

博士論文

メタロセンを含有する水系分散液消火剤の創製

Development of novel aqueous fire suppressants containing metallocenes

横浜国立大学大学院

工学府

小柴 佑介

Yusuke KOSHIBA

2017 年 6 月



### Abstract

Fires pose social issues in developed countries; for instance, deaths due to residential fires in Japan average 1000 per year. Thus, the development of more effective aqueous fire suppressants is needed as a means of containing fires and preventing such fatalities. Earlier studies have reported the high flame inhibition efficiencies of transition metal compounds having different counter anions; however, a direct comparison of their inhibition abilities cannot be made and lipophilic metallocenes are difficult to use as additives in water. The final goals of the present study are to gain an insight into the flame-inhibition efficiency of transition metals using metallocenes (Mecs) and to develop novel aqueous fire suppressants containing Mecs.

*Chapter 2:* This study aimed to directly compare the flame inhibition efficiencies of transition metals using seven Mecs: chromocene, manganocene, ferrocene, cobaltocene, nickelocene, ruthenocene, and osmocene. The former five and latter three Mecs contain Period 4 and Group 8 metals, respectively. The downward flame spread rates over rectangular filter-paper on which each Mec was adsorbed were measured. In order to determine the phase in which each Mec exhibited its inhibition efficiency, thermogravimetric analysis was conducted. The results clearly demonstrated the order of the inhibition efficiencies:  $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Os} > \text{Ru}$ . Flame-spread rate measurements and thermogravimetric analysis showed that all the Mecs tested exhibit an inhibition capability solely in the gas phase. Chromocene and manganocene readily decomposed and broke down in humid environments, whereas ferrocene did not degrade in such condition.

*Chapter 3:* On the basis of the results given in Chapter 2, ferrocene was chosen from these Mecs in this section. This study explored the suppression efficiencies and corrosion properties of aqueous ferrocene dispersions containing nonionic surfactants: triton X-100 (TX), noigen TDS-80 (NT), tween 60 (T60), and tween (T80). Aqueous dispersions containing milled-ferrocene particles and surfactants were prepared using sonication techniques. Suppression trials using pool fires demonstrated that aqueous dispersions containing ferrocene particles with  $d_{50} = ca. 17 \mu\text{m}$  have significantly shorter extinguishing times than a 45 wt% aqueous solution of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (i.e., wet chemical). For the ferrocene dispersions, nephelometric measurements and suppression trials revealed a positive correlation between the suppression capabilities and their corresponding dispersibilities. In corrosion tests, no pitting corrosion of steel plates immersed in aqueous ferrocene dispersions was confirmed, thereby implying that aqueous ferrocene dispersions do not have a serious problem with regard to corrosion.

*Chapter 4:* Based on the results presented in Chapter 3, aqueous ferrocene dispersions containing a gemini surfactant (surfynol 465, referred to as SN) were prepared to improve the dispersibility and to also enhance the suppression capability. Suppression experiments involving pool fires clearly demonstrated that (i) the extinguishing capability is negatively correlated with the ferrocene particle diameter and (ii) ferrocene dispersions containing SN exhibit shorter extinguishing times than those containing TX, NT, T60, and T80.

*Chapter 5:* On the basis of the results obtained from Chapters 3 and 4, this study explored factors influencing the dispersibility. B3LYP functional calculations with the basis set 6-31G\* and contact-angle measurements confirmed that SN exhibit the highest wettability among the surfactants tested in this study. For the aqueous ferrocene dispersions, the key findings suggest that the improvement of ferrocene-surface wettability achieves the high ferrocene dispersibility, thus remarkably enhancing the suppression ability.

In conclusion, the present study was able to directly compare the flame inhibition efficiencies of transition metals; this insight provides a clue to design new, effective flame inhibitors. Furthermore, this study also confirmed that aqueous ferrocene dispersions are promising candidates for novel, high-performance, phosphorous-free fire suppressants. Therefore, the results given in this study blazes a trail in developing effective fire suppressants containing transition-metal compounds.

**Keywords:** Fire suppression, Metallocenes, Flame inhibition, Ferrocene, Aqueous dispersion

## 目次

第 1 章 緒言	1
1.1. 火災に係る社会的背景	3
1.1.1 住宅火災の概要	3
1.1.2 危険物施設における火災の概要	3
1.1.3 林野火災の概要	4
1.1.4 火災への対応	4
1.2 消火に係る学術的背景	5
1.2.1 消火の基礎	5
1.2.2 研究動向	6
1.2.2.1 不活性ガス系消火剤	6
1.2.2.2 泡消火剤	6
1.2.2.3 粉末消火剤	6
1.2.2.4 ハロン消火剤	7
1.2.2.5 ウォーターミスト	7
1.2.2.6 遷移金属塩系消火剤	8
1.3 本研究の着想点および目的	8
1.3.1 既往研究の問題点と本研究の着想点	8
1.3.2 本研究の目的	10
第 1 章の参考文献	11
第 1 章の図表	17
第 2 章 メタロセンの燃焼抑制効果に関する検討	21
2. はじめに	23
2.1 想定される燃焼抑制機構	23
2.2 本研究で採用するろ紙燃焼法の妥当性	24
2.3 メタロセンが付着したろ紙の下方火炎伝ば速度	26
2.3.1 用いた試薬	26
2.3.2 ろ紙試料の作製方法	26
2.3.3 ろ紙燃焼実験方法	27
2.3.4 ろ紙燃焼実験結果	27
2.4 熱重量分析	29
2.4.1 用いた試薬	29
2.4.2 TG 測定方法	29
2.4.3 TG 測定結果	30

2.4.4 速度論解析方法	31
2.4.5 速度論解析結果	32
2.5 遷移金属の燃焼抑制効果のランキング	33
2.6 酸素および水分がクロモセン, マンガノセン, およびフェロセンの 燃焼抑制効果に及ぼす影響	34
2.7 第 2 章のまとめ	35
第 2 章の参考文献	37
第 2 章の図表	41
第 3 章 フェロセン/水分散系の調製と消火性能に関する検討	55
3. はじめに	57
3.1 フェロセン分散液の調製方法	57
3.1.1 用いた試薬	57
3.1.2 フェロセンの粉砕	58
3.1.3 フェロセン分散液の調製	59
3.2 キャラクタリゼーション方法	59
3.2.1 フェロセン分散液の目視観察およびネフェロ分析	59
3.2.2 スプレー特性の評価方法	60
3.2.3 消火実験方法	61
3.2.4 腐食実験方法	61
3.3 実験結果および考察	62
3.3.1 目視観察結果	62
3.3.2 ネフェロ分析結果	62
3.3.3 スプレー特性	63
3.3.4 フェロセン分散液の消火性能結果	64
3.3.5 腐食実験結果	64
3.3.6 フェロセン分散液の消火性能の比較	65
3.4 第 3 章のまとめ	67
第 3 章の参考文献	69
第 3 章の図表	73
第 4 章 ジェミニ型界面活性剤を含有したフェロセン/水分散系の 消火性能	87
4. はじめに	89
4.1 ジェミニ型界面活性剤を含有したフェロセン分散液の調製	89
4.1.1 用いた試薬	89

4.1.2 フェロセンの粉碎	90
4.1.3 サーフィノール 465 を含有したフェロセン分散液の調製	90
4.2 フェロセン微粉末の粒度分布	90
4.2.1 フェロセン微粉末の粒度分布測定方法	90
4.2.2 フェロセン微粉末の粒度分布測定結果	91
4.3 サーフィノール 465 を含有したフェロセン分散液の目視観察 およびネフェロ分析	91
4.3.1 目視観察およびネフェロ分析方法	91
4.3.2 目視観察およびネフェロ分析結果	91
4.4 消火実験	92
4.4.1 消火実験方法	92
4.4.2 消火実験結果	92
4.5 第 4 章のまとめ	93
第 4 章の参考文献	95
第 4 章の図表	97
第 5 章 フェロセン微粉末の分散性に寄与する因子の探索	107
5. はじめに	109
5.1 消火性能に及ぼす活性鉄種の凝集影響	109
5.1.1 サブミクロン Fe 粒子分散液の調製	109
5.1.2 サブミクロン Fe 粒子分散液を用いた消火実験方法	110
5.1.3 サブミクロン Fe 粒子分散液を用いた消火実験結果	110
5.2 分散性に寄与する因子の探索	110
5.2.1 計算化学手法による界面活性剤残さ基の 双極子モーメントの計算方法	110
5.2.2 計算結果	111
5.2.3 フェロセン微粉末のぬれ性	112
5.2.4 接触角測定結果	113
5.3 フェロセン/水分散系に係る本研究のリミテーションと特色	113
5.3.1 フェロセン/水分散系に係る本研究のリミテーション	113
5.3.2 フェロセン/水分散系に係る本研究の特色および意義	115
5.4 第 5 章のまとめ	116
第 5 章の参考文献	117
第 5 章の図表	120
第 6 章 結言	127

記号・略語一覧	133
関連業績	136
謝辞	137



## 第 1 章 緒言

### 1.1. 火災に係る社会的背景

- 1.1.1 住宅火災の概要
- 1.1.2 危険物施設における火災の概要
- 1.1.3 林野火災の概要
- 1.1.4 火災への対応

### 1.2 消火に係る学術的背景

- 1.2.1 消火の基礎
- 1.2.2 研究動向
  - 1.2.2.1 不活性ガス系消火剤
  - 1.2.2.2 泡消火剤
  - 1.2.2.3 粉末消火剤
  - 1.2.2.4 ハロン消火剤
  - 1.2.2.5 ウォーターミスト
  - 1.2.2.6 遷移金属塩系消火剤

### 1.3 本研究の着想点および目的

- 1.3.1 既往研究の問題点と本研究の着想点
- 1.3.2 本研究の目的

## 第 1 章の参考文献

## 図表



## 1.1 火災に係る社会的背景

古代から人類は、様々な用途で火を利用してきた。たとえば、古くは照明や調理、暖を取るといった実用上用いてきただけでなく、拝火で知られるゾロアスター教 (中川, 1969) に限らないが、多くの宗教で火は神聖なものとして捉えられてきた傾向がある。その後、第一次産業革命を経て、火は蒸気機関などの外燃機関や内燃機関などに広く利用され、産業の近代化の下支えとして人類の繁栄に大きく寄与した。

その一方で、吉祥天と黒闇天の関係性、あるいは ”Fire is a good servant but a bad master” のことわざや “Prometheus の火” といった言葉が示唆するように、その取り扱いを間違ったり制御できなくなったりする状態となると、火災となって損害を被ることになる。日本における市街地火災では、1657 年の振袖火事で有名な明暦大火や 1772 年の明和大火、1923 年の関東大震災、1945 年の東京大空襲、1945 年の名古屋大空襲、1952 年の鳥取大火などが広く知られている。外国における市街地火災では、1666 年のロンドン大火や 1871 年のシカゴ大火、1872 年のボストン大火、1906 年のサンフランシスコ大火が知られている (日本火災学会, 1997a)。表 1.1 に大規模火災の例を挙げる。1972 年に大阪市で起きた千日デパート火災では、主として一酸化炭素などによる影響で 118 人の死者を出し、2003 年に韓国大邱市の地下鉄で起きた車両火災では、避難誘導や内装材の不備などに起因して 192 人が死亡する大災害となった。

図 1.1 に近年 (2009–2014) における日本国内での火災件数、火災による死者数、および経済損失を示す。2014 年においては、1,678 人の死者および約 85 億円の経済損失が報告されている (消防庁, 2015)。次の節で、社会的影響が比較的大きい住宅火災、危険物施設火災、および林野火災に関して、社会的観点から概要を述べる。

### 1.1.1 住宅火災の概要

アメリカでは、2014 年では約 379,500 件の建物火災が発生し、2,765 人の死者および約 69 億米ドルの経済的損失が報告されている (US Fire Statistics, 2016)。一方、日本における住宅火災では、2014 年に 1,115 人 (放火自殺者などを除くと 1,002 人) の死者が報告されている (消防庁, 2015)。特に日本の場合、図 1.2 に示した通り、住宅火災死者における 6–64 歳の人の割合は約 30% であるのに対し、65 歳以上の人の割合は、約 70% 弱となっており、高齢者の割合が高い。日本は、2007 年に全人口に占める 65 歳以上の高齢者の比率は 21%、2015 年には約 27% に達し (寶金, 2015)、これから急速に超高齢化社会が到来することが予測されている。従って、逃げ遅れなどに起因して、火災による死者数の増加が危惧される状況となりつつある。

### 1.1.2 危険物施設における火災の概要

消防法危険物を取扱う製造所や各種貯蔵所 (危険物施設) は、環境リスクや健康リスクだけでなく、必然的に火災などに係るフィジカルリスクを保有していると考えられる。図 3 に日本における近年の危険物施設における火災件数の推移を示す (消防庁危険物保安室, 2015)。危険物施設数自体は年を追うごとに減少しているが (平成 6 年: 560,790 件、平成 26 年: 426,364 件)、事故件数は増加傾向にある。すなわち、単位時間単位施設数あたりの事故件数は増加の一途を辿っており、平成 26 年中では 203 件の火災が報告されている。ただし、

平成 26 年における死者数および損害額は、前年の平成 25 年よりは見かけ上減少し、それぞれ 1 人 (前年比 -6 人) および約 21 億円 (前年比で約 -22 億円) となった。また、東日本大震災時にも火災が起きたことが報告されている (危険物保安技術協会, 2011)。

海外においても多くの火災が報告されている。たとえば、2015 年のアメリカの Fiberglass Structure 社の化学プラントにおける火災 (1 人負傷)、2015 年のフランス LyondellBasell 社の化学プラントにおける火災、2014 年のメキシコの PEMEX 社の製油所における火災 (23 人が負傷)、2014 年のイタリアの Eni and Kuwait Petroleum Italy 社の製油所における火災、2014 年のカナダ Husky Energy 社の原油タンク火災 (1 人が負傷) などが報告されている (吉田, 2016)。中でも、2005 年に英国 Buncefield では 22 基もの石油タンクが火災を起こすというシビアアクシデントも発生した (43 人負傷) (Herbert, 2010, Atkinson et al., 2015)。

こういった化学プラントにおける火災は、大々的かつセンセーショナルに報道されることが多いため、一般的に国民の大きな関心を集めやすい。リスクの社会的増幅理論 (SARF, Social Amplification of Risk Framework) と相まって、あるリスク事象の“客観的”リスクが小さいにも拘わらず、“主観的”リスクが大きくなることもある (Slovic, 2011)。これは、すなわち認知リスクが大きくなることと同義であり (Koshiba et al., 2015)、社会的不安感や不信感が増すことも多い。

### 1.1.3 林野火災の概要

林野火災の危険性は、林床の可燃物の蓄積量および含水率等の諸特性に依存し (Saito et al., 2006)、延焼には風などの気象条件および地形が大きく関係するとされている (Koizumi et al., 2006)。多大な人的、物的、経済的損失が生じるだけでなく、生態系の破壊や泥炭火災での CO<sub>2</sub> の排出といった懸念があることから、各国で社会問題となっている (Hayasaka et al., 2014, Mabuhay et al., 2006)。

