

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25750135

研究課題名(和文)より少量で効果的な消火を可能にする新規メタロセン系消火剤の開発

研究課題名(英文)Development of novel metallocene-containing fire suppressants

研究代表者

小柴 佑介(Koshiba, Yusuke)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・技術専門職員

研究者番号：60419273

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：メタロセン系新規消火剤を提案することを最終目的として、本研究では(1)メタロセンを用いて遷移金属の燃焼抑制効果を体系的に調査、(2)フェロセン/水分散系消火剤を創製し、そのプール火災に対する消火性能を明らかにするとともに、消火性能に与える因子を調査することを目的とした。その結果、メタロセンは気相で燃焼抑制効果を発現し、燃焼抑制効果の順は、Cr > Mn > Fe > Co > Ni > V > Os > Ruであった。また、フェロセン/水分散系消火剤は既存の消火剤よりも消火性能が高く、消火性能と分散性の間に正の相関性があることを見出した。

研究成果の概要(英文)：The objectives of this study were to directly compare the flame inhibition efficiency of transition metals using metallocenes and to develop a novel ferrocene-containing fire suppressant: an aqueous ferrocene dispersion. In this study, the downward flame spread rates over filter paper samples on which each metallocene was adsorbed were determined; besides, TG measurements were conducted to finally determine the phase in which each metallocene produced its flame inhibition effect. Aside from the experiments, for aqueous ferrocene dispersions, the dispersibilities and suppression capabilities to suppress pool fires were investigated. The former experiment indicated that the metallocenes tested in this study exhibit a flame inhibition effect solely in the gas phase. The latter experiment demonstrated that there is a positive relationship between their suppression capabilities and the dispersions and that aqueous ferrocene dispersions have shorter extinguishing times than a wet chemical.

研究分野：安全工学

キーワード：消火 消火剤 フェロセン メタロセン 分散

1. 研究開始当初の背景

日本における火災による被害は、平成 26 年度においては、死者数が約 1,700 人、負傷者は約 6,500 人、総出火件数は約 43,000 件であった。また、住宅火災による死者のうち、65 歳以上の高齢者の割合は約 7 割となっている。従って、超高齢化社会を迎えつつある日本にとって、火災は社会問題の一つであると言える。また、公設消防が有効的に機能しなくなると考えられる大地震の際の大規模火災を未然に防ぐためにも、消火器等を用いた初期消火が重要視されている。特に近年は、安心安全な社会構築の気運の高まりから、少量で効果的に消火が出来る消火剤が希求されている。

従来から、ペンタカルボニル鉄 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) や塩化スズ等の遷移金属化合物が高い燃焼抑制効果を示すことが知られていた。しかしながら、ペンタカルボニル鉄は毒性が極めて高いため、消火剤として使用することは難しいと考えられる。また、各化合物のアニオン種が異なるため、消火性能に与える金属種の影響を系統的に明らかにした研究は無かった。筆者は、同じ金属種化合物で比較した場合、結合解離エネルギーと消火性能の間に負の相関性があることを見出していた。

この結果を受け、遷移金属イオンにシクロペンタジエニルアニオンが結合したメタロセン (図 1) に着目している。多くのメタロセンは火災中で容易に分解し、高い消火性能を示すだけでなく、配位子が同一であるため、中心金属種が消火性能に与える影響を体系的に調査出来る利点を有する化合物群である。この先行研究から、第 4 周期金属を中心金属に有するいくつかのメタロセン (フェロセン、クロモセン、マンガノセン、コバルトセン、ニッケロセン) を用いて消火実験を行い、メタロセンが新規消火剤として有効的であるという基礎的知見を得た。しかしながら、用いたメタロセンの数がまだ少なく、また、低濃度および高濃度ではメタロセンの消火性能が低下するという問題があることも明らかにした。後者は、メタロセンの消火性能には最適値が存在し、消火性能を最大限に生かすには、火災へのメタロセン導入量の制御が必要不可欠であることを意味する。

2. 研究の目的

上述の背景およびこれまでの研究成果を踏まえ、消火性能に与える金属種の影響の体

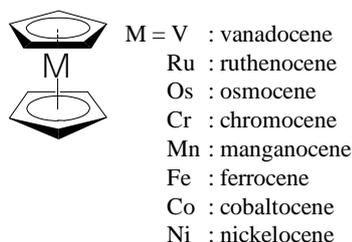


図 1 メタロセンの化学構造.

