



# Development of All-Solid-State Batteries and Fuel Cells Utilizing the Material Technology of Multilayer Ceramic Capacitors

Chie KAWAMURA<sup>1</sup>, Daigo ITO<sup>1</sup>, Shinichi YAMAGISHI<sup>2</sup>

**Background and Aims:** The push for a decarbonized society has intensified research into energy storage and generation technologies. This paper explores the application of Multilayer Ceramic Capacitor (MLCC) technology—a core technology of TAIYO YUDEN CO., LTD—to the development of advanced energy devices. MLCCs are miniaturized, high-capacity capacitors constructed by alternately stacking thin dielectric ceramic layers of BaTiO<sub>3</sub> (barium titanate) and Ni metal layers, followed by co-firing. This study focuses on enhancing BaTiO<sub>3</sub> powder properties for producing thin dielectric layers and applying this knowledge to the development of oxide-based all-solid-state batteries (ASSBs) and metal-supported solid oxide fuel cells (MS-SOFCs). The research aims to leverage MLCC technology to achieve the miniaturization and efficiency required for these next-generation energy devices.

**Methods and Results:** The study began with improving the solid-state synthesis of BaTiO<sub>3</sub>, essential for achieving the thin dielectric layers needed in MLCCs. The reaction mechanism was investigated using fine BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> powders, revealing that BaTiO<sub>3</sub> formation initiates at the contact points between the two materials, followed by Ba ion diffusion into TiO<sub>2</sub>. By optimizing the particle size and homogeneity of the reaction mixture, the team successfully synthesized highly crystalline BaTiO<sub>3</sub> particles. These findings were then applied to the synthesis of battery materials, focusing on achieving a uniform dispersion of fine particles, essential for the thin-layer construction in both ASSBs and MS-SOFCs. The study demonstrated that using MLCC-based processing techniques—such as tape casting, stacking, and co-firing—enabled the production of all-solid-state batteries and SOFCs with promising performance characteristics.

**Conclusions (Outlooks):** The research highlights the potential of MLCC technology to drive advancements in energy device miniaturization and efficiency. The enhanced solid-state synthesis of BaTiO<sub>3</sub> and its application to battery materials underscore the feasibility of developing compact, high-performance energy devices. Future work will focus on further refining these materials and processing techniques, potentially leading to the commercialization of MLCC-based all-solid-state batteries and SOFCs. The success of this approach could contribute significantly to the development of sustainable energy technologies, aligning with global efforts toward decarbonization.

## Keywords:

Multilayer ceramic capacitor (MLCC)

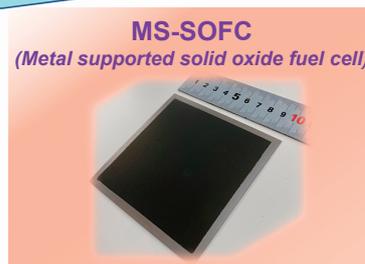
BaTiO<sub>3</sub>

Nano particle

All-solid-state battery (ASSB)

Metal-supported solid oxide fuel cell (MS-SOFC)

## Material Technology of Multilayer Ceramic Capacitors (MLCCs)



<sup>1</sup> Manager, Materials R&D Dept., R&D Center, Taiyo Yuden Co. Ltd., JAPAN

<sup>2</sup> Materials R&D Dept., R&D Center, Taiyo Yuden Co. Ltd., JAPAN



## 積層コンデンサの材料技術を応用した 全固体電池，燃料電池の開発

川村 知栄<sup>1</sup>，伊藤 大悟<sup>2</sup>，山岸 新一<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 太陽誘電株式会社 開発研究所 材料開発部 主任研究員

<sup>2</sup> 太陽誘電株式会社 開発研究所 材料開発部 課長

<sup>3</sup> 太陽誘電株式会社 開発研究所 材料開発部

### 抄 録

脱炭素社会の実現に向け，当社コア技術である積層セラミックコンデンサ（MLCC）技術を活用し，エネルギーデバイスの開発を進めている。小型・大容量のMLCCは，1 μm以下の薄層誘電体セラミック層，Ni金属層といった異種材料を交互に積層し，一体焼成により作製される。薄層シート実現のためのBaTiO<sub>3</sub>微粉末合成や，MLCC技術を活用した，酸化物系全固体電池や金属支持型固体酸化物燃料電池の，微粒子合成～薄層シート積層，一体焼成についての検討内容を紹介する。

## 1 はじめに

電子機器の小型化，多機能化はとどまるところを知らず，ますます拍車がかかっている。これに伴い，積層セラミックコンデンサ（Multilayer Ceramic Capacitor: MLCC）も，小型・大容量化が求められる。

また，次世代通信市場，AI，自動車電動化に伴い，性能向上に加えて，増大する需要にも応えていく必要が有る。そこで，本稿でははじめに，MLCCの小型・大容量化，増大する需要を支える技術の一つとして，主原料であるチタン酸バリウム（BaTiO<sub>3</sub>）に着目し，特に，安価で大量生産に有利な固相合成法による粉体物性の高度化技術について述べる。

一方，近年の地球温暖化，エネルギー問題など，地球規模の課題に対し，当社もカーボンニュートラル実現を目指し，脱炭素思想に基づくものづくりを推進している。MLCC技術を活用し，酸化物系の全固体Liイオン二次電池や，金属支持型固体酸化物燃料電池（MS-SOFC）の開発を進めている。電

池材料の微粒子合成，薄層・多積層化，同時焼成を検討した内容について紹介する。

## 2 MLCCとBaTiO<sub>3</sub>

### 2.1 MLCCとBaTiO<sub>3</sub>

MLCCは図1に示すような，内部電極と誘電体が交互に積層された構造をしており，静電容量（Cap）は，式(1)で表される。

$$Cap = \epsilon_0 \times \epsilon_r \times \left( \frac{A}{d} \right) \times n \quad (1)$$

$\epsilon_0$  ; vacuum permittivity

$\epsilon_r$  ; relative permittivity of dielectric ceramic

$A$  ; crossing area of internal electrodes

$d$  ; dielectric layer thickness

$n$  ; number of dielectric layers

外形を変えずにCapを大きくするには，式(1)から比誘電率 $\epsilon_r$ と電極交差面積 $A$ の増大，一層厚み $d$

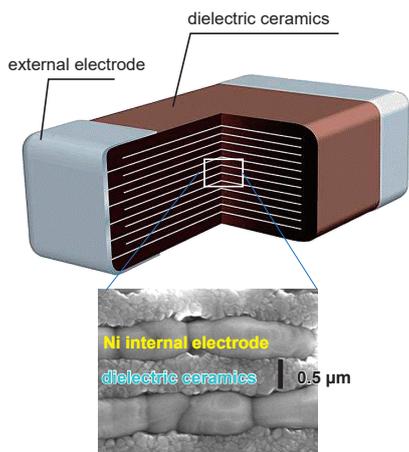


図1 MLCCの断面内部構造

Fig. 1 Cross-sectional internal structure of MLCC.

