

2025 年度（令和 7 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 環境セラミックスプログラム）

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 7 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、表と上下を逆にして記入してください。
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。

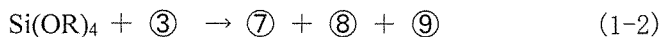
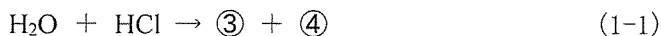
問題8 無機材料合成

設問すべてについて解答すること。

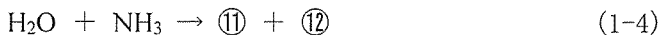
I 次の(1)～(5)の文章を読み、空欄①から⑳に適切な語、または化学式を答えなさい。

(1) ゼルゲル法による二酸化ケイ素(SiO_2)の合成では、一般的にケイ素アルコキシド($\text{Si}(\text{OR})_4$)を出発原料とする。 $\text{Si}(\text{OR})_4$ を溶媒に分散させて、①のあるコロイド(ゾル)を調製する。 $\text{Si}(\text{OR})_4$ の加水分解と縮重合反応を経てネットワークが形成され、①を失った高い粘性を有する固体状物質②を得る。得られた②を熱処理して②の内部に残された溶媒を取り除き、さらに緻密化させることで SiO_2 を得る。

(2) この合成方法において、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ の加水分解と縮重合反応の一連の反応を促進するために触媒が添加される。酸性触媒として塩酸(HCl)を用いた場合、 HCl は水溶液中で③および④(1-1式)となり、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ の⑤が⑥を受けて加水分解反応が進行して⑦、⑧および⑨が生成する(1-2式)。また、1-3式の反応によって⑩が生成し、酸性触媒として添加した HCl が再生する。



(3) 一方、塩基性触媒としてアンモニア(NH_3)を用いた場合、 NH_3 は水溶液中で⑪および⑫となると考えられる(1-4式)。そして、生成した⑪が $\text{Si}(\text{OR})_4$ の⑬～⑭することで加水分解反応が進行して⑦および⑮が生成する(1-5式)。また、1-6式の反応によって⑩が生成し、塩基性触媒として添加した NH_3 が再生する。



(4) また、縮重合反応を経て形成されるネットワークの構造は、用いる触媒によって異なる。一般に薄膜を合成したい場合は、⑯触媒を用いて温和な条件下で網目状のネットワークを形成させる。一方、微粒子を合成したい場合は、⑰触媒を用いて反応液の濃度や⑱を比較的高くする。

(5) このゾルゲル法を用いて、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ のORの一つがアルキル基(R)等で置換された $\text{R-Si}(\text{OR})_3$ を出発原料に用いると、化学式⑲を構造に持つ有機・無機ハイブリッドポリマーである⑳を合成できる。

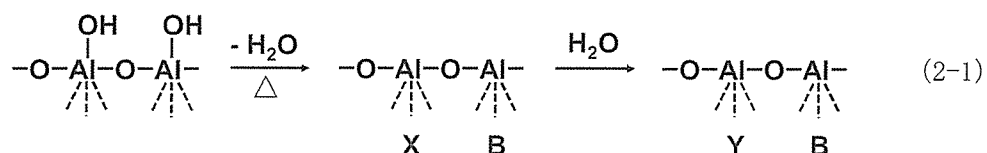
II 次の文章を読み、(1) および (2) について解答しなさい。

一般に、固体の表面には色々な原因で分極したサイトが存在しているため、ほとんどの固体は多かれ少なかれ酸性、あるいは塩基性を示す。表面に ① 電荷 が局在すれば ② を示し、③ 電荷が局在すれば ④ を示して、固体酸塩基触媒としての活性点となっている。

たとえば、代表的な両性金属であるアルミニウム (Al) の酸化物では、加熱 (Δ) して脱水させると、電子対を ⑤ する ⑥ 酸点 (X) と塩基点 (B) が形成され、これに水が吸着すれば、プロトン を ⑦ する ⑧ 酸点 (Y) が形成される (2-1 式)。

