(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 12 月 27 日(27.12.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/190945 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/021 (2006.01) *C25B 1/26* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) *C25C 3/34* (2006.01)
C01B 31/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064265

(22) 国際出願日: 2013 年 5 月 22 日(22.05.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-138849 2012 年 6 月 20 日(20.06.2012) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 石川 真二 (ISHIKAWA Shinji); 〒2448588 神奈川県横浜市栄区田谷町１番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内 Kanagawa (JP). 足立 徹 (ADACHI Toru); 〒2448588 神奈川県横浜市栄区田谷町１番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内 Kanagawa (JP). 山下 泰一郎 (YAMASHITA Taiichiro); 〒2448588 神奈川県横浜市栄区田谷町１番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

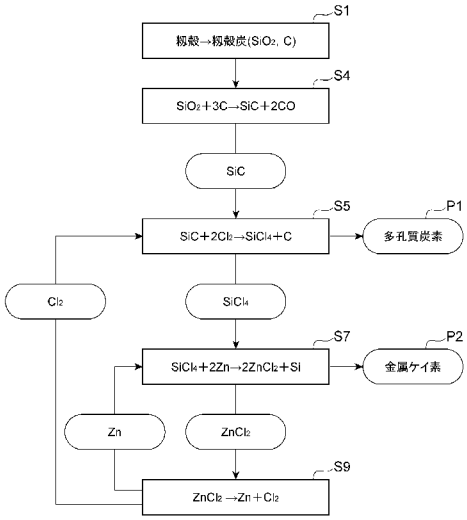
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING SILICON METAL AND POROUS CARBON

(54) 発明の名称 : 金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法

[図2]



S1 Rice husk → rice husk charcoal (SiO_2, C)
P1 Porous carbon
P2 Silicon metal

(57) **Abstract**: Provided is a production method which is capable of producing silicon metal and porous carbon from rice husk. This method for producing silicon metal and porous carbon comprises: a first step (S1) wherein rice husk (M1) is subjected to a heat treatment, so that rice husk charcoal (M2) containing SiO_2 and C is produced; a second step (S4) wherein the rice husk charcoal (M2) is exposed to a heated first inert gas (G2) and/or a heated reducing gas, so that SiC is produced; a third step (S5) wherein the SiC is exposed to a heating atmosphere that contains a Cl_2 gas, so that $SiCl_4$ and porous carbon (P1) are produced; a fourth step (S7) wherein the $SiCl_4$ is reacted with Zn, so that silicon metal (P2) and $ZnCl_2$ are produced; and a fifth step (S9) wherein the $ZnCl_2$ is electrolyzed, so that Zn and a Cl_2 gas are produced. The Cl_2 gas in the fifth step (S9) is used for the third step (S5), and the Zn in the fifth step (S9) is used for the fourth step (S7).

(57) 要約: 籾殻から金属ケイ素及び多孔質炭素を製造することができる製造方法を提供する。金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法は、籾殻Ｍ１の加熱処理によりＳｉＯ$_2$とＣとを含む籾殻炭Ｍ２を生成する第１の工程Ｓ１と、加熱した第１不活性ガスＧ２または還元性ガスの少なくともいずれかに籾殻炭Ｍ４を曝してＳｉＣを生成する第２の工程Ｓ４と、Ｃｌ$_2$ガスを含む加熱雰囲気中にＳｉＣを曝して、ＳｉＣｌ$_4$と多孔質炭素Ｐ１とを生成する第３の工程Ｓ５と、ＳｉＣｌ$_4$とＺｎとを反応させることにより、金属ケイ素Ｐ２とＺｎＣｌ$_2$とを生成する第４の工程Ｓ７と、ＺｎＣｌ$_2$を電気分解してＺｎとＣｌ$_2$ガスとを生成する第５の工程Ｓ９と、を備える。第５の工程Ｓ９のＣｌ$_2$ガスを第３の工程Ｓ５に用い、第５の工程Ｓ９のＺｎを第４の工程Ｓ７に用いる。

WO 2013/190945 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、籾殻又は籾殻の炭化物から炭化ケイ素、非晶質シリカ、又は金属ケイ素を製造する方法が知られている。

[0003] 特許文献１には籾殻炭化物から炭化ケイ素及び窒化ケイ素を連続的に製造する方法が記載されている。この方法では、籾殻炭化物を、炭素と反応しない不活性ガスの存在下、加熱帯域中を移動させながら加熱する。

[0004] 特許文献２には、籾殻の炭化物を用いてウイスカー性状と微粒子状の炭化ケイ素が複合した組織からなる多孔質炭化ケイ素の成形体の製造方法が記載されている。この方法では、粉砕された籾殻の炭化物の表面を処理した後に、表面処理後の炭化物を成形する。そして、成形体を加熱処理して炭化成分を除去する。

[0005] 特許文献３には、籾殻などのケイ酸植物を原料として用いて、金属ケイ素を製造する方法が記載されている。この方法では、ケイ酸植物を焼成して得たシリカ灰とアルミニウム等の金属とを不活性ガス雰囲気中で加熱して反応させる。

[0006] 特許文献４には、籾殻からシリカ原料を製造する方法が記載されている。この方法では、籾殻粉末を加圧熱水で処理して、籾殻粉末中のシリカ成分と有機質成分との割合を調整する。

[0007] 特許文献５には、籾殻を用いて高純度の非晶質シリカを製造する方法が記載されている。この方法では、酢酸含有溶液で籾殻を処理することにより籾殻からアルカリ成分を分離する。アルカリ成分が分離された籾殻を洗浄乾燥した後に、乾燥籾殻を炭化させて籾殻炭を形成する。この籾殻炭を焼成して高純度シリカを製造する。

[0008] 特許文献６には籾殻の炭素成分に着目し、活性炭を製造する方式も検討されている。炭素材料に炭化を施す工程と、前記炭化工程により処理された前記炭素材料にアルカリ賦活を施す工程と、前記アルカリ賦活工程により作製された多孔質炭素を容器内に収容する工程と、前記容器内部を７７～１５０Ｋの範囲内の温度に保持しながら、平衡状態圧力が０．５～６ＭＰａになるように水素を該容器内部に導入する工程と、を含むことを特徴とする水素吸蔵方法が示される。このプロセスでは、シリカ成分をアルカリ塩で融解して廃棄する点が課題となる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平５－４３２０８号公報

特許文献2：特開平８－２６８４８号公報

特許文献3：特開２０１１－６３１６号公報

特許文献4：特開２００２－２６５２５７号公報

特許文献5：特開２００８－２１４１５８号公報

特許文献6：特願２００９－２０５２５５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上述したように、特許文献１，２には炭化ケイ素を製造する方法が記載され、特許文献３には金属ケイ素を製造する方法が記載されている。また、特許文献４にはシリカ原料を製造する方法が記載されている。そして、特許文献５には非晶質シリカを製造する方法が記載されている。

[0011] 籾殻にはケイ素と炭素が含まれているが、特許文献１～５ではこれらに記載された製造方法による炭化ケイ素、金属ケイ素及びシリカ原料の原料としてケイ素を利用しているので、ケイ素と炭素との両方を有効に活用できていない。従って、特許文献１～５に記載された方法は、活用されなかった炭素を除去するための工程を含む。それら除去工程では、除去処理のための酸性溶

液又はアルカリ性溶液等の処理液や、加熱処理のためのエネルギが必要となる。

[0012] 本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであり、籾殻から金属ケイ素及び多孔質炭素を製造することができる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明に係る金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法では、籾殻の加熱処理により酸化ケイ素と炭素とを含む籾殻炭を生成する第１の工程と、加熱した第１不活性ガスまたは還元性ガスの少なくともいずれかに前記籾殻炭を曝して炭化ケイ素を生成する第２の工程と、塩素ガスを含む加熱雰囲気中に前記炭化ケイ素を曝して、四塩化ケイ素と多孔質炭素とを生成する第３の工程と、前記四塩化ケイ素と金属亜鉛とを反応させることにより、金属ケイ素と塩化亜鉛とを生成する第４の工程と、前記塩化亜鉛を電気分解して金属亜鉛と塩素ガスとを生成する第５の工程と、を備え、前記第５の工程の前記塩素ガスを前記第３の工程に用い、前記第５の工程の前記金属亜鉛を前記第４の工程に用いる。

[0014] この製造方法では、籾殻から、酸化ケイ素と炭素とを含む籾殻炭を生成し、この籾殻炭から炭化ケイ素を生成する。次に、炭化ケイ素と塩素ガスとを反応させて、多孔質炭素と四塩化ケイ素とを生成する。続いて、四塩化ケイ素と亜鉛とを反応させて、金属ケイ素と塩化亜鉛とを生成する。そして、上記塩化亜鉛の電気分解により塩素ガス及び金属亜鉛が生成され、このうち一方の塩素ガスを上記の多孔質炭素の生成に用いると共に、他方の金属亜鉛を金属ケイ素の生成に用いる。従って、この製造方法によれば、籾殻から多孔質炭素と金属ケイ素とを製造することができる。

[0015] また、本発明に係る製造方法において、前記第１の工程では、生成する籾殻炭の組成中において、カーボンのモル数がSiO_2のモル数の３倍以上である。炭素とSiO_2のモル数の比率が３倍より小さい場合、その後の反応でもSiO_2が残留し多孔質炭素中の不純物となる。それ故、炭素とSiO_2のモル

数の比率が３倍以上であれば炭素成分量の多いＳｉＣを形成することができ、最終製造物である多孔質炭素中の不純物成分を少なくできる。

[0016] また、本発明に係る製造方法では、前記第２の工程の前に酸性溶液で前記籾殻炭を処理する。この処理によれば、酸性溶液による処理によって籾殻炭に含まれる不純物が除去されるので、籾殻炭に含まれる酸化ケイ素及び炭素の純度が高まる。従って、第３の工程において不純物と反応する塩素ガスの量が低減されるので、第３の工程で必要な塩素ガスの量を低減することができる。

[0017] また、本発明に係る製造方法の前記第２の工程は、前記第１不活性ガスはＡｒ，Ｈｅの少なくとも一つを含み、前記第１の工程で得られる籾殻炭は１２００℃以上２０００℃以下の温度に加熱される。１２００℃以上２０００℃以下の温度範囲では、酸化ケイ素と炭素との反応が促進されるので、炭化ケイ素を効率よく生成することができる。

[0018] また、本発明に係る製造方法の前記第２の工程では、前記還元性ガスはH_2，ＣＯの少なくともいずれかを含み、前記第１の工程で得られる籾殻炭は１２００℃以上２０００℃以下の温度に加熱される。１２００℃以上２０００℃以下の温度範囲では、酸化ケイ素と炭素との反応が促進されるので、炭化ケイ素を効率よく生成することができる。また、H_2ガスやＣＯガスは酸化ケイ素と炭素との反応を促進させるので、炭化ケイ素をさらに効率よく生成することができる。

[0019] また、本発明に係る製造方法の前記第２の工程では、前記炭化ケイ素の生成は１気圧未満の圧力で行われる。処理容器内の圧力を大気圧未満の圧力に設定することにより、蒸気圧が低い不純物を籾殻炭から除去することができる。

[0020] また、本発明に係る製造方法の前記第３の工程では、前記加熱雰囲気は前記塩素ガスと第２不活性ガスとの混合ガス又は前記塩素ガスを含む。

[0021] また、本発明に係る製造方法の前記第３の工程では、前記塩素ガスを含む雰囲気を１０００℃以上１６００℃以下の温度に加熱する。加熱雰囲気が１０

００℃以上の温度であるので、塩素ガスと炭化ケイ素との反応を促進させることができる。また、加熱雰囲気が１６００℃以下の温度であるので、生成される多孔質炭素の組織がグラファイト化することを抑制し、多孔質炭素の表面積の減少を抑制できる。

[0022] また、本発明に係る製造方法の前記第４の工程は、前記四塩化ケイ素を６００℃以上１１００℃以下の温度に加熱して、前記四塩化ケイ素のガスを発生させる工程と、前記四塩化ケイ素のガスを前記金属亜鉛の蒸気と反応させて、前記金属ケイ素と前記塩化亜鉛とを生成する工程と、前記塩化亜鉛を冷却して前記塩化亜鉛を液化させる工程と、を含む。四塩化ケイ素と金属亜鉛との反応を促進させることができる。

[0023] また、本発明に係る製造方法の前記第３の工程では、前記四塩化ケイ素のガスを、前記加熱雰囲気中から排出することにより、前記多孔質炭素から前記四塩化ケイ素を分離する。多孔質炭素と四塩化ケイ素とを容易に分離することができる。

[0024] また、本発明に係る製造方法の前記第４の工程では、前記塩化亜鉛のガスを、前記四塩化ケイ素のガスを前記金属亜鉛の蒸気を含む雰囲気中から排出することにより、前記金属ケイ素から前記塩化亜鉛を分離する。金属ケイ素と塩化亜鉛を容易に分離することができる。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、籾殻から金属ケイ素及び多孔質炭素を製造することができる方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]図１は、一実施形態に係る金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法の主要な工程を示す図である。

[図2]図２は、一実施形態に係る金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法の主要な工程を示す図である。

