

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04631

研究課題名(和文) 燃焼中の固体可燃物上のフェロセンの挙動に関する研究

研究課題名(英文) Study on Combustion Inhibition Behavior of Ferrocene on Burning Solid Combustibles

研究代表者

大谷 英雄(Ohtani, Hideo)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授

研究者番号：10213761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、燃焼反応の連鎖反応を中断させ、燃焼抑制能力が高いことが理論的に予想されていた鉄原子を火炎中で放出することのできる鉄化合物であるフェロセンを消火剤としてより効果的に使用する方法について検討した。フェロセンをいかに火炎中で解離しやすくし、かつ火炎中に分散して放出できるようにするかが課題である。

本研究では、フェロセンに置換基をつけることにより、有機化合物と鉄原子との配位結合のエネルギーを小さくすることにより、従来の消火剤を上回る燃焼抑制効果を発揮する化合物を開発することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フェロセンに対してトリフルオロ酢酸鉄( )や1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(DPPF)、さらにはそのDPPFに金属塩化物を配位させた錯体である(DPPF)MCl<sub>2</sub>などの修飾された化合物はより鉄原子を放出し易いであろうことを燃焼抑制効果というマクロな現象から確認することができた。これにより、火炎中でより鉄原子を放出し易い、言い換えると消火効果の高い消火剤を開発するできる可能性を示すことができた。ただし、これまでに合成できたものは安定性に問題があり、実用化するにはより安定性の高い、長期間保存可能なものを探索する必要がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, ferrocene, which is an iron compound capable of interrupting the chain reaction of the combustion reaction. Ferrocene releases iron atoms in a flame, which was theoretically expected to have high combustion suppression ability. We examined the method to be used for. The challenge is how to make ferrocene easily dissociate in the flame and to disperse and release it in the flame.

In this study, it is possible to develop a compound that exerts a combustion suppression effect superior to that of conventional fire extinguishing agents by reducing the energy of the coordination bond between the organic compound and the iron atom by attaching a substituent to ferrocene. However, the results of this study are based on experiments in the laboratory, and a full-scale experiment is required for practical use.

研究分野：安全工学

キーワード：消火剤 熱分析 フェロセン 機器分析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

従来、消火剤は経験や勘に頼って開発されており、燃焼学で明らかになってきたような消火に関する理論的知見が十分に反映されていない。このため、消防庁が消火効果のないことを注意喚起しなければならないような消火剤、理論上消火促進効果のない成分を加えて新規性のみを売り物にした消火剤などが販売されているという現状がある。

そこで本研究では、燃焼反応の連鎖反応を中断させ、燃焼抑制能力が高いことが理論的に予想されていた鉄原子を火炎中で放出することのできる鉄化合物であるフェロセンについて、鉄原子の放出を阻害する物理・化学的要因の検討を行う。フェロセンに燃焼を抑制する化学的作用があることはすでに確認されており、その作用を効果的に発揮する物理・化学的条件が明らかになれば、消火剤としての実用化が可能となる。同時に、さらに鉄原子の放出が容易で、物理的要因の制御の容易な新たな鉄化合物についても探索を行う。

### 2. 研究の目的

火炎中に放出した場合にフェロセンにはある濃度範囲においてのみ消火効果があることが分かった。これは鉄原子が触媒的に燃焼反応を抑制するという反応プロセスのシミュレーションからも予想されたことである。一方で、従来フェロセンは消煙剤として使われており、これはススが発生しないように燃焼を促進するという抑制とは逆の効果を期待したものである。これはフェロセン自身が可燃性であり、添加量が多いと火炎中でフェロセン粉体が熱分解して生成する鉄原子同士が凝縮して鉄粉末として燃焼してしまうが、極少量であると発生した鉄原子が凝縮することなく、燃焼を抑制する負触媒効果が優ることによるものである。

ただし、上記は火炎中にフェロセン粉末を放出した場合の話であり、固体可燃物にフェロセンを付着させた場合に、どのように燃焼抑制効果を発揮するかは、フェロセンと可燃性固体との相互作用やフェロセンの蒸発、火炎中での熱分解など燃焼反応プロセスへの鉄原子の直接的関与以外の部分で未解明の部分が多い。

そこで、フェロセンを置換基で修飾することにより、鉄と有機化合物との配位結合が切れ易くなるか確認する。結合が切れ易くなり、固体可燃物の熱分解温度程度の熱エネルギーで鉄原子が放出されるようになれば、固体可燃物の熱分解反応に影響を与えることが熱分析により明らかになることが期待できる。

### 3. 研究の方法

本研究では、可燃性固体の燃焼においてフェロセンおよびフェロセン誘導体からどの時点で鉄原子が供給されるか実験的に検討する。具体的には可燃性固体表面に付着したフェロセン等が可燃性固体の熱分解に関与するのか、そのまま蒸発して気相に放出されるかについて明らかにする。本研究で使用されるフェロセン等は固体粉末であるため、可燃性固体に付着した状態では粉末粒径が反応性に大きく影響する。また、蒸発に関しても粉末粒径の影響は大きいと考えられる。本研究では粉末粒径の分布を計測した上で、フェロセン等が可燃性固体の代表であるセルロースの熱分解に関与するかについて熱重量分析、示差熱分析を使用して検討する。

上記熱重量分析、示差熱分析の結果よりフェロセン等が可燃性固体の熱分解に与える影響が明らかとなり、可燃性固体の燃焼を抑制する効果が熱分解の抑制によるか気相での熱分解ガスの燃焼抑制によるかが明らかとなる。