を小さくする、積層数  $n$  を増やす、などが必要である。電極交差面積は MLCC 構造設計上、左右にマージンを確保する必要がある、大きくするには制限が有る。また、比誘電率の単純な増大も、他の電気特性を悪化させる可能性が有る。したがって、MLCC の小型・大容量化は、一層厚みの減少、積層数の増大により実現してきた。現在、誘電体一層厚みは  $1 \mu\text{m}$  を下回る<sup>[1]</sup>。

薄層化を達成するためには、粒度分布がシャープな、微粒子 ( $200 \text{ nm}$  以下) の誘電体材料  $\text{BaTiO}_3$  が求められる。 $\text{BaTiO}_3$  を微粒子化すると、誘電率が低下するという問題が生ずる<sup>[2,3]</sup>。しかし、微粒子化しても結晶性 (正方晶性) を高く維持できれば、誘電率の低下が抑えられる<sup>[4]</sup>。

図2には、MLCCの製造プロセスの簡略図を示す。誘電体粉末材料を有機溶剤、バインダー等でスラリー化 → 誘電体グリーンシートを塗工 → 誘電体グリーンシート上に電極を印刷 → 所定の積層数まで積層 → プレス成型 → 個片にカット → 脱脂・焼成 → 外部電極を形成、というプロセスである。誘電体グリーンシートはテープキャスト法や印刷法により形成される。形成したシートは多いもので1000層以上も積層されるため、シートの欠陥や凹凸は、製品不良につながる。シートの表面をより平滑にし、粉体を密に充填するために、 $\text{BaTiO}_3$  の粉体物性としては、前述の通り、微粒で粒度分布がシャープ、かつ高結晶性であることに加え、凝集性が弱く、分散性に優れていることが求められる。

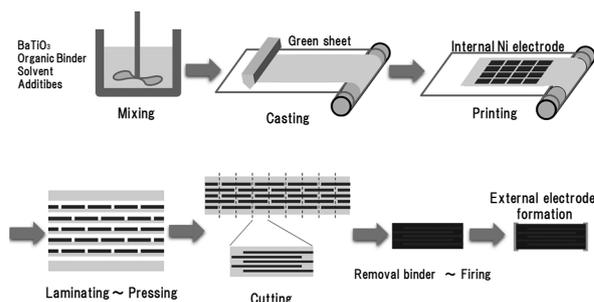


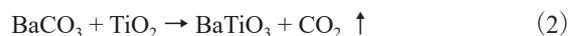
図2 MLCCの製造プロセス概略図

Fig. 2 Fabrication flow of MLCC.

$\text{BaTiO}_3$  の合成方法には、固相法や、液相法の水熱法、ゾルゲル法、蔦酸法などがある。一般的には、微粒子を得るには液相法が有利で、固相法は、プロセスは安価で大量生産に向いているが、高温での熱処理が必要なため、不利といわれてきた。しかし、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaCO}_3$  原料の微細化<sup>[5]</sup>や、混合分散、仮焼といったプロセス技術の進展により、固相法でも液相法に匹敵する粉体物性の  $\text{BaTiO}_3$  が得られるようになってきた<sup>[6,7]</sup>。そこで、固相法の反応メカニズムに基づいた、数十  $\text{nm}$  レベルの微粒子  $\text{BaTiO}_3$  合成や、反応促進に効果のあるメカノケミカル反応などの合成技術について以降に述べる。

## 2.2 $\text{BaTiO}_3$ の固相合成

$\text{BaTiO}_3$  固相合成の反応過程は、これまでに多数報告されており<sup>[8-14]</sup>、 $\text{BaCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の等モル混合物の反応は以下の式 (2) - (4) で進行する<sup>[10,12]</sup>といわれている。



反応の初期は、式 (2) により  $\text{TiO}_2$  粒子表面で  $\text{BaTiO}_3$  が生成する。 $\text{TiO}_2$  粒子表面を  $\text{BaTiO}_3$  が覆うと式 (3) によって  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  が生成し  $\text{BaCO}_3$  が消費される。最終的に式 (4) によって  $\text{TiO}_2$  内部まで  $\text{Ba}$  が拡散して  $\text{BaTiO}_3$  が生成するといわれている。したがって、反応は  $\text{Ba}$  イオン種の  $\text{TiO}_2$  への一方拡散で進み、生成した  $\text{BaTiO}_3$  粒子径は出発原料の  $\text{TiO}_2$  粒子サイズを反映すると述べられている。しかし、2000年頃からのこの反応過程の解釈には若干の変化

がみられている。Fujikawa ら<sup>[15]</sup>は、サブミクロンサイズの BaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 粒子の固相反応過程における微細構造を STEM-EDS により観察している。式 (2) では微細な BaTiO<sub>3</sub> 粒子が TiO<sub>2</sub> 粒子表面を覆うように生成し、式 (3) の Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> が TiO<sub>2</sub> 表面上を覆う様子はみられていない。反応が進行すると、TiO<sub>2</sub> 粒子は表面から内部に向かって消費され、粒子内部まで BaTiO<sub>3</sub> に変化する。Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> は 850°C 以上で Ba 供給が過多となるような、BaCO<sub>3</sub> が大きく偏析した箇所で生成したと述べている。

Lotnyk ら<sup>[16,17]</sup>は、TiO<sub>2</sub> 単結晶薄膜上へ BaCO<sub>3</sub> を析出させ、大気中で加熱した際の生成相と TiO<sub>2</sub> の配向関係から、反応過程を調査している。BaCO<sub>3</sub> が BaO と CO<sub>2</sub> に分解することなく BaCO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> は直接反応し、TiO<sub>2</sub> へ Ba イオンが拡散することで BaTiO<sub>3</sub> が生成し、中間生成相の Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> は BaCO<sub>3</sub> へ Ti が拡散することで生成する。また大気中では反応初期に BaTiO<sub>3</sub> のみ生成し、BaTiO<sub>3</sub> 核がバリアとなり Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> は生成しないと述べている。

Buscaglia ら<sup>[7]</sup>も BaCO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> は粒子同士でも大気中、800°C 以下では直接反応し、BaTiO<sub>3</sub> が生成すると述べている。Kobayashi ら<sup>[18]</sup>は、BaCO<sub>3</sub> とルチル TiO<sub>2</sub> の混合粉末を加熱し、TiO<sub>2</sub> 粒子表面上に生成した BaTiO<sub>3</sub> を高分解能 TEM で解析している。TiO<sub>2</sub> 表面上にトポタキシャルに BaTiO<sub>3</sub> 微結晶が生成し、600°C に比べ 800°C では TiO<sub>2</sub> 表面上に生成した BaTiO<sub>3</sub> 結晶相の厚みが増している様子を報告している。

いずれの報告も、BaTiO<sub>3</sub> は、TiO<sub>2</sub> へ Ba イオンが拡散することで生成するため、BaTiO<sub>3</sub> 粒径は TiO<sub>2</sub> 原料粒径を反映することには変わりはない。また、大気中合成で、二次相の Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 生成を抑制するには、BaCO<sub>3</sub> の偏析を抑え、850°C 以下で反応を終了させればよいことがわかる。すなわち、単相かつ微細な BaTiO<sub>3</sub> を合成するには、微細な原材料を用いてできるだけ均一に混合し、Ba イオン種の拡散距離を短縮して反応を促進させる必要がある。