[図3]図３は、一実施形態の製造方法において用いられる籾殻処理装置の構成を概略的に示す図である。

[図4]図４の（ａ）部は籾殻の一例を示す図であり、図４の（ｂ）部は籾殻炭の一例を示す図である。

[図5]図５は、一実施形態の製造方法において用いられる籾殻炭体の処理装置の構成を概略的に示す図である。

[図6]図６は、一実施形態の製造方法において用いられる籾殻炭体の処理装置の構成を概略的に示す図である。

[図7]図７は、一実施形態の製造方法において用いられる籾殻炭体の処理装置の構成を概略的に示す図である。

[図8]図８は、一実施形態の製造方法において用いられる籾殻炭体の処理装置の構成を概略的に示す図である。

[図9]図９は、亜鉛還元装置の構成を簡略化して示す図である。

[図10]図１０は、亜鉛還元装置の具体的な構成を示す図である。

[図11A]図１１Ａは、生成物のＸ線回折（ＸＲＤ）波形を示す図である。

[図11B]図１１Ｂは、生成物のＸ線回折（ＸＲＤ）波形を示す図である。

[図12]図１２は、生成物の顕微鏡写真を示す図である。

[図13]図１３は、多孔質炭素材料のＸ線回折波形を示す図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、添付図面を参照しながら本発明による金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法の実施の形態を詳細に説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

[0028] 本実施形態の金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法では、籾殻から金属ケイ素及び多孔質炭素を製造する。図１及び図２は、一実施形態に係る金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法の主要な工程を示す図である。図１に示すように、本実施形態の製造方法は、籾殻を加熱処理する工程Ｓ１と、籾殻炭を酸性溶液で処理する工程Ｓ２と、籾殻炭を粉砕及び成形する工程Ｓ３と、籾殻炭体を加熱処理する工程Ｓ４と、塩素ガス（Cl_2ガス）を含む加熱雰囲気中に籾殻炭体を曝す工程Ｓ５と、多孔質炭素（Ｃ）を取り出す工程Ｓ６と、四塩化ケイ素（$SiCl_4$）と金属亜鉛（Ｚｎ）とを反応させる工程Ｓ７と、金

属ケイ素（Ｓｉ）を取り出す工程Ｓ８と、塩化亜鉛（$ZnCl_2$）を電気分解する工程Ｓ９とを有している。そして、これら工程Ｓ１～工程Ｓ９を繰り返し行うことにより、多孔質炭素及び金属ケイ素を連続的に生産する。

[0029] 籾殻を加熱処理する工程Ｓ１（第１の工程）では、籾殻に含まれるケイ素（Ｓｉ）を酸化させて酸化ケイ素（SiO_2）と炭素（Ｃ）とを主成分とする籾殻炭を生成する。籾殻炭は、約５０％重量比のSiO_2と、約４０％重量比のＣを含んでいる。籾殻炭は、SiO_2及びＣの他に、例えば、水素、窒素、カリウム、カルシウム、ナトリウム、マンガン、鉄、亜鉛等の混合物を含んでいる。混合物の多くは、カリウム、カルシウム、ナトリウムなどのアルカリ金属類である。

[0030] 図３は、工程Ｓ１～工程Ｓ３において用いられる籾殻処理装置１０の構成を概略的に示す図である。籾殻処理装置１０は、籾殻Ｍ１（図４の（ａ）部参照）を貯蔵する貯蔵部１１と、炭化炉１２と、炭化炉１２に処理ガスＧ１を供給するガス供給部１３と、炭化炉１２に冷却水Ｗ１を供給する水供給部１４と、籾殻炭Ｍ２（図４の（ｂ）部参照）を処理するための溶液処理部１５と、溶液処理された籾殻炭Ｍ２をペレット状に加工するための成形部１６を備えている。

[0031] 炭化炉１２は、籾殻Ｍ１を収容する加熱処理部１２ａと、加熱処理部１２ａ内の籾殻Ｍ１を加熱するためのヒーター１２ｂとを備えている。また、炭化炉１２は、加熱処理部１２ａで処理された籾殻Ｍ１の燃焼を停止させる冷却部１２ｃを備えている。冷却部１２ｃには、水供給部１４から冷却水Ｗ１が供給され、籾殻Ｍ１は冷却部１２ｃにおいて所定の温度まで冷却される。ガス供給部１３は、炭化炉１２の加熱処理部１２ａに対して処理ガスＧ１を供給する。処理ガスＧ１は、籾殻Ｍ１に含まれるＳｉ及びＣとの反応性が低いガスである。

[0032] 工程Ｓ１では、まず、貯蔵部１１から炭化炉１２へ籾殻Ｍ１が供給され、籾殻Ｍ１が炭化炉１２の加熱処理部１２ａへ収容される。次に、ガス供給部１３から加熱処理部１２ａに処理ガスＧ１を供給しつつ、ヒーター１２ｂを用

いて籾殻Ｍ１を加熱する。本実施形態では処理ガスＧ１はN_2などの不活性ガス、籾殻Ｍ１の完全燃焼に不十分な量の大気ガスであり、籾殻Ｍ１は５００℃～１０００℃の加熱雰囲気中に曝される。籾殻Ｍ１は、籾殻Ｍ１が完全燃焼するために必要な酸素が不足した雰囲気中で加熱されるので、いわゆる蒸し焼きである不完全燃焼をする。加熱された籾殻Ｍ１は、冷却部１２ｃに移動され、所定の温度まで冷却される。そして、加熱処理された後に冷却された籾殻Ｍ１は、籾殻炭Ｍ２となり、溶液処理部１５に移動される。

[0033] 籾殻炭中のＳｉO_2と炭素の比率は、以降の反応での量論関係から重要なパラメータとなる。炭素とＳｉO_2のモル数の比率が３倍より小さい場合、その後の反応でもＳｉO_2が残留し多孔質炭素中の不純物となる。それ故、炭素とＳｉO_2のモル数の比率は$SiO_2+3C \rightarrow SiC+2CO$の反応量論比である３倍以上である必要がある。ただしあまり多い場合は、多孔質炭素の細孔分布が所定の分布をとれなくなるので多くても４倍程度にしておくことがよい。

[0034] 籾殻炭Ｍ２を酸性溶液で処理する工程Ｓ２を実施する。工程Ｓ２では、炭化炉１２で製造された籾殻炭Ｍ２を溶液処理部１５で処理して、籾殻炭Ｍ２に含まれているアルカリ成分やリン等の不純物を除去する。本実施形態では、塩酸（ＨＣｌ）等の酸性溶液を用いて籾殻炭Ｍ２を処理する。

[0035] ところで、炭化ケイ素は研磨剤や耐熱材として求められているので、粒子径の均一性や粒子の緻密性が要求される。一方、多孔質性等の機能を炭化ケイ素に付与可能な製造方法は確立されているが、工業用の炭化ケイ素として用いるためには、十分な特性が得られていない。従って、緻密体にするために行われる高圧処理や、添加物の添加等の処理が必要になる。

[0036] 本実施形態では、籾殻炭Ｍ２を粉砕及び成形する工程Ｓ３を実施する。溶液処理部１５で処理された籾殻炭Ｍ２は成形部１６において所定の形状を有する籾殻炭体Ｍ３に成形される。成形部１６では、まず、籾殻Ｍ１の形状を保持した状態の籾殻炭Ｍ２を粉砕する。粉砕された籾殻炭Ｍ２の平均粒径は、０．１μｍ～１０μｍである。この粉砕により籾殻炭Ｍ２を構成する粒子の

粒子径が一定値に制御されるので、後工程の処理プロセスを安定化することができる。そして、粉砕された籾殻炭Ｍ２を、例えばペレット状に籾殻炭体Ｍ３を成形する。この成形により、籾殻炭体Ｍ３の搬送が容易になる。なお、この工程Ｓ３は、必要に応じて実施すればよく、籾殻炭Ｍ２を籾殻炭体Ｍ３に成形することなく、籾殻炭Ｍ２を後工程で利用してもよい。引き続く説明では、籾殻炭体Ｍ３について説明する。

[0037] 籾殻炭体Ｍ３を加熱処理する工程Ｓ４（第２の工程）では、籾殻炭体Ｍ３に含まれるSiO_2とＣとを相互に反応させて炭化ケイ素（ＳｉＣ）を生成する。図２には、この工程Ｓ４の反応を示す化学式（１）が示されている。なお、この反応における自由エネルギはΔＧ＝－７７ｋＪである。

$SiO_2+3C \rightarrow SiC+2CO$ ・・・（１）

[0038] なお、上記化学式（１）の反応は、加熱雰囲気が１７００℃以下の温度では処理ガスＧ２を還元性ガスとすることにより、反応をより促進することができる。上記化学式（１）の反応は、１７００℃以下では標準生成自由エネルギが正になっているので反応が進行しにくいが、処理ガスＧ２がH_2やＣＯなどを含有し、還元性ガスとすることにより、ＳｉＣが生成される反応が促進される。一方、加熱雰囲気が１７００℃以上の温度では処理ガスＧ２を還元性ガスとしなくてもよい。

[0039] なお、処理雰囲気ガスをN_2とした場合、ＳｉＯ蒸気とN_2が反応しSi_3N_4、$SiON_2$などの窒化物を形成する場合がある。この反応抑制するには、N_2の供給量を少なくする、または、希ガスであり反応に寄与しないＡｒやＨｅを雰囲気ガスとする必要がある。図１１Ａは、原料のSiO_2のモル数とカーボンのモル数とのモル比が１：３．１（すなわち、カーボンのモル数がSiO_2のモル数の３．１倍）の籾殻炭を用い、雰囲気ガスをＨｅとして１５５０℃で常圧下処理した生成物のＸ線回折（ＸＲＤ）波形を示す。横軸は、回折角度、縦軸は、回折強度（単位はＣＰＳ（カウント数））である。主生成物はβ型炭化ケイ素であり、少量のグラファイトが形成されている。図１１Ｂは、図１１Ａの場合と同一原料で、雰囲気ガスをN_2とした場合であるが、Ｓ

ｉＣの形成以外にSi_3N_4の生成が認められる。図１２に図１１ＡのＸＲＤ波形に示した生成物の顕微鏡写真を示すが、籾殻構造が残留していることがわかる。

[0040] また、上記化学式（１）の反応ではＣＯガスが発生するため、反応炉２１内の圧力を減圧することにより、一層反応が促進される。さらに、反応炉２１内の圧力を減圧することにより、低い蒸気圧を有する金属アルカリ（Ｎａ，Ｋ）、リン化合物（P_2O_5，P_4）といったアルカリやリンなどの不純物が除去される。

[0041] 図５及び図６は、工程Ｓ４において用いられる籾殻炭体Ｍ３の処理装置２０の構成を概略的に示す図である。図５を参照すると、処理装置２０は、上下方向に延びる反応炉２１と、反応炉２１の側壁に埋め込まれたヒーター２２と、反応炉２１内に配置された載置棚２３とを備えている。載置棚２３には、複数の籾殻炭体Ｍ３が個々の段に載置される。この実施形態では、載置棚２３は、支持棒２３ａによって上方から吊り下げて支持されている。

[0042] 反応炉２１の下部には吸気口２１ａが設けられており、この吸気口２１ａから第１不活性ガスや還元性ガスである処理ガスＧ２が導入される。処理ガスＧ２は、H_2，N_2，Ａｒ，Ｈｅ，ＣＯの少なくとも一つを含むガスを用いることができる。処理ガスＧ２には、H_2ガスが利用できる。H_2ガスによれば、SiO_2とH_2との反応により生成された一酸化ケイ素（ＳｉＯ）により上記化学式（１）の反応を促進することができる。この処理ガスＧ２は、反応炉２１内を上方へ移動したのち、反応炉２１の上部に設けられた排気口２１ｂから排出される。ヒーター２２は載置棚２３の周囲を囲むように配置されており、載置棚２３に載置された籾殻炭体Ｍ３を加熱する。

[0043] 工程Ｓ４では、まず、載置棚２３に籾殻炭体Ｍ３を載置する。次に、吸気口２１ａから反応炉２１内に処理ガスＧ２を供給しつつ、ヒーター２２を用いて処理ガスＧ２を加熱する。本実施形態では処理ガスＧ２はH_2ガスであり、籾殻炭体Ｍ３は１２００℃以上２０００℃以下の加熱雰囲気中に２～１０時間曝される。また、反応炉２１内は、例えば１気圧未満の圧力に設定される

。この加熱により、化学式（１）の反応が生じ、籾殻炭体Ｍ３から籾殻炭体Ｍ４が生成される（図６参照）。籾殻炭体Ｍ４は、ＳｉＣを含む。このＳｉＣと同時に生成された一酸化炭素（ＣＯ）は、処理ガスＧ２と共に反応炉２１の上部に設けられた排気口２１ｂから排出される。加熱終了後、載置棚２３から籾殻炭体Ｍ４を取り出す。

[0044] 次に、塩素ガス（Cl_2）を含む加熱雰囲気中に籾殻炭体Ｍ４を曝す工程Ｓ５（第３の工程）を実施する。工程Ｓ５では、ＳｉとＣとの化合物であるＳｉＣと、Cl_2ガスとを互いに接触させて加熱処理を行うことにより、籾殻炭体Ｍ４から多孔質炭素Ｐ１を生成する。図２には、この工程Ｓ５の反応を示す化学式（２）が示されている。なお、この反応における自由エネルギはΔＧ＝－４３０ｋＪである。

