KONA ホソカワ 粉体工学振興財団 年報

Hosokawa Powder Technology Foundation ANNUAL REPORT No.33(2025) 55–58 /https://doi.org/10.14356/hptf.23107

HPTF23107

# 焼解によるセラミックスコンデンサからの粉体再生技術

# Powder Recycling Technology from Ceramic Capacitors via Chemothermal Pulverization



研究代表者 Research leader: 瀬川　浩代　Hiroyo SEGAWA

物質・材料研究機構　電子・光機能材料研究センター　副センター長

National Institute for Materials Science, Research Center for Electronic and Optical Materials, Deputy Director

E-mail: SEGAWA.Hiroyo@nims.go.jp

## 抄　録

市場が拡大する一方，リサイクルが困難な積層セラミックコンデンサ（MLCC）の再資源化は重要な課題である．本研究は，微量の空気を含むアンモニア雰囲気中での熱処理によりセラミックスが微粒子に分解される「焼解」現象を利用し，廃棄 MLCC を機能性セラミックス原料として再生する技術開発を目的とした．MLCC を 100 μm 程度に予備粉砕後，アンモニア･空気混合雰囲気下で 1000°C の熱処理を行った．得られた再生粉末からセラミックス焼結体を作製し，その組織と誘電特性を評価した．その結果，焼解処理により MLCC は 1 μm 程度のアメーバー状微粒子に粉砕され，内部電極のニッケルも反応し，再生焼結体中には酸化ニッケルが混在していた．この再生セラミックスの相対密度は 71% と緻密化が不十分であったものの，比誘電率 1000 を超える特性を示した．本研究により，焼解法が廃棄 MLCC の有効なリサイクル技術となりうる可能性が示された．

## ABSTRACT

Recycling multilayer ceramic capacitors (MLCCs) is a significant challenge, despite their expanding market. This study aimed to develop a technology for recycling waste MLCCs into functional ceramic raw materials by utilizing a chemothermal pulverization (also referred to as “disintegration”) phenomenon, where ceramics are decomposed into fine particles through heat treatment in an ammonia atmosphere containing a small amount of air. MLCCs were pre-crushed to approximately 100 μm and then heat-treated at 1000°C in a mixed atmosphere of ammonia and air. A ceramic sintered body was fabricated from the resulting recycled powder, and its microstructure and dielectric properties were evaluated. The disintegration treatment successfully pulverized the MLCCs into amoeba-shaped fine particles of approximately 1 μm. The internal Ni electrodes also reacted, resulting in NiO being present in the recycled sintered body. Although the densification was insufficient, with a relative density of 71%, this recycled ceramic exhibited a high relative permittivity exceeding 1000. These results indicate that the disintegration method has the potential to be an effective recycling technology for waste MLCCs.

## 1. 研究背景と目的

セラミックス材料は高温で焼成されて緻密化した無機材料であり，電子部品，磁石，機械部品など，様々な応用がなされている．市場拡大が予想される 5G/6G 技術分野，エネルギー・IoT 分野，医療ヘルスケア分野において重要な役割を果たすと考えられ，世界の工業用セラミックスの市場規模は 2021 年の 71 億米ドルから 2028 年には 130 億米ドルに成長することが予測されている．特に，積層セラミックコンデンサやチップインダクタなどの電



Copyright © 2026 The Author. Published by Hosokawa Powder Technology Foundation. This is an open access article under the CC BY 2.1 JP license (https://creativecommons.org/licenses/by/2.1/jp/).

子セラミックス材料は自動車用の電子部品として，市場が急激に伸びている．これらの多くには，強誘電特性からチタン酸バリウムを主とした，チタン酸塩セラミックスが利用されている．また，電子セラミックスの製造工程や電子基板用途としてはジルコニアが利用されており，ジルコニアとチタン酸塩セラミックスでファインセラミックス市場の 8 割程度を占めている．セラミックスは，高い耐熱性と化学耐久性，機械強度を有しているため，そのまま回収して再利用することがポリマー材料などと比べると容易であるが，溶融処理，化学溶解処理，機械的な破砕，などの手段により再生・再利用をすることは進めにくい素材である．

これまで「空気＋アンモニア」気流中での熱処理によって，単結晶や緻密に焼結されたセラミックスがナノメートルサイズの微粒子に破砕される現象，すなわち焼結とは逆の「焼解」(chemothermal pulverization: CTP) が起こることが見出されてきた．焼解現象では，アンモニアにより生成される $N^{3-}$ イオンがセラミックス内部に拡散し，$N_2$ ガスがセラミックス内部で形成されることによって，セラミックスが焼解することがこれまでの実験データより推察されている [1]．この現象を利用すると，熱的・化学的に安定なセラミックスをナノメートルサイズのセラミックス原料粉体として再生し，再度セラミックス材料として利用することが可能であると考えられる．

