

2024 年度（令和 6 年度）大学院工学研究科（博士前期課程）

専門試験問題

（生命・応用化学系プログラム 環境セラミックス）

注 意 事 項

1. 試験開始の指示があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題は、1 ページから 10 ページまであります。解答用紙は、3 枚あります。ページの脱落等に気付いたときは、手をあげて監督者に知らせてください。
3. 下記表の問題を全て解答してください。1 題につき解答用紙 1 枚を使用して解答してください。解答用紙の追加配付はありません。

問題番号	出題科目
8	無機材料合成
9	無機構造解析・評価
10	無機材料物性

4. 監督者の指示に従って、問題番号、志望プログラム及び受験番号を 3 枚の解答用紙の該当欄に必ず記入してください。
5. 計算用紙は、問題冊子の白紙ページを利用してください。
6. 解答用紙の裏にも解答を記入する場合には、表と上下を逆に記入してください。
7. 机の上には、受験票、黒の鉛筆・シャープペンシル、消しゴム、鉛筆削り及び時計（計時機能だけのもの）以外の物を置くことはできません。
8. コンパス及び定規等は、使用できません。
9. 時計のアラーム（計時機能以外の機能を含む。）は、使用しないでください。
10. スマートフォン、携帯電話、ウェアラブル端末等の音の出る機器を全て机の上に出し、それらの機器のアラームを解除してから、電源を切り、かばん等に入れてください。
11. 試験終了まで退室できません。試験時間中に用がある場合は、手をあげてください。
12. 試験終了後、この問題冊子は持ち帰ってください。

**問題 8 無機材料合成** 設問すべてについて解答すること。

I 次の2成分系状態図に関する(1)、(2)の問いについて答えよ。

(1) 下記は2成分凝縮系状態図に関する説明である。[①]～[⑳]にあてはまる語句をボックス内の選択肢から選び解答せよ。なお、語句は1回のみ使用できる。

[ ① ]状態図は2つの成分が任意の割合で、[ ② ]レベルで混ざり合う場合にみられる。一例としてNiO-MgO系平衡状態図を図1に示す。含まれる②の種類は[ ③ ]、[ ④ ]、[ ⑤ ]であるが、このうち2つが決まれば残りの組成が決まるので2成分系である。この状態図ではNiO、MgOを端成分にとり、横軸の組成軸の目盛はMgOのmol%で表示されている。図中の凸レンズ状領域は[ ⑥ ]と[ ⑦ ]の2相共存領域であり、その高温側の境界線は[ ⑧ ]とよばれ固相と平衡にある液相側の温度-組成曲線であり、低温側の境界線は[ ⑨ ]とよばれ液相と平衡にある固相側の温度-組成曲線である。液相線より[ ⑩ ]では液相単一相、固相線より[ ⑪ ]では固相単一相の領域となる。

ここで、40% MgO・60% NiOの組成をもつ融液を2600℃から平衡に近い状態でゆっくりと冷却した場合にどんな相が現れるか考えてみる。徐冷すると2440℃で⑧に達し、固相の[ ⑫ ]が析出しはじめる。この[ ⑬ ]の組成は、2相共存領域内の共役線が⑨と交わる点2'の組成 $X_2$  ([ ⑭ ]MgO・[ ⑮ ]NiO)に相当する。さらに温度が下がると⑫の割合が増加し、点4の2210℃に至って⑦はすべて消滅する。途中の点3(2330℃)で共存する[ ⑯ ]と⑫の組成は、共役線が⑧または⑨と交わる2点3'および3''に対応する組成から求められ、 $X_1 = [ ⑰ ]MgO \cdot [ ⑱ ]NiO$ 、 $X_2 = [ ⑲ ]MgO \cdot [ ⑳ ]NiO$ となる。

原子	分子	イオン	固相	気相	液相	共晶	包晶	初晶	水晶
固相線	気相線	液相線	NiO	MgO	Ni	Ni <sup>2+</sup>	Mg	Mg <sup>2+</sup>	O
O <sup>2-</sup>	高温側	低温側	53%	47%	60%	64%	72%	36%	28%
40%	共晶型	包晶型	全率固溶型	α相	β相	θ相	L相		