たとえば EU では、平均して年間 5 万から 6 万 5 千件の林野火災が発生し、約 0.5 Mha の森林が焼失している (Tedim et al., 2016)。2010 年にロシアで起きた林野火災では 53 人が死亡し、約 1 Mha が焼失し、2014 年および 2015 年にアルゼンチンで起きた林野火災では、それぞれ 200,000 ha および 45,000 ha の原生林が焼失した (Méndez-Garabetti et al., 2016)。また、2009 年に発生したオーストラリアでの林野火災では、2000 もの家屋が焼失したと同時に死者が 173 人にもなった。米国カリフォルニア州では毎年のように林野火災が起きており、たとえば 2007 年の火災では、30 万人が避難を余儀なくされ、約 2,200 棟の家屋が焼失した (Penman et al., 2014)。日本における林野火災の原因の多くは、たばこやたき火の不始末に起因するとされている (Saito et al., 2006)。

### 1.1.4 火災への対応

上述した通り、火災は解決すべき社会問題の一つであると言える。火災リスクの低減を図る際は、リスク低減措置の基本に立脚すれば、そもそも火災を起こさせない対策が優先されるべきである。しかしながら、事後対策、すなわちそれでも万が一火災が起きてしまった際に、すばやく感知し、かつ消火することも重要である。住宅火災の場合、火災感知がうまくいけば死亡率を約 30% 低減し、消火うまくいけば死亡率を約 80% も低減できるとの試算報告もある (Gollner, 2016)。

たとえば、感知の分野では、Pohle らは、CO、CO<sub>2</sub>、および NO<sub>2</sub> を検知するセンサを開発し、EN54 規格に従ってそのセンサ特性を明らかにした (Pohle et al., 2007)。Chen らは、CO、

CO<sub>2</sub>, および煙を同時に検知することで火災を感知するシステムを考案し (Chen et al., 2007), Hackner らは, 画像解析技術とガスセンサを組合わせた火災感知システムを提案した (Hackner et al., 2016). 林野火災の分野に対しても, 画像認識技術を用いた火災の早期発見に係る研究が行われ, その実装が模索されている (Zhou et al., 2016). また, 日本では, 2004 年の消防法改正に基づいて住宅用火災警報器 (住警器) の設置が進められ, 実際に効果があつたとの報告もある (島津ら, 2016). ただし, 火災を感知するだけでは事後対策としては不十分であり, 消火に係る研究や開発も十分に行われるべきである. 消火の分野における研究動向は次節以降に述べる.

## 1.2 消火に係る学術的背景

### 1.2.1 消火の基礎

消火を大きく二つに分類すると, 自然消火および強制消火に分けられる. 前者はたとえば, 燃料 (または酸化剤) の供給が燃焼に追い付かなくなる場合などであり, 吹き消えなどが該当する. これに関連する無次元数として, 物理的現象と化学的現象を結ぶ第一 Damköhler 数 ( $D_1$ ) があり, ( $\tau_r$ ) および ( $\tau_{ch}$ ) の比で表わされる (式 1.1) (Drysdale, 2011).

$$D_1 = \frac{\tau_r}{\tau_{ch}}, \quad (1.1)$$

ここで,  $\tau_r$  および  $\tau_{ch}$  はそれぞれ流体力学的特性時間 (滞留時間) および化学反応特性時間である. 一般に, Damköhler 数が大きいということは, 滞留時間よりも化学反応の方が速いため, 燃焼反応は継続的に起きるが, ある程度 Damköhler 数が小さくなると自発的には燃焼反応が継続できなくなり, 消炎に至る. また, 一般に  $\tau_r$  は流体力学的に決まるが,  $\tau_{ch}$  は火炎場における反応速度と逆比例するため, Damköhler 数は 式 1.2 のように示すこともできる.

$$D_1 \propto \tau_r \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right), \quad (1.2)$$

ここで,  $E$ ,  $R$ , および  $T_f$  はそれぞれ活性化エネルギー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), 気体定数 ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ), 火炎温度 ( $\text{K}$ ) である.

一方, 後者の強制消火は, 高温の反応で維持していた火炎における燃焼反応を強制的に停止させることである (樺山ら, 1999). 基本的に, 燃焼には燃料, 酸化剤 (空気), 熱・着火限が必要であるため (Crowl & Louver, 2011), これらのうち一つを取り除けば消火することができる. 古典的な消火方法の分類では, エネルギーの除去, 酸化剤の除去, 可燃物の除去, および化学的消火が挙げられる (日本火災学会, 1997b).

エネルギーの除去による方法の代表的なものとして, 水を火に掛けることによる消火が挙げられる. これは, 可燃物表面の温度を低下させて火炎への可燃物の供給量を下げるとともに, 反応場を冷却することで消火に至る方法である. 酸化剤の除去による代表的なものとして, 不活性ガスの添加や泡消火剤を用いた窒息によるものなどが挙げられる. 可燃物の除去による方法の代表的なものとして, 林野火災における樹木の伐採による防火帯, 江戸時代の破壊消火や太平洋戦争中に見られた建物疎開 (川口, 2011), ガス火災におけるガス供給の停止な

どが挙げられる。化学的消火の代表的なものとして、ハロンや金属塩などを用いた消火が挙げられる。ただし、後述するようにたとえば水ミストによる消火では、単純に冷却による効果だけでなく、希釈効果や化学的消火効果が複雑に関与するため、単純に分類することは難しいことも多い。次節以降で、代表的な消火剤およびその消火機構について述べる。

### 1.2.2 研究動向

今までに多くの消火剤の研究が行われ、様々なタイプの消火剤が提案されてきた。ここでは、代表的な各消火剤の研究動向および利点欠点などを概説的に述べる。

#### 1.2.2.1 不活性ガス系消火剤

不活性ガス系消火剤の構成ガスには、主として  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $CO_2$  などが用いられることが多い。これらは、窒息効果や冷却効果によって消火を達成させるものである。 $N_2$  は消火剤用途での液化保存が難しいが、大気中の主成分であるため安価であることが最大の利点である。 $CO_2$  は、単体で用いた場合麻酔性があるが、液化保存が容易であり、 $N_2$  よりも熱容量が大きく消火性能が高いことが利点である。表 1.2 に一般的な不活性ガス系消火剤を示す。これらの不活性ガス系消火剤は、放出後に汚損がなく、消火後に毒性が高い副生成物もほとんど生じない。また、電子機器にも影響を及ぼさないことから、機械室や美術館などで利用されている。

Inergen は数 % の  $CO_2$  を含んだ不活性ガス系消火剤である。これは、低濃度の  $CO_2$  に呼吸促進 (肺換気促進) 効果があることを利用して、消火剤が閉鎖空間で放出された際に万が一逃げ遅れが生じていても、避難行動に大きな支障が出ないように開発されたものである。不活性ガス系消火剤を用いた研究報告は非常に多い。たとえば、Senecal は、カップバーナー法を用いて IG-01, IG-55, IG-541, IG-100, および  $CO_2$  の消炎濃度を報告した (Senecal, 2005)。Su らは、クリブ火災やプール火災などに対する不活性ガス系消火剤の消火性能を評価した。その結果、比較的規模の大きい火災にはこれらの不活性ガス系消火剤が有効であったが、比較的規模が小さい火災に対しては消火が難しいこと、消火後に毒性の生成物が生じないこと、および Inergen の消火性能が一番高いことを報告した (Su et al., 2001)。また、液体窒素を用いた消火方法を報告した例もある (Levendis et al., 2010)。

#### 1.2.2.2 泡消火剤, 強化液

起泡性が高い泡消火剤は、効果的に可燃物表面を覆うことができるため、A 火災だけでなく B 火災にも対応可能であり、大容量泡放水砲システムなどの大規模タンク火災への適用も進んでいる。既往研究でも多くの研究報告がされており、たとえば Kim らは泡消火剤を用いてクリブ火災およびプール火災への適用可能性を発表している (Kim & Dlugogorski, 1997)。

強化液は、水にリン酸塩や炭酸ナトリウムなどを溶解させた消火剤であり、前者は主に中性強化液に用いられ、後者は 45wt% 程度のものが強化液に用いられる。炭酸ナトリウムを主成分とする強化液の場合、液性がアルカリ性であるため使用に関しては留意が必要であり、たとえば誤飲によって高カリウム血症を発症して心停止に至った事例も少なからず報告されている (高橋ら, 2007)。

#### 1.2.2.3 粉末消火剤

$NH_4H_2PO_4$  を主成分とする ABC 消火剤や  $NaHCO_3$  や  $KHCO_3$  などを有効成分とする BC 消火剤などが普及しており、強化液 (wet chemicals) と対応して dry chemicals と呼ば

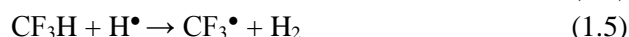


れ, その多くにおいてカチオン成分が  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , アニオン成分が  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  などの塩が用いられている. たとえば,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  は, 気相においてラジカルスカベンジャーとして働くだけでなく, 固相においてもポリリン酸を生成して燃焼物表面に遮断層を形成するため, 効果的に消火にすることができる.

粉末消火剤に関しては, 世界的に広く利用されていることから, 研究報告例も多い (Ewing et al., 1992). 興味深いところでは, Morikawa は, Na 火災における火炎温度  $550^\circ\text{C}$  において  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が分解しないことを利用して  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を基剤とする Na 火災用消火剤を提案した (Morikawa, 1976). また, 粉末消火剤の粒径が小さすぎると火炎までうまく粉体輸送されないことに留意が必要であるが, 基本的にはその粒径が小さいほど消火性能が高いことが知られている (Ewing et al. 1995). 従って, 近年では, 粉末のナノ化による高性能化を目指して, 様々な研究が進められている. たとえば Chen らは,  $\text{KHCO}_3$  と  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の混合ナノ粉末を用いて消火実験を行い, その高い消火性能を報告し (Chen et al., 2015), Elbasuney らは, 消火剤に用いることができる  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  のナノロッドを調製した (Elbasuney & Mostafa, 2015).

#### 1.2.2.4 ハロン消火剤

ハロンは, 炭化水素の任意の水素をハロゲンで置換した気体または液体の物質の総称であり, たとえばハロン 1301 ( $\text{CF}_3\text{Br}$ , 常温常圧で気体), ハロン 1211 ( $\text{CF}_2\text{ClBr}$ , 常温常圧で気体), ハロン 104 ( $\text{CCl}_4$ , 常温常圧で液体) などが挙げられる. これらは低毒性, 低価格, 放出後の汚損が無いなどの多くの利点を有する. ハロンは, 生じたハロゲンラジカルやハロゲン化炭化水素ラジカルが効果的に燃焼反応において重要な  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$  などのラジカルを負触媒的に捕捉するため, 消火性能が非常に高いことが知られている (Linteris et al., 2007). たとえば下のような反応式に従って反応が進行することが知られている.



Fukuya らは, 量子化学計算 (G2 MP2 法) を用いることで,  $\text{CF}_3$  ラジカルよりも  $\text{C}_2\text{F}_5$  ラジカルの方がよりラジカル捕捉能が高いことを報告している (Fukuya et al., 1999).

上述したように多くの利点を有するハロンであったが, ハロンがオゾン層を破壊することが判明したため, 1989 年に発効されたモントリオール議定書により全廃することが定められた. これを契機に, その後はオゾン層破壊係数がゼロである代替ハロンの開発や (Su & Kim, 2002) や後述するウォーターミストの研究が盛んになった.

#### 1.2.2.5 ウォーターミスト

先述してきたように, 様々な消火剤が考案, 実用化されてきた. その一方で, ハロンはオゾン層を破壊するという問題がある. 粉末消火剤は汎用性が高い一方で, 噴射後の汚損が激しいだけでなく, 閉鎖空間で噴射した際に著しく視界が悪くなるため退路が分らなくなる可能性がある. 従って, 先進国をはじめとして水系消火剤へのシフトが進んでいる.

ウォーターミストは, 安価で環境負荷がない水を用いるため, 多くの利点を有する. NFPA

の定義によれば、ウォーターミストとは噴霧された水滴のうち 99% の水滴 ( $D_{99}$ , すなわち累積体積分布関数において累積値が 0.99 になるところ) が  $1,000\ \mu\text{m}$  未満であるものと定義されている (NFPA 750, 2015). 消火の分野で用いられる粒径範囲を図 1.4 に示す. 目安として,  $15\ \mu\text{m}$  以上では重力により噴霧された水滴の多くが床面に到達するが,  $10\ \mu\text{m}$  以下であると長時間空間中を漂う (Husted et al., 2009).

ウォーターミストにおいて, ミスト径が小さいと表面積が大きく蒸発速度が速いため, 希釈効果や冷却効果が高いことが知られている (LeFort et al., 2009). また, ウォーターミストの二次的な効果として, 火炎からの輻射熱の低減などが挙げられる (Jenft et al., 2014). 従って, ミスト径が大きなスプリンクラーよりも消火に必要な水量を  $1/10$  にすることも可能である. これは, 水損を防止するという点でも大きな利点を有することも示唆している. また, ウォーターミストはスプリンクラーと異なり, 噴霧時の液ハネが少ないことから B 火災にも有効的である. ただし, 粒径が小さなウォーターミストは, 火炎やブルームを通過できずに燃料表面に到達できず, 燃料表面を冷却できない場合もあることに留意が必要である (Jenft et al. 2014).

このように, 多くの利点を有するウォーターミストであるが, 水単体で用いた場合, 一般的にハロン系消火剤と比較してウォーターミストの消火性能は悪く, 消火時間が長い傾向がある (Liang et al., 2015). 特に, 火災規模が小さい場合, ウォーターミストでは消火できないことが多い. これは, 火源サイズが小さい場合, 消火に必要な十分量の水蒸気を生成できないことに起因する. 従って, 次節で述べるウォーターミストへの添加剤が必要になる場合が多い.

#### 1.2.2.6 遷移金属塩系消火剤

遷移金属化合物は, 燃焼反応において負触媒的に  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  ラジカルを効率的に捕捉して非常に高い燃焼抑制効果を発現するため (Linteris et al., 2004), 水への添加剤として, まず無機塩が広く研究されてきた. しかしながら, 無機塩を用いた場合, 腐食リスクを保有することから実用化は難しい一面がある (Chang et al., 2008). 一般に, 無機塩よりも有機金属化合物の方が消火性能は高い. そこで, Reinelt らがペンタカルボニル鉄 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) の高い消火性能を報告して以来 (Reinelt & Linteris, 1996), 有機遷移金属化合物が着目されてきた.