焼解現象はチタン酸塩系セラミックスで元々見出されている [1],[2]．本研究では，電子セラミックスとして幅広く利用されているチタン酸バリウムと金属電極が積層構造を有している積層セラミックコンデンサ（MLCC，**図 1** 参照）を対象として，焼解現象を利用して微粉化し，粉体として再生するための技術開発を目的とする．

セラミックス層の焼解については空気＋アンモニア雰囲気での焼解現象によって，微粉化が起こることから，微粉化が起こる条件で高温熱処理を行うことでコンデンサをそのまま焼解することで金属電極も分離できるかを検討する．これらの検討により金属電極とセラミックスの分離，及びセラミックスバルク体の焼解についての知見を得，それを踏まえて残っている金属を化学的な手法で除去し，セラミックスの焼解までを行うことで，セラミックス材料に再利用できるナノメートルサイズのセラミックス粒子に再生する技術の確立を目指す．

## 2. 研究方法

### 2.1 焼解実験

市販の $BaTiO_3$ 粒子（HPBT-1，富士チタン工業株式会社），MLCC（TDK 製）及びあらかじめアルミナ乳鉢で粉砕し，大きさを篩い分けた MLCC をアルミナ製ボートに載せ，シリカガラス管を備えた管状炉に導入した．$NH_3$ を 500 SCCM (standard cubic centimeter per minute)，Air ($N_2$:$O_2$ = 8:2) を 20 SCCM で流しながら，昇温速度を 5°C/min で 1000°C まで昇温した後，16，40，64 時間保持した．その後，5°C/min で室温まで降温し，$N_2$ 雰囲気に置換した後，サンプルを取り出した．

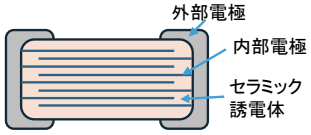



**Fig. 1** Schematic image of Multi-layer ceramic capacitor.

### 2.2 MLCC 再生粉末を用いたセラミックスの作製と評価

106 μm 以下に粉砕した MLCC を **2.1 節**と同様の条件で 16 時間焼解した．得られた MLCC 再生粉末に 3 wt% のポリビニルアルコールを添加し，80°C で 24 時間乾燥させた後，直径 12 mm，高さ約 1 mm に成形した．1250°C まで 3°C/min で昇温後，2 時間保持して焼結体を作製した．

### 2.3 評価

各試料は組織や組成などを SEM/EDX（VE-7800, KEYENCE），FE-SEM（S-4800, HITACHI）を用いて評価した．また，焼解後に得られた粉末の密度はガスピクノメータ（AccuPyc, Micromeritics）によって測定した．結晶性の違いは X 線回折装置により測定した．

再生した粉末から作製したセラミックスについては，Au 電極を取り付け，インピーダンスアナライザー（E4990A, KEYSIGHT）で誘電率を測定した．

## 3. 研究成果

### 3.1 $BaTiO_3$ 粉末

市販の $BaTiO_3$ 粉末を 16 時間処理したところ，結晶系は変化しなかったものの，1 μm 程度の粒子がアメーバー状に変形していることが確認された．また，密度も大きく減少することが確認された．

### 3.2 MLCC

サイズ 4.5 mm × 3.2 mm × 2.3 mm の MLCC をまずはそのままの状態で焼解処理を行った．16 時間処理した場合には，ほとんど変化がみられなかったものの，40 時間，64 時間と処理時間が長くなるにつれコンデンサ表面が膨らむ様子が確認された．16 時間処理したサンプルの内部の SEM 像を**図 2** に示す．コンデンサ内部にあるニッケル電極近傍では緻密なセラミックスはほとんど反応していなかった（**図 2(a)**）ものの，コンデンサ表面では焼解現象で見られるアメーバー状の粒子が観察された（**図 2(b)**）．しかしながら，アメーバー状の粒子は最表面のみ形成されており，処理時間を 64 時間にしても，内部まで反応

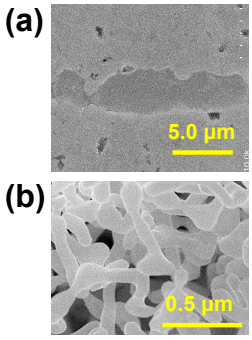



**Fig. 2** SEM images of the MLCC **(a)** around the Ni electrode and **(b)** at the surface after CTP for 16 h.

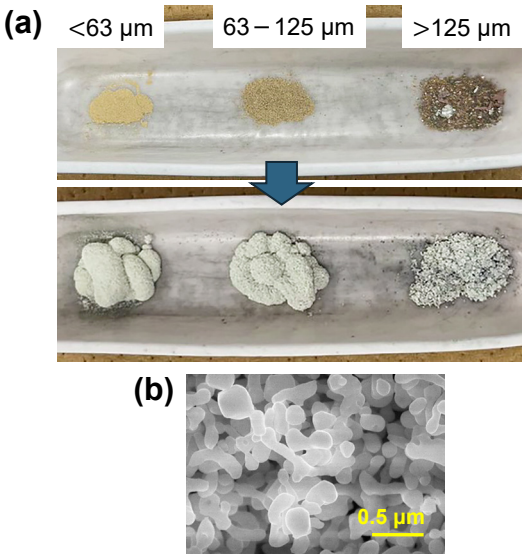



**Fig. 3** **(a)** Photographs of crushed and classified MLCC before **(top)** and after **(bottom)** CTP. **(b)** SEM image of the MLCC classified as smaller than 106 μm after CTP for 16 h.