系的な評価とともに、メタロセンを有効成分とした消火剤を創出するために、本研究では次の 2 点を目的とした。

【目的 1】

第 8 族元素から、ルテニウムおよびオスニウムをそれぞれ中心金属に持つルテノセンおよびオスモセン、第 4 周期からはバナジウムを中心金属に持つバナドセンを選択し、それらの消火性能を評価した上で、消火性能に与える中心金属種の影響を評価する。

この効果を体系的に明らかにすることができれば、新規消火剤を開発するための道しるべを得ることができると考えられる。

【目的 2】

火災中へのメタロセン導入量を制御するために、メタロセン粉末を水に直接分散させたメタロセン/水分散系消火剤を創製し、その消火性能を明らかにする。

調製法の確立に成功し、その消火性能が高かった場合、分散系消火剤という新しい研究領域を創生できるだけでなく、社会実装を勘案した上でも有益で特色のある研究になると考えられる。なお、多くのメタロセンが水分と反応して容易に分解してしまうため、本研究では比較的安定なフェロセンを用いて研究を進めていった。

3. 研究の方法

3.1 目的 1 に係る研究方法

本研究では、天然セルロースに対するメタロセンの燃焼抑制効果を評価した。ここでは、メタロセンが吸着した熱的に薄い紙を燃焼させ、下方火炎伝ば速度を測定した。まず、天然セルロースから成る紙を短冊状に切り出し (長さ 120 × 幅 5 × 厚さ 0.2 mm)、これをメタロセンの n-ペンタン溶液 (任意の濃度) に任意の時間浸漬させた。その後、紙を溶液から取り出し、乾燥させることでメタロセンが吸着した紙試料を作製した。なお、紙試料中のメタロセン濃度 (C_M) は、式 1 の通り、単位紙重量あたりのメタロセン物質質量 (mol/g) で表わす。

$$C_M = \frac{1}{M} \left(\frac{W_s}{W_0} - 1 \right) \quad (1)$$

ここで、 W_s 、 W_0 、 M はそれぞれ試料重量 (mg)、乾燥紙重量 (mg) およびメタロセンのモル質量 (mol/g) である。

この紙試料を図 2 に示した燃焼筒内に垂直に立ててセットし、整流部を通してから 5.0 L/min の乾燥空気を筒内に流した上で上端に着火した。火炎が上端 10 mm を除いた 70 mm 進む下方火炎伝ば速度 (U_s , mm/s) を測定した。なお、この下方火炎伝ば速度を式 2 のように、メタロセンが吸着していない紙単体の場合の下方火炎伝ば速度 (U_0 , mm/s) で除することで火炎伝ば速度を無次元化 (V) した。

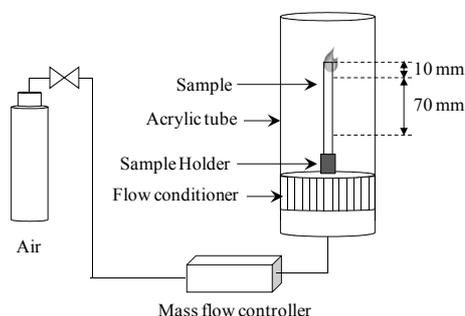


図 2 ろ紙燃焼実験図.

$$V = U_s / U_0 \quad (2)$$

もし、 $V > 1$ であれば燃焼が促進され、 $0 \leq V < 1$ であれば燃焼抑制効果が発現されたことを意味する(特に、 $V = 0$ の時、消炎)。

このろ紙燃焼実験を用いると、燃焼抑制効果を簡単に定量化することが可能となるが、メタロセンの気相だけでなく固相における効果も同時に観測されてしまうことから、効果を発現する相を評価することができないと考えられる。そこで、セルロースパウダーとメタロセンの混合試料に対し、熱重量分析(TG)を行い、Kissinger法(式3)を用いて固相反応に係る活性化エネルギーや頻度因子(A)を算出した。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \quad (3)$$