### 2.3 BaCO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> の均一混合

通常、セラミック粉末原材料の粉砕・混合には、ボールミルや媒体攪拌ミル等の粉砕機や高エネルギー分散機が用いられる。ボールミル等で、原材料の混合を行うと、混合均一性の向上に加え、摩擦、

衝撃など機械的エネルギーによって、粉体の物理的・化学的性質が変化するメカノケミカル効果が生じる。水や水酸基の存在下、異種の金属酸化物の混合摩砕を行うと、メカニカルな応力下で酸化物表面に塑性変形に伴う原子拡散が起こる。さらに、これを前駆体に用いると、複合酸化物合成においても、容易に反応が進行し、目的生成物が効率よく得られる<sup>[19]</sup>。BaTiO<sub>3</sub> 固相合成は、一般的に 1000°C 以上の温度が必要といわれているが、メカノケミカル効果を利用し、反応温度を下げる研究も行われている<sup>[20-23]</sup>。Kong らは、BaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 粉末を φ10 mm タングステンカーバイドのメディアを用いて遊星ボールミルにて乾式摩砕処理し、800°C 二時間の熱処理で BaTiO<sub>3</sub> 単相を得ている<sup>[24]</sup>。合成温度の低下は、エネルギーコスト低減に加え、微細かつ低凝集性の粒子を得るために重要である。しかしどの報告も、反応過程や、反応の低温化に言及し、得られた BaTiO<sub>3</sub> 粉末が MLCC 材料として相応しい粉体物性を備えているとは言い難い。そこで、低温合成に有利なメカノケミカル効果を応用し、工業的なプロセスを念頭においた微粒子合成を検討した例を紹介する。

微細な出発原料 BaCO<sub>3</sub> (長径 500 nm 針状粒子) と、TiO<sub>2</sub> (50 nm) を用いて、異なる混合分散状態の試料 3 種 (図 3) を作製した<sup>[24]</sup>。試料 W は BaCO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> 等モル混合し、水を分散媒として攪拌翼で混合・乾燥したもの、試料 S は試料 W を乾燥前に湿式ビーズミル処理をして乾燥したもの、試料 Sb は試料 S をさらに φ10 mm 鉄芯入りナイロンボールで乾式遊星ボールミル処理したものである。図 3 より、試料 W は棒状の BaCO<sub>3</sub> だけで構成される 1 μm を超える領域と、細かい粒状の TiO<sub>2</sub> だけで構成される 1 μm を超える領域が混在する状態であった。これに対し、試料 S と Sb では、BaCO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> はほぼ一次粒子レベルまで混合が進行した。BaCO<sub>3</sub> 粒子形状は、試料 W、S とともに針状であったが、試料 Sb では等軸な球形に近い形状まで摩耗・粉砕が進んだ。

混合分散処理によるメカノケミカル変化について調査した。図 4 は、混合粉末の表面化学状態を X 線光電子分光法 XPS にて測定した結果である。試料 W に比べ、混合分散処理を進めた試料 S、Sb は、BaCO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> に由来する 2 本の O1s ピークが互いに近づいた。Ba-O-Ti 結合に近い前駆体が生成した

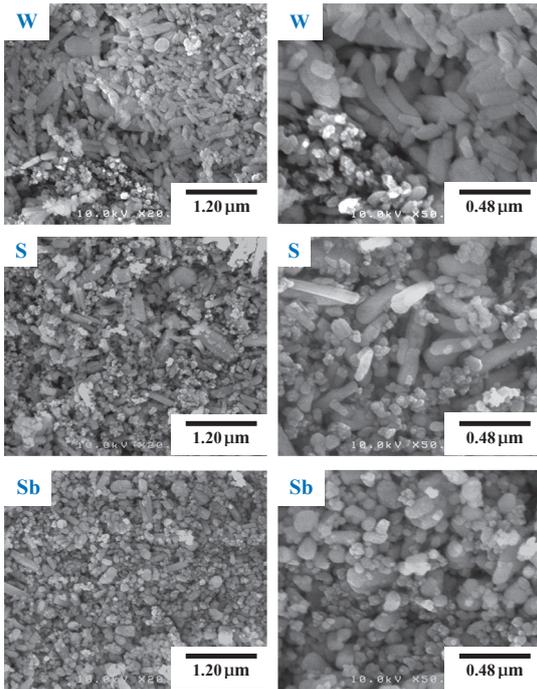


図3 BaCO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> の混合粉末 SEM 像  
 Fig. 3 SEM micrographs of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> mixtures obtained by different mixing methods.

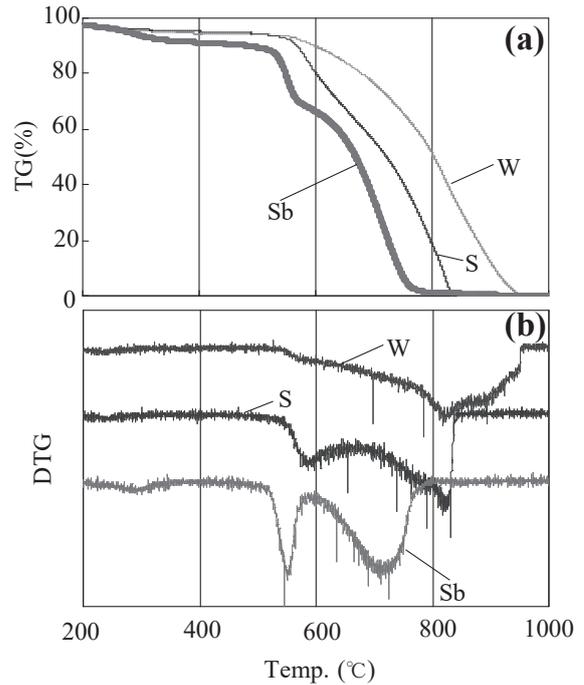


図5 BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 混合粉末サンプルの熱重量測定結果  
 (a) TG 曲線 (b) DTG 曲線  
 Fig. 5 TG curves (a) and DTG curves (b) of the BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> mixtures.

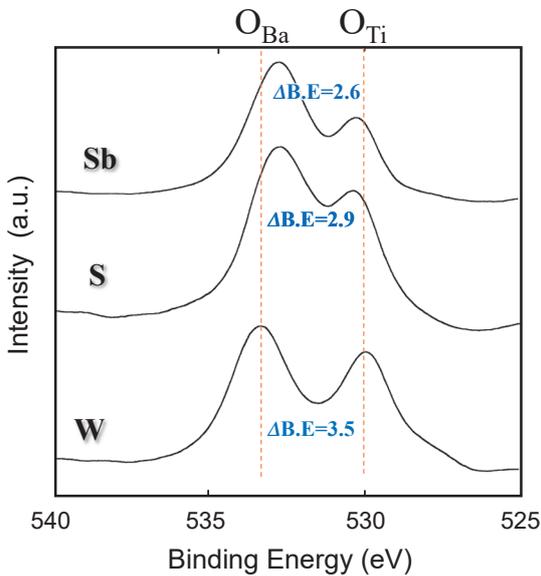


図4 BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 混合粉末の XPS O1s スペクトル  
 Fig. 4 O1s XPS spectra of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> mixture samples.