### 1.3 本研究の着想点および目的

#### 1.3.1 既往研究の問題点と本研究の着想点

どの遷移金属の消火性能が高いか, すなわち遷移金属の燃焼抑制効果の順列に係る知見を得ることは, 遷移金属化合物を有効成分とする新規消火剤を提案する際に重要であると言える. Rumminger らは,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{SnCl}_4$  などの様々な遷移金属化合物の燃焼抑制効果を系統的に比較し, 特に  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  はハロンの一つである  $\text{CF}_3\text{Br}$  よりも最大で 2 桁消火性能が高いことを報告した (Rumminger et al., 1999). その一方で, 彼らは火炎中に導入する  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  濃度が約  $100\ \text{ppm}$  以下では  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  濃度が高くなるにつれて燃焼抑制効果が高まるが, 約  $100\text{--}200\ \text{ppm}$  以上の濃度域では急激に燃焼抑制効果が低下することを見出した. 燃焼抑制を発現するためには, 燃焼反応場において重要なラジカル種である  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  ラジカルを失活させるラジカル再結合反応が重要であり, この反応は抑制種の濃度に依存することが Linteris らによって提唱されている (Linteris et al., 2008). ラジカル再結合反応にお



いて、抑制種が超平衡濃度で効率的に負触媒反応が進行するが、多くの遷移金属化合物に関して、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  と同様に抑制種の高濃度域で抑制効果が急速に低下してしまう問題が指摘されている。

上述したように  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  は高濃度域において、その燃焼抑制効果が急激に低下してしまうが、低濃度域で高い燃焼抑制効果を示すため、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  に注目が集まった (Gerasimov et al., 2011). しかしながら、この物質は毒性が高い ( $\text{LD}_{50} = 30 \text{ g kg}^{-1}$  (経口, ラット)) ため、実用上使用が制限されるという問題が残る。

また、多くの研究者により、様々な遷移金属化合物が用いられ、それらの燃焼抑制効果の順位付けが行われた。たとえば、Bulewicz と Padley は主として塩化物塩を用いた実験からその順位付けを  $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$  と結論付けた (Bulewicz & Padley, 1971). 一方、Linteris らは、塩化クロミル ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ),  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , および  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の比較から、 $\text{Fe} > \text{Cr} > \text{Mn}$  とした (Linteris et al., 2008).

しかしながら、上述してきたように、それらの分子内または塩内にあるハロゲン自体も燃焼抑制効果を発現するため、遷移金属のカウンターイオンの種類やその数が異なる場合、遷移金属種の燃焼抑制効果の順列を同じ土俵で単純に比較したとは言い難い。また、筆者らは鉄化合物で比較した場合、燃焼反応への導入のされやすさに起因して鉄周りの結合解離エネルギーが小さいほど、消火性能が高いことを見出した (図 1.5, Ohtani et al., 2011). その後、Joseph らも抑制剤分子内の結合を解離させることが重要であるという同様の指摘を行った (Joseph et al., 2013). すなわち、カウンタアニオン種やその数が異なる遷移金属化合物を用いた場合、同じ土俵で比較したとは言い難いと考えられる。そこで、本研究ではメタロセン (図 1.6) に着目する。

メタロセンとは、単核のメタロセンを考えた場合、その基本構造はペンタジエニル環 (Cp) という電子供与性の高いリガンドが 2 つ平行に金属種と結合した構造を取っており、化学的に興味深い化合物群である (Bauer et al., 2016). たとえばフェロセンでは Cp リガンドのフロンティア軌道と中心金属である鉄の  $d$  軌道のレベルが近いこと、鉄と Cp リガンドは共有結合性であることが知られている。フェロセンは 1951 年に初めて合成・単離され、有機金属化合物という新しい学問領域が創生された (Kealy & Pauson, 1951). その後、Fischer と Wilkinson が、有機金属化学への貢献が評価されて 1973 年のノーベル化学賞が授与されたことは有名である。メタロセンやその誘導体はその興味深い構造や物性のため、液晶 (Okabe et al., 2009)、抗がん剤 (Liu et al., 2011) などの研究が行われている。また、二置換体は面性キラリティを示すため、不斉触媒としても広く研究されている (Zirakzadeh, et al., 2010, Kuwano et al., 2004). その他、鈴木宮浦カップリングにおける触媒 (Gäbler et al., 2015) やシングルウォールナノチューブへのドーパ剤 (Kharlamova et al., 2015) などの研究も盛んに行われている。一方で、フェロセン自体は消火剤への適用研究例が数件報告されているが (Linteris et al., 2000), その他のメタロセンに関しては、その消火性能に係る研究報告は全くない。

ここで、本研究において、メタロセンを用いる利点は次の通りである。

- 配位子であるシクロペンタジエニル環には燃焼抑制効果がない
- 金属と配位子間の結合解離エネルギーが小さく、かつ多くのメタロセン間で結合解離エネルギーに有意差がない (Mayor-López & Weber, 1997)
- 中心遷移金属の価数は全て 2 価であるため、価数による影響を考慮する必要がない
- クロモセンやマンガノセンは開殻構造を有するため、反応性が高い。従って、消火性能が

高い可能性が高い

### 1.3.2 本研究の目的

先述した通り, 社会的要請として高性能水系消火剤の開発が希求されている. そこで, 本研究ではメタロセンを有効成分とする次世代水系消火剤を提案するため, まずメタロセンを用いて遷移金属種が燃焼抑制効果に及ぼす影響を明らかにする. その後, メタロセンを水へ添加した水系消火剤を創製し, その消火性能を明らかにする. 以下に, 本論文の各章における構成を示す.

第 2 章では, メタロセンを用いて遷移金属種が燃焼抑制効果に与える影響を評価する. 具体的には, まずメタロセンが吸着した短冊状のろ紙の下方火炎伝ば速度を測定し, メタロセンの燃焼抑制効果を系統的にスクリーニングする. なお, 燃焼抑制効果が発現する相は, このろ紙燃焼法と熱重量分析法を組み合わせることで決定する. また, メタロセンを水系に適用させるために, 湿潤環境下においてメタロセンの燃焼抑制効果が低下するか否かを評価し, 第 3 章以降で用いるメタロセンを選定する.

第 3 章では, フェロセンを水に分散させた分散液の調製法を確立させた上で, これのプール火災に対する消火性能を明らかにする. 後述するように, 疎水性のフェロセンを水に導入するため, ここではいくつかの汎用界面活性剤を用いる. フェロセン粒径, 界面活性剤を実験パラメータとし, 消火性能に与える因子の特定を行う. これに加え, 社会実装を見据えて, 消火性能が高かった分散液を用いて, 消火器に用いられる鋼板に対する腐食実験を行った.

第 4 章では, 更なる消火性能の向上を目指してジェミニ型界面活性剤を用いた分散液を調製し, 第 3 章と同様の手法を用いてその消火性能の評価を行った. ここでは, フェロセン粒径およびフェロセン濃度を実験パラメータとした.

第 5 章では, 第 3, 4 章で得られた知見を踏まえて, フェロセン分散系における消火性能に及ぼす因子を明らかにし, メタロセンを含有した新規分散系消火剤の開発に資する指針を提示する. また, 得られた知見の社会的および学術的意義にも言及する.

第 6 章では, 本研究で得られた知見をまとめる.

## 第 1 章の参考文献

- Atkinson, G., Coldrick, S., Gant, S., Cusco, L., Flammable vapor cloud generation from overfilling tanks: learning the lessons from Buncefield, *J. Loss Prev. Process Ind.* 35 (2015) 329–338.
- Bauer, H., Weismann, J., Saurenz, D., Färber, C., Schär, M., Gidt, W., Schädlich, I., Wolmershäuser, G., Sun, Y., Harder, S., Sitzmann, H., Chromocene, ferrocene, cobaltocene, and nickelocene derivatives with isopropyl and methyl or trimethylsilyl substituents, *J. Organomet. Chem.* 809 (2016) 63–73.
- Bulewicz, E.M., Padley, P.J., Metal-additive-catalysed radical-recombination rates in flames, *Chem. Phys. Lett.* 9 (1971) 467–468.
- Chang, W.-Y., Fu, P.-K., Chen, C.-H., Shu, Y.-L., Evaluating the performance of a portable water-mist fire extinguishing system with additives, *Fire Mater.* 32 (2008) 383–397.
- Chen, M., Zhao, D., Liu, Y., Li, F., Li, S., Study on preparation and extinguishing fire ability of  $\text{KHCO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  composites, *Chem. Lett.* 44 (2015) 1552–1554.
- Chen, S.-J., Hovde, D.C., Peterson, K.A., Marshall, A.W., Fire detection using smoke and gas sensors, *Fire Saf. J.* 42 (2007) 507–515.
- Cong, B., Liao, G., Experimental studies on water mist suppression of liquid fires with and without additives, *J. Fire Sci.* 27 (2009) 101–123.
- Crowl, D.A., Louvar, J.F., Chemical process safety: fundamentals with applications, 3rd ed. Pearson Education, Inc., Boston, pp. 245–246, 2011.
- Drysdale, D., An introduction to fire dynamics, 3rd ed., Wiley, West Sussex, pp. 272–274, 2011.
- Elbasuney, S., Mostafa, S.F., Continuous flow formulation and functionalization of magnesium di-hydroxide nanorods as a clean nano-fire extinguisher, *Power Technol.* 278 (2015) 72–83.
- Ewing, C.T., Faith, F.R., Romans, J.B., Hughes, J.T., Flame extinguishment properties of dry chemicals: extinction weights for small diffusion pan fires and additional evidence for flame extinguishment by thermal mechanisms, *J. Fire Prot. Eng.* 4 (1992) 35–52.
- Ewing, C.T., Faith, F.R., Romans, J.B., Siegmann, C.W., Ouellette, R.J., Hughes, J.T., Cathart, H.W., Extinguishing classB fires with dry chemicals: scaling studies, *Fire Technol.* 31 (1995) 17–43.

Fukuya, H., Ono, T., Abe, T., Ab initio Molecular orbital study of reaction of pentafluoroethyl radical with hydroxyl and hydrogen radicals, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72 (1999) 207–211.

Gäbler, C., Korb, M., Scaarschmidt, D., Speck, J.M., Hildebrandt, A., Lang, H., (Ferrocenylthienyl)phosphines for the Suzuki–Miyaura C, C coupling, *Inorg. Chem. Commun.* 54 (2015) 96–99.

Gerasimov, I.E., Knyazkov, D.A., Shmakov, A.G., Paletsky, A.A., Shvartsberg, V.M., Bolshova, T.A., Korobeinichev, O.P., Inhibition of hydrogen–oxygen flames by iron pentacarbonyl at atmospheric pressure, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 2523–2529.

Gollner, M.J., Detection and suppression of fires: a cornerstone of fire protection engineering, *Fire Technol.* 52 (2016) 1193–1196.

Haack, A., Fire protection in traffic tunnels—initial findings from large-scale tests, *Tunn. Underg. Space Technol.* 7 (1992) 363–375.

Hackne, A., Oberpriller, H., Ohnesorge, A., Hechtenberg, V., Müller, G., Heterogeneous sensor arrays: merging cameras and gas sensors into innovative fire detection systems, *Sens. Actuat. B. Chem.* 231 (2016) 497–505.

Herbert, I., The UK Buncefield incident—The view from a UK risk assessment engineer, *J. Loss Prev. Process Ind.* 23 (2010) 913–920.

Hayasaka, H., Noguchi, I., Purta, E.I., Yulianti, N., Vadreve, K., Peat-fire-related air pollution in Central Kalimantan, Indonesia, *Env. Poll.*, 195 (2014) 257–266.

Husted, B.P., Petersson, P., Lund, I., Holmstedt, G., Comparison of PIV and PDA droplet velocity measurement techniques on two high-pressure water mist nozzles, *Fire Saf. J.* 44 (2009) 1030–1045.

Jenft, A., Collin, A., Boulet, P., Pianet, G., Breton, A., Muller, A., Experimental and numerical study of pool fire suppression using water mist, *Fire Saf. J.* 67 (2014) 1–12.

Jones, A., Nolan, P.F., Discussions on the use of fine water sprays or mists for fire suppression, *J. Loss Prev. Process Ind.* 8 (1995) 17–22.

Joseph, P., Nichols, E., Novozhilov, V., A comparative study of the effects of chemical additives on the suppression efficiency of water mist, *Fire Saf. J.* 58 (2013) 221–225.

Kealy, T.J., Pauson, P.L., A new type of organo-iron compound, *Nature* 168 (1951) 1039–1040.

- Kharlamova, M.V., Sauer, M., Saito, T., Sato, Y., Suenaga, K., Pichler, T., Shiozawa, H., Doping of single-walled carbon nanotubes controlled via chemical transformation of encapsulated nickelocene, *Nanoscale* 7 (2015) 1383–1391.
- Kim, A.K., Dlugogorski, B.Z., Multipurpose overhead compressed-air foam system and its fire suppression performance, *J. Fire Prot. Eng.* 8 (1997) 133–150.
- Koizumi, T., Takebuchi, M., Complex influence of wind and topography in predicting area of fire spread for forest fires: as exemplified by a forest fire in Kakamigahara city, *J. Jpn. For. Soc.* 88 (2006) 211–220.
- Koshiba, Y., Ohtani, H., Public perception of physical risks: effects of the experience of repeated explosion accidents at a chemical plant, *O. J. Saf. Sci. Technol.* 5 (2015) 45–54.
- Kuwano, R., Uemura, T., Saitoh, M., Ito, Y., A trans-chelating bisphosphine processing only planar chirality and its application to catalytic asymmetric reactions, *Tetrahedron: Asymmetry* 15 (2004) 2263–2271.
- LeFort, G., Marshall, A.W., Pabon, M., Evaluation of surfactant enhanced water mist performance, *Fire Technol.* 45 (2009) 341–354.
- Levendis, Y., Ergut, A., Delichatsios, M., Cryogenic extinguishment of liquid pool fires, *Process Saf. Prog.* 29 (2010) 79–86.
- Liang, T.L., Liu, M., Liu, Z., Zhong, W., Xiao, X., Lo, S., A study of the probability distribution of pool fire extinguishing times using water mist, *Process Saf. Env. Prot.* 93 (2015) 240–248.
- Linteris, G.T., Katta, V.R., Takahashi, F., Experimental and numerical evaluation of metallic compounds for suppressing cup-burner flames, *Combust. Flame* 138 (2004) 78–96.
- Linteris, G., Rumminger, M.D., Babushok, V.I., Catalytic inhibition of laminar flames by transition metal compounds, *Prog. Ener. Combust. Sci.* 34 (2008) 288–329.
- Linteris, G., Rumminger, M.D., Babushok, V.I., Tsang, W., Flame inhibition by ferrocene and blends of inert and catalytic agents, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 2965–2972.
- Linteris, G.T., Takahashi, F., Katta, V.R., Cup-burner flame extinguishment by CF<sub>3</sub>Br and Br<sub>2</sub>, *Combust. Flame* 149 (2007) 91–103.
- Liu, Z., Habtemariam, A., Pizarro, A.M., Clarkson, G.J., Sadler, P.J., Organometallic iridium (III) cyclopentadienyl anticancer complexes containing C, N-chelating ligands, *Organomet.* 30 (2011) 4702–4710.

Mabuhay, J.A., Nakagoshi, N., Isagi, Y., Soil microbial biomass, abundance, and diversity in a Japanese red pine forest: first year after fire, *J. For. Res.* 11 (2006) 165–173.

Mayor-López, M.J., Weber, J. DFT calculations of the binding energy of metallocenes, *Chem. Phys. Lett.* 281 (1997) 226–232.

