

平成 31 年度長崎大学大学院工学研究科

博士前期課程 総合工学専攻一般入試

化学・物質工学コース 専門科目 B

## 無機材料学

この分野の問題を選択する場合は左の枠内に○を付け，選択しない場合は×を付けること。

受験番号 \_\_\_\_\_

※用紙の 2 枚目以降には決して受験番号を記入しないこと。

---

この線の下には受験者は何も記入しないこと。

整理番号 \_\_\_\_\_

問1.  $\text{SrTiO}_3$ は格子定数  $a = 0.391 \text{ nm}$  の立方晶ペロブスカイト構造を取る。原子座標は Sr:  $1/2, 1/2, 1/2$ ; Ti:  $0, 0, 0$ ; O:  $1/2, 0, 0$ ;  $0, 1/2, 0$ ;  $0, 0, 1/2$  である。以下の間に答えよ。

- 1)  $\text{SrTiO}_3$ の単位格子を描け。 $\text{SrTiO}_3$ のブラベ格子型は何であるか。Si-OとTi-Oの距離を求めよ。
- 2)  $\text{Sr}^{2+}$ イオンと $\text{Ti}^{4+}$ イオンの配位数はいくらか。
- 3)  $\text{SrTiO}_3$ の密度を計算せよ。 $\text{SrTiO}_3$ の化学式量は  $M = 184 \text{ g/mol}$ , アボガドロ定数を  $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$  とする。
- 4) ペロブスカイト型構造,  $\text{ReO}_3$  構造およびタングステンブロンズ構造 ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ) の相違点を説明せよ。
- 5)  $\text{BaTiO}_3$ は高温 ( $120^\circ\text{C}$  以上) では立方晶ペロブスカイト型構造であるが, 常温で正方晶になって自発分極を持つ強誘電体になる。その理由を説明せよ。

問2. NaCl結晶は岩塩型構造であり、その主要な固有欠陥はショットキー欠陥である。NaClのイオン伝導は空孔伝導機構である。以下の問に答えよ。

- 1) NaClのショットキー欠陥を説明し、その欠陥生成式を記せ。
- 2) 温度が上昇すると、NaCl中にショットキー欠陥が生成する。その時のギブス自由エネルギー変化は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ と表すことができる。その式の意味を説明せよ。
- 3) ギブス自由エネルギー変化 $\Delta G$ と欠陥濃度の関係を表す概略図をプロットせよ。
- 4) NaClにCaCl<sub>2</sub>を固溶すると、Na<sup>+</sup>の空孔が大量に形成される。欠陥反応式を記せ。
- 5) 低温領域では不純物由来のNa<sup>+</sup>空孔が支配的、高温領域ではNaCl固有の欠陥が支配的になる。NaClのイオン伝導性と温度の関係を表すアレニウスプロットを描け。低温領域にくらべ、高温領域の活性化エネルギーの方が大きい理由を説明せよ。

問3. 安定化ジルコニアを用いた酸素濃淡電池に関して、以下の問に答えよ。

1) 酸化ジルコニウムは電氣的に絶縁体であるが、酸化ジルコニウムに少量の酸化イットリウムをドーピングすることで酸化物イオン伝導性を示すようになる。この理由を説明せよ。

2) 安定化ジルコニアの焼結体の両面に多孔質 Pt 電極を取り付け、これを隔壁として酸素濃淡電池を作製した。この酸素濃淡電池の両側に酸素分圧差を設けたとき高酸素分圧側および低酸素分圧側で起こる電気化学反応をそれぞれ示せ。

3) 高酸素分圧側の酸素分圧を $p_{O_2}(I)$ 、低酸素分圧側の酸素分圧を $p_{O_2}(II)$ とすると、ある絶対温度  $T$  において発生する起電力  $E$  を  $p_{O_2}(I)$ 、 $p_{O_2}(II)$ 、 $T$ 、気体定数  $R$  およびファラデー定数  $F$  を用いて表わせ。

4) 低酸素分圧側の気体を空気としたとき、1073 K において  $E = +15$  mV の起電力が発生した。高酸素分圧側の  $p_{O_2}(I)$  を atm 単位で求めよ。ただし、気体定数  $R = 8.314$  J/(mol K)、ファラデー定数  $F = 96485$  C/mol とする。

5) 安定化ジルコニアのようなイオン伝導体（固体電解質）のイオン伝導性の特徴について、硫酸水溶液のような液体の電解質と比較して説明せよ。

問4. セラミックスの機械的性質について、以下の問に答えよ。

1) セラミックスの破壊特性を「弾性変形」、「塑性変形」および「脆性」という単語を用いて説明せよ。

2) 次の語句を説明せよ。

「靱性」

「固体の理論強度」

「体積弾性率」

3) 同じ化学組成の材料においても、単結晶より多結晶の方が低強度である理由を説明せよ。

4) 酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素（石英ガラス）の順に密度は低くなる。これらの材料のヤング率の大小関係を示せ。