と考えられる。また、ESR スペクトルから TiO<sub>2</sub> の酸素欠陥のシグナルもみられ、混合分散処理による TiO<sub>2</sub> 表面の欠陥生成や、Ba-O-Ti 前駆体の生成は、TiO<sub>2</sub> への Ba イオンの拡散を容易にし、BaTiO<sub>3</sub> 合成反応を促進すると考えられる。

混合分散処理が合成反応におよぼす影響を調べた。図5には、TG 曲線と DTG 曲線を示す。重量減少は、式(2)あるいは式(3)のどちらかの反応により、BaCO<sub>3</sub> から CO<sub>2</sub> が脱離したことによる。図5(b) DTG 曲線から、反応は2段階で進行する様子が観察された。試料 W は 500°C 後半から減量が始まり、830°C 付近で重量減少が活発となり、反応が二段に分かれる様子は不明瞭であった。試料 S では 580°C と 820°C の二段に分かれ、試料 Sb では 550°C と 710°C の二段に分かれて進行した。試料 S の方が、試料 W に比べ低温側の一段階目の反応量が多かった。これは図3のSEM像からも明らかな通り、湿式ビーズミルにより BaCO<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> の接点数が増えたことを示している。更に、試料 Sb は試料 S に比べ、混合均一性が向上し、TG から初期反応量の大幅な増大がみられた。一方、高温側の二段階目の反応は、残存している TiO<sub>2</sub> と BaCO<sub>3</sub> との反応である。試料 W のように、混合均一性が悪い場合は、BaCO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 界面が少ないため、低温側の反応量が少ない。そして、TiO<sub>2</sub> 粒子のみ、BaCO<sub>3</sub> 粒子のみで数 μm の凝集体を形成していることから、Ba イ

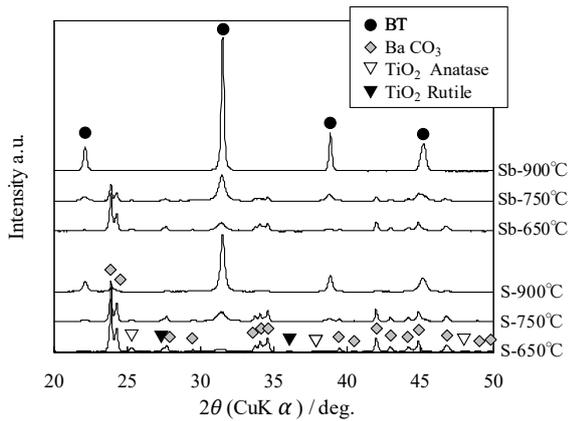


図6 急冷サンプルのXRDプロファイル

Fig. 6 XRD profiles of quenched samples.

オン種の拡散も TiO<sub>2</sub> 凝集粒子全体にわたって起こる必要があり、拡散距離は長大になる。このため、反応終了が高温化すると考えられる。試料 Sb では試料 W, S に比べ低温側の一段目の反応量の増加が確認された。また、試料 W, S に比べ、減量終了も低温化した。乾式ボールミル処理により BaCO<sub>3</sub> の摩耗、粉砕が起こり、微細化と同時に反応活性な面が露出するなど BaCO<sub>3</sub> 分解が容易になるような変化が起こったと考えられる。

熱分析でみられた各反応段階がどの反応式に対応するのかを考察するために、試料 S, Sb を加熱、急冷し、粉末 XRD 測定、TEM 観察を行った。図6の XRD プロファイルから、試料 S に比べ、Sb の方が BaCO<sub>3</sub> 減少と BaTiO<sub>3</sub> 生成がより低温で起こることが分かり、図5の TG 測定結果とも傾向が一致した。試料 Sb では 900°C で BaTiO<sub>3</sub> 単相が得られ、ピーク強度も大きく、結晶成長も進んでいた。試料 Sb の 650°C と、試料 S の 750°C がほぼ BaTiO<sub>3</sub> の生成量が同等であった。この2つのサンプルを TEM で観察した。図7の TEM 像では、試料 S の 750°C、Sb の 650°C とほぼ同様の形態を示し、0.1 μm 以上の大きな BaCO<sub>3</sub> 粒子と、10~30 nm の BaTiO<sub>3</sub> 超微粒子が 50~80 nm の凝集体を形成している様子が観察され、Fujikawa らの報告とも一致した<sup>[15]</sup>。

以上より、図5の熱分析結果および図7の TEM 像を併せて考察すると、重量減少の第一段目は式(2)に示す反応によって、TiO<sub>2</sub> 表面上に BaTiO<sub>3</sub> 超微粒子が生成する過程、ということがわかった。試料 Sb のように混合均一性が高い場合について、熱

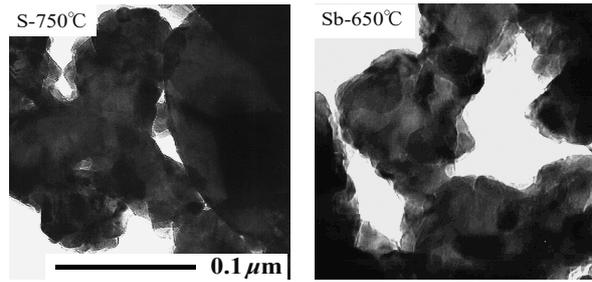


図7 急冷サンプルのTEM像

Fig. 7 TEM micrographs of quenched samples.

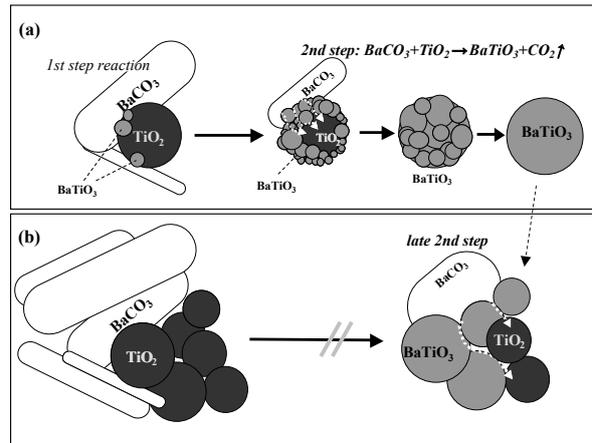


図8 BaTiO<sub>3</sub> 固相合成モデル

Fig. 8 Schematic models for the second step reaction with highly homogeneous mixture.

- (a) Diffusion of Ba ion species along the surface of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles formed at the first step
- (b) Inhomogeneous area.