Méndez-Garabetti, M., Bianchini G., Caymes-Scutari, P., Tardivo, M.L., Increase in the quality of the prediction of a computational wildfire behavior method through the improvement of the internal metaheuristic, *Fire Saf. J.* 82 (2016) 49–62.

Morikawa, T., An improved sodium carbonate-based extinguishant for sodium fires, *Fire Technol.* 12 (1976) 124–132.

NFPA 750, Standard on water mist fire protection systems, 2015 ed., Quincy, MA, 2015.

Ohtani H., Ueno Y., Koshiha Y., Experimental study on fire extinguishing ability of iron compounds and manganese chloride, *Proc. As. Pac. Symp. Saf.* 7 (2011) 81–84.

Okabe, T., Nakazaki, K., Igaue, T., Nakamura, N., Donnio, B., Guillon, D., Gallani, J.-L., Synthesis and physical properties of ferrocene derivatives. XXI. Crystal structure of a liquid crystalline ferrocene derivative, *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 63–68.

Penman, T.D., Bradstock, R.A., Price, O.F., Reducing wildfire risk to urban developments: simulation of cost-effective fuel treatment solutions in south eastern Australia, *Env. Model. Softw.* 52 (2014) 166–175.

Pohle, R., Simon, E., Schneider, R., Fleischer, M., Sollacher, R., Gao, H., Müller, K., Jauch, P., Loepfe, M., Frerichs, H.-P., Wilbertz, C., Fire detection with low power fet gas sensors, *Sens. Actuat. B. Chem.* 120 (2007) 669–672.

Rumminger, M.D., Reinelt, D., Babushok, V., Linteris, G.T., Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl, *Combust. Flame* 116 (1999) 207–219.

Reinelt, D., Linteris, G.T., Experimental study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl, *Proc. Symp. (Int.) Combust.* 26 (1996) 1421–1428.

Saito, Y., Iwakawa, N., Nakamura, K., Satoyama and fire prevention, *J. Jpn. Inst. Landsc. Architect.* 66 (2003) 195–198.

Senecal, J.A., Flame extinguishing in the cup-burner by inert gases, *Fire Saf. J.* 40 (2005) 579–591.

Slovic, P., The perception of risk, in: Kasperson, R.E., Renn, O., Slovic, P., Brown, H.S., Emel, J., Goble, R., Kasperson, J.X., Ratick, S. (Eds.), The social amplification of risk: a conceptual framework. Earthscan Publications, London, pp. 232–245, 2011.

Su, J.Z., Kim, A.K., Suppression of pool fires using halocarbon streaming agents, *Fire Technol.* 38 (2002) 7–32.

Su, J.Z., Kim, A.K., Crampton, G.P., Liu, Z., Fire suppression with inert gas agents, *J. Fire Prot. Eng.* 11 (2001) 72–87.

Tedim, F., Leone, V., Xanthopoulos, G., A wildfire risk management concept based on a special-ecological approach in the European Union: fire smart territory, *Int. J. Disast. Risk Manag.* 18 (2016) 138–153.

Tsukahara, M., Koshiba, Y., Ohtani, H., Effectiveness of downward evacuation in a large-scale subway fire using Fire Dynamics Simulator, *Tunn. Underg. Space Technol.* 26 (2011) 573–581.

US Fire Statistics, Residential building fire trends,  
[https://www.usfa.fema.gov/downloads/pdf/statistics/res\\_bldg\\_fire\\_estimates.pdf](https://www.usfa.fema.gov/downloads/pdf/statistics/res_bldg_fire_estimates.pdf) (accessed in 2016).

Zhou, Z., Shi, Y., Gao, Z., Li, S., Wildfire smoke detection based on local extremal region segmentation and surveillance, *Fire Saf. J.* 85 (2016) 50–58.

Zirakzadeh, A., Schuecker, R., issensteiner, W., Synthesis of chiral, non-racemic ferrocene derivatives by ortho-metallation and partial reductive removal of ortho-directing amino groups, *Tetrahedron: Asymmetry* 21 (2010) 1494–1502.

樺山紘一, 河野通方, 下村道子, 徳本恒徳, 平野敏右編, 火の百科事典, 丸善, 東京, 1999.

川口朋子, 戦時下建物疎開の執行目的と経過の変容, 日本建築学会計画系論文集 76 (2011) 1509–1515.

危険物保安技術協会, 東日本大震災における危険物施設の被害概要, 地区ごとにみる屋外タンク貯蔵所関連施設の被害「仙台地区」, *Safety & Tomorrow* 139 (2011) 10–24.

島津朋彦, 土井敏行, 関澤愛, 住宅用火災警報器の奏功事例の分析, *火災* 66 (2016) 10–15.

消防庁, 平成 26 年 (1 月～12 月) における火災の概要, 2015  
[http://www.fdma.go.jp/neuter/topics/houdou/h27/04/270413\\_houdou\\_1.pdf](http://www.fdma.go.jp/neuter/topics/houdou/h27/04/270413_houdou_1.pdf) (accessed in 2016).

消防庁, 新潟県糸魚川市大規模火災 (第9報)  
<http://www.fdma.go.jp/bn/%E7%B3%B8%E9%AD%9A%E5%B7%9D%E5%B8%82%E5%A4%A7%E8%A6%8F%E6%A8%A1%E7%81%AB%E7%81%BD%EF%BC%88%E7%AC%AC9%E5%A0%B1%EF%BC%89.pdf>

消防庁危険物保安室, 平成 26 年中の危険物に係る事故の概要, Safety & Tomorrow 162 (2015) 19–23.

消防庁消防白書 [http://www.fdma.go.jp/neuter/topics/houdou/h27/04/270413\\_houdou\\_1.pdf](http://www.fdma.go.jp/neuter/topics/houdou/h27/04/270413_houdou_1.pdf) (accessed in 2016).

高橋洋子, 須崎紳一郎, 勝見敦, 原田尚重, 諸江雄太, 蕪木友則, 中澤佳穂子, 消火薬剤を口腔内に噴射し, 心停止に陥った1例, 日本救急医学会誌 18 (2007) 208–215.

中川敬一郎, インドの経済発展と企業者活動, 経営史学 4 (1969) 39–54.

日本火災学会編 a, 火災便覧, 第 3 版, 共立出版, 東京, pp. 331–333, 1997.

日本火災学会編 b, 火災便覧, 第 3 版, 共立出版, 東京, pp. 89–92, 1997.

寶金清博, 超高齢社会と地域医療, 学術の動向 20 (2015) 59–62.

山下邦博, 酒田市大火の延焼状況等に関する調査報告 (I), 火災 27 (1977) 3–22.

吉田聖一, 海外で発生した石油タンクの事故, Safety & Tomorrow 166 (2016) 31–39.



Table 1.1 List of major fires after WW II.

発生年	火災	死者数	文献
1972	千日デパート火災	118	(日本火災学会, 1997)
1972	北陸トンネル火災	30	(Haack, 1992)
1976	酒田大火	1	(山下, 1977)
1979	日本坂トンネル火災	7	(Haack, 1992)
1982	ホテルニュージャパン火災	33	(日本火災学会, 1997)
2003	大邱地下鉄火災	192	(Tsukahara et al., 2011)
2016	糸魚川市大規模火災	0	(消防庁, 2016)

Table 1.2 List of Inert-gas fire suppressants.

Suppressant name	N <sub>2</sub> (%)	Ar (%)	CO <sub>2</sub> (%)
Argotec (IG-01)	0	100	0
Argonite (IG-55)	50	50	0
Inergen (IG-541)	52	40	8
NN-100 (IG-100)	100	0	0

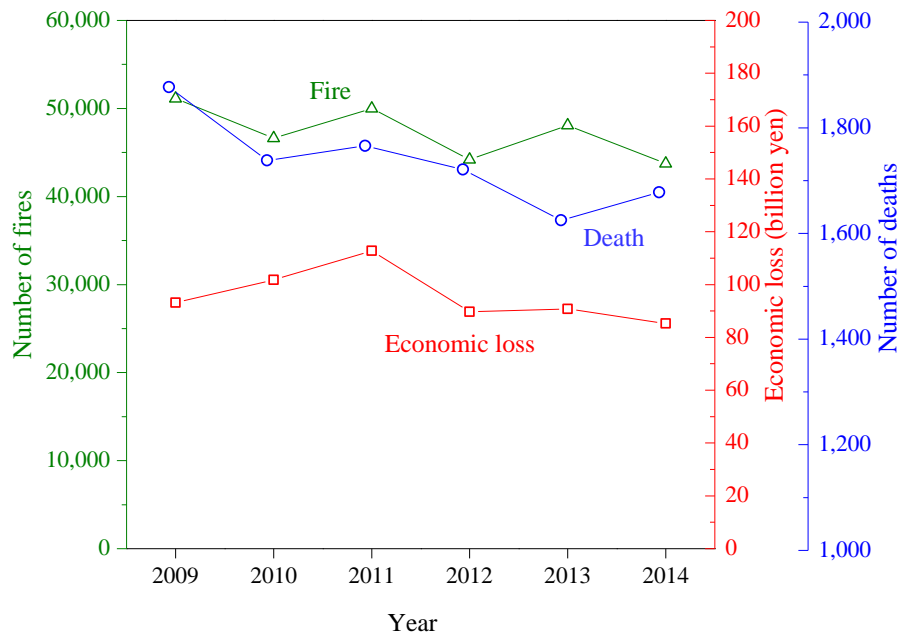


Fig. 1.1 Trends in fires, deaths, and economic losses from 2009 to 2014 in Japan (adapted from 消防庁, 2015).

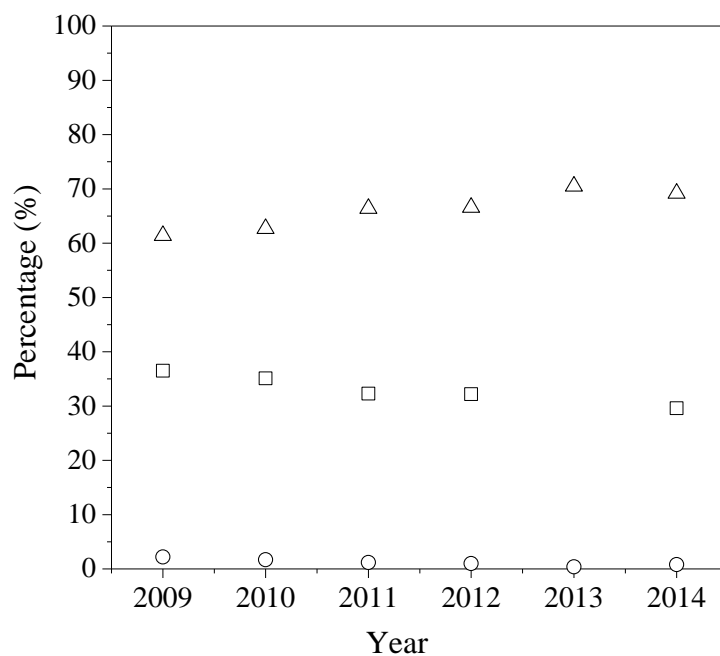


Fig. 1.2 Distribution of fire deaths by age from 2009 to 2014 in Japan (adapted from 消防庁, 2015). Circles: Age 5 or younger, squares: Age 6–64, triangles: Age 65 or older.

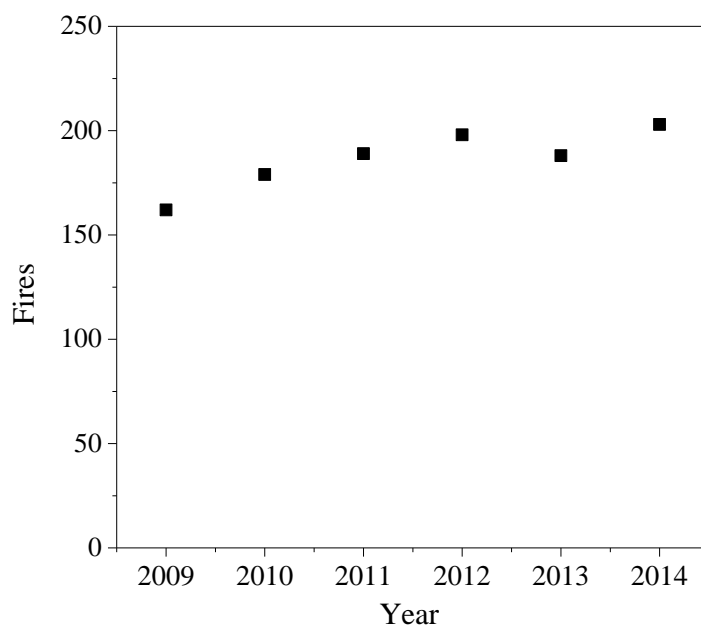


Fig. 1.3 Trends in fires at facilities handling and storing dangerous goods from 2009 to 2014 in Japan (adapted from [消防庁危険物保安室, 2015](#)).

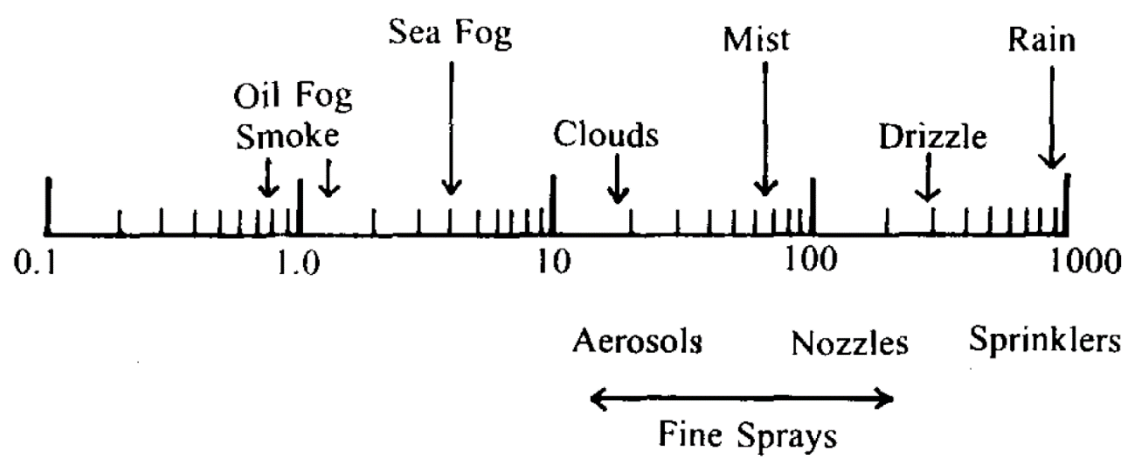


Fig. 1.4 Spectrum of droplet diameters ( $\mu\text{m}$ ) (adapted from [Jones & Nolan, 1995](#)).

