

問題7 無機材料合成

【出題意図】 本試験は、セラミックスの「原料合成 → 成形 → 焼結 → 評価」という一連の製造プロセスにおいて、各工程で生じている物理的・化学的現象を論理的に理解し、目的の特性を得るためにプロセスを適切に制御できる能力を問うことを目的とする。

I

- (1) 1 オールド 2 ファイン 3 吸着等温 4 細孔
5 マイクロ孔 6 メソ孔 7 マクロ孔

(2) 土器は粘土を低温焼成するため多孔質であるのに対し、陶磁器は高温焼成によりガラス相が形成されて構造が緻密になるため、強度が大きくなる。

- (3) ①③

- (4) 反応式 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 酸触媒 ① 塩基触媒 ④

- (5)

$$d = \frac{6}{2.4 \times 10^6} \times \frac{1}{80} = 3.125 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$d = 3.125 \times 10^{-8} = 31 \text{ nm}$$

回答 31 nm

II

- (1) プレス成形

- (2) ①②⑤

- (3) ①②④

III

- (1) 1 多孔質 2 分散 3 凝集 4 ファンデルワールス 5 引力 6 短く 7 急激
に 8 電荷 9 静電反発 10 指数関数

- (2) ③

問題 7 無機材料合成

(3) ①④

IV

(1)

1	2	b c
3		b
4		a
5		b
6		c
7		a

(2)

$$0.50/(0.85)^3 = 0.50/0.614 \approx 0.814 \quad \underline{\text{回答}} \quad 81\%$$

(3) ①②③④

問題 8 無機構造解析・評価

【出題意図】

I 結晶学における結晶の分類と対称操作の基礎知識に関する問題を出題しました。対称操作に関する理解と対称性と回折強度に関する理解および計算能力について問いました。

II 代表的な機能セラミックスであるチタン酸バリウムの構造相転移およびX線回折に関する理解を問う出題をしました。回折結晶学に関する基礎知識とデータ解析の応用力に関する出題をしました。

問題8 無機構造解析・評価

I

- (1) 正方晶系、立方晶系
- (2) 単純格子、体心格子
- (3) 1 ア、2 イ
1と2は入れ替わっても正解
- (4) 点群：4/*mmm*
 4_2 軸：c 軸もしくは[001]
n 映進面：c 軸もしくは[001]
b 映進面：a 軸もしくは[100]
c 映進面：[110]
- (5) 対称操作記号の表記：6₃
 対称操作記号のシンボル：
- (6) 等価位置：x+1/2, -y, z

単位格子内に二つの等価位置が存在するため結晶構造因子は以下のようになる。

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\} + \sum_j f_j \exp\{2\pi i(h(x+1/2) + k(-y) + lz)\}$$

ここで *h0l* の回折条件を考えると *k*=0 を代入すると以下のようになる。

$$\begin{aligned} F_{h0l} &= \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx + lz)\} + \sum_j f_j \exp\{2\pi i(h(x+1/2) + lz)\} \\ &= \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx + lz)\} + \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx + lz)\} \cdot \exp\{2\pi i(h/2)\} \\ &= \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx + lz)\} [1 + \exp\pi i h] \end{aligned}$$

$1 + \exp\pi i h = 0$ の時に結晶構造因子 $F = 0$ となる。したがって、*h0l* の回折条件において、 $h = 2n+1$ (奇数) の時に回折強度が消滅する。

問題 8 無機構造解析・評価

II

(1) Ni

Ni の吸収端が $\text{CuK}\alpha$ の波長よりも短く、 $\text{CuK}\beta$ よりも長いので、 $\text{CuK}\beta$ を選択的に吸収することができるため。

(2) 正方晶相：極性あり c 軸方向

立方晶相：極性なし

(3) $a = \sqrt{2}x \text{ \AA}$ 、 $c = \frac{\sqrt{2}xy}{\sqrt{2x^2 - y^2}} \text{ \AA}$