(1) 空欄 ① から ⑧ に適切な語、または化学式を答えなさい。

(2) 2-1 式で示される反応を完成させなさい。



Ⅲ 次の（１）および（２）の文章を読み、空欄 ① から ⑦ に適切な数字または語を答えなさい。
必要に応じて数字の単位も示しなさい。また（３）についても解答しなさい。

- （１）線形弾性体を考えると、固体内の応力の大きさに応じてひずみが生じて、応力（ σ ）とひずみ（ ε ）の間には次式の比例関係が成り立つ。

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3-1)$$

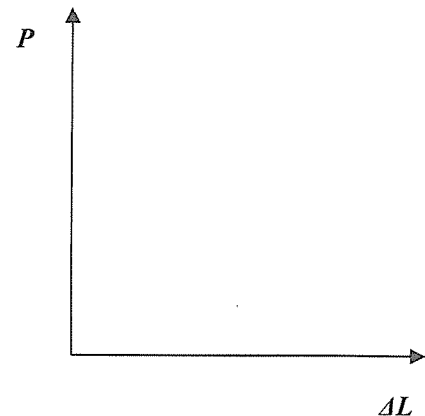
ここで比例定数 E は ① であり、固体の変形のしやすさを表す物性値である。

脆性材料は、 $\sigma = \sigma_c$ で破壊する。 σ_c は ② である。材料が破壊時まで弾性的である場合、3-1 式の関係から $\varepsilon = \varepsilon_c$ で破壊すると考えることができ、 ε_c を ③ という。

- （２）脆性材料の四辺形断面の角柱の引張試験を考える。

角柱の $\sigma_c = 100 \text{ MPa}$ 、 $E = 100 \text{ GPa}$ 、角柱の長さ（ L ）= 1 m とすると、 $\varepsilon_c =$ ④ 、
そして破壊までの伸び（ ΔL ）= ⑤ となる。さらに、上述の試験において、 $L = 1 \text{ m}$
と一定で、断面積 $A_1 = 100 \text{ mm}^2$ の角柱 **K1** と、断面積 $A_2 = 20 \text{ mm}^2$ の角柱 **K2** の二つの角
柱について考える。破壊荷重を計算すると、角柱 **K1** の破壊荷重（ P_{c1} ）= ⑥ 、角柱 **K2**
の破壊荷重（ P_{c2} ）= ⑦ となる。

- （３）上記の角柱 **K1** の P_{c1} 、角柱 **K2** の P_{c2} 、
それぞれの角柱が破壊に至るまでの
 ΔL の値と単位を示すとともに、角柱 **K1**
と角柱 **K2** について、 P と ΔL の関係を
右のグラフに示しなさい。



問題9 無機構造解析・評価 設問すべてについて解答すること。

I 石英には高温で安定な β 相と低温で安定な α 相が存在する。 β 相と α 相の点群はそれぞれ6 2 2と3 2である。次の(1)～(5)の問いに答えよ。

(1) β 相と α 相の晶系をそれぞれ答えよ。

(2) 下記の図1は、点群6 2 2における等価な極点をステレオ投影した図(極点のステレオ図)である。図2に極点を追記して点群3 2における極点のステレオ図を完成せよ。さらに図3に対称要素の記号を記入して点群3 2における対称要素のステレオ図を完成せよ。