$SiC+2Cl_2 \rightarrow SiCl_4+C$・・・（２）

[0045] この工程Ｓ５では、ＳｉＣのＳｉとCl_2ガスとが反応して$SiCl_4$が生成されてＳｉＣからＳｉが抜け出る。この反応により、籾殻炭体Ｍ４からＳｉが抜け出て、多孔質の炭素構造を有する多孔質炭素Ｐ１が形成される。また、工程Ｓ５では、多孔質炭素Ｐ１と共に、$SiCl_4$が得られる。この$SiCl_4$は、例えば冷却器などにおいて室温付近まで冷却されることにより回収される。

[0046] 図７及び図８は、工程Ｓ５において用いられる籾殻炭体Ｍ４の処理装置３０の構成を概略的に示す図である。籾殻炭体Ｍ４の処理装置３０は、例えば光ファイバの多孔質母材の脱水処理に用いられる脱水焼結炉を用いることができる。図７を参照すると、処理装置３０としては、反応炉３１と、冷却トラップ３２と、貯留タンク３３とを備えている。

[0047] 反応炉３１は、載置棚３１ａを備えている。載置棚３１ａには、複数の籾殻炭体Ｍ４が個々の段に載置される。載置棚３１ａは支持棒３１ｂによって上方から吊り下げて支持されている。反応炉３１における載置棚３１ａよりも下の部分にはガス導入口３１ｃが設けられている。このガス導入口３１ｃからは、処理ガスＧ３が反応炉３１に供給される。本実施形態の処理ガスＧ３

は、Cl_2ガスと第２不活性ガスとの混合ガス、若しくは実質的に１００％のCl_2ガスである。本実施形態では、第２不活性ガスとして、窒素（N_2）、アルゴン（Ａｒ）、ヘリウム（Ｈｅ）等を用いることができる。

[0048] 反応炉３１の外側には、載置棚３１ａを囲むようにヒーター３１ｄが設けられている。このヒーター３１ｄにより、籾殻炭体Ｍ４の周囲のCl_2ガスを含む雰囲気が例えば１０００℃以上１６００℃以下の温度となるように加熱される。反応炉３１の上部には、ガス排出口３１ｅが設けられている。ガス排出口３１ｅは冷却トラップ３２に接続されている。この冷却トラップ３２内を循環する冷媒３２ａによって、反応炉３１からの排気が、例えばマイナス１０℃以下に冷却される。Cl_2ガスの沸点はマイナス３４℃であるので、$SiCl_4$と容易に分離される。

[0049] 工程Ｓ５では、まず、載置棚３１ａに籾殻炭体Ｍ４を載置する。次に、ガス導入口３１ｃから反応炉３１内に処理ガスＧ３を供給しつつ、ヒーター３１ｄを用いて処理ガスＧ３を加熱する。本実施形態では、処理ガスＧ３はCl_2ガスであり、籾殻炭体Ｍ４は１０００℃以上１６００℃以下又は１１００℃以上１３００℃以下の温度の加熱雰囲気中に６０～６００分間曝される。この加熱により、図８に示される化学式（２）の反応が生じて、ＳｉＣからＳｉが抜け、載置棚３１ａにおいて多孔質炭素Ｐ１が生成される。工程Ｓ５の後に、載置棚３１ａから多孔質炭素Ｐ１を取り出す（工程Ｓ６）。

[0050] また、化学式（２）の反応により生じた$SiCl_4$及び処理ガスＧ３は、ガス排出口３１ｅから反応炉３１の外部の冷却トラップ３２へ排出される。そして、冷却トラップ３２で液化された$SiCl_4$は、貯留タンク３３に貯留されたのち、還元装置４０（図９及び図１０参照）へ送られる（図８の参照符号Ｂ１）。また、冷却トラップ３２を通過した処理ガスＧ３は、三方弁３４を介して、籾殻炭体Ｍ４の処理装置３０の外部へ排気されるか、若しくは再び反応炉３１のガス導入口３１ｃへ送られる。

[0051] Ｓｉ ＣとCl_2の反応により、ＳｉＣからＳｉが抜け出て、空隙領域に気孔が形成される。化学式（２）の反応は１０００℃以上の温度でよく進むが、得

られた多孔質炭素Ｐ１の比表面積は温度依存性を有し、比表面積が大きい多孔質炭素Ｐ１は活性炭として有効に活用可能である。比表面積は１１５０℃～１２５０℃の処理で最大値をとり、その値は１５００ｍ^2／ｇ～１７００ｍ^2／ｇとなった。１４００℃以上の処理では活性炭の組織が、アモルファスからグラファイトに変換し表面積が８００～１０００ｍ^2／ｇに低下した。ただし、グラファイト構造を必要とする活性炭には有効である。

[0052] Cl_2ガス雰囲気で１１００℃処理で得られた多孔質炭素材料のＸ線回折波形を図１３に示す。横軸は回折角度、縦軸は回折強度（単位はＣＰＳ（カウント数））である。主生成物はＳｉＣを処理した場合に特徴的な、１５°未満の小角散乱、２０°付近のブロードな回折とグラファイト０１面に起因する４３°付近の回折が確認される。また、少量のグラファイトが形成されていることが２６°の回折線より確認できる。

[0053] なお、籾殻炭体Ｍ４中に微量の金属不純物が存在しても、工程Ｓ５の処理において、$SiCl_4$の蒸気圧が他の金属塩化物に対して十分に高い値であるので、$SiCl_4$を凝縮させるときに金属不純物の混入は無視できる。

[0054] $SiCl_4$とＺｎとを反応させる工程Ｓ７（第４の工程）では、いわゆる亜鉛還元法を用いて、$SiCl_4$から高純度の金属ケイ素Ｐ２（Ｓｉ）を取り出す。より詳細には、工程Ｓ５で生成された$SiCl_4$に含まれるCl_2とＺｎとを相互に反応させることにより、$SiCl_4$を還元させて金属ケイ素Ｐ２（Ｓｉ）を生成する。Ｚｎは、$SiCl_4$との組み合わせにおいて、Ｓｉと固溶体を作らず、塩化亜鉛の融点が比較的低く、塩化亜鉛の蒸気圧も高い点から、選択される材料である。図２には、この工程Ｓ７の反応を示す化学式（３）が示されている。なお、この反応における自由エネルギはΔＧ＝－６４ｋＪである。

$SiCl_4+2Zn \rightarrow 2ZnCl_2+Si$・・・（３）

[0055] また、工程Ｓ７では、$SiCl_4$とＺｎとを気相で反応させる。Ｚｎの沸点は９０７℃と金属の中では比較的低く、８００℃近傍でも供給に気化可能な蒸気圧を有している。上記の気相反応で生成される$ZnCl_2$の沸点は７５６℃

であるので、ＳｉＣｌ$_4$との反応はＺｎＣｌ$_2$が析出しない８００℃以上の温度であることができる。

[0056] 工程Ｓ９（第５の工程）では、ＺｎＣｌ$_2$を電気分解する。この電気分解でＺｎＣｌ$_2$からＺｎとＣｌ$_2$ガスとが生成される。

図２には、この工程Ｓ９の反応を示す化学式（４）が示されている。なお、この反応における自由エネルギはΔＧ＝＋３２３ｋＪある。

ＺｎＣｌ$_2$ → Ｚｎ＋Ｃｌ$_2$・・・（４）

[0057] この工程Ｓ９では、例えばＺｎＣｌ$_2$を高温溶融状態での電気分解により、ＺｎＣｌ$_2$からＺｎとＣｌ$_2$ガスとを生成する。そして、この工程Ｓ９によって生成されたＣｌ$_2$ガスは、前述した工程Ｓ５において再び用いられる（図２参照）。更に、この工程Ｓ９によって生成されたＺｎは、前述した工程Ｓ７において再び用いられる（図２参照）。

[0058] 図９及び図１０は、工程Ｓ７，Ｓ８，Ｓ９において用いられる還元装置４０の構成を概略的に示す図である。図９は還元装置４０の構成を簡略化して示す図であり、図１０は還元装置４０の具体的な構成を示す図である。

[0059] 図９を参照すると、還元装置４０は、気化器４１及び気化器４２と、反応炉４３と、電気分解槽４４とを備えている。上述した籾殻炭体Ｍ４の処理装置３０の貯留タンク３３に貯留されたＳｉＣｌ$_4$（参照符号Ｂ１）は、気化器４１に送られて気化する。一方、気化器４２では、Ｚｎが気化される。気化したＳｉＣｌ$_4$及びＺｎは、反応炉４３に送られる。そして、反応炉４３においてＳｉＣｌ$_4$及びＺｎを高温で反応させる。この反応により前述した化学式（３）の反応が生じ、金属ケイ素Ｐ２及びＺｎＣｌ$_2$が生成される。

[0060] ＺｎＣｌ$_2$は、融点（２８０℃）以上の温度、沸点未満でトラップされ、電気分解槽４４に送られる。そして、ＺｎＣｌ$_2$は、直流電流による電気分解により化学式（４）の反応が生じ、ＺｎＣｌ$_2$がＺｎとＣｌ$_2$ガスとに分離される。生成されたＣｌ$_2$ガスは処理ガスＧ３として籾殻炭体Ｍ４の処理装置３０に送られ（図８及び図９のＧ３）、Ｚｎは気化器４２に送られる（図９の参照符号Ｂ２）。

[0061] 図１０を参照して、具体的な還元装置４０について説明する。この還元装置４０では、気化器４２が、系内投入用気化器４２ａと、連続運転用気化器４２ｂと、集合管４２ｃとを有している。系内投入用気化器４２ａはゲート弁４２ｄを有しており、還元装置４０の外部からＺｎを投入することが可能となっている。Ｚｎは、系内投入用気化器４２ａの気化室４２ｅに収容され、気化する。気化室４２ｅと集合管４２ｃとは、配管４２ｆによって互いに連結されている。また、連続運転用気化器４２ｂは、電気分解槽４４から取り出されたＺｎを収容し、気化する亜鉛蒸発部４２ｇを有している。亜鉛蒸発部４２ｇと集合管４２ｃとは、配管４２ｈによって互いに連結されている。

[0062] 系内投入用気化器４２ａ及び連続運転用気化器４２ｂの配管４２ｈは、例えばセラミックス（アルミナ等）によって構成される。また、連続運転用気化器４２ｂの亜鉛蒸発部４２ｇ、及び集合管４２ｃは、例えばカーボンによって構成される。系内投入用気化器４２ａ、連続運転用気化器４２ｂ、及び集合管４２ｃは、金属亜鉛の蒸気を効率よく発生させるために８００℃以上の温度、例えば９００℃～１０００℃といった高温に加熱される。

[0063] 反応炉４３は、例えば石英製の容器である。反応炉４３の上部は、石英製の配管４３ａを介して気化器４２の集合管４２ｃと連結されており、気化されたＺｎが配管４３ａを介して反応炉４３へ送られる。また、反応炉４３の上部には、石英製の配管４３ｂを介して$SiCl_4$（参照符号Ｂ１）が流入する。反応炉４３は１２００℃～１４００℃といった高温に加熱されており、反応炉４３の内部において、Ｚｎと$SiCl_4$とが互いに反応する。その結果生じた金属ケイ素Ｐ２は、反応炉４３の内部に設けられた加熱されていない容器４３ｃに収容される。また、$ZnCl_2$は、金属ケイ素Ｐ２の微粒子を除去する為の微粒子トラップ４５を通過したのち、電気分解槽４４に送られる。微粒子トラップ４５は例えば石英製であり、９００℃～１０００℃といった高温に加熱されている。

[0064] 得られた金属ケイ素Ｐ２の純度は、９９．９９９５％といったきわめて高い数値であり、この純度であれば太陽電池用の材料として利用可能である。な

お、金属ケイ素Ｐ２には、不純物としてＺｎとO_2とが確認された。

[0065] 電気分解槽４４は、本体部４６及び電極構造体４７を備えている。本体部４６は、溶融した$ZnCl_2$を収容し、電解するための電解槽４６ａと、電解槽４６ａの内部を加熱するための熱源であるヒーター４６ｆとを有する。電解槽４６ａの上方には空間４６ｂが設けられ、空間４６ｂの水平方向の一端には微粒子トラップ４５に連結された配管４６ｃが配置され、他端には配管４６ｄ（デミスタ）が配置されている。配管４６ｃから導入された$ZnCl_2$は、電解槽４６ａへ導かれる。電解槽４６ａにおいて発生したCl_2ガスは、空間４６ｂを通って配管４６ｄから排出され、籾殻炭体Ｍ４の処理装置３０へ処理ガスＧ３として供給される。なお、配管４６ｄの先端にはテフロン（登録商標）樹脂製のフィルタ４８が設けられている。また、電解槽４６ａの底部には配管４６ｅが連結されており、電解槽４６ａの底部に堆積した高純度のＺｎは、この配管４６ｅを通って連続運転用気化器４２ｂへ送られる。