(4) 1 長く、2 短く

低角側

(5) 線熱膨張係数の関係は以下の式で与えられる。

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \alpha \Delta T$$

(3) の関係により、 $a_0 = \sqrt{2} \times d_{110} \text{ \AA}$ となるため、 Δa の形に変形し、与えられた値を代入すると

$$\begin{aligned}\Delta a &= a_0 \alpha \Delta T \\ &= \sqrt{2} d_{110} \alpha \Delta T \\ &= 1.41 \times 2.85 \times 1.20 \times 10^{-5} \times 100 \\ &= 4.82 \times 10^{-3} \text{ \AA}\end{aligned}$$

となる。

問題 9 無機材料物性

出題意図

無機材料の物性に関する知識の暗記ではなく、問題文や図から必要な情報を読み取り、イオン半径、格子エネルギー、脱水反応、ガラス転移、熱分析、強度などを題材に、材料の構造や結合状態と物性を関連づけて考察する力を問いました。

問題 9 無機材料物性

(回答例)

I

(1) 低温

(2) (b)

(3) ア

(4) $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ より、

$$\Delta H_{\text{Mg}} = \{(-601.7) + (-241.8)\} - (-924.5) = 81.0 \text{ kJ/mol}$$

問(1)～問(3)より、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ より低温で脱水しやすく、脱水に要する反応エンタルピーは小さいと考えられる。したがって、DTA 吸熱ピーク面積は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の方が小さい。

よって、

$$\Delta H_{\text{Mg}} = 0.75\Delta H_{\text{Ca}}$$

$$\Delta H_{\text{Ca}} = \frac{81.0}{0.75} = 108 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = 1.1 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$$

(5) ア

(6)

Sr^{2+} は3種の中でイオン半径が最大でそれだけイオン場強度が小さく、リン酸鎖との結合が弱くなるため、加水分解速度が最大となる。

問題9 無機材料物性

II

(1) [ア]

急冷では構造緩和が十分に進まず、液体に近い大きな自由体積を保ったまま凍結するため、比容積がより大きくなる。

(2) ヤング率と表面自由エネルギーは A, もしくは B に, また原子間距離は C が対応する。

ヤング率を A としたとき,

$$A = \sigma^2 \frac{C}{B} \quad \text{ヤング率 } 8.0 \times 10^{10} \text{ Pa (80 GPa)}$$

(3)

表面傷や微小クラック先端に応力集中が生じるため、ガラスは圧縮より引っ張りで割れやすい。

(4)

① [A]: 大きい [B]: 低い

② Na^+ よりイオン半径の大きい X^+ イオンがガラス表面に置換されると、表面層が内部より膨張しようとして、表面に圧縮応力が生じる。この圧縮応力により表面き裂の開口・進展が抑制されるため、ガラスの破壊強度が向上する。

(5)

① r で微分すると、 $\frac{d\Delta G(r)}{dr} = 4\pi r^2 \frac{\Delta G_m}{V_m} + 8\pi r\alpha$

最大値では $\frac{d\Delta G(r)}{dr} = 0$ なので $4\pi r^2 \frac{\Delta G_m}{V_m} + 8\pi r\alpha = 0$

$$r \frac{\Delta G_m}{V_m} + 2\alpha = 0 \quad \text{したがって、} r^* = -\frac{2\alpha V_m}{\Delta G_m}$$

② 平均分子量は $0.5 \times 40 + 0.5 \times 142 = 91 \text{ g/mol}$

密度 2.0 g/cm^3 なので、モル体積は $V_m = \frac{91}{2.0} = 45.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$$\alpha = 200 \times 10^{-7} = 20 \times 10^{-6} \text{ J/cm}^2$$

$$\Delta G_m = -9.1 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

$$\text{したがって、} r^* = -\frac{2(20 \times 10^{-6})(45.5)}{-9.1 \times 10^3}$$

$$= 2.0 \times 10^{-7} \text{ cm} \quad (2.0 \text{ nm})$$