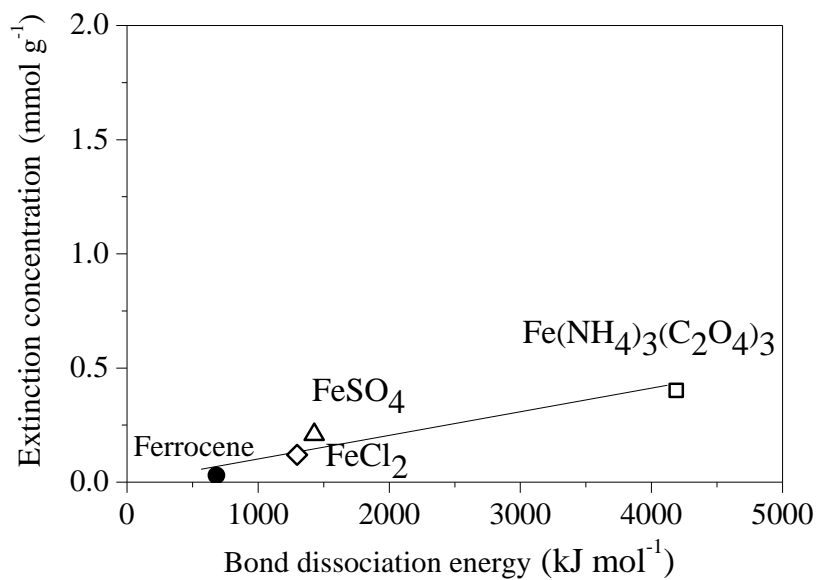


Fig. 1.5 Extinction concentrations versus bond dissociation energy for iron compounds. The flame inhibition efficiency increases with a decrease in the extinction concentration (adapted from Ohtani et al., 2011).

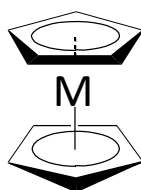


Fig. 1.6 Chemical structure of metallocene. “M” denotes transition metal cation.

## 第 2 章 メタロセンの燃焼抑制効果に関する検討

- 2. はじめに
- 2.1 想定される燃焼抑制機構
- 2.2 本研究で採用するろ紙燃焼法の妥当性
- 2.3 メタロセンが付着したろ紙の下方火炎伝ば速度
  - 2.3.1 用いた試薬
  - 2.3.2 ろ紙試料の作製方法
  - 2.3.3 ろ紙燃焼実験方法
  - 2.3.4 ろ紙燃焼実験結果
- 2.4 熱重量分析
  - 2.4.1 用いた試薬
  - 2.4.2 TG 測定方法
  - 2.4.3 TG 測定結果
  - 2.4.4 速度論解析方法
  - 2.4.5 速度論解析結果
- 2.5 遷移金属の燃焼抑制効果のランキング
- 2.6 酸素および水分がクロモセン, マンガノセン, およびフェロセンの燃焼抑制効果に及ぼす影響
- 2.7 第 2 章のまとめ

### 第 2 章の参考文献

### 図表



## 2. はじめに

本章における目的は、メタロセンを用いて、遷移金属種の燃焼抑制効果に及ぼす影響を系統的に評価することである。燃焼抑制効果は、燃焼抑制化合物を気相に導入し、予混合火炎を用いて燃焼速度を測定することで決定することが多い (Shmakov et al., 2005)。しかしながら、本章で用いたメタロセンは後述するように蒸気圧が極めて低く (Emel'yanenko et al., 2007)、気相に予め導入することが難しい。そこで、本研究ではメタロセンを熱的に薄い短冊状ろ紙に付着させ、その下方火炎伝ば速度を測定することで、系統的に遷移金属種の燃焼抑制効果を評価する。

第 2 章では、本研究で用いるろ紙燃焼法の背景を 2.1–2 節、メタロセンの燃焼抑制効果の評価および燃焼抑制効果を発現する相の決定を 2.3–5 節、燃焼抑制効果に与える水分の影響を 2.6 節で論述する。

### 2.1 想定される燃焼抑制機構

まず、学術用語について言及する。燃焼抑制 (flame inhibition) とは火炎を減衰させること、すなわち燃焼における総括の発熱反応を抑えることであり、必ずしも火が消えることとは同義ではない。一方、消火や消炎 (fire extinguishment, flame extinction) とは、火炎が安定的に維持できずに正しく火が消えることである (Linteris et al., 2008)。

気相におけるラジカルの再結合反応は抑制剤の濃度に大きく影響され、燃焼抑制剤が超平衡濃度で存在する場合に効果的にラジカル再結合反応が進行することが知られている (Linteris et al., 2008)。ただし、抑制剤濃度が高濃度になり過ぎると、その効果は急速に低下する。Gerasimov らや Rumminger らは、鉄化合物 (ペンタカルボニル鉄) を用いた場合、分解生成物である Fe, FeO<sub>2</sub>, FeOH, Fe(OH)<sub>2</sub> が抑制効果を発現するための重要な中間化学種であることを報告した (Gerasimov et al., 2011, Rumminger et al., 1999)。同様に、Cr 化合物の場合は Cr, CrO, CrO<sub>2</sub>, HCrO<sub>3</sub>, Co 化合物では Co, CoO, CoOH, Co(OH)<sub>2</sub> (Linteris et al., 2008), Mn 化合物では Mn, MnO<sub>2</sub>, MnOH, Mn(OH)<sub>2</sub> (Linteris et al., 2002) が負触媒活性のある中間化学種であることが分かっている。すなわち、多くの遷移金属化合物の燃焼抑制効果の発現には、その金属、金属酸化物、金属水酸化物が深く関与している。例として、Fe および Mn に係る気相における反応経路をそれぞれ図 2.1 および 2.2 に示す。

ただし、上述した抑制モデルはあくまで気相におけるラジカル再結合反応である点に留意が必要である。本章ではメタロセンが付着したろ紙の燃焼を考えるが、後述するように、ろ紙の燃焼プロセスには、ろ紙の構成成分であるセルロースの分解、分解生成物ガスの燃焼、残さチャーの酸化が考えられる (Amutio et al., 2012, Cheng et al., 2012)。このうち、分解生成物ガスの燃焼は気相反応であり、その他は固相反応と見なせる。メタロセンまたはメタロセン分解生成物が、たとえば固相においてセルロースの分解を阻害すれば、見かけ上燃焼抑制効果を発現することになる。従って、メタロセンの燃焼抑制機構を推定する場合、燃焼抑制効果を発現する相を決定する必要がある。すなわち、固相においてメタロセンが燃焼抑制効果を発現するかどうかを明らかにする必要があると考えられる。

## 2.2 本研究で採用するろ紙燃焼法の妥当性

先述したように、有機鉄化合物ではペンタカルボニル鉄を用いて、その燃焼抑制効果に係る研究が多く行われた。これらの研究では、ペンタカルボニル鉄の蒸気圧が高いことを利用して (20 °C で約 3000 Pa, Wiesli et al., 2007), 燃焼速度を計測することで容易にその抑制効果を見積もりやすい予混合火炎に直接導入している (Reinelt et al., 1996). 一方、たとえばフェロセンの蒸気圧はペンタカルボニル鉄の 1/1200 の 2.5 Pa (25 °C) しかなく (Emel'yanenko et al., 2007), 本研究で評価を行うメタロセンの蒸気圧は極めて小さい。従って、本研究で用いるメタロセンを直接気相に導入することは難しいため、別の方法を採用する必要がある。

そこで本研究では、火炎伝ば速度を測定することで抑制効果を定量的に評価できるろ紙燃焼法を採用した。この方法では、短冊状に切り出したろ紙に抑制剤を均一に付着させた後、着火してセルロースから成るろ紙上の火炎伝ば速度を測定する技法である (泉川ら, 1983, 大谷ら, 2000). 固体可燃物であるセルロースの燃焼反応は複雑であるため、この方法では反応解析は難しい。しかしながら、先述した通り、気相における基本的なラジカル再結合反応は解明されていること、および本章の目的が第 3 章以降に用いるためのメタロセンをスクリーニング的に選別することを主眼に置いているため、本研究ではろ紙燃焼法を用いることにした。これに加え、セルロースは典型的な固体可燃物であるため、これを用いてメタロセンの燃焼抑制効果を評価することに意味を十分見出すことができると言える。

次に、短冊状ろ紙上における火炎伝ばについて論述する。固体可燃物における下方火炎伝ばの模式図を図 2.3 に示す。ここでは、火炎は下方向に伝ばし、雰囲気である空気は上方向に流れ場を形成している。任意の着火源により着けた火が固体上を燃え広がっていく際、火炎からの熱が固体可燃物の未燃焼部分をまず加熱する。その後、熱分解により生じた分解生成ガスが流れてきた空気と混合して拡散火炎を形成する。従って、下方火炎伝ばを考える際、基本的にその伝ば速度は未燃焼部の固相への伝熱速度に強く影響される。燃焼プロセスにおいて、高温部の気相から未燃焼部の固相への伝熱は、対流熱伝達が支配的であることが報告されている (平野 & 田沢, 1976)。

熱的に薄い下方火炎伝ばを表現する式として、de Ris 式が有名である (Wichman, 2003). 火炎伝ば速度を  $U$ , 固体可燃物の密度を  $\rho_s$ , 燃焼に係るエンタルピーを  $\Delta H_c$ , 固体可燃物の断面積を  $S (= w \times l)$ , 火炎から固体可燃物への伝熱速度を  $\dot{Q}$  とすると、式 (2.1) が成立する。

$$\dot{Q} = \rho_s U S \Delta H \quad (2.1)$$

ここで、 $\dot{Q}$  および  $\Delta H_c$  は、火炎からの熱流束  $\dot{q}''$ , 加熱部長さ  $\delta_L$ ,  $w$ , 固体可燃物の熱容量  $c_{ps}$ , 固体可燃物の分解温度  $T_g$ , 雰囲気温度  $T_\infty$  を用いてそれぞれ式 (2.2) および式 (2.3) で表すことができる。

$$\dot{Q} = \dot{q}'' \delta_L w \quad (2.2)$$

$$\Delta H = c_{ps} (T_g - T_\infty) \quad (2.3)$$



従って、式 (2.1)–(2.3) から、 $U$  は式 (2.4) のように表される。

$$U = \frac{\dot{q}'' \delta_L}{\rho_s c_{p_s} l (T_g - T_\infty)} \quad (2.4)$$

熱的に薄い固体可燃物の場合、その分解温度まで一様に加熱されると考えることができるため、 $\dot{q}''$  を式 (2.5) のように表せ、これを式 (2.4) に代入すると de Ris 式 (2.6) を導くことができる。

$$\dot{q}'' = \frac{\lambda_g (T_g - T_\infty)}{\delta_L} \quad (2.5)$$

$$U = \frac{\lambda_s}{\rho_s c_{p_s} l} \left( \frac{T_f - T_g}{T_g - T_\infty} \right) \quad (2.6)$$

ここで、 $\lambda_g$ ,  $T_f$  はそれぞれ固体可燃物の熱伝導率および火炎温度である。この式から自明的であるが、熱的に薄い固体可燃物を考えた際、火炎伝ば速度はその厚さに反比例する。

熱的に厚い固体可燃物の場合、固相内の熱伝導が無視できなくなる。上方火炎伝ばの場合は、対流と拡散輸送が同時に起こるため、解析が難しくなる傾向にある (Ronney et al., 1995)。一方、熱的に薄い固体可燃物の場合、固相内における未燃焼部への熱伝導の影響は、対流熱伝達に比べて無視できる。これに加え、伝ば速度の再現性も、下方伝ばの方が上方伝ばに比べて再現性が良いことが多く (Avinash et al., 2016)、かつ下方火炎伝ば速度は比較的容易に測定できる (Bhattacharjee et al., 2015)。本研究においても、メタロセンが付着した熱的に薄い短冊状ろ紙の下方火炎伝ば速度を測定することで、メタロセンの燃焼抑制効果の比較検討を行う。なお、後述するように、単位ろ紙質量あたりに付着させるメタロセン濃度は極めて低いことから、固体可燃物であるろ紙の厚さ、密度、熱伝導率への影響は限定的であると考えられる。Bhattacharjee らにより、下方火炎伝ば速度は雰囲気組成、雰囲気の流れ、雰囲気圧力、および重力により影響を受けることが報告されている (Bhattacharjee et al., 2013)。しかしながら、本研究ではこれらを実験パラメータに設定せず、一定としている。従って、本研究で用いたろ紙燃焼法は、メタロセンの燃焼抑制効果を直接比較できる妥当な方法であると考えられる。

メタロセンが気相で燃焼抑制効果を持つ場合、下方火炎伝ば速度の低下が観測されることが考えられる。また、固相で燃焼抑制効果を発現する際、セルロースの分解を阻害して分解生成ガスの発生量を減少させ、結果的に下方火炎伝ば速度が遅くなると考えられる。これらは、気相だけでなく固相における燃焼抑制効果も観測されてしまうろ紙燃焼法だけではメタロセンの燃焼抑制効果を発現する相を決定するには不十分であることを示唆している。そこで、後述する通り熱重量分析 (TG) による解析も行い、発現相の解明を行う。

## 2.3 メタロセンが付着したろ紙の下方火炎伝ば速度

### 2.3.1 用いた試薬

ここで用いたメタロセンは、クロモセン (CrCp<sub>2</sub>), マンガノセン (MnCp<sub>2</sub>), フェロセン (FeCp<sub>2</sub>), コバルトセン (CoCp<sub>2</sub>), ニッケロセン (NiCp<sub>2</sub>), ルテノセン (RuCp<sub>2</sub>), およびオスモセン (OsCp<sub>2</sub>) であり, 各化学構造, 純度, 製造元を表 2.1 にまとめる. ニッケロセンの純度は >95% であるが, その他のメタロセンは >98% の純度を有する. 本実験では, 再結晶などの精製は行わず, 特段述べなければそのまま用いた. メタロセンの比較対象として, 既存粉末消火剤の有効成分であるリン酸二水素アンモニウム (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, >99%, 関東化学) も用いた.

これらのメタロセンを選定したのは, Cr, Mn, Fe, Co, Ni は連続した原子番号を有する第 4 周期に属する遷移金属であること, ならびに Ru および Os は Fe と同じく第 8 族に属する遷移金属であることが理由として挙げられる. すなわち, 周期律的に隣接した元素を用いることで, 系統的にそれらの燃焼抑制効果を評価できると考えられる. また, これらのメタロセンは, 中心金属の二価のカチオンが 2 つのシクロベンタジエニルアニオンに挟まれた単核化合物であり, 基本的には共通の化学構造様式を持つ.

メタロセンを溶解させるための有機溶媒には, メタロセンの溶解性および蒸発特性を勘案して *n*-ヘキサン (>98%) およびトルエン (>98%) を選定した. なお有機溶媒は, 水による影響を排除するために, 活性化したモレキュラーシーブにより完全に脱水した. 水にはイオン交換水を用いた (<1 μS cm<sup>-1</sup>).

ろ紙は, 東洋濾紙社製の 4A ろ紙 (*l* = 0.18 mm,  $\rho_s$  = 96 g m<sup>-2</sup>) を用いた. ろ紙は, 天然セルロースから成る典型的な固体可燃物である. 後述するように, 実験装置内に短冊状に切り出したろ紙試料を垂直に湾曲なく立てる必要があるため, 硬質ろ紙を選定した. このろ紙は, 表面の平滑性が高いだけでなく, 繊維の毛羽立ちがなく灰分量も極めて少ない (0.025%) ことから, 本実験系に適したろ紙であると考えられる.