なお、式3は一次反応の際に適用できる式であり、 β 、 T_m 、 E 、 R はそれぞれ昇温速度(K/min)、ピーク温度(K)、セルロースの分解に係る活性化エネルギー(kJ/mol)、および気体定数である。先述したろ紙燃焼実験結果とKissinger法を組み合わせることで、燃焼抑制効果を発現する相の解明することになり、すなわちこれは燃焼抑制機構に係る知見を得ることに直結すると考えられる。本研究では、約4.5 mgのメタロセン/セルロースの混合粉末試料に対し、アルミニウム開放セルを用いて空気雰囲気下で室温から873 Kまで5、10、15、および20 K/minで昇温させてTGおよびその微分曲線(DTG)を得た。

3.2 目的2に係る研究方法

先述した通り、任意の濃度のフェロセン粉末を水に直接分散させて分散液を調製する。フェロセン粒径は、分散性だけでなく消火性能にも大きく影響すると考えられることから、フェロセン粒径を実験パラメータとして設定した。その他、フェロセン濃度(0–200 ppm)および界面活性剤種が消火性能に与える影響も調査した。

まず、フェロセン結晶を遊星ボールミル、ポットミル、またはメノウ乳鉢で粉碎し、粒度分布を測定した。得られたフェロセン微粉

末を臨界ミセル濃度(CMC)の2倍の濃度の界面活性剤水溶液に入れ、20分間超音波(43 kHz)を照射して、分散液を調製した。用いた界面活性剤はジェミニ型界面活性剤であるSurfynol 465(SN)、Olfyn E1020(OE)、およびOlfyn PD201(OP)である。

本研究における分散液の分散性の評価には、まず室温条件で目視観察を行い、その後定量的なデータを得るために濁度測定を行った。なお、フェロセンは黄色に呈しているため、これが濁度測定に与える影響を避けるために、透過光と90°散乱光の比を取って濁度を測定した。

図3に消火実験装置を示す、 $\phi 83$ mmのオイルパンのn-ヘキサンを注ぎ入れ、着火後定常状態になったことを確認後、分散液を噴霧した(250 mL/min)。ノズルとパンとの距離および噴霧角はそれぞれ600 mmおよび60°と一定とした。各分散液を用いて10回消火実験を行い、平均消火時間(τ)およびその標準偏差(σ)を算出し、消火性能を評価した。なお、スプレー径は消火性能に影響を与えることが知られているため、予め上述の条件で液浸法を用いて噴霧液滴のザウター径(D_{32} , 式4)を求めた。その結果、約310 μm であった。

$$D_{32} = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2} \quad (4)$$

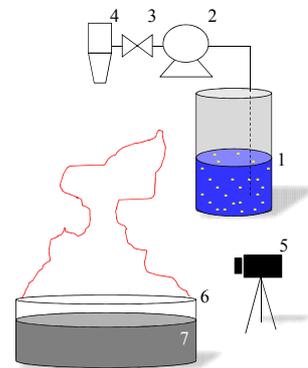
ここで、 N_i は粒子数、 D_i は粒径を表す。

4. 研究成果

4.1 目的1に係る研究成果

ろ紙燃焼実験の結果、ルテノセン、オスモセン、およびバナドセンの最小無次元火炎伝ば速度は、それぞれ0.85、0.87および0.83であった。すなわちこれは、フェロセン、クロモセン、マンガノセンと異なり、ルテノセン、オスモセン、およびバナドセンではろ紙火炎の消炎には至らなかったことを意味する。しかしながら、若干の燃焼抑制効果を有することが分かった。

燃焼抑制効果を発現する相を決定するた



1. suppressant, 2. pump, 3. valve, 4. nozzle, 5. camera, 6. pan, 7. n-heptane.

図 3 消火実験装置.

めに, Kissinger 法を用いて, ろ紙の熱分解に係る活性化エネルギーおよび頻度因子を算出した (表 1). その結果, 全てのメタロセンにおいて, セルロース単体とメタロセン/セルロース試料の活性化エネルギーおよび頻度因子に有意差が見られなかったことから, 本研究で用いたメタロセンは, 気相においてのみ燃焼抑制効果を発現することが分かった. また, 燃焼抑制効果の順は, $Cr > Mn > Fe > Co > Ni > V > Os > Ru$ であった.