分析結果や、TEM 像から反応メカニズムを考察し、図8(a)にその模式図を示す。一段階目の反応は式(2)によって、TiO<sub>2</sub> 表面上に BaTiO<sub>3</sub> 粒子が生成する過程である。二段階目の反応は、一段目反応によって生成した BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の下部に存在する TiO<sub>2</sub> へ、Ba イオン種が拡散する過程である。このとき二段階目の反応開始から終了が 850°C より低く、図6からも Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> は観測されなかった。したがって先に述べた、Fujikawa ら<sup>[15]</sup>、Lotnyk ら<sup>[16,17]</sup>、Buscaglia ら<sup>[7]</sup>、Kobayashi ら<sup>[18]</sup>の報告も考慮すると、試料 Sb の二段階目の反応も式(2)で進行していると考えられる。図8(b)には、試料 W のように混合が不十分な場合の反応模式図も示した。

試料 W, S, Sb を 1000°C、2 時間熱処理し、SEM 観察を行った。図9の SEM 像では、試料 W は不

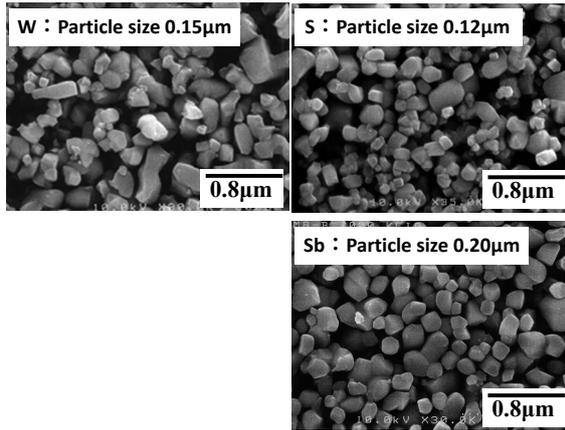


図9 1000°C・2時間仮焼して得られたBaTiO<sub>3</sub>子のSEM像  
Fig. 9 SEM micrographs of BaTiO<sub>3</sub> calcined at 1000°C.

定形の粒子が多く粒子径も不揃いであり、試料Sも球形や角ばった形状が混在し、粒子径も不揃いであった。一方で試料Sbは形状や粒子径が均一であった。それぞれ、粉末XRD測定結果から $c$ 軸と $a$ 軸の長さの比( $c/a$ )を算出したところ、試料WとSは1.0078であったのに対し、試料Sbは1.0095と、高い正方晶性を示した。

分散・混合処理によるメカノケミカル反応により、固相反応の活性が向上した。更に、乾式ボールミル処理により原材料粒子が粉砕され、特にBaCO<sub>3</sub>はCO<sub>2</sub>を脱離しやすい活性な状態になったと考えられる。加えて、混合均一性も高まり、解離したBaイオン種は容易にTiO<sub>2</sub>と出会うことができ、その結果、より低温からBaTiO<sub>3</sub>核を多量かつ均一に生成させることが可能となった。これが、粒度分布が狭小なBaTiO<sub>3</sub>粒子合成につながったと考えられる。

原材料混合・粉砕処理によるメカノケミカル効果は、固相反応の促進に寄与していると考えられる。しかし、過度なメカノケミカル反応は、粒子同士の強固な凝集や、結晶成長の阻害など逆効果となることも確認された<sup>[25]</sup>。図8(a)の反応モデルから、BaCO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の接点数を増やし、Baイオン種の拡散距離を縮める、すなわち、微細な原材料をできるだけ均一に混合することで、微細なBaTiO<sub>3</sub>を合成できることが分かる。そこで、図10に示す超微粒子原料を用い、弱エネルギー分散処理によってメカニカルストレスを極力抑えながら、均一な混合物を作製したところ、650°Cまでに反応終了することが確認された。さらに、800°Cの熱処理で、図11の

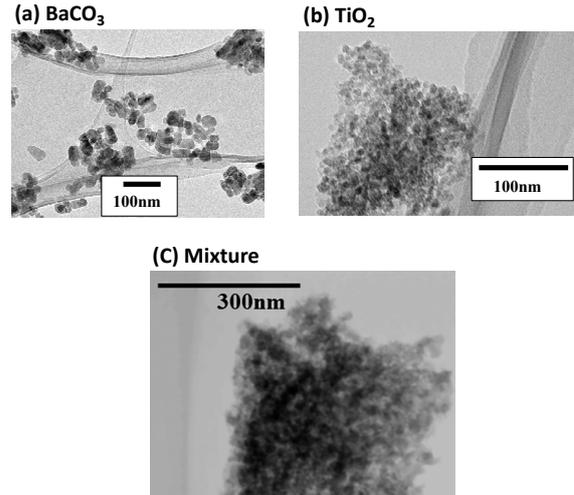


図10 超微粒子原材料と混合粉末 TEM 像  
Fig. 10 TEM image of ultra-fine starting powder and mixture: (a) BaCO<sub>3</sub>; (b) TiO<sub>2</sub>; (c) mixture.

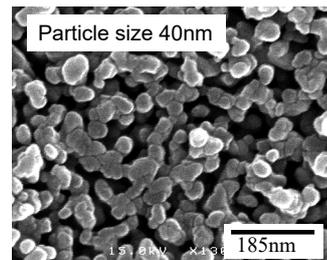


図11 超微粒子原材料混合サンプルを800°Cで加熱して合成した40nm BaTiO<sub>3</sub>微細粒子のSEM像  
Fig. 11 SEM micrograph of BaTiO<sub>3</sub> calcined at 800°C.

通り、平均粒径40nmと微細で粒度の揃った単相BaTiO<sub>3</sub>微細粒子を合成できた。

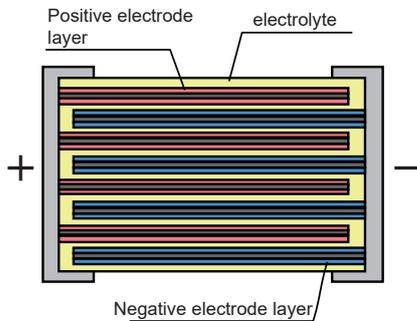
### 3 MLCCプロセスを活用したエネルギーデバイス開発

#### 3.1 酸化物系全固体Liイオン二次電池(LIB)

全固体電池は近年、従来の有機電解液に勝るリチウムイオン伝導性を示す固体電解質の開発により、安全性と性能を両立できるものとして活発に研究開発が行われている。高イオン伝導性を示す固体電解質としては、硫化物系固体電解質が知られているが、大気中に暴露されると、水蒸気と反応し有毒な硫化水素が発生する。一方で、酸化物系固体電解質は熱にも強く大気中でも比較的安定であるが、導電

率は  $10^{-6} \sim 10^{-3}$  S/cm 程度と、硫化物系に比べると低い<sup>[26]</sup>。また、固体電解質と電極活物質との界面形成の点でも、酸化物系では高温での焼結を必要とするため、材料同士の反応を抑制する必要があるなど困難な問題を抱えている。

酸化物系固体電解質を用いても、**図 12** の通り、全固体電池の構造を MLCC と同様とすることで、ネックとされる低いイオン伝導性はカバーできる見込みがある。固体電解質層を薄くしてリチウムイオンの伝導距離を短くすることで、リチウムイオンの移動のし難さの問題は解決できる。加えて、積層数を増やすことで容量の向上にもつながる。