### 2.3.2 ろ紙試料の作製方法

ハサミを用いて円状のろ紙を *l* = 120.0 mm, *w* = 5.0 mm の短冊状に切り出した. なお, 極少量の金属粉が付着するのを防ぐために, PTFE コーティングされたハサミを用いた. 短冊状のろ紙を真空デシケータ内で 48 h 乾燥させた後, 窒素 (>99.99%) 置換したグローブボックス内で乾燥ろ紙試料質量 (*m<sub>p</sub>*) を測定した. これとは別に, 任意の濃度のメタロセンのトルエンまたは *n*-ヘキサン溶液を調製し, これに十分に乾燥した短冊状ろ紙を任意の時間浸漬させた. なお, これら溶媒は, メタロセンとの反応性が無く, かつメタロセンの溶解性が高いため, 選択した (Wrackmeyer et al., 1995). 一方, リン酸二水素アンモニウムの場合は, 当然ながら有機溶媒に不溶であるから, 溶媒にはイオン交換水を用いた. その後, 短冊状ろ紙を溶液から取り出してデシケータ内で任意の時間乾燥させた. なお, 溶媒が少しでも残存していると, 後述する下方火炎伝ば速度の測定に影響を与えることが十分に考えられる. 従って, メタロセン溶液への浸漬実験とは別に, 短冊状ろ紙をトルエン, *n*-ヘキサン, またはイオン交換水に浸漬させた後に, 初期質量までに戻るまでの時間, すなわち乾燥に必要な時間を算出し, これを参考にした. メタロセンが任意の濃度で付着したろ紙を, 同様に窒素置換したグローブボックス内で秤量し, 試料質量 (*m<sub>s</sub>*) を算出した.

単位ろ紙質量あたりのメタロセン濃度 (*C<sub>s</sub>*) は, 式 (2.7) により算出した.

$$C_s = \left( \frac{m_s}{m_p} - 1 \right) / M \quad (2.7)$$

ここで、 $M$  はメタロセン、リン酸二水素アンモニウムの分子量または式量である。なお、もしメタロセンがろ紙上に不均一に付着した場合は火炎伝ば速度が一定にならず、その評価が単純ではなくなると考えられる。しかしながら、見かけ上、短冊状のろ紙上において色ムラがなく、均一にメタロセンが付着したろ紙が作製できたものと考えられる。

### 2.3.3 ろ紙燃焼実験方法

図 2.4 に実験装置図を示す。実験装置は、透明なアクリルチューブ、試料ホルダー、マスフローコントローラ、および整流部からなる。アクリルチューブは、直径が 80 mm、長さが 300 mm である。雰囲気の流れは火炎伝ば速度に影響する場合もあるが、熱的に薄い試料を用いた場合の下方火炎伝ばでは、その影響は極めて限定的であることが報告されている (Ronney et al., 1995)。この既往研究の知見を踏まえ、アクリルチューブ内の空気流れおよび火炎を乱さない十分量の乾燥空気をアクリルチューブの下部から整流部を通じて  $5.0 \text{ L min}^{-1}$  で流した。なお、アクリルチューブ内の空気の流れはスモークテストにより確認した。

クリップ状の試料ホルダーで試料ろ紙下部をつまみ、アクリルチューブ内に保持される。なお実験中、試料ろ紙は曲がらずに鉛直に立っていることを確認した。任意のライターを用いてろ紙試料の最上端に火を付けた。下方火炎伝ば速度は最上端から 10 mm および最上端から 90 mm の間を進む時間を計測し、80 mm をその時間で除することで算出した。最上端からではなく、最上端の 10 mm 下から測定を開始するのは、着火源の影響を排除するためである。

本研究では、試料が任意の濃度で付着した短冊状ろ紙の下方火炎伝ば速度 ( $U_s$ ) を、試料が何も付着していない短冊状ろ紙の下方火炎伝ば速度 ( $U_p$ ) で除することで、無次元火炎伝ば速度 ( $V$ ) を式 (2.8) に従って算出した。

$$V = U_s / U_p \quad (2.8)$$

### 2.3.4 ろ紙燃焼実験結果

まず初めに、試料が何も付着していない短冊状ろ紙の下方火炎伝ば速度を測定した。その結果、 $U_p = 2.68 \text{ mm s}^{-1}$  (その標準偏差は  $0.01 \text{ mm s}^{-1}$ ) であり、図 2.5 に示した文献値 (Drysdale, 2015a) と同程度の値が得られたことを確認した。

図 2.6 に評価基準となる既存消火剤の有効成分であるリン酸二水素アンモニウムを付着させた短冊状ろ紙の下方火炎伝ば速度の挙動を示す。リン酸二水素アンモニウムの濃度が増加するにつれ、無次元火炎伝ば速度は徐々に低下し、 $5.25 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  で消炎に至ることが分かった。すなわち、リン酸二水素アンモニウムの消炎濃度 ( $C_E$ ) は、 $C_E = 5.25 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  と求められた。なお、リン酸二水素アンモニウムを用いた場合は、 $0\text{--}5.25 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  の濃度範囲において、無炎燃焼は観察されなかった。

図 2.7a および b にそれぞれルテノセンおよびオスモセンが付着したろ紙における無次元

火炎伝ば速度の結果を示す。図 2.7 において、エラーバーは標準偏差 ( $\sigma$ ) を示す。この図から分かるように、ルテノセンまたはオスモセンが付着したろ紙の無次元火炎伝ば速度は、各メタロセン濃度が低い時は徐々に低下し、いずれ極小値を取った後、再び上昇するという同じような挙動を示した。すなわち、ある程度メタロセン濃度が高くなると、燃焼抑制効果が減少するというを示唆する結果であった。ルテノセン試料およびオスモセン試料における無次元火炎伝ば速度が極小値を示した各メタロセン濃度は、それぞれ  $4.96 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  および  $2.74 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  であり、その時の無次元火炎伝ば速度はそれぞれ 0.85 および 0.87 であった。ルテノセンおよびオスモセンは消炎には至らなかった。なお、図 2.7c および d にそれぞれルテノセンおよびオスモセンが付着したろ紙の燃焼の様子を示す。先述した通り、ルテノセンおよびオスモセンは試験した濃度範囲では有炎燃焼であった。

図 2.8a-e にそれぞれニッケロセン、コバルトセン、フェロセン、マンガノセン、およびクロモセンが付着したろ紙における無次元火炎伝ば速度の結果を示す。図 2.8a, b に示したニッケロセンおよびコバルトセンを用いた場合、低濃度域ではメタロセン濃度に従って無次元火炎伝ば速度が低下していくが、極小値を取った後、再び無次元火炎伝ば速度が増加するという、先に示したルテノセンおよびオスモセンと同じような挙動を示した。なお、ニッケロセンおよびコバルトセンを用いた場合、ともにこのメタロセン濃度域では無炎燃焼は観測されず、有炎燃焼のみが見られた。また、ニッケロセンおよびコバルトセンでは消炎には至らなかった。他方、メタロセンにフェロセンを用いた場合は、 $0 \leq C_s < 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  の濃度域において、急激に無次元火炎伝ば速度が減少した ( $2.0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ )。  $0 \leq C_s < 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  のフェロセン濃度域において有炎燃焼が観測されたが、その後フェロセン濃度が増加していくと、無炎燃焼に遷移した ( $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \leq C_s < 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ )。さらにフェロセン濃度が増加すると、 $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \leq C_s \leq 9.00 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  において、無次元火炎伝ば速度がゼロになり、消炎が観測された。この図から、フェロセンの消炎濃度は  $C_E = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  と決定された。なお、フェロセンは、既存消火剤の有効成分であるリン酸二水素アンモニウムの約 1/11 の消炎濃度であることが分かった。従って、フェロセンは優れた燃焼抑制剤であると言える。しかしながら、フェロセンにおいても先述したメタロセンと同様に、フェロセン濃度が  $9.00 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} < C_s$  の領域において、無次元火炎伝ば速度が  $V > 0$  になり、フェロセン濃度が高くなってくると消炎できなくなることが分かった。この現象は、第 1 章でも論述した通り、Rumminger らが報告した 同じく有機鉄化合物である  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  や Linteris らが報告した  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  と同様の傾向が観測された (Rumminger et al, 1999, Linteris et al., 2000)。メタロセンにマンガノセンを用いた場合は、 $0 \leq C_s \leq 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$  のマンガノセン濃度域においては有炎燃焼であったが、 $1.00 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} < C_s < 1.50 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  において無炎燃焼となり、 $C_s = 1.50 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  で消炎に至った。従って、マンガノセンの消炎濃度は  $C_E = 1.50 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  となり、この値はリン酸二水素アンモニウムのそれと比べた場合は 1/35 であり、マンガノセンもフェロセンと同様に優れた燃焼抑制効果を発現することが分かった。メタロセンにクロモセンを用いた場合、 $0 \leq C_s \leq 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$  のクロモセン濃度域においては有炎燃焼であったが、 $1.00 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} < C_s < 6.00 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$  において無炎燃焼となり、 $C_s = 7.00 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$  で消炎に至った。この結果は、クロモセンの消炎濃度が  $C_E = 7.00 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$  であることを意味し、クロモセンは、リン酸二水素アンモニウムに比べて 1/75 の消炎濃度を示すことを明らかにした。なお、本実験系において、フェロセンで観測された高濃度域における無次元火炎伝ば速度の再上昇がクロモセンおよびマンガノセンで見られなかった理由は、単純にろ紙に対する吸着限界に起因していると考えられる。すなわち、クロモセンおよ



びマンガノセンはろ紙に対する吸着性がフェロセンに比べて良くなかったため、結果的に無次元火炎伝ば速度が再上昇する高濃度域までこれらが付着できなかったと言える。

表 2.2 にリン酸二水素アンモニウム、ルテノセン、オスモセン、ニッケロセン、コバルトセン、フェロセン、マンガノセン、およびクロモセンの消炎濃度をまとめたものを示す。なお、先述した通り、ルテノセン、オスモセン、ニッケロセン、およびコバルトセンでは消炎に至らなかったため、最も小さくなった無次元火炎伝ば速度 ( $V_{\min}$ ) も合わせて表に示す。消炎に至ったものでは、リン酸二水素アンモニウムの場合、 $C_E = 5.25 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ,  $V_{\min} = 0$ , フェロセンの場合  $C_E = 0.50 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ,  $V_{\min} = 0$ , マンガノセンの場合  $C_E = 0.15 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ,  $V_{\min} = 0$ , クロモセンの場合  $C_E = 0.07 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ,  $V_{\min} = 0$  であった。一方、消炎に至らなかったものでは、ルテノセンの場合  $V_{\min} = 0.87$ , オスモセンの場合  $V_{\min} = 0.87$ , ニッケロセンの場合  $V_{\min} = 0.34$ , コバルトセンの場合  $V_{\min} = 0.25$  であった。従って、メタロセンの燃焼抑制効果の順列は、その効果が高い方から クロモセン > マンガノセン > フェロセン > コバルトセン > ニッケロセン > オスモセン > ルテノセンになることが分かった。

## 2.4 熱重量分析 (TG)

前節の 2.3 節において、メタロセンが付着した短冊状ろ紙の下方火炎伝ば速度を測定し、その順列を明らかにした。しかしながら、先述した通り、メタロセンの燃焼抑制機構を推察する上で、その熱的挙動を明らかにする必要がある。そこで、ろ紙の構成成分である天然セルロース粉末に任意のメタロセンを混ぜた試料を用いて、温度に対する試料の重量変化を測定することで、メタロセンの熱的挙動および Kissinger 法を用いてメタロセンが燃焼抑制効果を発現する相の解明を行う。熱重量測定は、2.3 節で述べたろ紙の燃焼を模擬したものであるが、熱重量測定における昇温速度 ( $\beta$ ) は、通常  $\beta < 50 \text{ K min}^{-1}$  程度であるから、短冊状ろ紙の燃焼反応における昇温速度よりもかなり遅いものと考えられる (Drysdale, 2015b)。しかしながら、一般的には反応機構は昇温速度にあまり依存しないため、ここでは昇温速度を  $\beta = 5, 10, 15$ , および  $20 \text{ K mol}^{-1}$  に設定して熱重量分析を行った。

### 2.4.1 用いた試薬

メタロセンに関しては、2.3.1 節で用いたものと全く同じであるため、ここでは割愛する。一方、セルロースは Aldrich 社製のセルロースパウダー ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) を用いた。Kim らが報告したように、セルロースの熱分解反応自体は結晶サイズに依存しないことが明らかになっているが (Kim et al, 2010), 後述する Kissinger 法で活性化エネルギーおよび頻度因子を算出する際、固相反応における頻度因子は互いの粒径の差異に影響されるため (Paik & Kar, 2008), ここでは試料粉末を  $\sim 20 \mu\text{m}$  に粉砕して用いた。

### 2.4.2 TG 測定方法

TG 測定条件は表 2.3 に示す。熱重量測定器には、島津社製の TGA-50 を用いた。なお、金属インジウム、スズ、亜鉛を標準物質として温度校正を行った。N<sub>2</sub> (>99.99%) で置換したグローブボックス内でメタロセンおよびセルロース両粉末をメノウ乳鉢上で十分に混合し、乾燥 N<sub>2</sub> (>99.99%) で置換したデシケータ内で十分に乾燥させた。続いて、約 3 mg の試料を試料セルに入れた。なお、用いるセル材料によっては、その触媒効果等に起因して、得られる TG 曲線が異なることがあるため注意が必要である (Korsi and Valkonen, 2003)。しかしながら、

本実験系では、アルミナおよびアルミニウムのどちらのセル材質を選択しても同じ TG 曲線が得られたため、本研究では TG 測定にはアルミニウム開放セルを用いた。雰囲気は乾燥空気 ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) とし、測定温度範囲は  $298\text{--}873 \text{ K}$  とした。

まずは、各メタロセンおよびセルロースの TG 挙動を明らかにする目的で、それらの TG 曲線を得た。その後、メタロセン/セルロース混合試料の TG 曲線を得た後に、速度論解析を行った。なお、メタロセン/セルロース混合試料における各メタロセン濃度は、最小の無次元火炎伝ば速度  $V$  が得られた際のメタロセン濃度 ( $C_s$ ) とした (2.3.4 節)。すなわち、クロモセンでは  $C_s = 7.00 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ 、マンガノセンでは  $C_s = 1.50 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ 、フェロセンでは  $C_s = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ 、コバルトセンおよびニッケロセンでは  $C_s = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ 、ルテノセンでは  $C_s = 4.96 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ 、オスモセンでは  $C_s = 7.73 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  とした (表 2.4)。