4.2 目的 2 に係る研究成果

4.2.1 粉碎したフェロセンの粒度分布

粒度分布測定の結果, 4 つのサンプルのフェロセン (F1-F4) の d_{50} はそれぞれ F1: 10.4, F2: 11.4, F3: 21.5, F4: 65.0 μm であった.

4.2.2 目視観察および濁度測定による分散性の評価

前節で作製したフェロセン粉末試料を用いて, 分散液を調製した. 目視観察の結果, 分散安定性は高い順に次の通りであった: $S1 > S2 > S3 > S4$. また, 界面活性剤が分散安定性に与える影響では, 高い順に次の通りであった: $SN > OE > OP$. 濁度測定から得られた各分散液の初期濁度を表 2 に示す. その結果, フェロセン粒径が小さいほど初期濁度が高かった. また, 界面活性剤の順に並べると $SN > OE > OP$ であった. 従って, 濁度測定から得られた結果は, 目視観察の結果と一致したことが分かった.

4.2.3 消火実験結果

フェロセン分散液を用いた消火実験の前に, 純水を用いた消火実験を行った. その結果, 水のみでは消火に至らないことを確認した.

まず, フェロセン濃度が消火時間に与える影響について述べる. 例として, F4 フェロセン粒子および界面活性剤に SN を用いた場合の分散液における消火時間とフェロセン濃度の関係を図 4 に示す. この図から分かるように, フェロセンが低濃度および高濃度であると消火に至らなかった.

表 1 セルロースの熱分解に係るアレニウスパラメータ.

試料	E (kJ/mol)	log A
セルロース単体	151	11.2
ルテノセン/ セルロース	144	12.1
オスモセン/セルロース	157	13.3

表 2 各分散液の初期濁度.

	Surfactant		
	SN	OE	OP
F1	167	160	126
F2	133	131	105
F3	46	48	25

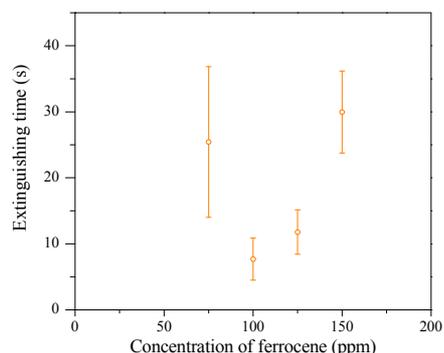


図 4 消火時間とフェロセン濃度の関係 (F4 フェロセン試料).

また, この系において, 最適なフェロセン濃度が存在することが分かった. なお, F1-F3 のフェロセンを用いた場合も同様の傾向が得られたことから, これ以降はフェロセン濃度を 100 ppm とした.

図 5 に各フェロセン分散液の消火時間を示す. なお, 既存の強化液消火剤の消火時間は $\tau = 13 \text{ s}$ ($\sigma = 6 \text{ s}$) であり, 全てのフェロセン分散液で $\tau < 5 \text{ s}$ であったことから, 本研究で提案したフェロセン/水分散系は, 既存の消火剤よりも消火性能が高いことが実証された.

図 6 にフェロセン分散液の τ と初期濁度の関係を示す. この図に示した通り, 両者に良い直線性が見られたことから, 初期濁度が高いほど, すなわち分散性が高いほど, 消火性能が高くなることを明らかにした.

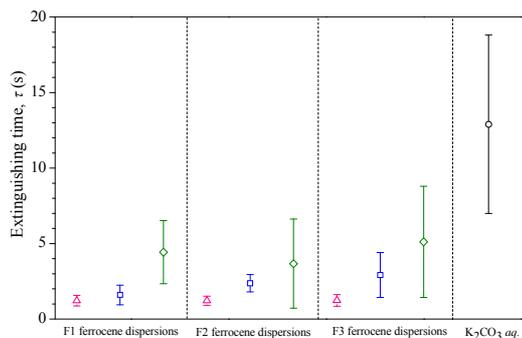


図 5 各分散液の消火時間 (: SN 分散液, : OE 分散液, : OP 分散液, : 強化液)

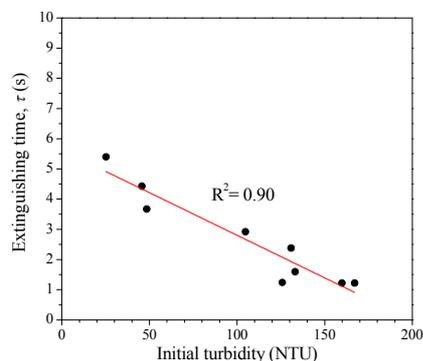


図 6 消火時間と初期濁度の関係性.

