

PTSI – TD 1 – Cristallographie

Oxyde de zirconium solide

D'après Banque PT 2015.

1. Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations cfc. Indiquer le nombre de cations par maille.
2. Démontrer la valeur de la compacité d'une telle structure dans le cas d'une maille cfc métallique où toutes les sphères seraient identiques et tangentes. Commenter.
3. Indiquer où se situent les sites tétraédriques de cette maille. Combien y en a-t-il ?

Les piles à combustible à oxyde solide permettent d'avoir en contact deux phases solide et gazeuse, ce qui supprime les problèmes liés à la gestion de trois phases, notamment la corrosion. Les électrodes sont poreuses de façon à permettre un transport rapide des gaz. Un matériau de choix pour l'électrolyte est l'oxyde de zirconium, appelé zircone, stabilisé à l'yttrium. Le zirconium se situe dans la classification périodique dans la colonne du titane ($Z = 22$), immédiatement en dessous de cet élément.

La zircone peut être assimilée à un cristal ionique formé de cations Zr^{4+} et d'anions O^{2-} assimilés à des sphères dures de rayons respectifs r_+ et r_- . Les cations sont distribués aux nœuds d'un réseau cubique faces centrées cfc.

Les anions occupent tous les sites tétraédriques de la maille cfc formée par les cations.

4. Exprimer le rayon maximal $r_{-,max}$ de la particule sphérique pouvant s'insérer dans ces sites sans induire de déformation en fonction de a , le paramètre de la maille et de r_+ .
5. Déterminer le nombre d'anions contenus dans cette maille.
6. Indiquer alors la formule chimique de la zircone.
7. Donner la coordinence des anions par rapport aux cations, et des cations par rapport aux anions.
8. Exprimer la masse volumique de la zircone en fonction du paramètre de maille a , de la masse molaire M_{Zr} du zirconium, de la masse molaire M_O de l'oxygène et du nombre d'Avogadro.
9. La formule de l'oxyde d'yttrium est Y_2O_3 . En déduire la charge du cation yttrium.
10. Le dopage consiste à substituer dans la maille élémentaire de l'oxyde de zirconium une fraction molaire x des cations Zr^{4+} par des cations yttrium. Expliquer pourquoi l'électroneutralité de la structure n'est alors pas respectée.
11. Proposer une modification de la formule chimique impliquant le nombre y d'anions O^{2-} présents dans la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, au moyen de x , pour rétablir cette électroneutralité.