また、フェロセンおよび鉄カルボニルが消火効果を発揮するのは火炎中に鉄原子を供給することができるからだと考えており、セルロースの熱分解に関与しない鉄化合物であっても気相において可燃性固体の燃焼を抑制することが考えられる。したがって、本研究で使用するフェロセン誘導体にも燃焼抑制効果を有するものがあると考えられるため、それらのセルロースの熱分解に関与しないフェロセン誘導体についてもセルロースを使用した燃焼実験を行い燃焼抑制効果を評価する。

### 4. 研究成果

本研究で申請した設備の示差熱・熱重量同時測定装置を購入し、燃焼抑制効果を有すると見込まれる固体の化学物質について熱分析を実施した。

当初は申請したとおり、鉄化合物であるフェロセンを対象として考えていたが、フェロセンは実験室規模の小規模火炎に対して放出している段階では消火効果を発揮できていたものの、消火剤メーカーの実験施設で、ある程度規模の大きい通常の消火器の検定に使用される火炎に対してはうまく消火効果を発揮できないことが明らかとなった。これは、本研究の申請書でも記述しているとおり、粉末が小さすぎると火炎に到達できないため、消火器に充填して使用するにはある程度の粉末粒径を必要とすることによって考えられる。そこで、フェロセンより消火効果の大きいフェロセン誘導体や他の金属化合物に探索範囲を広げて燃焼抑制効果を有する金属化合物を探索した。フェロセン誘導体については合成する必要があるため、合成できた物質を同定するためにも購入した熱分析装置は有用であった。

鉄化合物ではないが、カルシウムは国内で大量に算出する物質であり、容易に手に入るためカルシウム化合物についても燃焼抑制効果の実験を行い、よく知られている塩化カルシウムに燃焼抑制効果があることを確認した。ただし、塩化カルシウムは吸湿性があり、長期保存には向かないという問題がある。

また、フェロセンについても、消火剤として消火器から放出した場合に、空中に均一に分散できればより強力な消火効果を発揮できるものと考えられ、水中にフェロセンを均一に分散した水溶液をウォーターミストとして放出する方法についても検討を進め、貧溶媒法を使用してサブミクロンサイズのフェロセン - 水分散液を得られることが明らかとなっている。

消火効果がフェロセンよりも高そうな有力な候補としてまず見出されたものがトリフルオロ酢酸鉄( )である。トリフルオロ酢酸鉄( )は市販されている物質ではないため、まず合成を行い、合成された物質について核磁気共鳴分光法、質量分析、熱重量分析などにより同定を行って目的物質が合成できていることを確認した。さらにこの物質を使用した消火実験を行い、気相で火炎を消炎させる効果は大きいですが、セルロースの熱分解反応には影響せず、固体可燃物の表面燃焼を止める力はないことが分かった。

火炎中で鉄原子を放出して鉄原子の負触媒としての作用により燃焼抑制効果を発揮するフェロセンについて消火剤としての使用を想定した実験的検討を進めてきた。

次に、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン (DPPF) に着目し、その DPPF にさらに金属塩化物を配位させた錯体である(DPPF)MCl<sub>2</sub> について研究を行った。置換基を配置することにより、金属と有機化合物との配位結合の結合エネルギーが減少し、火炎中で鉄およびその他の金属の放出が容易となることを狙いとしたものである。

トリフルオロ酢酸鉄( )と同様に(DPPF)MCl<sub>2</sub>としてMをSnおよびZnとした金属二核錯体の合成に成功した。目的の物質が合成されていることについて核磁気共鳴分光法、質量分析、熱重量分析などにより確認できた。(DPPF)ZnCl<sub>2</sub>は、フェロセンの2.2倍、(DPPF)SnCl<sub>2</sub>は、フェロセンの2.8倍の効果を発現することが分かった。

以上、本研究により鉄原子をより容易に放出する鉄化合物であれば、消火剤としての使用が可能であることが明らかとなった。しかし、現在までに見出されたものについては合成が容易ではないこと、安定性についての検討がまだ行われていないことなどの問題点がある。これらは消火剤として使用する場合には、適正な価格で供給できること、長期保存の後でも消火性能が低下しないことといった実用上の問題となる。また、粉末消火剤として使用する場合には、フェロセンと同様に放射性能についての検討も行う必要がある。

しかしながら、今後の供給に不安のあるリン系の消火剤や環境問題から使用に制限がかかるハロゲン系の消火剤などと比べ、鉄原子や有機物からなる消火剤であれば安易に使用可能であるという大きな利点があり、今後さらに有機鉄化合物からなる消火剤の研究が進展することが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yusuke Koshiba, Takuya Haga, Hideo Ohtani	4. 巻 109
2. 論文標題 Flame inhibition by calcium compounds: Effects of calcium compounds on downward flame spread over solid cellulosic fuel	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Fire Safety Journal	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.firesaf.2019.102865	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yusuke Koshiba, Yohei Yamamoto, Hideo Ohtani	4. 巻 62
2. 論文標題 Fire suppression efficiency of water mists containing organic solvents	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Loss Prevention in the Process Industries	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jlp.2019.103973	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 角熊祐司, 小柴佑介, 大谷英雄
2. 発表標題 パーフルオロカルボン酸鉄の合成とその燃焼抑制効果
3. 学会等名 第52 回安全工学研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 入谷拓也, 小柴祐介, 大谷英雄
2. 発表標題 フェロセン含有マイクロエマルジョンの消火性能に及ぼす油相の影響
3. 学会等名 第51回安全工学研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小柴佑介, 羽下拓也, 大谷英雄
2. 発表標題 カルシウム化合物の燃焼抑制効果
3. 学会等名 平成30年度日本火災学会研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関