が進行しなかった．反応が内部まで進行するためには長い時間が必要であることが明らかになった．

そこで，MLCC を粉砕し，分級した後，16 時間の焼解処理を行った．**図 3(a)** には異なるサイズに分級した MLCC の焼解処理前後の外観の写真を示す．処理前の MLCC において，125 μm 以上のものには，比較的サイズの大きい粒子も目視で確認されるものの，すべての MLCC において焼解処理により白く変化し，体積が膨らんでいることがわかる．特に，焼解前に細かく粉砕されたものでは体積がより増えている様子が観察される．

**図 3(b)** には 106 μm 以下に分級した MLCC を 16 時間焼解処理した粉末の SEM 像を示す．粒子形状はアメーバー状に変化しており，1 μm 程度に MLCC 全体が微粉化することが明らかになった．

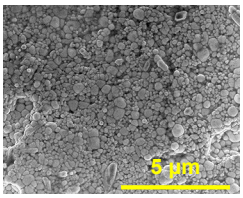



**Fig. 4** FE-SEM image of the recycled MLCC ceramics.

これらの粉末について，XRD 測定を行ったところ，焼解前にはニッケル金属のピークが確認され，焼解後にはニッケル金属はなくなり，$Ni_2Ti_4O$ のピークが確認された．MLCC 中の電極ニッケルが焼解によって，チタン酸塩に変化したといえる．

### 3.3 焼解後の MLCC を用いたセラミックスの再生

焼解後の MLCC から作製したセラミックスの SEM 像を**図 4** に示す．細かい粒子が集まって焼結している様子が確認される．また，このセラミックスの相対密度は 71% 程度であり，十分な緻密化が進行していないことがわかる．さらに，XRD 測定から，$Ni_2Ti_4O$ はなくなり，NiO が混在していることがわかった．得られたセラミックスの誘電率測定より，比誘電率が 1000 を超えるセラミックスに再生できることを確認した．

## 4. まとめ

MLCC コンデンサを 100 μm 程度まで粉砕した後に，空気を含むアンモニア雰囲気中で熱処理することによって，1 μm 程度の長さのアメーバー状の形状を有する粒子に粉砕できることを明らかにした．

これらの粒子を用いて焼結体を作製したところ，MLCC の内部電極由来の酸化ニッケルを一部含むチタン酸バリウムセラミックスが得られた．相対密度は 71% と低いものの，比誘電率 1000 を超えることが明らかになった．

## 参考文献

[1] Noviyanto A., Nishimura T., Kitano M., Ohashi N., Pulverization of oxide powders utilizing thermal treatment in ammonia-based atmosphere, Journal of the European Ceramic Society, 36 (2016) 4083–4088. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.031

[2] Ohashi N., Matsui Y., Segawa H., Tanida N., Nagaso S., Nishida M., Okamura I., Osawa Y., Noviyanto A., Soulie B., Watanabe K., Nishimura T., Ohsawa T., Ogiso Y., Omiya S., Chemothermal pulverization: crushing titanate crystals to obtain nanosized powders via high-temperature treatment, Journal of the American Ceramic Society, 105 (2022) 1913–1927. https://doi.org/10.1111/jace.18200

## 〈外部発表成果〉

### 口頭・ポスター発表

1. 藤岡 恵大，町田 慎悟，勝又 健一，安盛 敦雄，清水 荘雄，大橋 直樹，瀬川 浩代，“積層セラミックコンデンサの焼解と再生した $BaTiO_3$ 焼結体の誘電特性評価”，日本セラミックス協会 2024 年年会（Kumamoto, Mar. 14–16, 2024）3D24.
2. 藤岡 恵大，清水 荘雄，勝又 健一，安盛 敦雄，大橋 直樹，瀬川 浩代，“積層セラミックコンデンサの焼解により得られたチタン酸バリウムの物性評価”，第 44 回電子材料研究討論会（Yokohama, Nov. 21–22, 2024）1A06.
3. 藤岡 恵大，清水 荘雄，勝又 健一，安盛 敦雄，大橋 直樹，瀬川 浩代，“Chemothermal pulverization of MLCC and resintering of the obtained powder for recycling”，第 34 回日本 MRS 年次大会（Yokohama, Dec. 16–18, 2024）F4-O17-009.