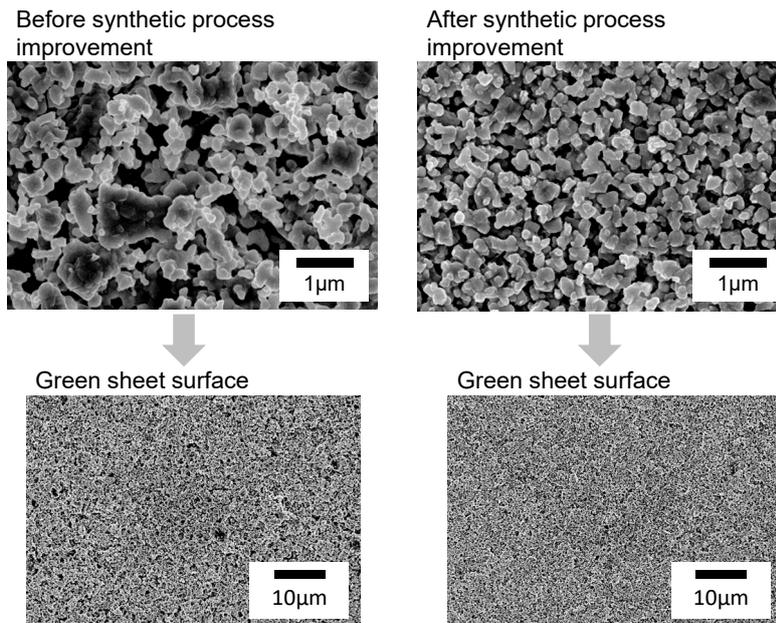


**図 12** 積層型全固体電池模式図  
**Fig. 12** Cross-sectional schematic of a multilayer all-solid-state battery.

今後、IoT 社会の浸透によるセンサーデバイス、ウェアラブル機器の数量増大などにより、小型で、かつ安全性が高く、過酷環境での使用が可能な電池への要求も高まると予想される。そこで、我々は「薄膜電池の応答性」と「バルク電池の容量密度」を兼ね備えた小型サイズ的全固体電池を開発している。

我々は、酸化物系固体電解質のなかで大気中でも安定、かつ耐還元性の観点で Ti を含まず比較的導電率の高い、NASICON 型  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) を固体電解質として選択した。活物質には、一括で焼成することを考慮し、正極には同じく P を含む化合物として 5 V 近い高電位で動作するオリビン型  $\text{LiCoPO}_4$  (LCP) を選択した。負極材には固体電解質でもある NASICON 型 LATP や、より低電位かつ同時焼成時の反応性の改善を目指し新たに開発した  $\text{TiTa}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_7$  を用途によって選択している<sup>[27]</sup>。

積層型全固体電池においても、電極間距離を極力短くするためには、固体電解質層を薄層化する必要がある。その材料である LAGP においても、微粒かつ粒度分布がシャープであることが求められる。 $\text{BaTiO}_3$  の固相合成技術を、LAGP の合成にも応用した。**図 13** に示すように、平均粒径が 200 nm 以下の微細な LAGP の合成が固相法にて可能となっ

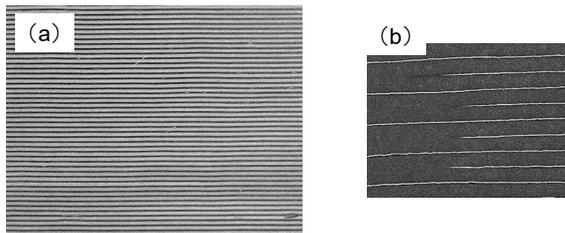


**図 13** 固相法にて合成した LAGP 粉末の SEM 像 (上段) と、グリーンシート表面 SEM 像 (下段)  
**Fig. 13** SEM image of LAGP powder obtained from solid state reaction (upper) and green sheet surface (lower).

た。この材料を用いて、グリーンシートを作製したところ、[図 13](#)の通り、空隙の少ない緻密かつ平滑なグリーンシートが作製できた。

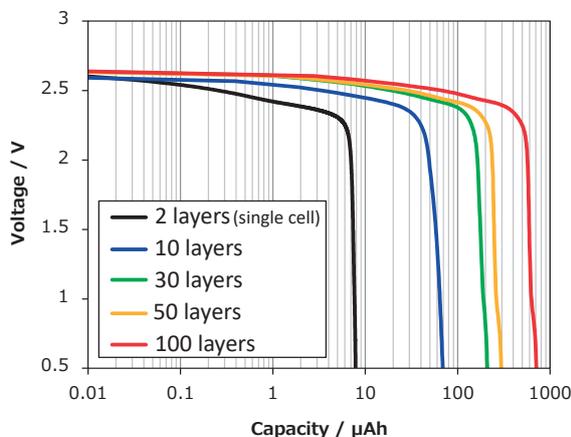
得られたグリーンシートを用いて、[図 2](#)の MLCC 製造プロセスとほぼ同様のプロセスにて、積層型全固体電池を作製した。[図 14](#)には、断面図と引出し電極部分の拡大 SEM 写真を示した。欠陥無く多積層の構造が実現できており、引出し部分は片方の極だけ外部に接続され、全並列接続構造 (MLCC と同構造) となっている。[図 15](#)には、積層数 (セル数) の増加に伴って、放電容量が増大している様子を示した<sup>[28]</sup>。これは、固体電解質グリーンシートの薄層化・積層数増加により、更なる容量密度の向上が期待できる結果である。

現在では、[図 16](#)のようにサイズ  $4.5 \times 3.2 \text{ mm} \sim 20 \times 20 \text{ mm}$ 、電流量は  $1 \text{ mAh} \sim 100 \text{ mAh}$ 、平均動作電圧は  $2.4 \text{ V}$  または  $3.2 \text{ V}$  のものが作製でき、



[図 14](#) 多積層電池の断面拡大図 (a) と、引き出し部 (b) SEM 像

[Fig. 14](#) SEM image of (a) cross-sectional a multi-layered battery and (b) extraction electrode area.



[図 15](#) 積層数 (セル数) 増大に伴う放電容量変化

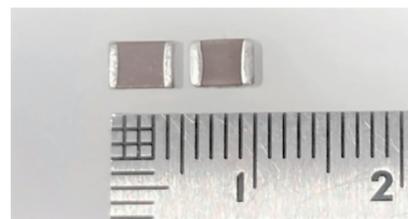
[Fig. 15](#) Discharge capacity change with increasing number of layers (number of cells).

$-20^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$  で安定な電池動作も確認できている。電解液系 LIB では困難な過酷環境での使用も期待できる。

### 3.2 金属支持型固体酸化燃料電池 (MS-SOFC)

固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) は、燃料電池の中で最も発電効率が高い。また、近年は発電だけでなく、再生可能エネルギーと組み合わせたクリーン燃料製造 SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) も商用化され始めている。SOFC は、一般的にすべてセラミックで構成されており、機械的強度が低いことが課題といわれている。スタック組み立て時のハンドリング性、耐熱衝撃性が低いことなどは、商品化を進める上で大きな障壁となっている。そこで、我々は、セルを支持する部分 (支持体) が金属である MS(Metal-Supported)-SOFC に着目した。

MLCC の薄層セラミックの形成技術と、積層技術、セラミックと金属の同時焼成技術を活用し、薄層の電解質を備えた高性能な MS-SOFC の開発に取り組んでいる。ステンレス粉末 (フェライト系) を使用し、バインダーや有機溶剤と混合して、グリーンシートを作製した。その後、アノード、ジルコニア電解質のグリーンシートをそれぞれ作製、積層、同時焼結することで、ハーフセルを得た。ハーフセルに Gd ドープセリアを成膜し、カソードをスクリーン印刷し、焼成してフルセルを得た。コインセル ( $\phi 30 \text{ mm}$ ) の発電特性の評価結果を [図 17](#) に示した。600, 650, 700, 750 $^{\circ}\text{C}$  の最大出力密度は、それぞれ 0.7, 1.4, 2.0, 2.5  $\text{W}/\text{cm}^2$  である。中温域において、0.7  $\text{W}/\text{cm}^2$  以上の高い発電特性が得られた。今回作製した MS-SOFC の断面を観察したところ、電解質



[図 16](#) 同サイズの全固体電池と MLCC の外観比較 : MLCC (左), 全固体電池 (右)

[Fig. 16](#) Comparison of appearance of an MLCC (left) and an all-solid-state battery (right) of the same size.