### 2.4.3 TG 測定結果

図 2.9 に例として、マンガノセンの TG と DTG 曲線を示す ( $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ )。重量減少開始温度 ( $T_{\text{onset}}$ ) は  $375 \text{ K}$ 、DTG 曲線におけるピーク温度 ( $T_m$ ) は  $409 \text{ K}$ 、 $873 \text{ K}$  における残さ率 ( $RM$ ) は  $0.01\%$  であった。この図およびここには示さないが DSC の結果から、マンガノセンは  $417 \text{ K}$  ( $143 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) には固相から気相へと相転移することが分かった。この実験結果は、メタロセンの多くが  $\sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  で昇華する事実と合致した (Yilmaz et al., 1995)。

表 2.5 に、クロモセン、マンガノセン、フェロセン、コバルトセン、ニッケロセン、ルテノセン、およびオスモセンの  $T_m$  および  $RM$  を示す。本研究で用いたメタロセンは、 $410\text{--}480 \text{ K}$  程度でピーク温度を取り、それ以上の温度域において残さがほとんど確認されなかった ( $RW < 0.03\%$ )。従って、これらは  $410\text{--}480 \text{ K}$  程度で最も昇華速度が速くなり、残さをほとんど残さずに昇華することが分かった。

続いて、メタロセン/セルロース混合試料の TG 測定結果について述べる。図 2.10 に例として、マンガノセン/セルロース混合試料の TG および DTG 曲線を示す ( $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ )。TG および DTG 曲線から、大きく分けて 2 段階の重量減少が観測された。第一段階目の重量減少は、マンガノセンの相転移に由来する重量減少であると考えられる ( $300\text{--}400 \text{ K}$ )。また、セルロース単体の熱分解は  $633 \text{ K}$  (ピーク温度) で確認されたことから、 $600\text{--}650 \text{ K}$  における大きな重量減少は、セルロースの熱分解であると考えられる。本研究で得られたセルロースの熱分解のピーク温度は、文献値のピーク温度と概ね一致した ( $T_m = 618 \text{ K}$ : Shen et al., 2013;  $T_m = 635 \text{ K}$ : Amutio et al., 2012)。また、他のメタロセン/セルロース混合試料において、同じ TG および DTG 挙動が得られた。表 2.6 に、メタロセン/セルロース混合試料およびセルロース単体の場合のピーク温度および残さ率をまとめる。セルロース単体の場合のピーク温度および残さ率は、それぞれ  $T_m = 633 \text{ K}$  および  $RW = 2.1\%$  であった。他方、クロモセン、マンガノセン、フェロセン、コバルトセン、およびニッケロセンのセルロース混合試料では、ピーク温度および残さ率は、 $T_m = 629\text{--}635 \text{ K}$  および  $RW = 2.4\text{--}2.7\%$  であった。ルテノセン/セルロース混合試料では、ピーク温度および残さ率は、それぞれ  $T_m = 604 \text{ K}$ 、 $RW = 0.1\%$ 、オスモセン/セルロース混合試料では、ピーク温度および残さ率はそれぞれ  $T_m = 604 \text{ K}$  および  $RW = 0\%$  であった。ルテノセンおよびオスモセン混合試料では、セルロース単体の場合よりもピーク温度および残さ率が低かった。

#### 2.4.4 速度論解析方法

上述した通り、メタロセンが付着したろ紙試料上における火炎伝ばにおいて、メタロセンが気相において燃焼抑制効果を発現した場合、下方火炎伝ば速度は減衰すると考えられる。ここで、もしメタロセンが固相においてセルロースの分解を阻害し、可燃性ガスの生成を抑制した場合や残さチャーの酸化を阻害する場合 (Amutio et al., 2012, Cheng et al., 2012) においても、結果的に下方火炎伝ば速度は低下すると考えられる。すなわちこれは、ろ紙燃焼実験では気相と固相の両方が観測される可能性があるため、ろ紙燃焼実験のみでは、メタロセンが燃焼抑制効果を発現する相の決定ができないことを示唆している。メタロセンの燃焼抑制機構を推察するためにも、燃焼抑制効果を発現する相を決定することは重要であると言える。

TG 測定は、その原理的に固相における反応を追跡できることから、本章では TG 測定による速度論解析を行うことで、メタロセンが燃焼抑制効果を発現する相を決定する。ここでは、セルロースの分解反応に係る速度論パラメータ (活性化エネルギー  $E$  および頻度因子  $A$ ) を用いて、セルロース単体およびメタロセン/セルロース試料のそれら速度論パラメータの比較を行う。もし、メタロセンまたはメタロセン分解生成物がセルロースの分解反応を阻害する場合、次の条件 (式 2.9) が確認され则认为される。

$$E_{\text{mix}} > E_{\text{cel}} \text{ and/or } A_{\text{mix}} > A_{\text{cel}} \quad (2.9)$$

ここで、 $E_{\text{mix}}$  はメタロセン/セルロース試料の活性化エネルギー、 $E_{\text{cel}}$  はセルロース単体の活性化エネルギー、 $A_{\text{mix}}$  はメタロセン/セルロース試料の頻度因子、 $A_{\text{cel}}$  はセルロース単体の頻度因子である。一方、メタロセンまたはメタロセン分解生成物がセルロースの分解反応を阻害しない場合は、次の条件 (式 2.10) を満たすと考えられる。

$$E_{\text{mix}} = E_{\text{cel}}, \text{ and } A_{\text{mix}} = A_{\text{cel}} \quad (2.10)$$

ここで、速度論解析手法について言及する。TG 曲線を用いた速度論解析手法は、大きく積分法および微分法に分類される。積分法では Ozawa–Flynn–Wall 法 (Fait et al., 2016) や Horowitz–Metzger 法 (Salama et al., 2015) が知られている。微分法では、Friedman 法 (Janković et al., 2009) や Kissinger 法 (Boontima et al., 2010) などが良く用いられている。一般的には、積分法では一般化時間  $\theta_t$  を用いるため、温度変化条件が限定される。他方、微分法では速度式の適用範囲が限定される一方で、先の制限がないため様々な温度条件でのデータを一緒に解析できる利点を有する (小澤, 2004)。ここでは、セルロースの熱分析における速度論解析でよく用いられている Kissinger 法を採用した。

Kissinger 法とは、任意の反応における活性化エネルギー  $E$  および頻度因子  $A$  を算出する方法であり、式 2.11 で与えられる。

$$\frac{d\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} \approx -\frac{E}{R} \quad (2.11)$$

この式は、反応次数  $n$  に係らず成立する利点を有する (Vecchio et al., 2005). 一方,  $n=1$  の時は、式 2.12 が成立する.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \quad (2.12)$$

本章で対象とするセルロースの熱分解は擬一次反応 (Shen et al., 2013) であるため、式 2.12 を用いて活性化エネルギー  $E$  および頻度因子  $A$  を算出する.

#### 2.4.5 速度論解析結果

図 2.11 に例として、ルテノセン/セルロース混合試料における Kissinger プロットの結果を示す. この図では、 $\ln(\beta/T_m^2)$  が  $1/T_m$  に対してプロットしてある. この図から分かる通り、線形性の良い直線が得られた ( $R^2 = 0.99$ ). 表 2.7 に、Kissinger 法から得られた活性化エネルギー、頻度因子、および Kissinger プロットにおける決定係数 ( $R^2$ ) をまとめる. まず、全ての試料の Kissinger プロットにおいて、決定係数は  $R^2 \geq 0.90$  であったことから、線形性の高いプロットであることが確認された.

セルロース単体の場合、その活性化エネルギーおよび頻度因子は、それぞれ  $E = 151 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $\log A = 11.2$  であった. これらの値は、Cheng らが報告した値 ( $E = 162 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $\log A = 12.0$ ) と同程度の値であった (Cheng et al., 2012). 他方、クロモセン/セルロースでは  $E = 151 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $\log A = 11.1$ 、マンガノセン/セルロースでは  $E = 150 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $\log A = 11.1$ 、フェロセン/セルロースでは  $E = 150 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $\log A = 11.8$ 、コバルトセン/セルロースでは  $E = 151 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $\log A = 11.5$ 、ニッケロセン/セルロースでは  $E = 151 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $\log A = 11.9$ 、ルテノセン/セルロースでは  $E = 144 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $\log A = 12.1$ 、オスモセン/セルロースでは  $E = 157 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $\log A = 13.3$  であった. セルロース単体の場合の活性化エネルギーおよび頻度因子とメタロセン/セルロース混合試料の場合の活性化エネルギーおよび頻度因子の間に有意差がないことが明らかとなった. すなわちこれは、これらのメタロセンが固相において、セルロースの熱分解を阻害しないと言える. また、表 2.6 に示した通り、これらのメタロセンは固相においてチャーの燃焼も阻害しないことも分かった. この実験結果から、これらのメタロセンは、固相では燃焼抑制効果がないと結論付けられる. メタロセンが付着したろ紙燃焼試験 (2.3.4 節) では、明確な燃焼抑制効果が観測されたことから、2.4.5 節および 2.3.4 節で得られた結果を勘案すると、本研究で用いたこれらのメタロセンは、気相のみで燃焼抑制効果を発現すると言える.



## 2.5 遷移金属の燃焼抑制効果のランキング

メタロセンが付着したろ紙の無次元下方火炎伝ば速度および消炎濃度をまとめた表 2.2 から分かる通り、各遷移金属の燃焼抑制効果の順列は、次の通りである。

$$\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Os} > \text{Ru}$$

Rumminger らは、気相における遷移金属化合物の燃焼抑制効果の発現には、次の 2 つが重要であると述べている。1 つめは、遷移金属化合物が分解して原子状金属化学種を生成すること、2 つめは生成した金属化学種が金属酸化物を経る均一系負触媒サイクル反応（たとえば図 2.1, 2.2）を起こすことである (Rumminger et al., 1999)。

本研究で用いたメタロセンは、中心金属と Cp リガンドとの間の結合解離エネルギーが小さいため、比較的低温でも容易に分解することが知られている (Mayor-Lopes & Webe, 1997)。従って、ろ紙燃焼実験におけるメタロセンの燃焼抑制効果の発現には、次の 2 つが支配因子であると考えられる。まず 1 つめは、火炎中で存在できる遷移金属化学種の量（または濃度、要因 I）、2 つめはラジカル連鎖反応におけるこれらの活性化学種のラジカル捕捉能（要因 II）である。これらは、換言すれば、それぞれ物理的效果および化学的效果であると言える。

遷移金属化学種の抑制効果は、遷移金属やその酸化物種の濃度に著しく影響される。これは、先述した通り、抑制化学種の濃度が超平衡濃度である時にラジカル再結合反応が最も効率的に働くという事実に起因している (Linteris et al., 2000, Babushok et al., 1998)。しかし、残念ながら、本研究で用いたろ紙燃焼法の場合、ろ紙に付着したメタロセンからろ紙火炎に導入された活性遷移金属化学種濃度を正確に算出することは難しい。繰り返しになるが、火炎中に導入される金属種の濃度を概算することは、その負触媒効果を見積もる上でも重要であると言える。そこで、火炎中に導入される金属量は、火炎温度におけるその蒸気圧と正の相関性があると考えられるため、本研究では各遷移金属の蒸気圧を求めることとした。すなわち、より高い蒸気圧を有する金属種ほど火炎面により高濃度で存在することができ、これによりラジカル再結合反応が効果的に進行するはずである。

図 2.12 に、温度に対する各遷移金属の蒸気圧をプロットしたものを示す。なお、これらの蒸気圧は、Alcock らによって提案された式であり (式 2.13)、298–2500 K の温度範囲において、 $\pm 1\%$  の誤差を有するものである (Alcock et al., 1984)。

$$\log(P_{\text{vap}}/\text{atm}) = A_{\text{vap}} + \frac{B_{\text{vap}}}{T} + C_{\text{vap}} \log T + D_{\text{vap}} \cdot T \cdot 10^{-3} \quad (2.13)$$

ここで、 $P_{\text{vap}}$  は蒸気圧、 $T$  は温度、 $A_{\text{vap}}-D_{\text{vap}}$  は定数である。Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, および Os の  $A_{\text{vap}}-D_{\text{vap}}$  を表 2.8 にまとめる。言うまでもなく、蒸気圧は任意の温度における平衡圧力である。火炎中に導入される金属種によってその抑制効果が異なると考えられるため、ろ紙火炎温度は用いたメタロセンによって異なる可能性があるが、ここではろ紙火炎温度を Hirano らが報告した、熱的に薄いろ紙火炎温度である 1100 K であるとして議論を行う (Hirano et al., 1974)。図 2.12 に示した通り、1100 K における各金属の蒸気圧は次の通りであった：Mn:  $4.3 \times 10^{-7}$ , Cr:  $1.9 \times 10^{-11}$ , Fe:  $5.4 \times 10^{-12}$ , Co:  $2.1 \times 10^{-13}$ , Ni:  $2.3 \times 10^{-13}$ , Ru:  $1.9 \times 10^{-23}$ , およ

び Os:  $6.0 \times 10^{-30}$  atm (表 2.9). 従って, これらの遷移金属の蒸気圧は, 高い順に次の通りである.

$$\text{Mn} > \text{Cr} > \text{Fe} > \text{Co} \geq \text{Ni} > \text{Ru} > \text{Os}$$

この順列は, 先述したメタロセンの燃焼抑制効果の順列とほぼ同じであった ( $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Os} > \text{Ru}$ ). 従ってこの結果から, 先述した通り, メタロセンの燃焼抑制効果は, 火炎中で存在できる遷移金属の濃度が主要因子 (要因 I) であると言えるだろう. この結果は, ラジカル再結合反応において, 抑制化学種 (ここでは遷移金属種) が多いほど, 負触媒反応が効果的に進行するという知見と一致する (Linteris et al., 2000, Babushok et al., 1998). ただし, 遷移金属の蒸気圧の順列と燃焼抑制効果の順列において, Cr と Mn および Ru と Os 逆になっており, 2 つの順列は良い一致を示したものの, 完全には一致しなかったことに留意が必要である. この相違は, ラジカル再結合反応における遷移金属種のラジカル捕捉能 (要因 II) に影響されていると考えられる. 以上のことから, メタロセンをを用いることで遷移金属の燃焼抑制効果の順列を明らかにすることができたと言える.

## 2.6 酸素および水分がクロモセン, マンガノセン, およびフェロセンの燃焼抑制効果に及ぼす影響

第 2 章の目的は, メタロセンをを用いることで同じ土俵で遷移金属の燃焼抑制効果を比較検討することであった. 一方, 本研究の目的は, メタロセンを含有する新しい高性能水系消火剤を創製することである. ここで, 水と反応して分解または燃焼抑制上不活性な物質に化学変化してしまうメタロセンの場合, そのメタロセンを水系に適用させることが難しくなると考えられる. たとえば, 嵩高いクロモセン ( $\text{Cr}(\text{C}_5(\text{Pr})_3\text{H}_2)$ ) であっても, 空気中の湿気で徐々に分解していくことが報告されている (Overby et al., 1998). 特に, 高い燃焼抑制効果を示したクロモセン, マンガノセン, およびフェロセンの水による劣化挙動を明らかにする必要があると考えられる. そこで, 2.3.2 節で述べた方法と同じ方法で, クロモセン, マンガノセン, またはフェロセンが付着した短冊状ろ紙を作製し, これを室温遮光条件下, 湿潤空気または乾燥空気に任意の時間曝露した. 遮光とした理由は, これらメタロセン消火剤を実装する場合, たとえば消火器に充填されるため, これを想定して遮光条件とした. その後, その短冊状ろ紙を 2.3.2 節で述べた方法と同じ方法で下方火炎伝ば速度を測定した. なお, 単位ろ紙質量あたりのクロモセン, マンガノセン, およびフェロセン濃度は, 最小消炎濃度とし, クロモセンの場合は  $C_E = 7.00 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ , マンガノセンの場合は  $C_E = 1.50 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ , フェロセンの場合は  $C_E = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  とした.

