 $\mu''_k - \mu'_k \neq 0$, 且 $\mu''_k - \mu'_k$ 值随时间而变化, 若 $t_k < 1$, 这将导致 E 值随时间而漂移. 由于化学扩散是个很慢的过程, 电势的漂移有可能持续很长时间. 如果 $\rho_{gb} < \rho_g$, 据(7)式则有 $D_{gb} > D_g$, 这表明晶界相是氧离子快速扩散的通道. 只要晶界相上化学扩散速度很快, 那么在其上将不会有氧离子浓度降(即化学势降), 因此, 对于这种晶界相一般有 $\mu''_k - \mu'_k \approx 0$, 那么该种晶界相不会对氧传感器的输出电势产生不利影响.

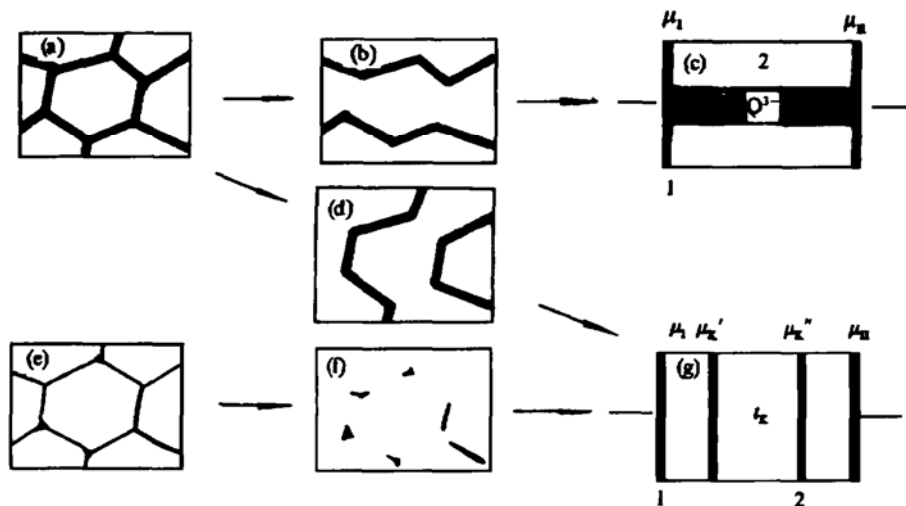


图3 晶界相及简化了的 ZrO_2 氧传感器模型示意图 路径(a)→(b)→(c)表示当 $\rho_{gb} < \rho_g$ 时, 连续晶界相的简化过程; 路径(a)→(b)→(g)表示当 $\rho_{gb} > \rho_g$ 时, 连续晶界相的简化过程; 路径(e)→(f)→(g)表示不连续晶界相的简化过程. 1为电极; 2为晶界相

对于非晶态晶界相, 设其 $t_k = 0$ 应是合理的, 据以上分析, 该非晶相不会对氧传感器的输出电势产生不利影响. 对于富Al的晶态晶界相, 由于其导电性很好, $\rho_{gb} < \rho_g$, 据以上分析也可看出, 这种晶界相也不会对氧传感器的输出电势产生不利影响. 除这两种晶界相外, 其他类型的晶界都对氧传感器有不利的影响, 这种影响的主要表现在于降低氧传感器的响应速度, 严重时可导致氧传感器失效.

4 结 语

虽然本文所分析的三类 ZrO_2 晶界都对氧传感器的输出电势无不利影响, 但要获得“清洁”晶界必须使用极高纯度的原料, 而且工艺过程也需严格控制, 这极大地提高了最终

产品的成本,在经济上是不可行的.而对于非晶晶界相,由于其离子电导率为零,这必将降低 ZrO_2 的总电导率,使得氧传感器在较低的温度下无法使用.只有高导电性的晶态晶界相能同时提高材料和相应器件的性能,但是这种晶界相的形成过程尚有许多未知之处,如何有效地获得性能稳定的这种晶界相将是今后 ZrO_2 “晶界工程”的一大任务.

本文的分析不仅适用于 ZrO_2 材料,它对其他电子材料的开发与应用也可能会有某些启发.

- [1] 严东生,硅酸盐学报,9(1981),64.
- [2] S.P.S. Badwal, J. Drennan, *J. Mater. Sci.*, **22**(1987),3231.
- [3] T.H. Etsell, S.N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70**(1970),339.
- [4] M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis and A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **6**(1982),159.
- [5] S.P.S. Badwal, A.E. Hughes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10**(1992),115.
- [6] K. Keizer, A.J. Burggraaf and G. De With, *J. Mater. Sci.*, **17**(1982),1095.
- [7] 郭新、孙尧卿、唐超群、崔崑,华中理工大学学报,22 (1994),9.
- [8] M. Miyayama, H. Yanagida and A. Asada, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (1985), 660.
- [9] X. Guo, C.Q. Tang and R.Z. Yuan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** (1995), 25.
- [10] X. Guo and R.Z. Yuan, *J. Mater. Sci.*, **30**(1995), 923.
- [11] M. Miyayama, H. Yanagida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1984), C194.
- [12] W. Brandt, A. Dupasquier, *Positron Solid State Physics* (North Holland, Amsterdam, 1983), pp. 24, 200.
- [13] R. Landauer, *J. Appl. Phys.*, **23**(1952),779.
- [14] 崔国文、周志刚,硅酸盐学报,12(1984),109.
- [15] E.P. Butler, J. Drennan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(1982),474.
- [16] L. Leyne, D. Den Engelsen, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(1977),727.
- [17] S.P.S. Badwal, J. Drennan and A.E. Hughes, *Science of Ceramic Interfaces*, ed. by J. Nowotny (Elsevier Science Publishing, London, 1991), p.227.

ROLE OF GRAIN BOUNDARIES IN POLYCRYSTALLINE ZIRCONIA-BASED SOLID ELECTROLYTES

GUO XIN YUAN RUN-ZHANG

(*State Key Laboratory for Synthesis and Processing of Advanced
Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070*)

SUN YAO-QING CUI KUN

(*Department of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

(Received 21 February 1995; revised manuscript received 30 June 1995)

ABSTRACT

On the basis of experiments, the ZrO_2 grain boundaries are classified into three types: the "clean" grain boundaries, the grain boundaries with amorphous phases and the grain boundaries with crystal phases. The structure and property of the three types of grain boundaries are analyzed on the grounds of microstructure and lattice defects. The conductivity of the crystal grain boundary phases is calculated with the effective-medium theory and found to be three times higher than that of the matrix, and an idea of further enhancing the ionic conductivity of ZrO_2 by modifying grain boundaries is thus proposed. The effect of the ZrO_2 grain boundaries on the emf of the oxygen sensor is discussed with simplified models.

PACC: 7325; 7340L; 7220F