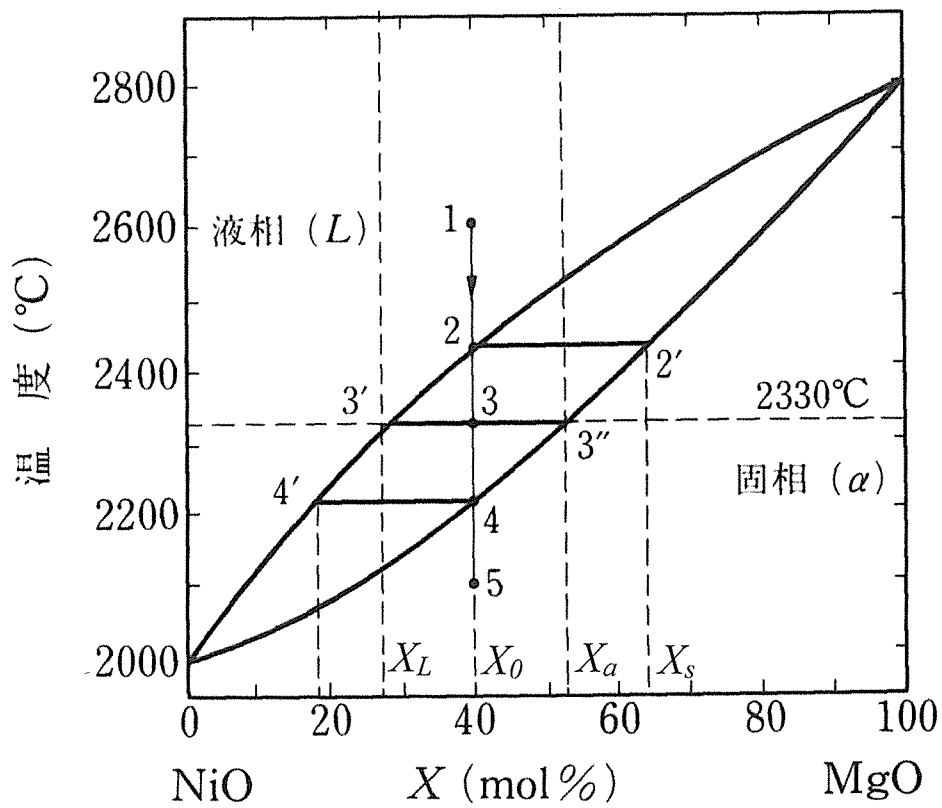


図 1 : NiO-MgO 系平衡状態図

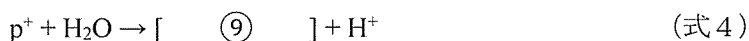
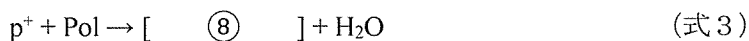
(2) 図 1 の NiO-MgO 系平衡状態図を用い、80 mol% MgO の初晶を与える液相の組成と析出温度を求めよ。さらに液相の総重量が 10 kg のとき、液相中の NiO は何 kg か、有効数字 3 桁で求め、解答欄に記せ。ただし、原子量は O=16, Mg=24, Ni=59 とする。また、解答欄には計算過程も必ず記載すること。

II 次の光触媒材料に関する(1)～(5)の問いについて答えよ。

(1) 下記は光触媒材料に関する説明である。[①]～[⑩]にあてはまる語句をボックス内の選択肢から選び解答せよ。なお、語句は1回のみ使用できる。

光照射された半導体の[ ① ]力と[ ② ]力、特に①力を利用して環境中の有害物質を分解する方法が新しい環境技術として注目されている。光触媒は気体状物質でも水に溶解した物質でも分解できるので、空気と水の両方の浄化に用いることができる。これらの目的に用いることのできる半導体には、TiO<sub>2</sub>、[ A ]等があるが、TiO<sub>2</sub>には他の半導体に比べて、[ B ]等の利点があるので、環境浄化の光触媒として利用が多い。