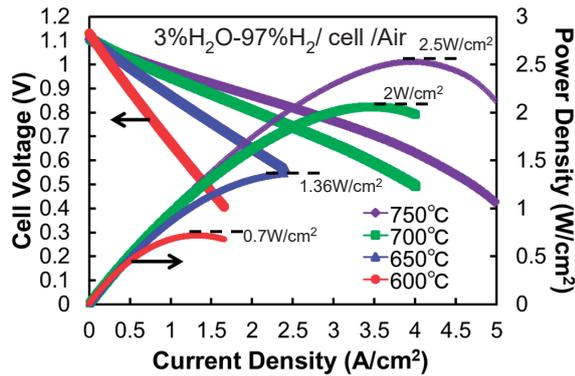


図 17 Φ30 mm コインセルの発電性能  
Fig. 17 Power generation of Φ30 mm coin cell.

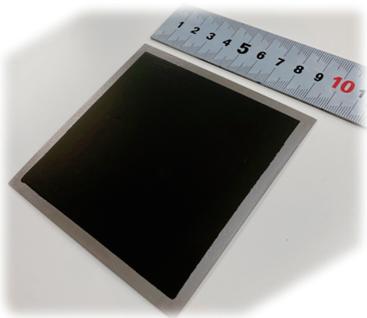


図 18 100 mm × 100 mm セルの外観  
Fig. 18 Appearance of 100 mm × 100 mm cell.

表 1 100 mm × 100 mm セルの起電力  
Table 1 Open circuit voltage of 100 mm × 100 mm cell.

	600°C	650°C	700°C	750°C
Theoretical OCV <sup>*</sup> (V)	1.163	1.156	1.149	1.142
Measured OCV <sup>*</sup> (V)	1.154	1.146	1.139	1.130
Loss	0.7%	0.9%	0.9%	1.1%

※ OCV: Open Circuit Voltage

層の厚みは 4 μm と薄かった。電解質の薄層化により、電解質由来のオーム抵抗を抑えられたことで、高性能が実現できたと考えられる<sup>[29]</sup>。

100 mm × 100 mm サイズの大型化も検討した (図 18)。表 1 に示す通り、実測 OCV (開回路電圧 Open Circuit Voltage) は、理論 OCV と同等の値を示し、損失は 1.1% 以内と低く抑えられた。このことから、セルを大面積化しても、電解質のクラックは少なく、アノードとカソードの間でのクロスリークはほぼ抑えられていると考えられる。

また、このセルは、39°C/min の急速な昇温や、セル内の温度差最大値 260°C にも耐えられることが確認されている<sup>[30]</sup>。従来、SOFC では困難と言われていた移動体への使用など、用途拡大が期待される。

#### 4 おわりに

固相合成でも、数十ナノメートルレベルの微細 BaTiO<sub>3</sub> 粒子が作製できるようになり、これを用いることで、グリーンシートは 500 nm 以下までの薄層化が実現できるようになった。MLCC はよりいっそう小型大容量化が可能となる。またこれら技術を活用することで、全固体電池や金属支持型 SOFC の作製も可能である。

ところで、当社は「おもしろ科学で より大きくより社会的に」をミッションとして掲げ、日々技術やスキルの高度化を進めている。固相法による微粒子材料合成手法をはじめ、MLCC の製造プロセスの一つ一つがおもしろ科学。これら技術を更に発展させ、種々のデバイスの小型化、高機能化を低コストで実現し、サステナブルな未来に貢献していきたい。

#### References

- [1] 岸 弘志, “BaTiO<sub>3</sub> の微細化と MLCC 薄層化の進展”, 第 33 回強誘電体応用会議予稿集, (2016) 26-S-03.
- [2] Arlt G., Hennings D., de With G., Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, *Journal of Applied Physics*, 58 (1985) 1619–1625. <https://doi.org/10.1063/1.336051>
- [3] 保科 拓也, 鶴見 敬章, “チタン酸バリウム微粒子・セラミックスのサイズ効果”, *セラミックス*, 50 (2015) 856–870. Hoshina T., Size effect of barium titanate: fine particles and ceramics, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121 (2013) 156–161. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.156>
- [4] Mizuno Y., Hagiwara T., Kishi H., Microstructural design of dielectrics for Ni-MLCC with ultra-thin active layers, *Journal of the Ceramic Society of Japan (日本セラミックス協会学術論文誌)*, 115 (2007) 360–364. <https://doi.org/10.2109/jcersj.115.360>
- [5] Sakai H., Preparation and characterization of spherical TiO<sub>2</sub> powders by chloride process, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 53 (2006) 334–338. <https://doi.org/10.2497/jpspm.53.334>
- [6] Hennings D.F.K., Schreinemacher B.S., Schreinemacher H., Solid-state preparation of BaTiO<sub>3</sub>-based dielectrics, using ultrafine raw materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001) 2777–2782. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01094.x>