図 5 で得られた結果に対して二元配置分散分析 (ANOVA) を行った。なお、本研究においては、有意水準を 5% とし、事前にデータの等分散性を Levene 検定により確かめた。ANOVA の結果、本研究で用いたフェロセン粒径 (10.4–21.5 μm) および界面活性剤においては、フェロセン粒径と界面活性剤の有意な交互作用は認められなかった。次に、フェロセン粒径の主効果を調べた。その結果、フェロセン粒径の有意な主効果が認められなかった ($F = 2.129, p > 0.05$)。これにより、このフェロセン粒径の範囲では、消火性能にあたるフェロセン粒径の影響はほとんど無いと言える。一般に、消火薬剤の粒径は消火性能に大きな影響を与えることが知られている。本研究において、フェロセン粒径の有意な主効果が見られなかったのは、火災または火災近傍においてフェロセン分解の擬一次反応が著しく速かったことに起因していると考えられる。また、この結果から、分散性を考慮しなければ、フェロセン粒径を約 20 μm 以下にする必要がないという製造プロセス上の利点を示す結果となった。界面活性剤の主効果については有意差が見られた ($F = 49.516, p < 0.001$)。テューキーの多重比較検定を行ったところ、消火時間に有意差が見られ ($p < 0.001$)、消火性能は SN 分散液 > OE 分散液 > OP 分散液の順列であった。

以上から、メタロセンを含む新規消火剤開発に係る基礎的知見が得られたと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

Koshiba Y., Ohtani H., Extinguishing pool fires with aqueous ferrocene dispersions containing gemini surfactants, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 査読有, 40, **2016**, 10–16.

DOI: 10.1016/j.jlp.2015.11.029.

Koshiba Y., S. Okazaki, Ohtani H., Experimental investigation of the fire extinguishing capability of ferrocene-containing water mist, *Fire Safety Journal* (in press).

Koshiba Y., Agata S., Takahashi T., Ohtani H., Direct comparison of the flame inhibition efficiency of transition metals using metallocenes, *Fire Safety Journal*, 査読有, 73, **2015**, 48–54.

DOI: 10.1016/j.firesaf.2015.03.003.

Koshiba Y., Iida K., Ohtani H., Fire extinguishing properties of novel ferrocene/surfynol 465 dispersions, *Fire Safety Journal*, 査読有, 72, **2015**, 1–6.

DOI: 10.1016/j.firesaf.2015.02.011.

[学会発表](計 12 件)

Koshiba Y., Takahashi T., Ohtani H., Flame inhibition mechanisms of vanadocene, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015/12/19, Honolulu (USA).

Koshiba Y., Iida K., Ohtani H., Fire suppression efficiency of aqueous dispersions of ferrocene: Effects of ferrocene particle size and surfactant, 10th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology, 2015/10/6, Tsukuba International Congress Center (Ibaraki, Tsukuba).

Koshiba Y., Takahashi T., Agata S., Ohtani H., Flame inhibition effect of metallocenes, 5th World Conference on the Safety of Oil and Gas Industry, 2014/6/10, Okayama Convention Center (Okayama, Okayama).

Koshiba Y., Iida K., Takeda T., Ohtani H., Experimental study of fire suppression by aqueous dispersions of ferrocene, 8th Asia Pacific Symposium on Safety, 2013/10/18, Singapore.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 2 件)

名称: 消火剤および消火方法

発明者: 大谷英雄/小柴佑介

権利者: 国立大学法人横浜国立大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-522957

出願年月日: 2014 年 6 月 18 日

国内外の別: 国内

名称: 消火剤および消火方法

発明者: 大谷英雄/小柴佑介

権利者: 国立大学法人横浜国立大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2014/066168

出願年月日: 2014 年 6 月 18 日

国内外の別: 国外

取得状況(計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小柴佑介 (KOSHIBA Yusuke)

横浜国立大学大学院工学研究院技術専門
職員

研究者番号: 60419273