TiO<sub>2</sub> 結晶をその電子で満たされた[ ③ ]と空の[ ④ ]の間のエネルギー差([ ⑤ ])以上の光で照射すると、③の電子は④へ励起され、その跡に[ ⑥ ]ができる(式1)。この電子と⑥は結晶の表面へ拡散して、液相あるいは気相との界面で、そこに存在する物質と反応する。⑥は電子の抜け跡で、汚染物質があると電子を奪って①反応を起こす。一方、電子は酸素と反応して[ ⑦ ](スーパーオキシド)を生成すると考えられている(式2)。



ここで、e<sup>-</sup>: 電子、p<sup>+</sup>: ⑥、Pol: 有害物質、とする。

⑥は直接有害物質と反応する場合(式3)のほかに、水と反応して⑨を生じ(式4)、この⑨の強力な①力によって有害物質を分解すると考えられている。一方、電子の反応は④の[ ⑩ ]の電位と(式2)の反応の電位が接近しているので、⑥の反応と比較して起こりにくい。しかし、両者の反応は同時に起こらないと④に電子が蓄積されて、電子と⑥の再結合の確率が高くなり、光触媒反応は進まなくなる。このため、電子の反応を促進することが光触媒反応の効率を向上させる鍵となる。

可視光	ドナー	内臓電位	n型半導体	p型半導体	基底状態	リン(P)
過剰電子	電子・正孔対	赤外光	整流作用	バンドギャップ	波長	CO <sub>2</sub>
還元	CH <sub>4</sub>	励起	光電変換現象	光の粒子性	空乏層	アクセプタ
エネルギー準位	真性半導体	価電子帯	禁止帯	温度	自由電子	伝導帯
抵抗率	光子	振動数	正孔	酸化	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	湿度
					・OH	キャリア
						下端

(2) 上記の光触媒材料に関する説明文中にある空欄[ A ]に該当する、 $\text{TiO}_2$ の他に実用化されている光触媒材料を2つ答えよ。

(3) 上記の光触媒材料に関する説明文中にある空欄[ B ]に該当する、 $\text{TiO}_2$ が他の半導体に比べて光触媒材料として優れている特徴を80字程度で答えよ。

(4) 上記の光触媒材料に関する説明文中にある下線部(電子と⑥の再結合)を抑制する方法を50字程度で答えよ。

(5)  $\text{TiO}_2$ の光触媒としての活性は結晶構造によって異なるが、一般的にその活性が高いとされ、387 nm以下の短波長領域で光触媒反応が起きるのは、いずれの型の結晶構造か答えよ。また、 $\text{TiO}_2$ を用いてそれ以上の長波長領域での光触媒反応を起こさせる方法を50字程度で答えよ。



(3) ド・ブロイは“粒子と波の二重性”は光に対してのみならず、万物に成立する普遍的な法則と考えた。つまり、物質波という概念を導入し、そこでは、問Ⅱ(2)で導出した波長  $\lambda$  は物質波としての波長(ド・ブロイ波長)と見なされる。ところで、電子回折実験には通常、数 100 kV で加速された電子を用いる。100 kV で加速された電子のド・ブロイ波長のおよその値を下記の㉠～㉣から選び、記号で答えよ。なお、プランク定数は  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 、電子の質量は  $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、100 kV で加速された電子のエネルギーは  $E = 100 \text{ keV} = 1.60 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$  とする。計算上必要なら、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$  を用いよ。

- ㉠  $2.4 \times 10^{-6} \text{ m}$       ㉡  $2.4 \times 10^{-9} \text{ m}$       ㉢  $2.4 \times 10^{-12} \text{ m}$       ㉣  $3.2 \times 10^{-6} \text{ m}$   
 ㉤  $3.2 \times 10^{-9} \text{ m}$       ㉥  $3.2 \times 10^{-12} \text{ m}$       ㉦  $3.9 \times 10^{-6} \text{ m}$       ㉧  $3.9 \times 10^{-9} \text{ m}$   
 ㉨  $3.9 \times 10^{-12} \text{ m}$