[0066] 電極構造体４７は、複数の電極板４７ａを有する。複数の電極板４７ａは、隙間をあけて板厚方向に並置され、該板厚方向を水平方向として電解槽４６ａ内に配置されている。複数の電極板４７ａは、例えば高純度炭素材料といった、高温に強く塩素に対し耐食性を有する導電性物質からなり、水平方向に延設された一または複数の棒状部材４７ｂによって貫通され、相互の位置関係が保持されている。

[0067] 複数の電極板４７ａのうち、水平方向の一端に位置する電極板４７ａには、該電極板４７ａと電気的に接続された通電部材４７ｃを介して所定の正電圧が印加され、この電極板４７ａは陽極として機能する。また、水平方向の他端に位置する電極板４７ａには、該電極板４７ａと電気的に接続された通電部材４７ｄを介して所定の負電圧が印加され、この電極板４７ａは陰極として機能する。これら陽極及び陰極の間に配置された電極板４７ａには、通電部材を介して、上記した正電圧及び負電圧の間で電位勾配が与えられ、これらの電極板４７ａはそれぞれ中間電極として機能する。

[0068] 配管４６ｃから導入された$ZnCl_2$は、電解槽４６ａに取り込まれる。電解

槽４６ａ内はヒーターによって例えば５００℃～７００℃といったＺｎの融点よりも高い温度に保たれるので、$ZnCl_2$は溶融状態のまま維持される。

[0069] また、電解槽４６ａの内部には複数の電極板４７ａが配置されており、溶融した$ZnCl_2$中に複数の電極板４７ａが浸される。そして、所定の電位差が各電極板４７ａに与えられると、隣り合う電極板４７ａ同士の対向する面（電解面）を介して$ZnCl_2$中に電流が流れ、$ZnCl_2$がCl_2とＺｎとに電気分解される。こうして生成されたＺｎは、$ZnCl_2$の融液より比重が大きいので電解槽４６ａの底部に堆積し、配管４６ｅを通って連続運転用気化器４２ｂへ送られる。また、生成されたCl_2は、Cl_2ガスとなって電解槽４６ａの上方へ移動し、配管４６ｄを通って籾殻炭体Ｍ４の処理装置３０へ送られる。

[0070] この製造方法では、籾殻Ｍ１から、SiO_2とＣとを含む籾殻炭Ｍ２を生成し、この籾殻炭Ｍ２からＳｉＣを生成する。次に、ＳｉＣとCl_2ガスとを反応させて、多孔質炭素Ｐ１と$SiCl_4$とを生成する。続いて、$SiCl_4$とＺｎとを反応させて、金属ケイ素Ｐ２と$ZnCl_2$とを生成する。そして、電気分解により発生したCl_2ガスを多孔質炭素Ｐ１の生成に用いると共に、電気分解により発生したＺｎを金属ケイ素Ｐ２の生成に用いる。従って、この製造方法によれば、籾殻Ｍ１から多孔質炭素Ｐ１と金属ケイ素Ｐ２とを製造することができる。

[0071] また、第２の工程Ｓ４の前に酸性溶液で籾殻炭Ｍ２を処理する。この工程Ｓ４によれば、酸性溶液による処理によって籾殻炭Ｍ２に含まれる不純物が除去されるので、籾殻炭Ｍ２に含まれるSiO_2及びＣの純度が高まる。従って、第３の工程Ｓ５において不純物と反応するCl_2ガスの量が低減されるので、第３の工程Ｓ５で必要なCl_2ガスの量を低減することができる。

[0072] また、第２の工程Ｓ４では、処理ガスはH_2を含み、処理ガスは１２００℃以上２０００℃以下の温度に加熱される。１２００℃以上２０００℃以下の温度範囲では、SiO_2とＣとの反応が促進されるので、ＳｉＣを効率よく生成することができる。また、H_2ガスはSiO_2とＣとの反応を促進させるので

、ＳｉＣをさらに効率よく生成することができる。

[0073] また、第２の工程Ｓ４では、ＳｉＣの生成は１気圧未満の圧力で行われる。処理容器内の圧力を大気圧未満の圧力に設定することにより、蒸気圧が低い不純物を籾殻炭Ｍ２から除去することができる。

[0074] また、第３の工程Ｓ５では、加熱雰囲気はCl_2ガスと第２不活性ガスとの混合ガス又は実質的に１００％のCl_2ガスを含む。このような加熱雰囲気によれば、適正な反応を促進することができる。

[0075] また、第３の工程Ｓ５では、Cl_2ガスを含む雰囲気を１０００℃以上１６００℃以下の温度に加熱する。加熱雰囲気が１０００℃以上の温度であるので、Cl_2ガスとＳｉＣとの反応を促進させることができる。また、加熱雰囲気が１６００℃以下の温度であるので、生成される多孔質炭素Ｐ１の組織がグラファイト化することを抑制し、多孔質炭素Ｐ１の比表面積の減少を抑制できる。

[0076] また、第４の工程Ｓ７は、$SiCl_4$を６００℃以上１１００℃以下の温度に加熱して、$SiCl_4$のガスを発生させる工程と、$SiCl_4$のガスをＺｎの蒸気と反応させて、金属ケイ素Ｐ２と$ZnCl_2$とを生成する工程と、$ZnCl_2$を冷却して$ZnCl_2$を液化させる工程と、を含む。$SiCl_4$とＺｎとの反応を促進させることができる。

[0077] また、第３の工程Ｓ５では、$SiCl_4$のガスを、加熱雰囲気中から排出することにより、多孔質炭素Ｐ１から$SiCl_4$を分離する。多孔質炭素Ｐ１と$SiCl_4$とを容易に分離することができる。

[0078] また、第４の工程Ｓ７では、$ZnCl_2$のガスを、加熱雰囲気中から排出することにより、金属ケイ素Ｐ１から$ZnCl_2$を分離する。金属ケイ素Ｐ１と$ZnCl_2$を容易に分離することができる。

[0079] また、本実施形態では、籾殻Ｍ１からSiO_2を含む籾殻炭Ｍ２を生成した後に、SiO_2を用いてＳｉＣを生成する。このようにSiO_2を含む籾殻炭Ｍ２を経てＳｉＣを製造する工程によれば、籾殻炭Ｍ２の生成時に不純物を除去する工程Ｓ２を追加することができる。従って、籾殻Ｍ１の処理中に生じ

るメタンや一酸化炭素等の大量の有機分解生成ガスを処理する複雑な装置を用いることなく、ＳｉＣを含む籾殻炭体Ｍ４を生成することができる。また、SiO_2を含む籾殻炭Ｍ２を生成する第１の工程Ｓ１と、SiO_2からＳｉＣを生成する第２の工程Ｓ４とを組み合わせることにより、装置構成を簡略化できる。

[0080] また、上記説明は籾殻を原料とした場合に限定しているが、籾殻以外のケイ酸含有植物由来材料についても同様の処理が可能である。籾殻以外のケイ酸含有植物由来材料としては、稲藁、ケイ藻などがある。

産業上の利用可能性

[0081] 籾殻から金属ケイ素及び多孔質炭素を製造することができる方法を提供する金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法に対して、利用可能である。

符号の説明

[0082] １０…籾殻処理装置、２０，３０…籾殻炭の処理装置、４０…還元装置、Ｓ１…第１の工程、Ｓ４…第２の工程、Ｓ５…第３の工程、Ｓ７…第４の工程、Ｓ９…第５の工程、Ｇ２…処理ガス（第１不活性ガス、還元性ガス）、Ｍ１…籾殻、Ｍ２…籾殻炭、Ｍ３，Ｍ４…籾殻炭体、Ｐ１…多孔質炭素、Ｐ２…金属ケイ素。

請求の範囲

[請求項1] 籾殻の加熱処理により酸化ケイ素と炭素とを含む籾殻炭を生成する第１の工程と、

加熱した第１不活性ガスまたは還元性ガスの少なくともいずれかに前記籾殻炭を曝して炭化ケイ素を生成する第２の工程と、

塩素ガスを含む加熱雰囲気中に前記炭化ケイ素を曝して、塩化ケイ素と多孔質炭素とを生成する第３の工程と、

前記塩化ケイ素と金属亜鉛とを反応させることにより、金属ケイ素と塩化亜鉛とを生成する第４の工程と、

前記塩化亜鉛を電気分解して金属亜鉛と塩素ガスとを生成する第５の工程と、

を備え、

前記第５の工程の前記塩素ガスを前記第３の工程に用い、前記第５の工程の前記金属亜鉛を前記第４の工程に用いる、金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法。

[請求項2] 前記第１の工程では、

生成する籾殻炭の組成中において、カーボンのモル数がSiO_2のモル数の３倍以上である請求項１に記載の金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法。

[請求項3] 前記第２の工程の前に酸性溶液で前記籾殻炭を処理する、請求項１又は２に記載の金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法。

[請求項4] 前記第２の工程では、

前記第１不活性ガスはＡｒ，Ｈｅの少なくとも一つを含み、

前記第１の工程で得られる籾殻炭は１２００℃以上２０００℃以下の温度に加熱される、請求項１～３の何れか一項に記載の金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法。

[請求項5] 前記第２の工程では、

前記還元性ガスはH_2，ＣＯのいずれかを含み、

前記第１の工程で得られる籾殻炭は１２００℃以上２０００℃以下の温度に加熱される、請求項１～４の何れか一項に記載の金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法。

[請求項6] 前記第２の工程では、前記炭化ケイ素の生成は１気圧未満の圧力で行われる、請求項１～５の何れか一項に記載の金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法。

[請求項7] 前記第３の工程では、前記加熱雰囲気は前記塩素ガスと第２不活性ガスとの混合ガス又は前記塩素ガスを含む、請求項１～６の何れか一項に記載の金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法。

[請求項8] 前記第３の工程では、

前記塩素ガスを含む雰囲気を１０００℃以上１６００℃以下の温度に加熱する、請求項１～７の何れか一項に記載の金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法。

[請求項9] 前記第４の工程は、

前記塩化ケイ素を６００℃以上１１００℃以下の温度に加熱して、前記塩化ケイ素のガスを発生させる工程と、

前記塩化ケイ素のガスを前記金属亜鉛の蒸気と反応させて、前記金属ケイ素と前記塩化亜鉛とを生成する工程と、

前記塩化亜鉛を冷却して前記塩化亜鉛を液化させる工程と、

を含む、請求項１～８の何れか一項に記載の金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法。

[請求項10] 前記第３の工程では、

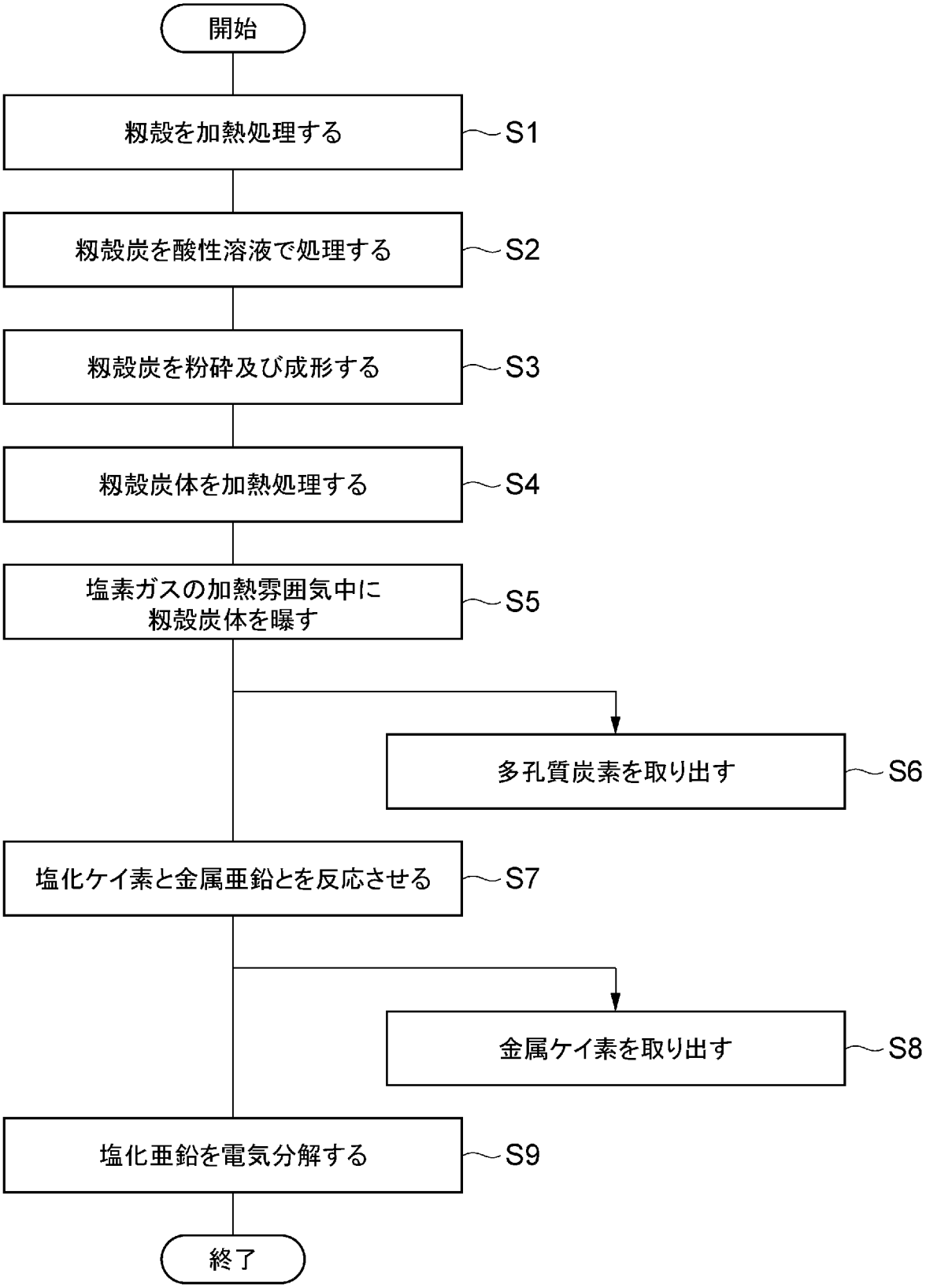
前記塩化ケイ素のガスを、前記加熱雰囲気中から排出することにより、前記多孔質炭素から前記塩化ケイ素を分離する、請求項１～９の何れか一項に記載の金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法。