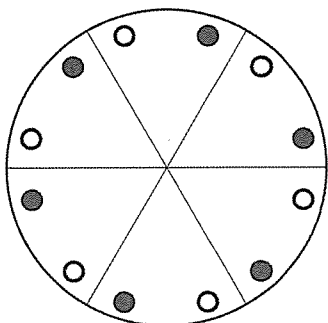


図1

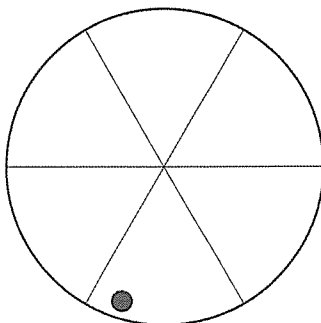


図2

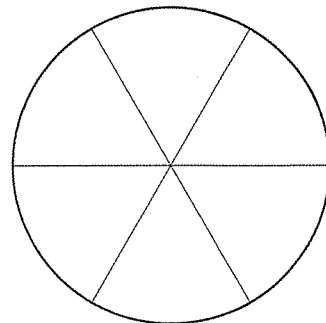


図3

(3) β 相から α 相への相転移に伴い、元の β 相には存在するが、転移後の α 相では失われる点群の対称要素を記せ。

(4) β 相から α 相への相転移によって、 α 相石英の内部には微細組織が形成される。この組織の名称を記せ。さらにこの組織の特徴を30文字以内で記せ。

(5) 無機物質の高温安定相から低温安定相への相転移に際し、結晶内部に反位相区域が形成されることがある。この相転移の特徴を40文字以内で記せ。

II A原子とX原子からなる結晶があり、その化学式はAXで表される。この結晶に関する次の(1)～(5)の問いに答えよ。

(1) 化学式量が M であるAX結晶の密度 D (g/cm^3)を表す式を、単位格子の体積 V (nm^3)と化学式数 Z 、アボガドロ数 N を用いて記せ。

(2) $M=168.0$ 、 $D=4.00 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $V=0.07 \text{ nm}^3$ である。 Z の値を求めよ。必要であれば次の数値を用いよ。 $N=6.02 \times 10^{23}$

- (3) AX結晶の構造を回折法で決定したところ、空間群は $Pm\bar{3}m$ であり、A原子とX原子の分率座標はそれぞれ $(1/2, 1/2, 1/2)$ と $(0, 0, 0)$ であった。A原子に配位するX原子の数を答えよ。
- (4) A原子とX原子の最近接原子間距離を V を用いて記せ。
- (5) 一般に、アルキメデス法などで実測した結晶性試料の密度は、回折法で決定した結晶構造モデルから導出した密度と一致しないことがある。その理由を30文字以内で記せ。

III 走査型電子顕微鏡 (SEM) は、電子線を試料に照射して表面を観察する装置であり、エネルギー分散型X線分析装置 (EDX) を取り付けて元素分析を行うこともできる。SEMとEDXに関する次の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) 電子線照射によって試料表面付近から放出される電子のうち、エネルギーが50 eV以下の電子を①電子、それよりも高いエネルギーの電子を②電子という。②電子の放出率は、段差の無いスロープ状の凸凹に敏感なので、①電子像では得られない僅かな凸凹に起因するコントラストが②電子像では得られる。また②電子は試料の③に依存する情報も含む。②電子情報を③像と凸凹像に分離して表示することで、試料表面を詳細に解析・評価できる。空欄①から③に最も適切な語を答えよ。
- (2) EDXは、高純度のSiにLiをドープした半導体検出器とマルチチャンネル波高分析器などから構成される。試料表面付近で発生した特性X線が検出器に入射すると、検出器の④が励起され、本来の特性X線ピークの計数が減少すると同時に、④の $K\alpha$ 線(約1.74 eV)に相当する分の低いエネルギー位置に、擬似ピーク(エスケープピーク)を生じることがある。また、二種類の特性X線が同時に検出器に入射すると、二つのX線信号を分離計測できず、これらのX線のエネルギーを⑤したエネルギー位置に、擬似ピーク(サムピーク)を生じることがある。空欄④と⑤に最も適切な語を答えよ。
- (3) サムピークの発生を防ぐための対策を30文字以内で記せ。必要であれば「照射電流」と「不感時間」という語を用いよ。

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、(1)～(4)の問いについて答えよ。

ある温度におけるガスの固体への吸着について考える。このとき、固体表面の吸着サイト総数を N_0 、ガスが吸着したサイト数を N_1 、気体の圧力を P 、吸着速度定数を k_1 、脱着速度定数を k_2 とする。吸着速度は (①)、脱着速度は (②) となる。平衡状態における吸着速度と脱着速度は等しく、吸着平衡定数 K を k_1/k_2 とすると、吸着サイトの占有率は (③) として示すことができる。吸着サイト占有率に、飽和吸着量をかけたものが Langmuir の吸着等温式となる。