(4) 図1は3次元実格子の2次元断面である。図1の実格子に対する逆格子を  $hk0$  面に関して解答用紙に記せ。逆格子点間の距離の比や方向に注意しながら適当な大きさと丁寧に記載すること。また、最低でも逆格子基本ベクトルの大きさの3倍まで記載すること。加えて、記載した逆格子には逆格子基本ベクトル  $\vec{a}^*$ 、 $\vec{b}^*$ 、 $\vec{c}^*$  を図1の実格子基本ベクトルの書き方に倣って記入し、すべての逆格子点に  $l=0$  の場合の指数  $hk0$  を記せ。このとき、原点に指数  $000$  を必ず記載すること。

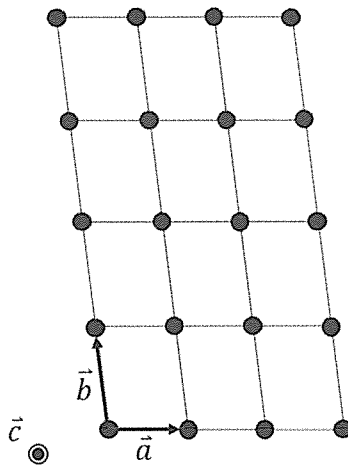


図1 3次元実格子の断面

(5) 図2の逆格子の断面を丁寧に解答用紙に書き写し、逆格子点210が回折条件を満たした場合のエバルト (Ewald) の作図をせよ。図中には入射波の波数ベクトル $\vec{k}_0$ と散乱波の波数ベクトル $\vec{k}$ 、および散乱ベクトル $\vec{q}$ を線と矢印で示すとともにエバルト球の円弧も示せ。また、これらに対して適切な位置に記号 $\vec{k}_0$ ,  $\vec{k}$ ,  $\vec{q}$ , および回折角  $2\theta$  を記入せよ。なお、入射波の波長 $\lambda$ の逆数の大きさは逆格子に対して図2の右上の程度とする。

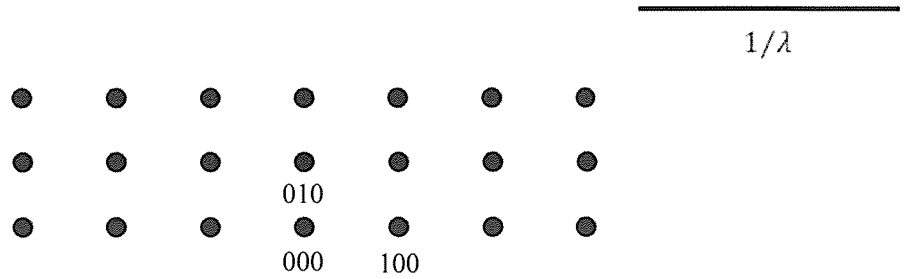


図2 逆格子断面

(6) X線回折実験におけるブラッグ・ブレンターノ光学系について、下記のカッコ内の語句を使って、その動作や特徴を述べよ。なお、下記の語句の使用順および使用回数は任意とする。

(X線発生源、試料、検出器、 $2\theta$ 、 $\theta$ 、試料と検出器の距離、照射面積)