[請求項11] 前記第４の工程では、

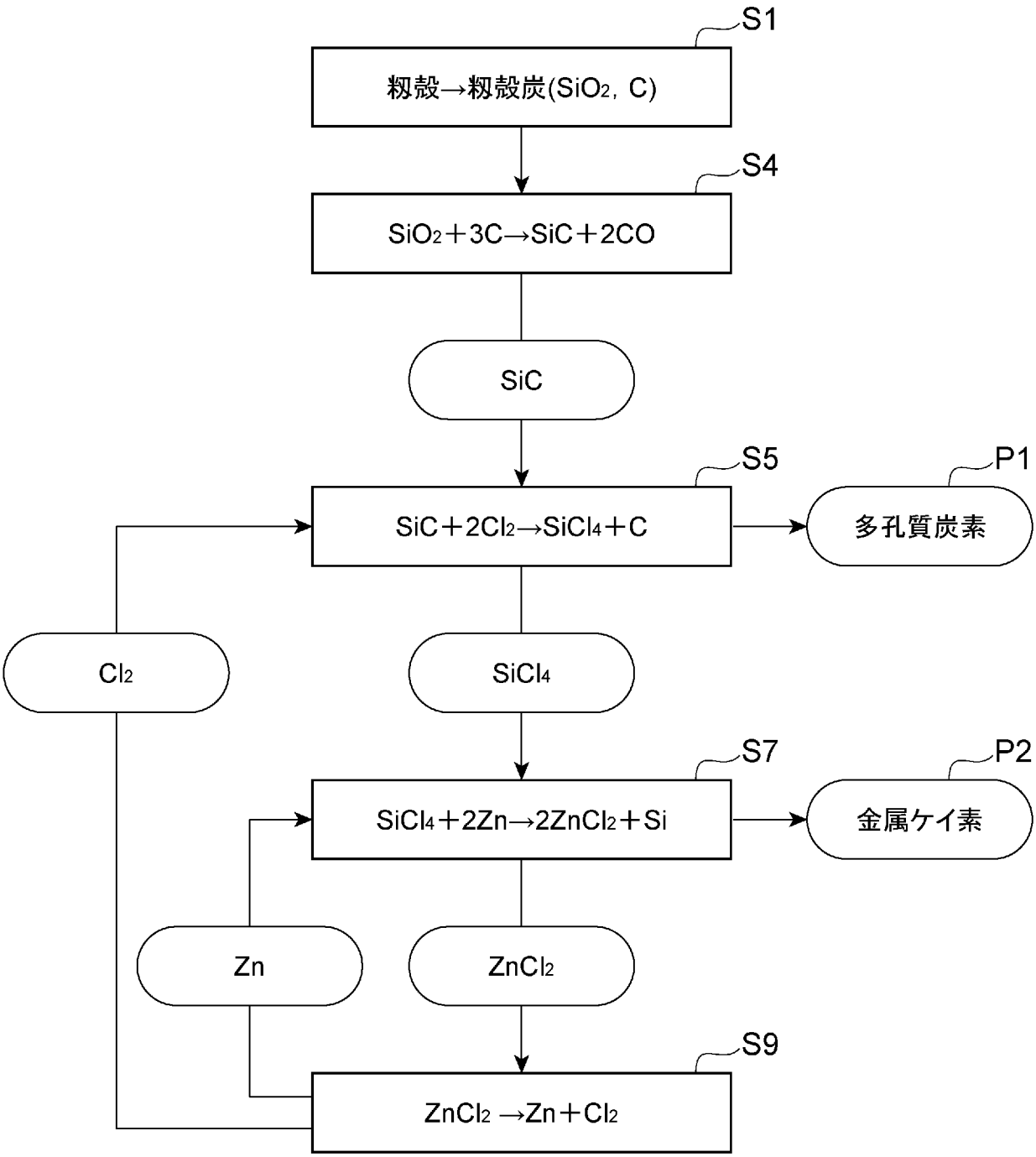
前記塩化亜鉛のガスを、前記塩化ケイ素のガスを前記金属亜鉛の蒸気を含む雰囲気中から排出することにより、前記金属ケイ素から前記塩

化亜鉛を分離する、請求項１～１０の何れか一項に記載の金属ケイ素及び多孔質炭素の製造方法。

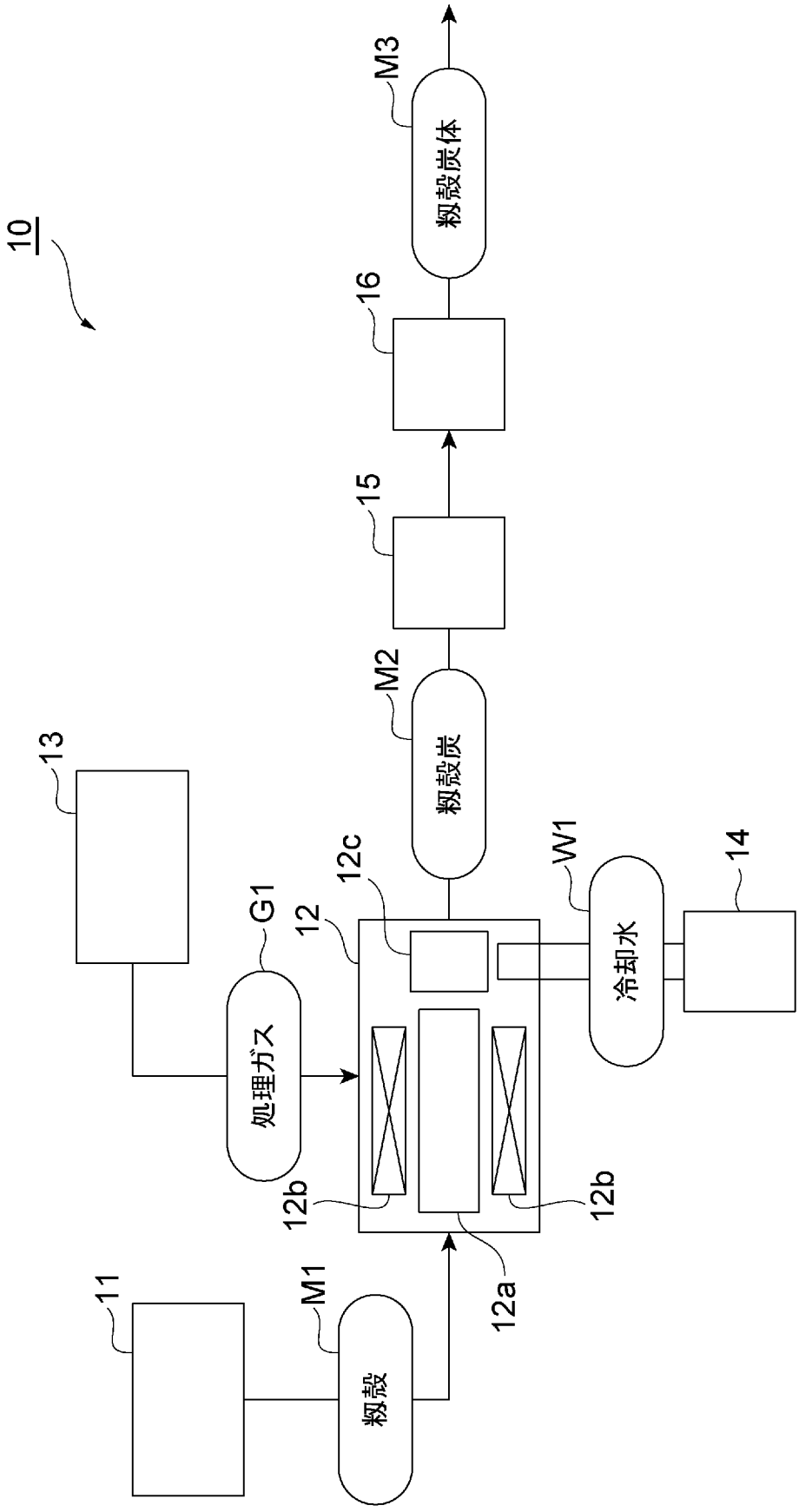
[図1]


開始
籾殻を加熱処理する
S1
籾殻炭を酸性溶液で処理する
S2
籾殻炭を粉砕及び成形する
S3
籾殻炭体を加熱処理する
S4
塩素ガスの加熱雰囲気中に
籾殻炭体を曝す
S5
多孔質炭素を取り出す
S6
塩化ケイ素と金属亜鉛とを反応させる
S7
金属ケイ素を取り出す
S8
塩化亜鉛を電気分解する
S9
終了

[図2]

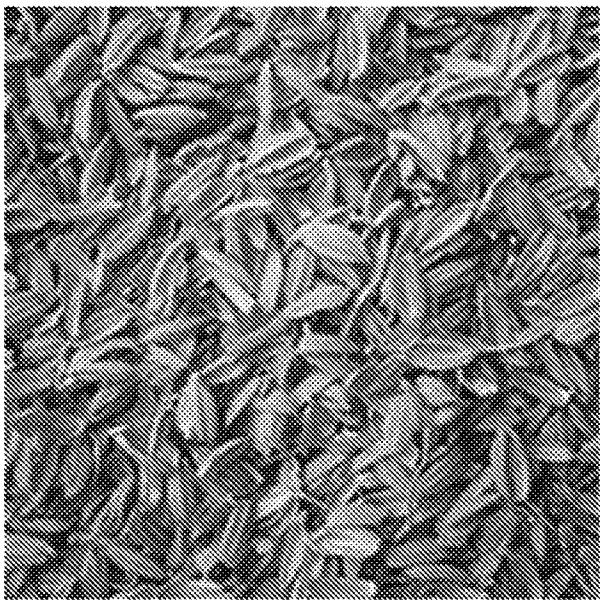

S1
籾殻→籾殻炭(SiO2, C)
S4
SiO2＋3C→SiC＋2CO
SiC
S5
SiC＋2Cl2→SiCl4＋C
P1
多孔質炭素
Cl2
SiCl4
S7
SiCl4＋2Zn→2ZnCl2＋Si
P2
金属ケイ素
Zn
ZnCl2
S9
ZnCl2 →Zn＋Cl2

[図3]

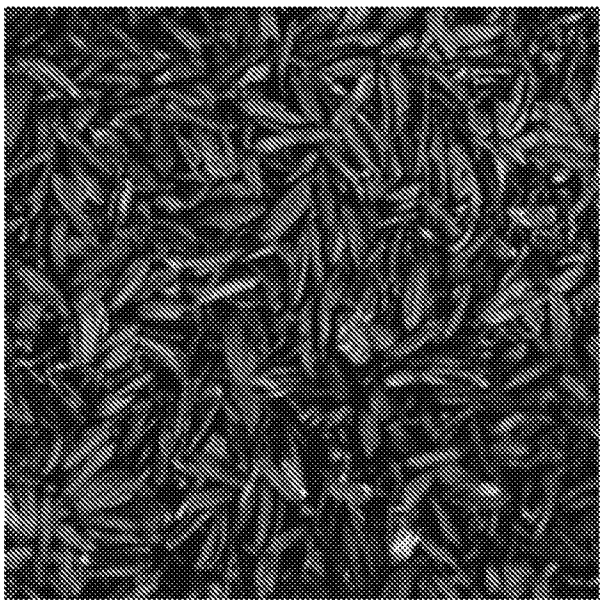

10
11
M1
籾殻
12a
12b
12b
12
12c
G1
処理ガス
13
M2
籾殻炭
W1
冷却水
14
15
16
M3
籾殻炭体

[図4]