(1) Langmuir の吸着等温式ではいくつかの条件を仮定して導出される。以下の中から、正しい条件をすべて選択せよ。

- (ア) すべての吸着サイトは同一である。
- (イ) 吸着分子間の相互作用を考慮する。
- (ウ) 吸着エネルギーは吸着サイトによって異なる。
- (エ) ガスは固体表面の吸着サイトのみに単分子吸着する。

(2) 括弧内の①～③に入る数式を答えよ。

(3) あるガスの固体への吸着実験において、飽和吸着量が $7.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、平衡吸着定数が $2.0 \times 10^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ とする。ガスの分圧が 50 kPa のときのガス吸着量 $[\text{mol L}^{-1}]$ を求めよ。

(4) 縦軸に吸着量、横軸に吸着平衡圧として吸着挙動をプロットしたものが図 1 である。このとき、実線は Langmuir の吸着等温式の代表的なプロットとなる。固体とガスの界面相互作用によっては、破線のような挙動を示す場合がある。破線において、どのような吸着挙動となるか。【吸着サイト、占有率】という語句を用いて 30 字程度で答えよ。

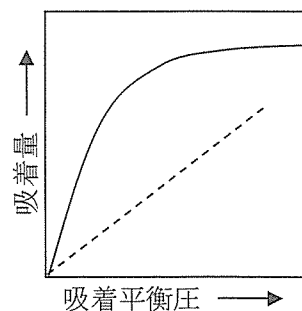


図 1. ある温度におけるガスの固体への吸着挙動

II 次の文章を読み、(1)～(5)の問いについて答えよ。

多孔体は、その細孔の大きさに応じて、ガス分離や分子吸着など多様な機能を発現する。細孔はその大きさによって、ミクロ細孔、メソ細孔、マクロ細孔に分類される。ミクロ細孔およびメソ細孔を持つ多孔体では、窒素ガスを用いた吸着量の変化を圧力に対してプロットした吸脱着等温線から、種々の解析方法を用いて細孔特性の評価を行うことが一般的である。

- (1) 吸着側等温線から Brunauer–Emmett–Teller (BET) プロットを作成することができ、直線の傾きと切片から V_m (単分子層吸着するガスの体積) と C (吸着に関係する定数) を求めることができる。無孔性物質またはマクロ細孔やメソ細孔を持つ材料の場合、ある範囲の相対圧 P/P_0 で BET プロットはよく成立する。このときの相対圧 P/P_0 の範囲を答えよ。
- (2) ある固体の窒素ガス吸着側等温線から作成した BET プロットより V_m は $10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ となった。アボガドロ数を $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とし、窒素 1 分子あたりの吸着占有面積を 0.16 nm^2 とするときの固体の表面積 $[\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]$ を整数として求めよ。理想気体として体積は標準状態で扱うものとする。
- (3) 比表面積が小さい固体を定容量法で測定する場合、窒素ガスでは十分な測定精度を得られないことがある。測定精度を上げるために有効なガスを表 1 から選び、その理由を 30 字程度で答えよ。

表 1. 各ガスの飽和蒸気圧と分子断面積

ガス種	温度 (K)	蒸気圧 (Pa)	分子断面積 (nm^2)
窒素	77	1.0×10^5	0.16
アルゴン	77	2.7×10^4	0.17
クリプトン	77	2.7×10^2	0.20
二酸化炭素	273	3.5×10^6	0.20

- (4) ミクロ細孔を持つ多孔体の吸脱着等温線に基づく細孔特性解析について、適切な手法をすべて選択せよ。
 - (ア) t -plot 法
 - (イ) 非局在化密度汎関数法
 - (ウ) Barrett–Joyner–Halenda 法
 - (エ) Horvath–Kawazoe 法
- (5) メソ細孔を持つ多孔体の吸脱着等温線を図 2 の軸設定を用い解答欄に図示せよ。

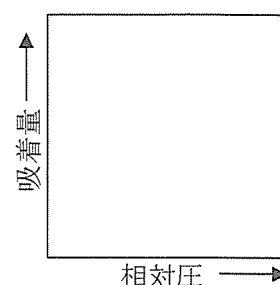


図 2. 解答欄に図示するグラフの軸設定の例