問題 10 無機材料物性 設問すべてについて解答すること。

I 次の文章を読み、次の(1)～(4)の問いに答えよ。

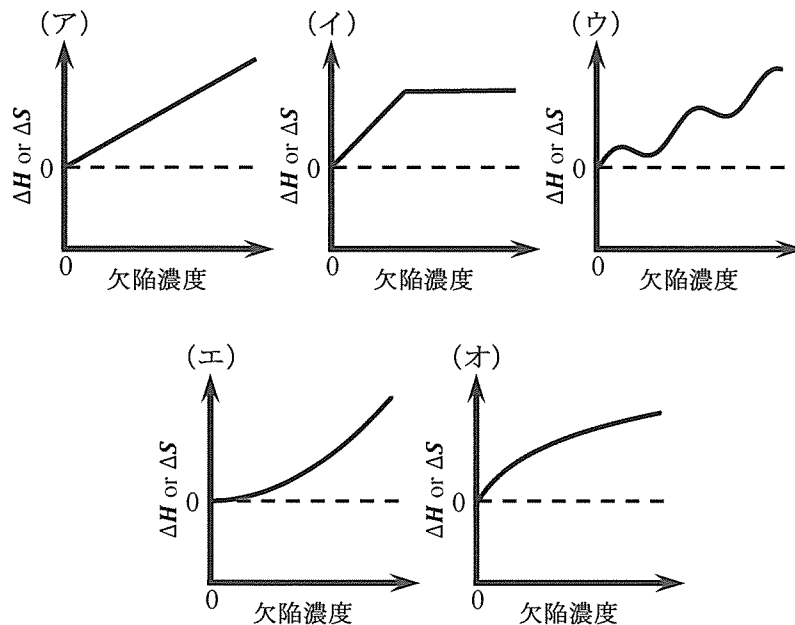
無機固体材料の中で、すべての原子が格子の正規の位置に止まった状態で存在している完全結晶は絶対零度  $T=0$  [K] でしか存在しない仮想的な状態で、実際の温度域では原子が熱的エネルギーをもって熱振動しているという意味で不完全であり、それに加えて、原子が正規の位置とは異なる場所に存在する場合や、正規の位置にあるべき原子がない場合(空孔)などがあり、総じてこれらは【 X 】と呼ばれる。これはこれらの不完全性の存在がある濃度までは(A)「系のエネルギー」を減少させるためであり、(B)結晶には有限温度  $T$  で必ず存在するものである。【 X 】を生成するにはある程度のエネルギー  $\Delta H$  が必要となる。また、この導入により結晶内部に乱雑さが生ずるため、【 X 】の生じる可能性のある位置の数に応じたエントロピーの増加  $\Delta S$  がもたらされる。

(1) 空欄【 X 】に入る適切な語句を書き記せ。

(2) 下線部(A)について、欠陥生成に伴う系の体積変化が無視できない場合の「系のエネルギー」として適切なものを下記の(ア)～(オ)の中から一つ選び出せ。

- (ア) ヘルムホルツの自由エネルギー (イ) ギブスの自由エネルギー  
 (ウ) 内部エネルギー (エ) エンタルピー (オ) 化学ポテンシャル

(3) 下線部(B)を説明するための、欠陥濃度増加に伴う生成エネルギーの増加  $\Delta H$ 、およびエントロピー(乱雑さ)の増加  $\Delta S$  を表すグラフとして適切なものを下記の(ア)～(オ)の中からそれぞれ選び出せ。



- (4) 設問(2)の「系のエネルギー」の表式を  $T$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  を用いて書き記せ。また、設問(3)で選択したグラフの形状を用い、「系のエネルギー」が欠陥濃度の関数としてどのように変化するかを、図1の軸設定を用い解答欄に図示し、高温で【 X 】が存在する理由を150文字以内で説明せよ。

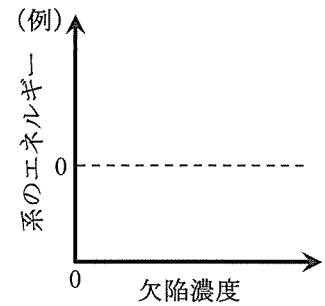


図1. 解答欄に図示するグラフの軸設定の例

II 次の文章を読み、次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

結晶内で空孔を生成する代表的な欠陥には2つの型が存在する。(C) NaCl 岩塩型結晶が作りやすい欠陥の型では、電界を印加すると Na イオンが空孔を経由してホッピングしながら伝導することが可能である。その際、Na イオンが隣接する Na 空孔に移行するにはエネルギー障壁を飛び越える必要がある。その伝導特性はイオン伝導度を  $\sigma$ 、温度を  $T$  とすると  $\sigma = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$  で表され ( $A$ : 定数)、(D) 縦軸を  $\sigma$  の対数、横軸を  $1/T$  としたグラフで直線的な挙動を示すことが多い。同じく岩塩型構造を持つ (E) AgCl 結晶は Ag イオン伝導性を示すが、欠陥の型は Na イオン伝導体のそれとは異なる。