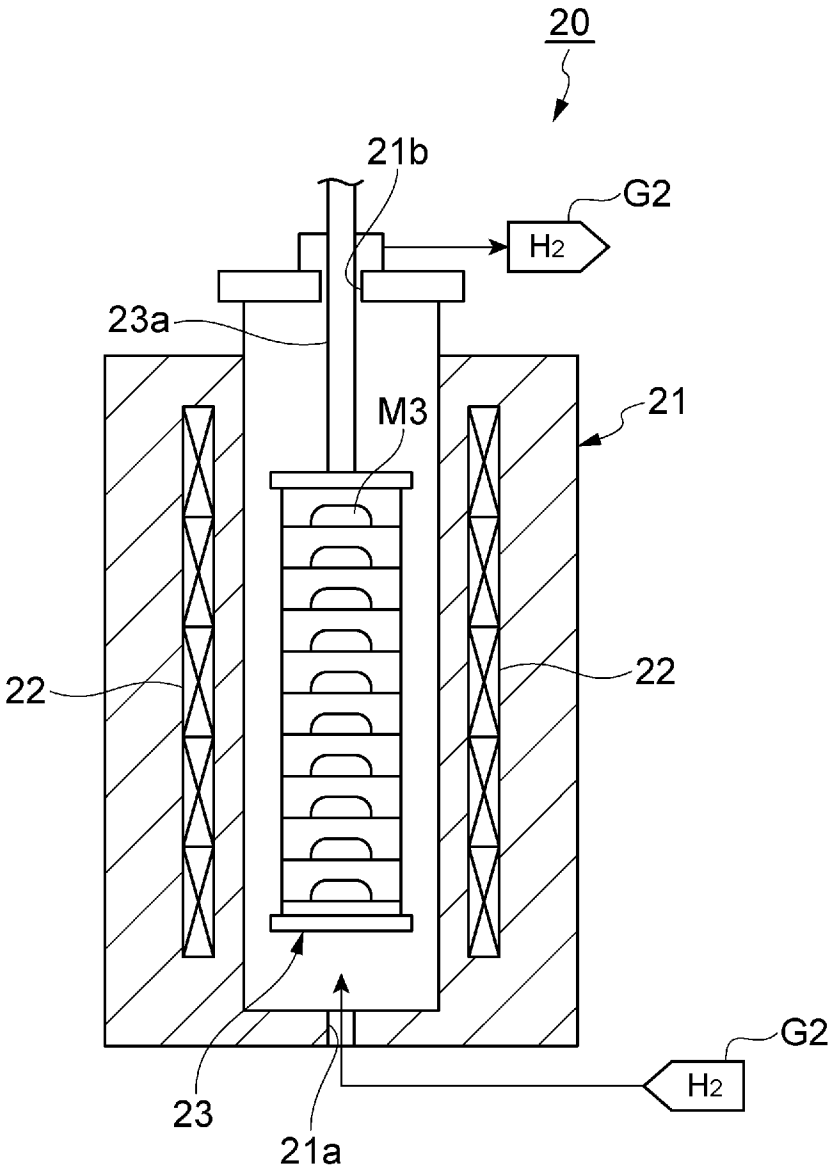
(a)



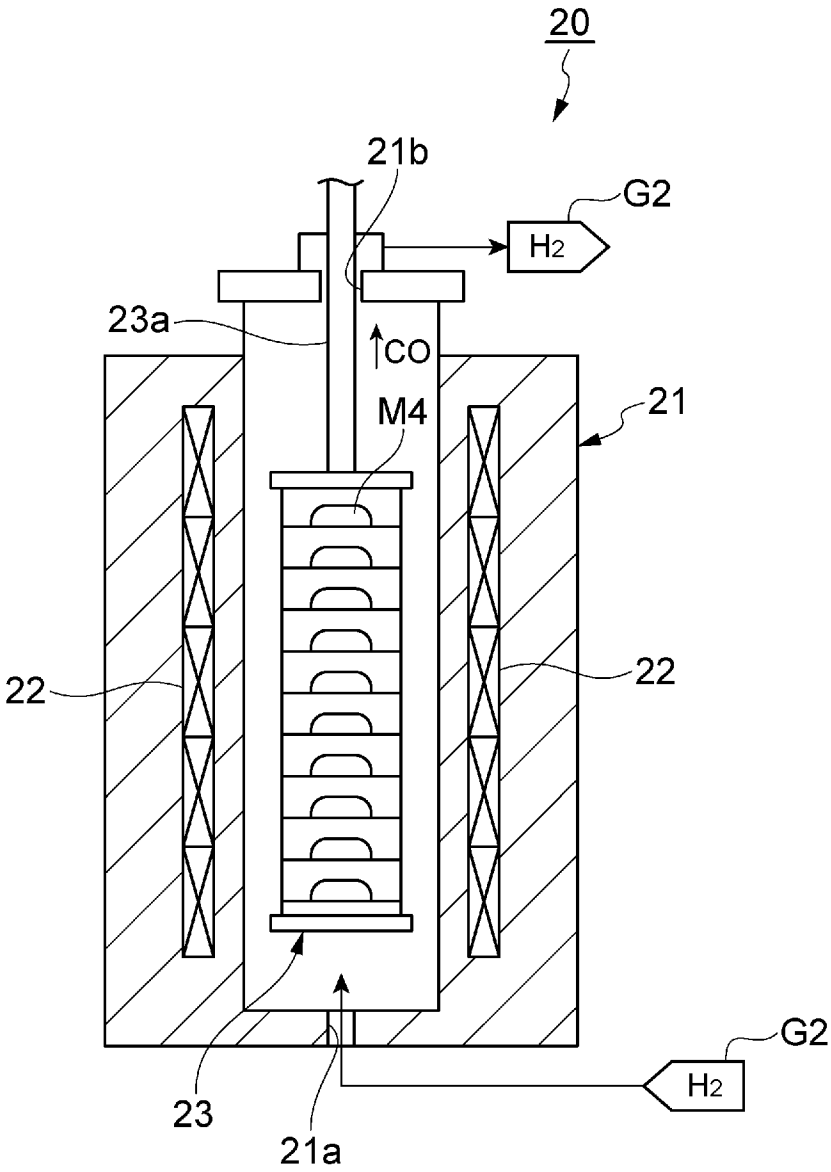
(b)



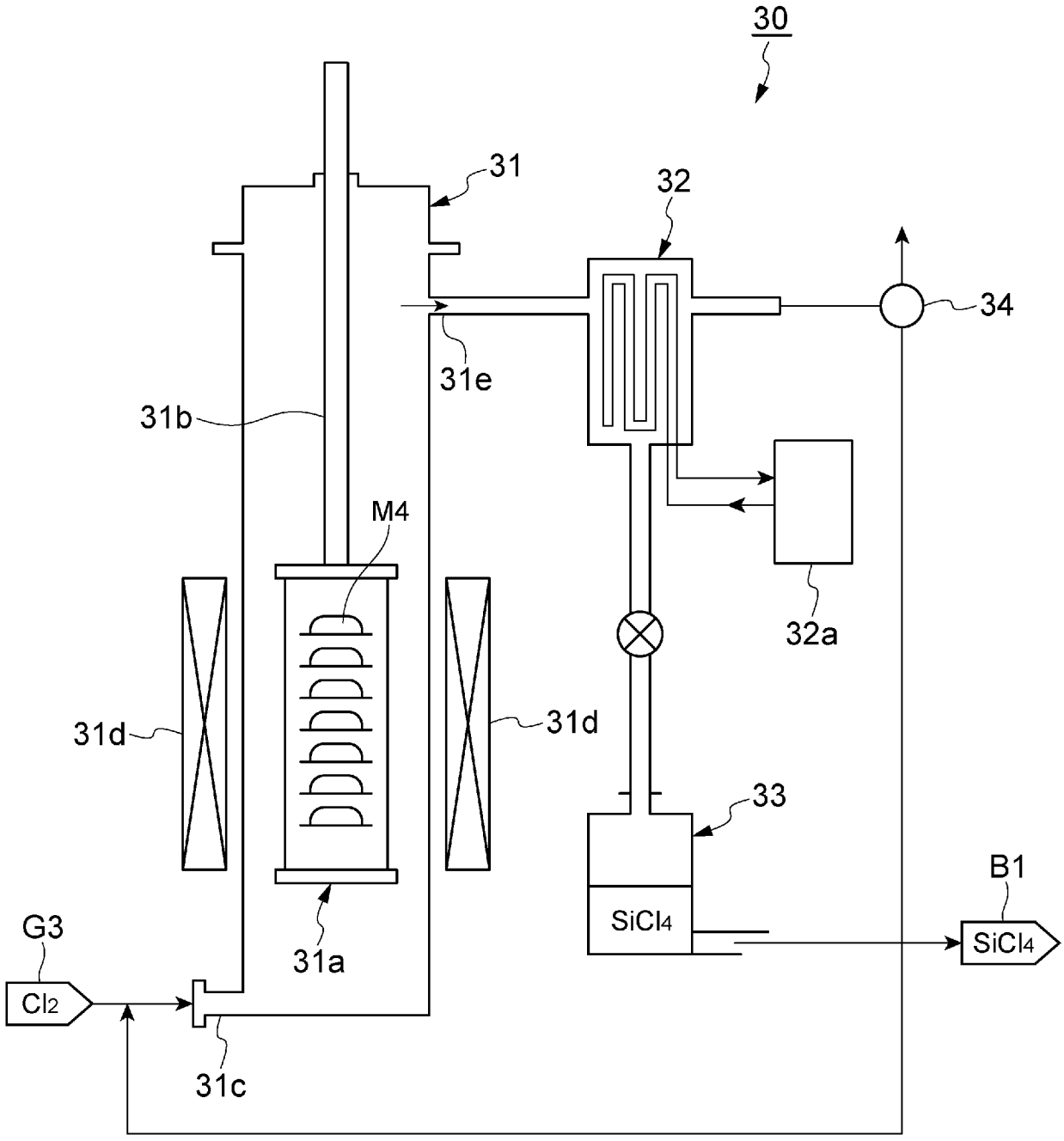
[図5]



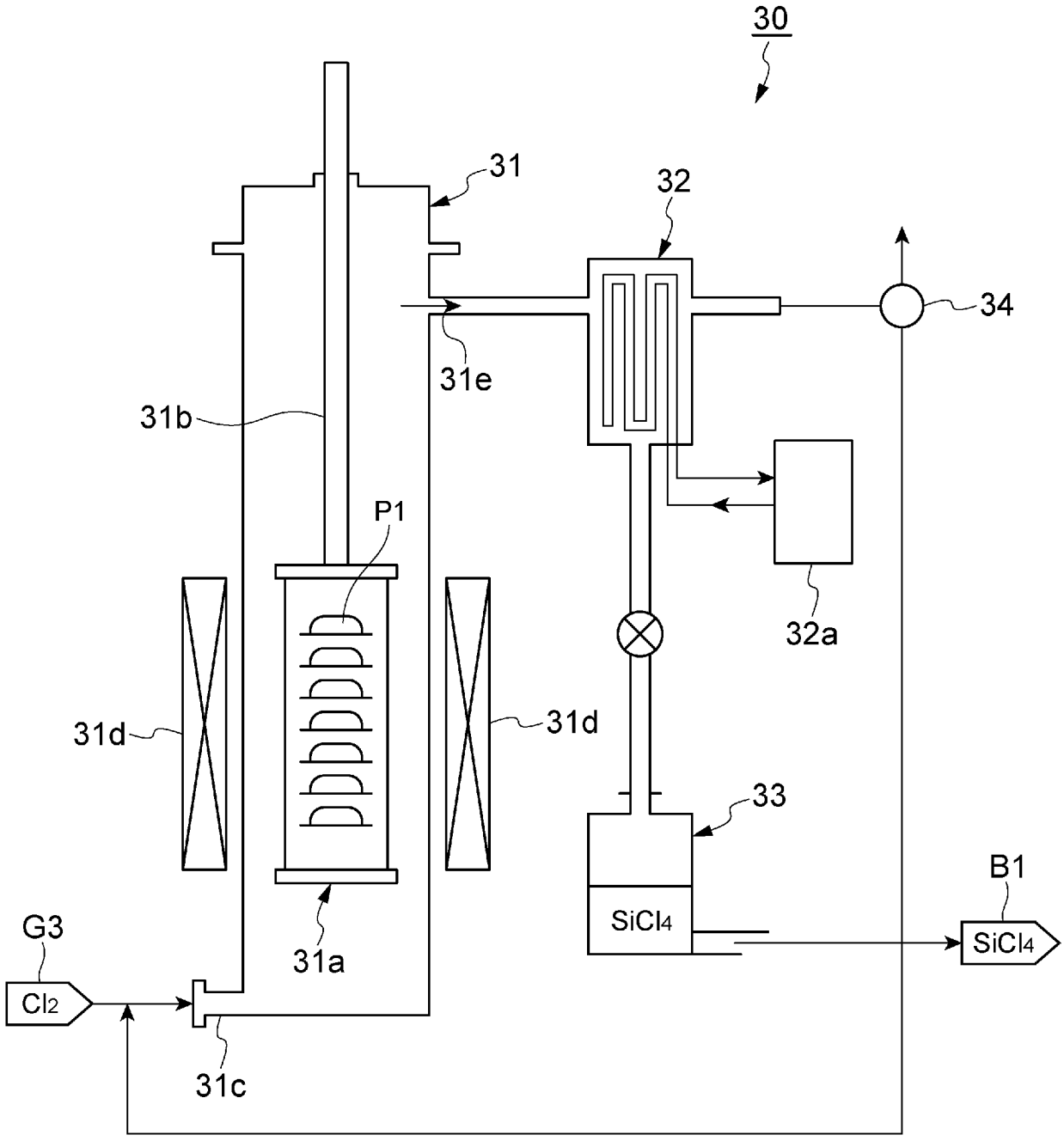
[図6]



