

[専門科目 (無機化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~E に答えよ. 数値は有効数字 3 桁で示せ.

無機固体は電荷の担い手に応じた電気伝導を示す. 金属や半導体では  が伝導を担い, 電解質では  が主な伝導を担う. また, リチウムイオン二次電池の正極材料として利用されるコバルト酸リチウム  では,  と  の両方が伝導の担い手となる. これはリチウム量の変化に応じてコバルトの  が増減し, その結果形成される  状態が  伝導に寄与するためである.

図 1 に示すのはコバルト酸リチウム  の単位格子である. この結晶構造は  晶系に属する. コバルト酸リチウムを合成し, 波長  $1.54 \text{ \AA}$  の X 線で構造評価を行った. 003 および 101 回折ピークはそれぞれ  $2\theta =$   ° および  $37.4^\circ$  に観測された. コバルト酸リチウムの格子定数は  $a = b =$   nm,  $c = 1.41 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  かつ  $\gamma = 120^\circ$  となる.

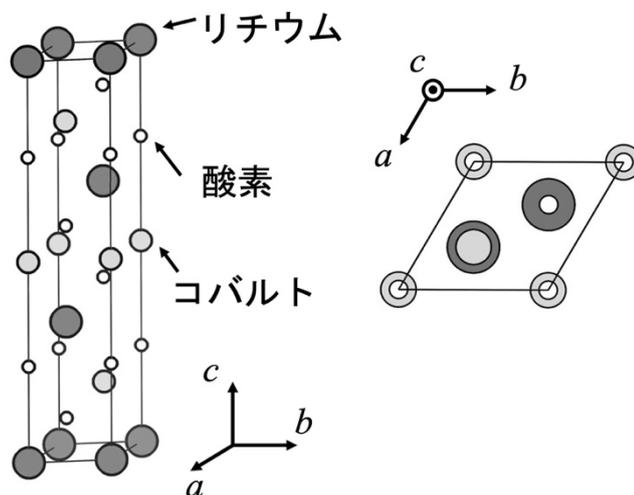


図 1 コバルト酸リチウムの単位格子. 右図では単位格子の頂点に位置するリチウムは省略した.

問 A 空欄  ～  に入る適切な語句を答えよ。  
ただし,  は組成式で答えよ.

問 B 空欄  および  に入る数値を, 計算過程を示して答えよ.

問 C 化学量論組成のコバルト酸リチウムの室温における磁化は, ほぼゼロである. この理由を下記の語句をすべて使用して簡潔に説明せよ.

コバルト      酸素      配位      スピン配置

問 D コバルト酸リチウムを正極としたリチウムイオン二次電池に関して, 以下の (a) および (b) に答えよ.

(a) 充電によりコバルト酸リチウム 1 mol 当たり  $x$  mol のリチウムが変化した. 正極における半反応式を記せ. また, コバルト酸リチウムの理論容量を  $A\ h\ g^{-1}$  の単位で答えよ. リチウム, コバルト, 酸素の原子量はそれぞれ 6.94, 58.9, 16.0 とし, Faraday 定数  $F = 9.65 \times 10^4\ C\ mol^{-1}$  とする.

(b) 適切な条件下で満充電しても, 得られる実容量は理論容量より小さい. その原因を充電によって誘起される正極の変化に着目して簡潔に述べよ.

問 E 図 2 に示すように, コバルト酸リチウムを金電極で挟んで電圧  $V$  を時間  $t_0$  から印加し電流を測定したところ, 電流は  $I_0$  から  $I_1$  へと変化した. 以下の (a) および (b) に答えよ. なお, 金電極の組成は変化しないものとする.

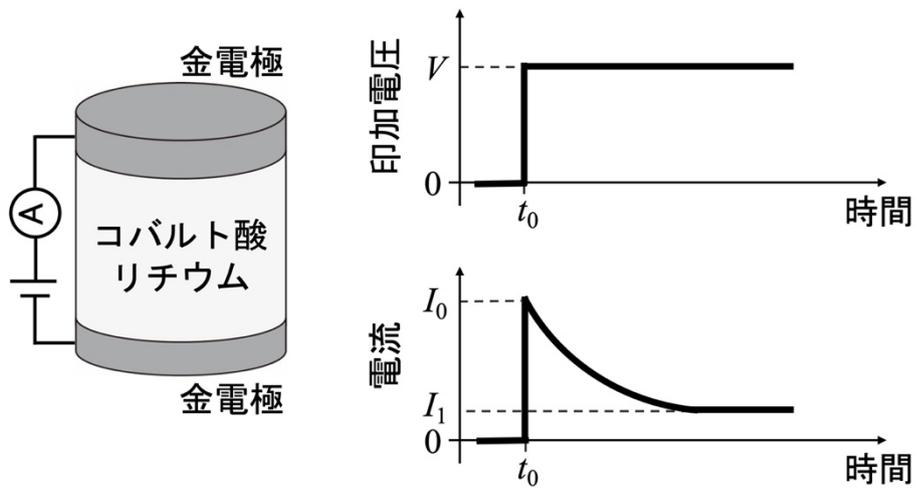


図 2 (左) 実験配置. (右) コバルト酸リチウムに印加した電圧と流れた電流の時間変化.