(1) 下線部(C)の欠陥の型名を書き記せ。

(2)  $\Delta E$  の名称として適切な語句を書き記せ。

(3) 下線部(D)に示されるグラフ上での直線的な挙動(プロット)の名称として適切なものを下記の(ア)～(オ)から一つ選び出せ。

(ア) ボルン型                      (イ) アレニウス型                      (ウ) ヒュッケル型

(エ) ギブス-デュエム型      (オ) ポーリング型

(4) Na イオン伝導体において、 $T = 527$  [°C]で、 $\sigma = 1.0 \times 10^{-6}$  [S cm<sup>-1</sup>]、 $T = 727$  [°C]で  $\sigma = 2.5 \times 10^{-4}$  [S cm<sup>-1</sup>]であったとする。下線部(D)で述べられているような単一直線で伝導挙動が支配されているとしたときの  $\Delta E$  [kJ mol<sup>-1</sup>]、及び  $T = 687$  [°C]でのイオン伝導度  $\sigma$  [S cm<sup>-1</sup>]を有効数字2桁で求め、解答欄に記せ。計算では、気体定数を  $R = 8.31$  [J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>]とし、必要に応じて、 $\log_{10} e = 0.434$ 、 $\log_{10} 25 = 1.40$  を使用すること。また、解答欄には計算過程も記すこと。

- (5) 下線部(E)で述べた AgCl 結晶での Ag イオン伝達経路は、隣接する 4 つの Cl イオンが作る格子間位置を経由したものとなる。それは格子間位置の間隙サイズが Ag イオンのサイズと適合するためであると考えられ、ホッピング距離も近いことから Ag イオン伝導の  $\Delta E$  は NaCl 結晶でのそれよりも一般的に小さくなる。図 2 を参考に (便宜的にイオンのサイズはともに小さく描いている)、格子間位置で 4 つの Cl イオンと密着する球の半径 [pm] を有効数字 2 桁で求め、解答欄に記せ。なお、イオンは剛体球であるとし、AgCl 結晶の格子定数 554 [pm]、Cl イオンのイオン半径 135 [pm]、必要に応じて、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$  を使用すること。また、解答欄には計算過程も記すこと。

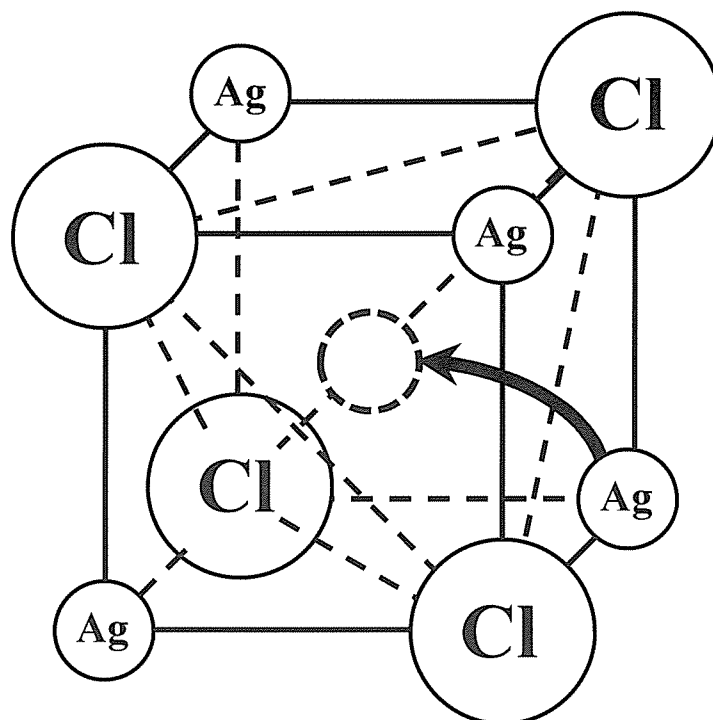


図 2. 格子間位置への Ag イオンの移動