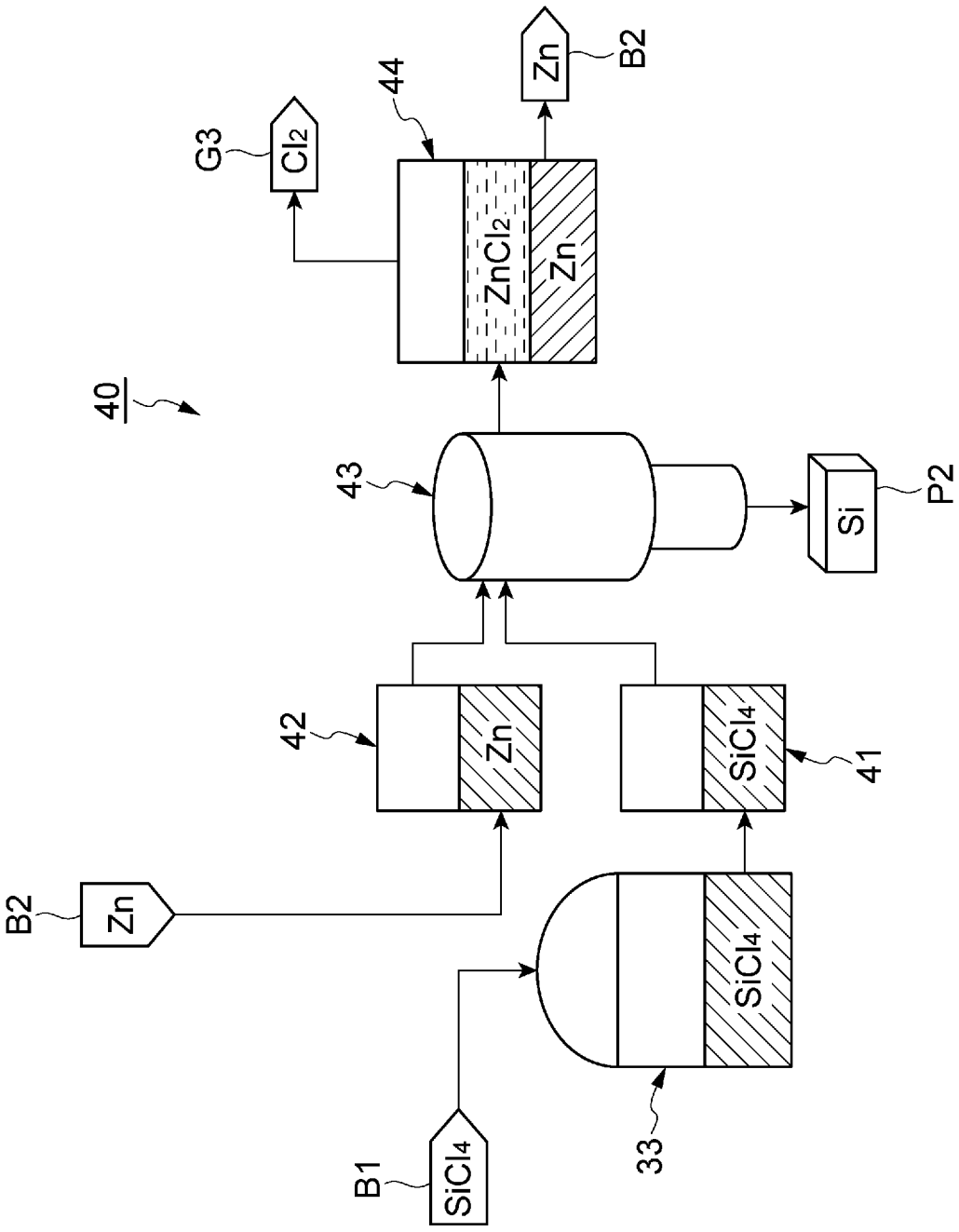
[図7]


30
31
32
34
31e
31b
M4
32a
31d
31d
33
B1
SiCl4
SiCl4
G3
Cl2
31a
31c

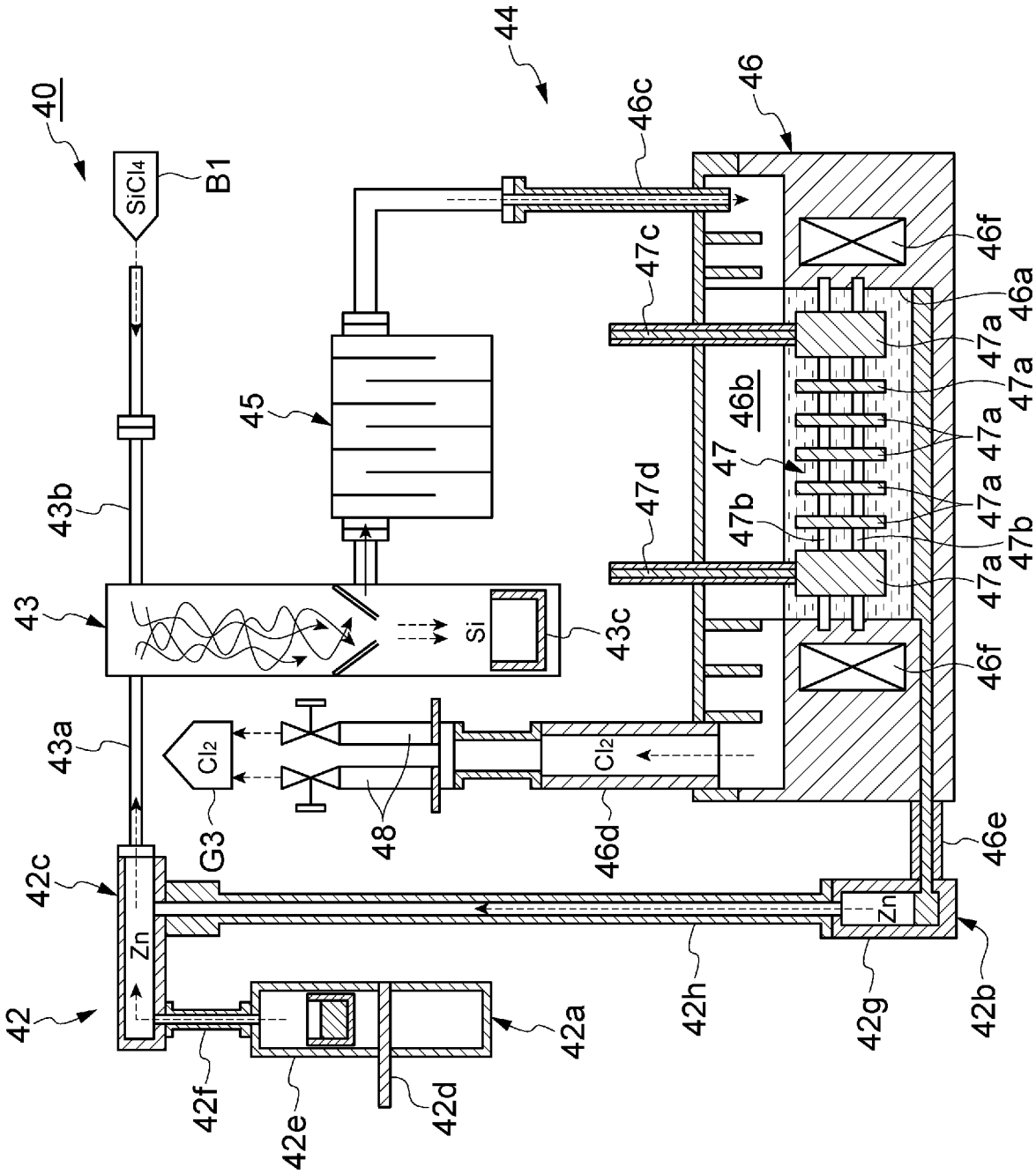
[図8]


30
31
32
34
31e
31b
P1
32a
31d
31d
33
B1
SiCl4
SiCl4
G3
Cl2
31a
31c

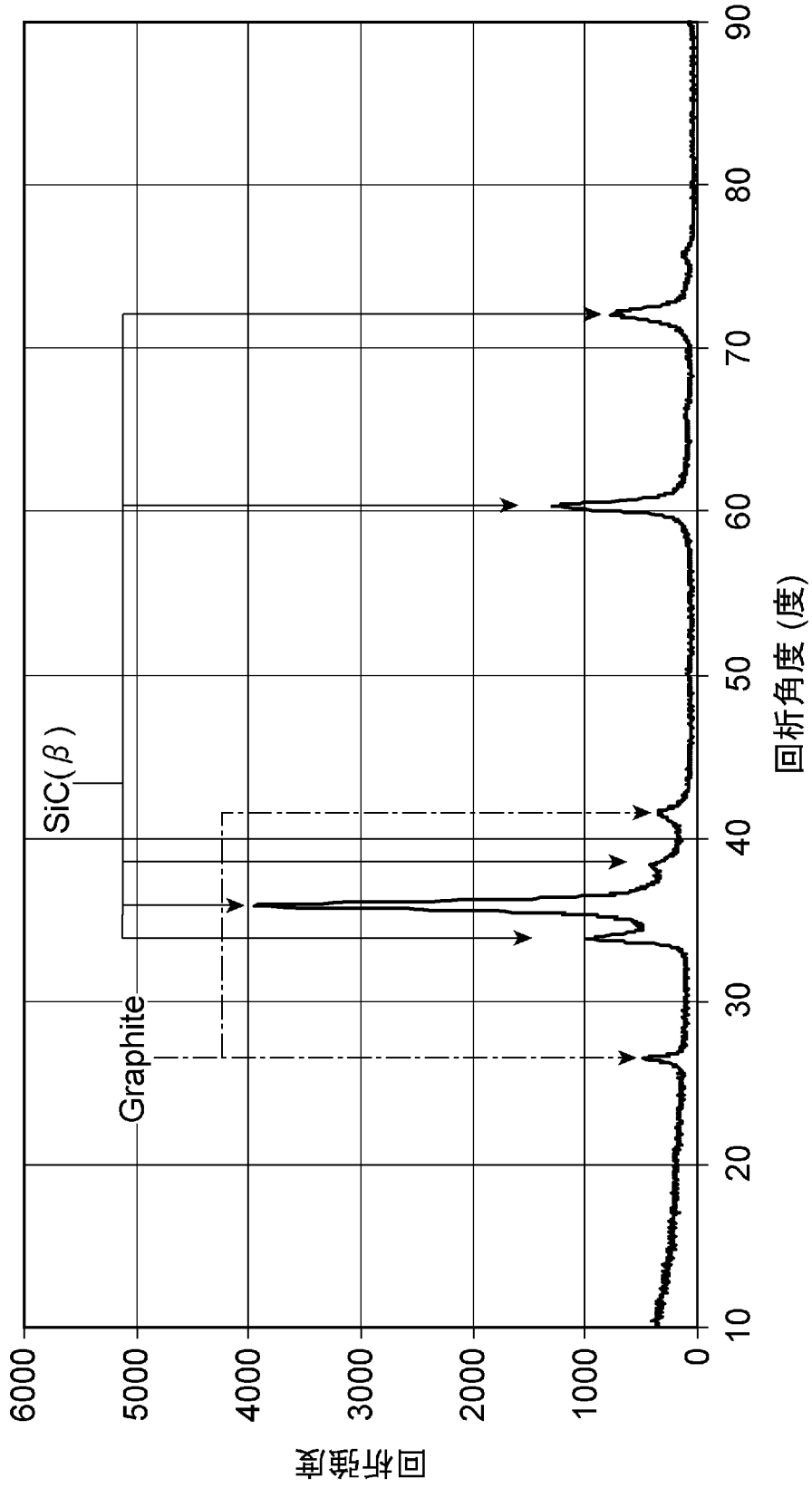
[図9]