- (a) 時間  $t_0$  以降の電流の時間変化の起源を簡潔に説明せよ.
- (b) この場合のコバルト酸リチウムのイオン輸率を, 図 2 中の記号を用いて表せ.

[問題 2] 図 1 に示す Sn-Ag 二元系平衡状態図を見て, 問 A~C に答えよ. ただし, 圧力は 1 気圧とし, 原子分率は at% と表す. 数値は有効数字 2 桁で示せ.

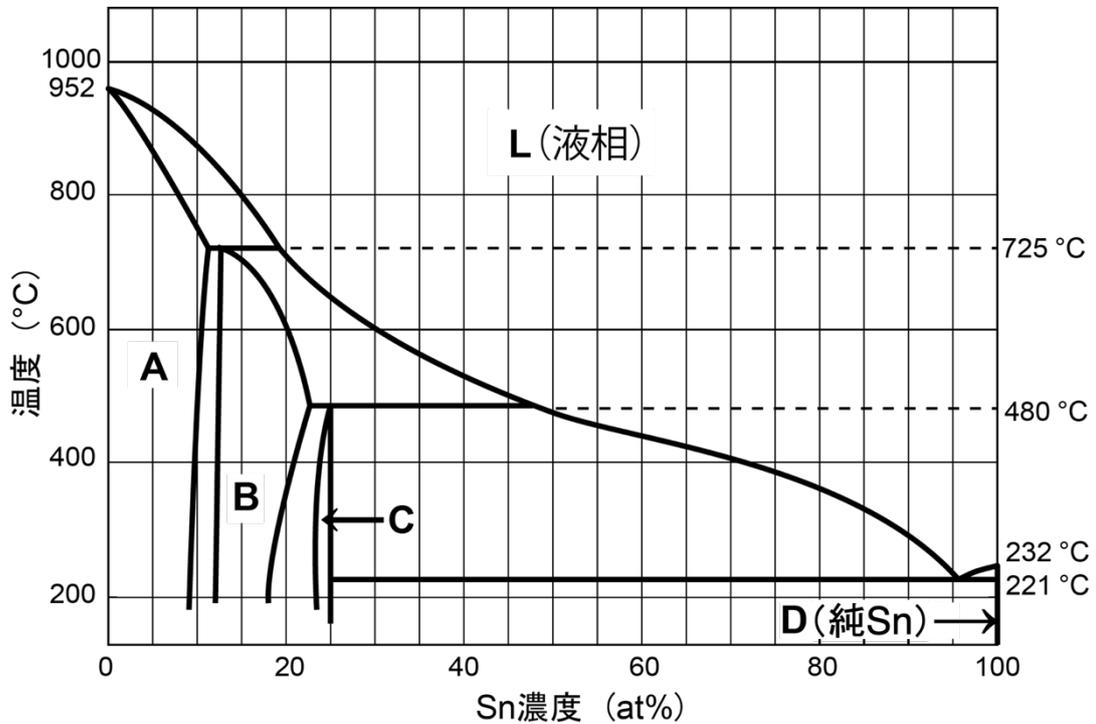


図 1 Sn-Ag 二元系平衡状態図. A, B, C, D, L は相を表す.

問 A 以下の文章を読み, 空欄  ~  に入る適切な数値または記号を答えよ.

Sn と Ag の粉末を Sn が 30 at% になるように混合して加熱し, 完全に融解させた. この融解液を徐冷したところ,  °C で固体が析出しはじめた. この固体は  相で, 析出しはじめた時の固体中の Sn の濃度は  at% であり, その時の液相中の Sn 濃度は  at% であった. 221 °C 直上まで徐冷したところ固体中の Sn 濃度は  at% になり, 液相中の Sn 濃度は  at% となった.

問 B Sn と Ag の混合粉末試料を完全に加熱融解し, 200 °C まで徐冷して生じた固体の分析を行った. (a) および (b) に答えよ. 必要に応じて以下の値を用いよ.

原子量 Ag 107.9, Sn 118.7

各相の密度 ( $\text{g cm}^{-3}$ ) A 10.5, B 10.0, C 9.9, D 7.3

(a) Sn 濃度が 30 at% の Sn と Ag の混合粉末試料を原料としたとき観察される断面を, 図 2 の模式図にならって図示せよ.

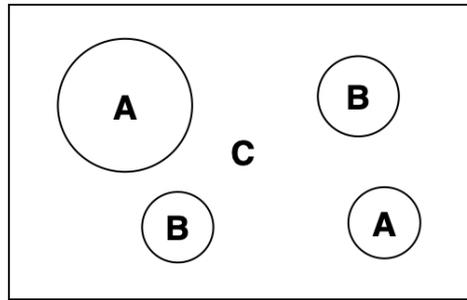


図 2 固体断面の模式図.

(b) 得られた固体中の B 相, C 相の体積分率がそれぞれ 0 vol%, 40 vol% であったとき, 原料中の Sn 濃度を計算過程を付して at% で答えよ.

問 C Ca-Mg-O 系の三元系化合物は, 乾燥大気中では CaO, MgO の二元系として取り扱うことができる. この理由を以下の用語を用い 100 字程度で説明せよ.

Gibbs の相律      酸化数      自由度