- [7] Buscaglia M.T., Bassoli M., Buscaglia V., Alessio R., Solid-state synthesis of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> powders from nanocrystalline BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (2005) 2374–2379. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00451.x>
- [8] Beauger A., Mutin J.C., Niepce J.C., Synthesis reaction of metatitanate BaTiO<sub>3</sub>. Part 1 Effect of the gaseous atmosphere upon the thermal evolution of the system BaCO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, *Journal of Materials Science*, 18 (1983) 3041–3046. <https://doi.org/10.1007/BF00700786>
- [9] Beauger A., Mutin J.C., Niepce J.C., Synthesis reaction of metatitanate BaTiO<sub>3</sub>. Part 2. Study of solid-solid reaction interfaces, *Journal of Materials Science*, 18 (1983) 3543–3550. <https://doi.org/10.1007/BF00540726>
- [10] Niepce J.C., Thomas G., About the mechanism of the solid-way synthesis of barium metatitanate. Industrial consequences, *Solid State Ionics*, 43 (1990) 69–76. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90472-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90472-4)
- [11] Mutin J.C., Niepce J.C., About stoichiometry of polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> synthesized by solid-solid reaction, *Journal of Materials Science Letters*, 3 (1984) 591–592. <https://doi.org/10.1007/BF00719620>
- [12] 久保 輝一郎, 加藤 誠軌, 藤田 恭, “酸化チタンと炭酸バリウムとの固相反応”, *工業化学雑誌*, 706 (1967) 847–853. Kubo T., Kato M., Fujita T., Solid-solid state reactions between TiO<sub>2</sub> and BaCO<sub>3</sub>, *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, 70 (1967) 847–853. [https://doi.org/10.1246/nikkashi1898.70.6\\_847](https://doi.org/10.1246/nikkashi1898.70.6_847)
- [13] Suyama Y., Kato A., Solid-state reactions between CVD-TiO<sub>2</sub> and BaCO<sub>3</sub>, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 50 (2006) 1361–1366. <https://doi.org/10.1246/bcsj.50.1361>
- [14] Templeton L.K., Pask J.A., Formation of BaTiO<sub>3</sub> from BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> in air and CO<sub>2</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*, 42 (1959) 212–216. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb15455.x>
- [15] 藤川 佳則, 山根 文和, 野村 武史, “BaTiO<sub>3</sub> 固相反応における陰イオン添加効果および反応過程の解明”, *粉体および粉末冶金*, 50 (2003) 751–756. Fujikawa Y., Yamane F., Nomura T., An effect of anion addition on the reaction rate in the solid state reaction of BaTiO<sub>3</sub> and an analysis of the reaction process, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 50 (2003) 751–756. <https://doi.org/10.2497/jjspm.50.751>
- [16] Lotnyk A., Senz S., Hesse D., Formation of BaTiO<sub>3</sub> thin films from (110) TiO<sub>2</sub> rutile single crystals and BaCO<sub>3</sub> by solid state reactions, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.12.027>
- [17] Lotnyk A., Senz S., Hesse D., Thin-film solid-state reactions of solid BaCO<sub>3</sub> and BaO vapor with (100) rutile substrates, *Acta Materialia*, 55 (2007) 2671–2681. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.12.022>
- [18] Kobayashi K., Suzuki T., Mizuno Y., Microstructure analysis of solid-state reaction in synthesis of BaTiO<sub>3</sub> powder using transmission electron microscope, *Applied Physics Express*, 1 (2008) 041602. <https://doi.org/10.1143/APEX.1.041602>
- [19] Senna M., Preparation of functional materials via non-conventional routes, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 27 (2002) 3–14. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(02\)90011-5](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(02)90011-5)
- [20] 荒井 康夫, 安江 任, 滝口 治義, 久保 輝一郎, “炭酸バリウムと二酸化チタンとの固体反応におよぼすメカノケミカル効果”, *日本化学会誌 (化学と工業化学)*, 1974 (1974) 1611–1616. Arai Y., Yasue T., Takiguchi H., Kubo T., Mechanochemical effect on the solid state reaction between barium carbonate and titanium dioxide, *NIPPON KAGAKU KAISHI*, 1974 (1974) 1611–1616. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1974.1611>
- [21] 阿部 修実, 鈴木 康之, “粉体のキャラクタリゼーション メカノケミカル・プロセスによるチタン酸バリウム粉体の合成とその特性”, *粉体工学会誌*, 31(3) (1994) 176–181. Abe O., Suzuki Y., Synthesis and study of the properties of barium titanate powder by the mechanochemical process, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 31 (1994) 176–181. <https://doi.org/10.4164/sptj.31.176>
- [22] Gomez-Yañez C., Benitez C., Balmori-Ramirez H., Mechanical activation of the synthesis reaction of BaTiO<sub>3</sub> from a mixture of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> powders, *Ceramics International*, 26 (2000) 271–277. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00053-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00053-X)
- [23] Kong L.B., Ma J., Huang H., Zhang R.F., Que W.X., Barium titanate derived from mechanochemically activated powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 337 (2002) 226–230. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01925-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01925-9)
- [24] Ando C., Yanagawa R., Chazono H., Kishi H., Senna M., Nuclei-growth optimization for fine-grained BaTiO<sub>3</sub> by precision-controlled mechanical pretreatment of starting powder mixture, *Journal of Materials Research*, 19 (2004) 3592–3599. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0461>
- [25] Ando C., Suzuki T., Mizuno Y., Kishi H., Nakayama S., Senna M., Evaluation of additive effects and homogeneity of the starting mixture on the nuclei-growth processes of barium titanate via a solid state route, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 6182–6192. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2932-3>
- [26] 林 晃敏, 作田 敦, 辰巳 砂 昌弘, “メカノケミカル法を用いた全固体電池材料の創製”, *粉砕*, 61 (2018) 35–41. Hayashi A., Sakuda A., Tatsumisago M., Preparation of materials for all-solid-state batteries via a mechanochemical process, *The Micromeritics*, 61 (2018) 35–41. <https://doi.org/10.24611/micromeritics.2018009>
- [27] 伊藤 大悟, 末松 大暉, 横島 克典, 川村 知栄, “酸化物系固体電解質を用いた積層型全固体電池”, *電気化学*, 90 (4) (2022) 330–335. Ito D., Suematsu T., Yokoshima K., Kawamura C., Multi-layer type all-solid-state battery using oxide-based solid electrolyte, *DENKI KAGAKU*, 90 (2022) 330–335. <https://doi.org/10.5796/denkikagaku.22-FE0032>
- [28] 川村 知栄, 伊藤 大悟, “一括焼成により得られる積層型酸化物系全固体電池”, *セラミックス*, 54 (2019) 355–358.
- [29] 山岸 新一, 多田 咲, 和田 智也, 川村 知栄, “MLCCの金属・セラミックス一体焼成技術を活用した金属支持型

SOFC セルの開発”, 第 32 回 SOFC 研究発表会予稿集, (2023) 113.

SOFC セルの電気化学特性と急速昇温耐性の評価”, 日本セラミックス協会第37回秋季シンポジウム予稿集, (2024) 3L03.

[30] 多田 咲, 山岸 新一, 川村 知栄, “大面積金属支持型

著者紹介



川村 知栄 Chie KAWAMURA

〔経歴〕 1998 年埼玉大学大学院理工学研究科課程修了, 同年太陽誘電 (株) 入社。2008 年慶応義大より博士 (工学) 学位取得。2016 年～主任研究員

〔専門〕 セラミック微粒子合成, セラミックプロセス技術。最近は, 金属支持型 SOFC, 酸化物系全固体電池の開発に取り組んでいる。

〔連絡先〕 cando@jty.yuden.co.jp

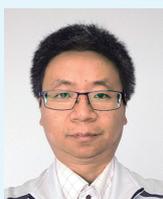


伊藤 大悟 Daigo ITO

〔経歴〕 2001 年早稲田大学大学院理工学研究科修士課程修了。2004 年太陽誘電株式会社入社

〔専門〕 無機合成化学

誘電体ナノ粒子合成, 負極材合成, 酸化物系固体電解質合成等に従事, 最近は全固体電池開発に取り組んでいる



山岸 新一 Shinichi YAMAGISHI

〔経歴〕 2015 年東京工業大学 博士 (理学)。同年太陽誘電株式会社入社

〔専門〕 金属材料, セラミックスプロトン伝導体, 電気化学測定, 最近は金属支持型固体酸化物燃料電池 SOFC セル開発に取り組んでいる。