40
B2
Zn
B1
SiCl4
33
SiCl4
41
42
Zn
43
Si
P2
44
Zn
ZnCl2
Zn
G3
Cl2
B2
Zn

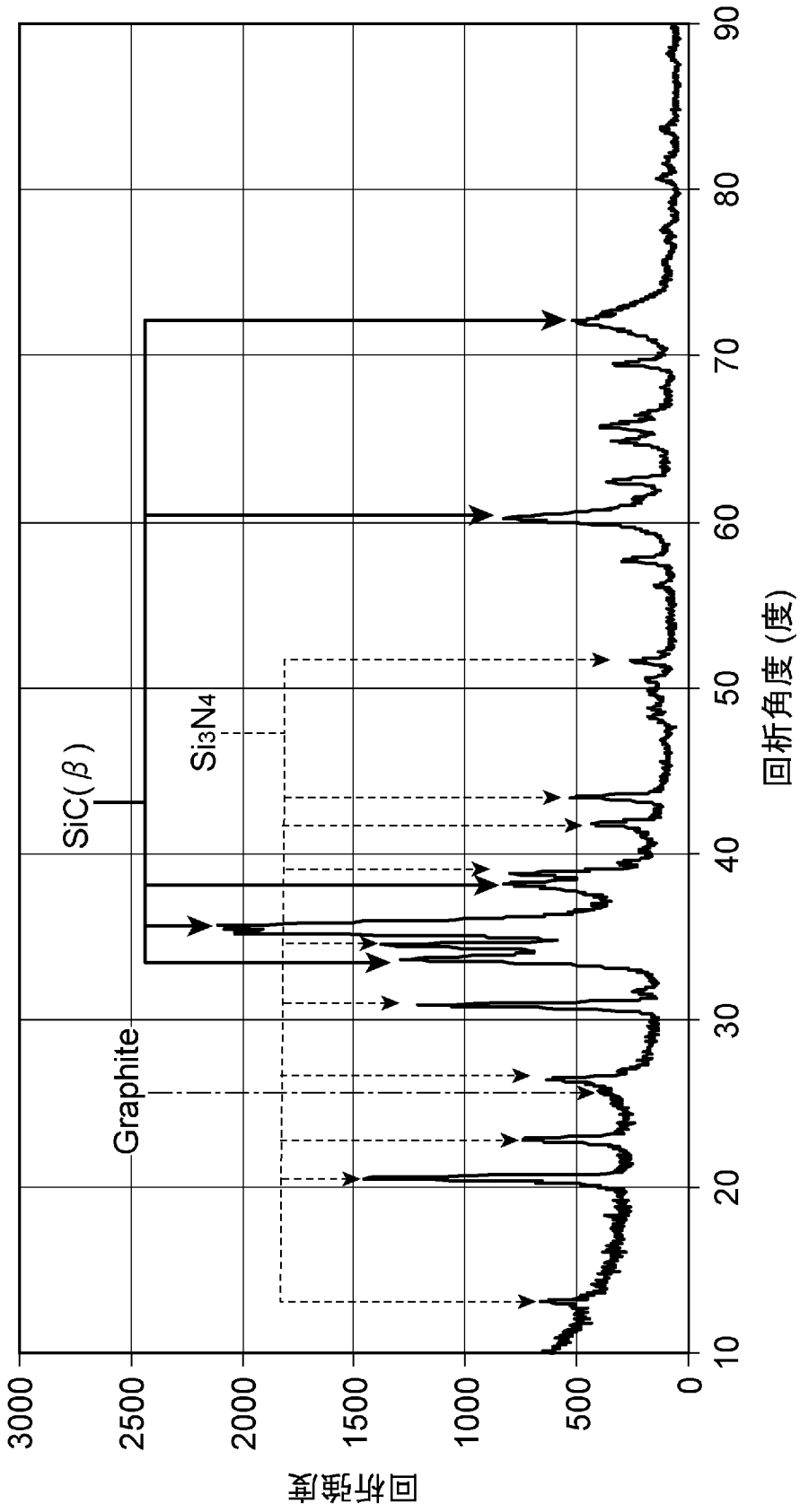
[図10]


40
44
46
46c
SiCl4
B1
47c
46f
46a
47a
45
46b
47
47d
47b
43b
43
Si
43c
43a
Cl2
G3
48
Cl2
46d
46e
42c
Zn
Zn
42
42a
42h
42g
42b
42f
42e
42d

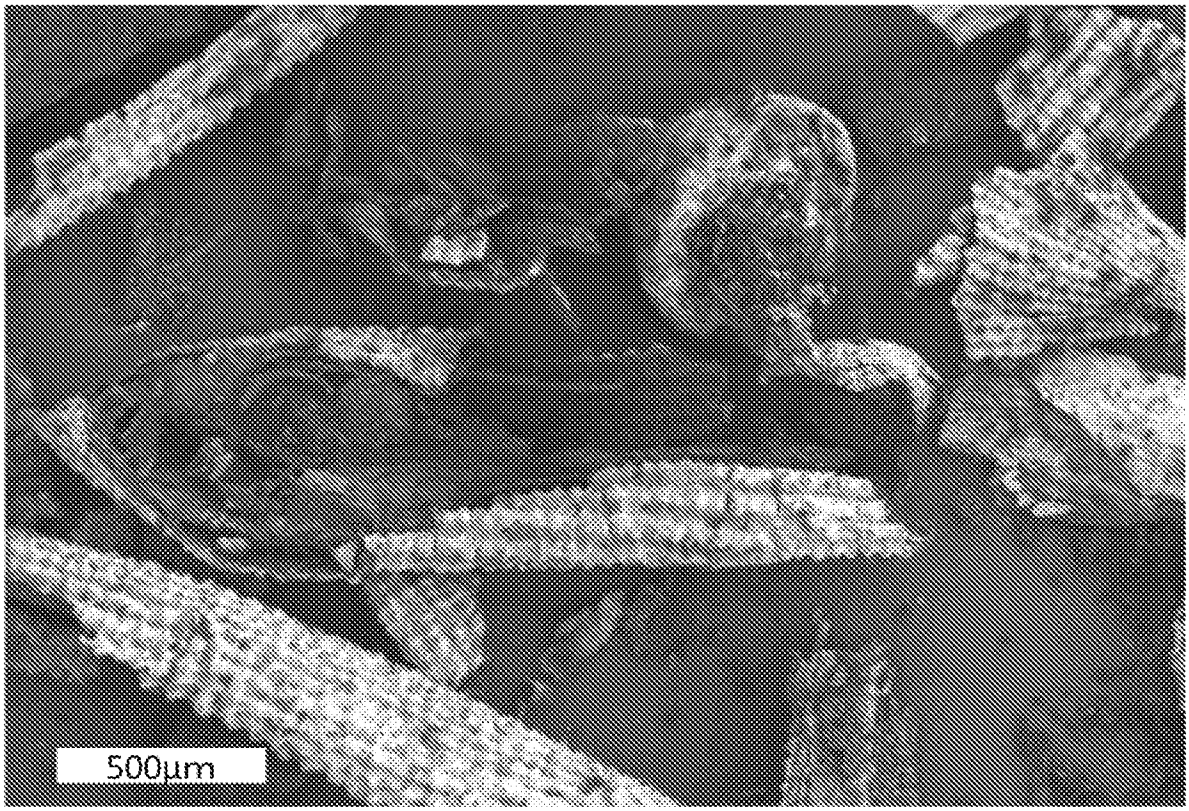
[図11A]


回析強度
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
回析角度 (度)
SiC(β)
Graphite

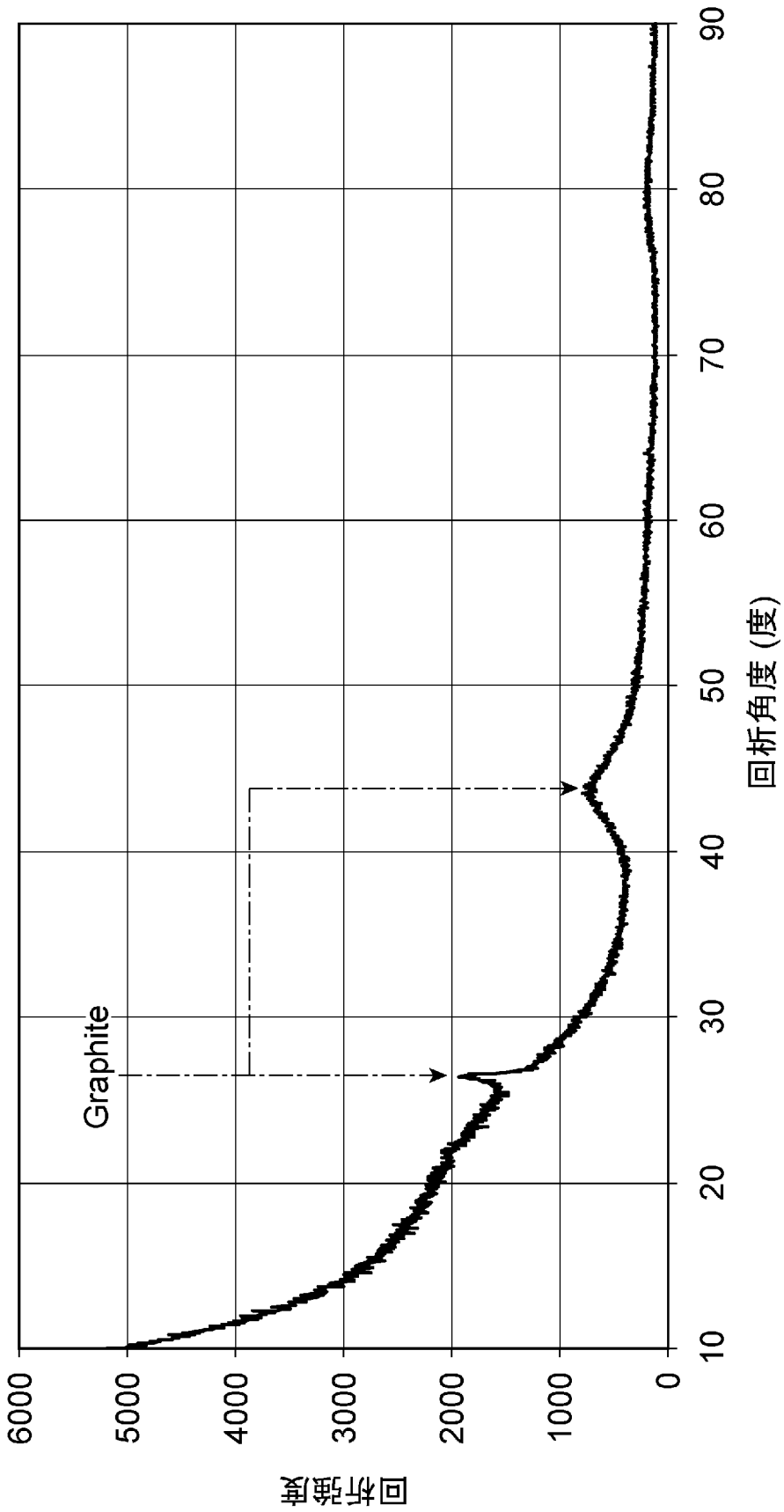
[図11B]


回析強度
回析角度 (度)
SiC(β)
Si3N4
Graphite
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
10
20
30
40
50
60
70
80
90

[図12]



[図13]


回析強度
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
回析角度 (度)
Graphite

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/064265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B33/021(2006.01)i, *C01B31/02*(2006.01)i, *C01B31/36*(2006.01)i, *C25B1/26*(2006.01)i, *C25C3/34*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B31/00-33/46, C25B1/00-15/08, C25C1/00-7/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-532468 A (SI Options, LLC), 15 November 2007 (15.11.2007), entire text & US 2005/0227868 A1 & WO 2005/099893 A2 & CN 101014533 A	1-11
A	JP 2011-530472 A (Mayaterials, Inc.), 22 December 2011 (22.12.2011), entire text & US 2011/0206592 A1 & WO 2010/017364 A2	1-11
A	JP 2011-006316 A (Yokohama National University), 13 January 2011 (13.01.2011), entire text (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 June, 2013 (12.06.13)	25 June, 2013 (25.06.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/064265

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-273816 A (Sony Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), entire text & US 2010/0069507 A1 & EP 2060535 A1 & WO 2008/123606 A1 & CA 2659765 A1 & CN 101541676 A	1-11
A	JP 01-249617 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 04 October 1989 (04.10.1989), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2003-529518 A (Agritec, Inc.), 07 October 2003 (07.10.2003), entire text & US 6375735 B1 & WO 2001/074712 A1 & CA 2407055 A1 & CN 1431970 A	1-11
A	JP 2008-214158 A (Maywa Co., Ltd.), 18 September 2008 (18.09.2008), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 05-043208 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 23 February 1993 (23.02.1993), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 58-055330 A (Ube Industries, Ltd.), 01 April 1983 (01.04.1983), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 01-249621 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 04 October 1989 (04.10.1989), entire text (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６４２６５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/021(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C01B31/36(2006.01)i, C25B1/26(2006.01)i, C25C3/34(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B31/00-33/46, C25B1/00-15/08, C25C1/00-7/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2007-532468 A (エスアイ　オプションズ, エルエルシー) 2007.11.15, 全文 & US 2005/0227868 A1 & WO 2005/099893 A2 & CN 101014533 A	1-11
A	JP 2011-530472 A (マヤテリアルズ　インク) 2011.12.22, 全文 & US 2011/0206592 A1 & WO 2010/017364 A2	1-11
A	JP 2011-006316 A (国立大学法人横浜国立大学) 2011.01.13, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１２．０６．２０１３	２５．０６．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３８３６
田澤　俊樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-273816 A (ソニー株式会社) 2008.11.13, 全文 & US 2010/0069507 A1 & EP 2060535 A1 & WO 2008/123606 A1 & CA 2659765 A1 & CN 101541676 A	1-11
A	JP 01-249617 A (電気化学工業株式会社) 1989.10.04, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-529518 A (アグリテック, インク.) 2003.10.07, 全文 & US 6375735 B1 & WO 2001/074712 A1 & CA 2407055 A1 & CN 1431970 A	1-11
A	JP 2008-214158 A (明和工業株式会社) 2008.09.18, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 05-043208 A (工業技術院長) 1993.02.23, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 58-055330 A (宇部興産株式会社) 1983.04.01, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 01-249621 A (電気化学工業株式会社) 1989.10.04, 全文 (ファミリーなし)	1-11