図 2.13a に, クロモセンおよびマンガノセンが付着したろ紙試料を室温で遮光および乾燥空気条件下で保管した場合の無次元火炎伝ば速度を示す. この図において, 横軸は保存時間  $\tau_s$  とし, 縦軸の無次元火炎伝ば速度は  $v$  は, 任意の保存時間における下方火炎伝ば速度  $U_{\tau_s}$  を何も付着していない短冊状ろ紙の下方火炎伝ば速度  $U_p$  で除したものである (式 2.14).

$$v = U_{\tau_s} / U_p \quad (2.14)$$

なお、フェロセンが付着した場合のろ紙試料においては、この条件下では 48 h 曝露しても無次元火炎伝ば速度に変化はなかった。すなわち、フェロセンは室温遮光条件下において、酸素 (約 21%) が存在していても燃焼抑制効果は低下しないことが分かったため、図示はしていない。他方、クロモセンおよびマンガノセンは、室温遮光条件下においても、約 21% 酸素共存下では保管時間とともに徐々に性能が低下していくことを明らかにした。クロモセンおよびマンガノセンの場合の無次元火炎伝ば速度の単位時間あたりの低下率は、それぞれ  $5.6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  および  $5.2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  であり、両者の間に差異はほとんどないと言える。

図 2.13b に、クロモセンおよびマンガノセンが付着したろ紙試料を室温で遮光および湿潤空気条件下で保管した場合の無次元火炎伝ば速度を示す。この図においても、縦軸は無次元火炎伝ば速度  $v$  であり、横軸は保存時間  $t_s$  である。フェロセンが付着した場合のろ紙試料においては、この条件下では 48 h 曝露しても無次元火炎伝ば速度は変化しなかった。従って、フェロセンは約 21% 酸素が共存し、かつ湿潤環境下においても、燃焼抑制効果は低下しないことが分かったため、図示はしていない。他方、クロモセンおよびマンガノセンが付着した試料は、この条件においてそれぞれ  $12.2 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  および  $18.3 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  の低下率で無次元火炎伝ば速度が低下することが分かった。酸素および湿度の間に交互作用がないとした場合、図 2.13 a および b の結果から、クロモセンおよびマンガノセンは空気条件下においても劣化するが、湿気が共存していると空気条件下よりもそれぞれ、2.2 および 3.5 倍の無次元火炎伝ば速度の低下率を示すことが分かった。空気環境下では、クロモセンおよびマンガノセンの低下率はほぼ同じであったことから、マンガノセンの方がクロモセンよりも湿度影響を受けやすいと言える。また、湿潤空気環境下で保存した場合、クロモセンおよびマンガノセンが付着したろ紙試料の無次元火炎伝ば速度は、それぞれ約 0.8 および約 0.6 にまで上昇してしまうことから、48 h 曝露でもかなり失活してしまうことが分かった。従って、クロモセンおよびマンガノセンは、高い燃焼抑制効果を発現するものの、酸素や湿度環境では容易に劣化し、比較的短時間で効果が低下してしまうと言える。

第 3 章以降に述べる、本研究の主目的である有効成分としてメタロセンを含有する水系消火剤を創製するためには、水分によって失活してしまうメタロセンは利用できない。この劣化試験から、フェロセンは水分では容易に失活しないことが明らかとなったため、次章以降における水系消火剤で使用するメタロセンには、クロモセンおよびマンガノセンの次に燃焼抑制効果が高かったフェロセンを用いることとした。

## 2.7 第 2 章のまとめ

第 2 章では、遷移金属の燃焼抑制効果を同じ土俵で直接比較するために、メタロセンを用いてその燃焼抑制効果を評価および比較した。ここでは、周期表における第 4 周期元素および第 8 族元素を中心金属とし、Cp 環を 2 つ持つメタロセンであるクロモセン、マンガノセン、フェロセン、コバルトセン、ニッケロセン、ルテノセン、およびオスモセンを選択した。なお本章では、次章以降のメタロセン含有水系消火剤に用いるメタロセンを選定することも目的の一つとした。

メタロセンの燃焼抑制効果は、メタロセンが付着した短冊状ろ紙の下方火炎伝ば速度を測定することで評価した。燃焼抑制効果を発現する相は、ろ紙燃焼法に加え、メタロセン/セルロース試料の TG 測定および速度論解析を行うことで推定した。メタロセンを有効成分とする水

系消火剤に用いるメタロセンを選定する目的で、水分（湿気）によるメタロセンの燃焼抑制効果の変化を調査した。得られた主要な知見は次の通りである。

- (1) コバルトセン、ニッケロセン、ルテノセン、およびオスモセンでは、ろ紙火炎の消炎には至らなかった。他方、クロモセン、マンガンセン、フェロセンでは消炎に至り、消炎濃度 ( $C_E$ ) はそれぞれ  $C_E = 7.00 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ ,  $1.50 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ , および  $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  であった。なお、世界的に広く用いられている消火剤の有効成分である  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  の消炎濃度は、 $C_E = 5.25 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  であった。従って、これに比べ、クロモセン、マンガンセン、およびフェロセンはそれぞれ 75, 35, および 11 倍消火性能が高いことを見出した。
- (2) ろ紙の構成成分であるセルロースの分解反応における活性化エネルギーおよび頻度因子を Kissinger 法で求めた。その結果、セルロース単体およびメタロセン/セルロース混合試料の活性化エネルギーおよび頻度因子の間に有意差は確認されなかった。また、セルロースの残さ量に関しても、セルロース単体およびメタロセン/セルロース混合試料の間に有意な差が見られなかった。ろ紙燃焼実験の結果と勘案して、本研究で用いた全てのメタロセンは、固相では燃焼抑制効果を示さず、気相でのみ抑制効果を発現すると言える。
- (3) メタロセンを用いた燃焼抑制効果の直接比較から、遷移金属の抑制効果の順列は、 $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Os} > \text{Ru}$  であることを明らかにした。この順列は、各遷移金属のろ紙火炎温度における蒸気圧の順列とほぼ良い一致を示したことから、火炎中で存在できる遷移金属濃度に依存していることが分かった。
- (4) 約 21% 酸素共存下において、クロモセンおよびマンガンセンの燃焼抑制効果は徐々に低下したが、フェロセンの場合は低下が認められなかった。約 21% 酸素および高湿度環境下においては、クロモセンおよびマンガンセンの燃焼抑制効果は劇的に低下したが、フェロセンの場合は低下しないことを明らかにした。

以上の結果から、メタロセンを用いて、遷移金属の燃焼抑制効果を直接的に比較し、その順列を明らかにした。特にクロモセン、マンガンセン、およびフェロセンは高い燃焼抑制効果を有すると結論付けられる。その一方で、クロモセンおよびマンガンセンは、水との反応性が高いことから、本研究の最終目的であるメタロセンを有効成分とする水系消火剤への適用は難しいと考えられる。従って、次章以降では、フェロセンを含有する新規水系消火剤を提案し、その消火性能を評価する。

## 第 2 章の参考文献

- Alcock, C.B., Itkin, V.P., Horrigan, M.H., Vapor pressure equations for the metallic elements: 298–2500 K, *Can. Metall. Q.* 23 (1984) 309–313.
- Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis, *Fuel* 95 (2012) 305–311.
- Avinash, G., Kumar, A., Raghavan, V., Experimental analysis of diffusion flame spread along thin parallel solid fuel surfaces in a natural convective environment, *Combust. Flame* 165 (2016) 321–333.
- Babushok, V., Tsang, W., Linteris, G.T., Reinelt, D., Chemical limits to flame inhibition, *Combust. Flame* 115 (1998) 551–560.
- Bhattacharjee, S., Bundy, M., Paolini, C., Patel, G., Tran, W., A novel apparatus for flame spread study, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 2513–2521.
- Bhattacharjee, S., Paolini, C., Tran, W., Villaraza, J.R., Takahashi, S., Temperature and CO<sub>2</sub> fields of a downward spreading flame over thin cellulose: a comparison of experimental and computational results, *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015) 2665–2672.
- Boontima, S., Danvirutai, C., Srithanratana, T., Thermal decomposition kinetics and reversible hydration study of the Li<sub>2</sub>Zn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1226–1230.
- Cheng, K., Winter, W.T., Stipanovic, A.J., A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion, *Polym. Degrad. Stabil.* 97 (2012) 1606–1615.
- Emel'yanenko, V.N., Verevkin, S.P., Krol, O.V., Varushchenko, R.M., Chelovskaya, N.V. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the ferrocene derivatives, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 594–601.
- Drysdale, D., An introduction to fire dynamics, 3rd ed., John Wiley & Sons, Singapore, p. 293, 2015a.
- Drysdale, D., An introduction to fire dynamics, 3rd ed., John Wiley & Sons, Singapore, pp. 307–308, 2015b.
- Fait, M.J.G., Moukhina, E., Feist, M., Lunk, H.-J., Thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate: new insights by a combined thermal and kinetic analysis, *Thermochim. Acta* 637 (2016) 38–50.

Gerasimov, I.E., Knyazkov, D.A., Shmakov, A.G., Paletsky, A.A., Shvartsberg, V.M., Bolshova, T.A., Korobeinichev, O.P., Inhibition of hydrogen–oxygen flames by iron pentacarbonyl at atmospheric pressure, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 2523–2529.

Hämäläinen, J., Sajavaara, T., Puukilainen, E., Leskelä, M., Atomic layer deposition of osmium, *Chem. Mater.* 24 (2012) 55–60.

Heise, H., Köhler, F.H., Xie, X., Solid-state NMR spectroscopy of paramagnetic metallocenes, *J. Magn. Reson.* 150 (2001) 198–206.

Hirano, T., Norekis, S.E., Waterman, T.E., Measured velocity and temperature profiles near flames spreading over a thin combustible solid, *Combust. Flame* 138 (1974) 83–96.

Janković, Kolar-Anić, L., Smičiklas, I., Dimović, S., Arandelović, D., The non-isothermal thermogravimetric tests of animal bones combustion. part. I. kinetic analysis, *Thermochim. Acta* 495 (2009) 129–138.

Kim, U.-J., Eom, S.H., Wada, M., Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size, *Polym. Degrad. Stabil.* 95 (2010) 778–781.

Korsi, R.-M., Valkonen, J., Influence of sample pan on the thermal behaviour of KSCN measured with TG, *Thermochim. Acta* 401 (2003) 225–231.

Lashdaf, M., Hatanpää, T., Tiitta, M., Volatile b-diketonato complexes of ruthenium, palladium and platinum preparation and thermal characterization, *J. Therm. Anal. Calorim.* 64 (2001) 1171–1182.

Linteris, G.T., Knyazev, V.D., Babushok, V.I., Inhibition of premixed methane flames by manganese and tin compounds, *Combust. Flame* 129 (2002) 221–238.

Linteris, G.T., Rumminger, M.D., Babushok, K., Tsang, W., Flame inhibition by ferrocene and blends of inert and catalytic agents, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 2965–2972.

Linteris, G.T., Rumminger, M.D., Babushok, V.I., Catalytic inhibition of laminar flame by transition metal compounds, *Prog. Ener. Combust. Sci.* 34 (2008) 288–329.

Mayor-Lopes, M.J., Webe, J., DFT calculations of the binding energy of metallocenes, *Chem. Phys. Lett.* 281 (1997) 226–232.

Mohammadi, N., Ganesan, A., Chantler, C.T., Wang, F., Differentiation of ferrocene D5d and D5h conformers using IR spectroscopy, *J. Organomet. Chem.* 713 (2012) 51–59.

- Overby, J.S, Schoell, N.J., Hanusa, T.P., Synthesis and characterization of chromocenes containing bulky cyclopentadienyl ligands, *J. Organomet. Chem.* 560 (1998) 15–19.
- Paik, P., Kar, K.K., Kinetics of thermal degradation and estimation of lifetime for polypropylene particles: Effects of particle size, *Polym. Degrad. Stabil.* 93 (2008) 24–35.
- Reinelt, D., Linteris, G.T., Experimental study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl, 26th Symp. (Int.) Combust. (1996) 1421–1428.
- Ronney, P.D., Greenberg, J.B., Zhang, Y., Roegner, V., Flame spread over thin solid fuels in partially premixed atmospheres, *Combust. Flame* 100 (1995) 474–484.
- Rumminger, M.D., Reinelt, D., Babushok, V., Linteris, G.T., Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl, *Combust. Flame* 116 (1999) 207–219.
- Salama, N.N., Mohammad, M.A., Fattah, T.A., Thermal behavior study and decomposition kinetics of amisulpride under non-isothermal and isothermal conditions, *J. Therm. Anal. Calorim.* 120 (2015) 953–958.
- Shen, D., Ye, J., Xiao, R., Zhang, H., TG-MS analysis for thermal decomposition of cellulose under different atmospheres, *Carbohydr. Polym.* 98 (2013) 514–521.
- Shmakov, A.G., Korobeinichev, O.P., Shvartsberg, V.M., Knyazkov, D.A., Bolshova, T.A., Rybitskaya, I.V., Inhibition of premixed and nonpremixed flames with phosphorus-containing compounds, *Proc. Combust. Inst.* 30 (2005) 2345–2352.
- Vecchio, S., Rocco, R.D., Ferragina, C., Materazzi, S., Thermal and kinetic study of dehydration and decomposition processes for copper intercalated  $\gamma$ -zirconium and  $\gamma$ -titanium phosphates, *Thermochim. Acta* 435 (2005) 181–187.
- Wrackmeyer, B., Dörfler, U., Milius, W., Herberhold, M., Metal-boron interactions in boron-substituted ferrocenes, ruthenocenes and osmocenes, *Polyhedron* 14 (1995) 1425–1431.
- Wichman, I.S., Material flammability, combustion, toxicity and fire hazard in transportation, *Prog. Ener. Combust. Sci.* 29 (2003) 247–299.
- Wiesli, R.A., Beard, B.L., Brateman, P.S., Johnson, C.M., Saha, S.K., Sinha, M.P., Iron isotope fractionation between liquid and vapor phases of iron pentacarbonyl, *Talanta* 71 (2007) 90–96.
- Yilmaz, V.T., Karadağ, A., İçbudak, H., Thermal decomposition of  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes of ferrocene and their derivatives, *Thermochim. Acta* 261 (1995) 107–118.

泉川宗男, 三谷徹, 新岡嵩, 燃焼抑制剤を含む紙の燃焼, 日本機械学会論文集 (B 編) 52 (1983) 1413–1419.

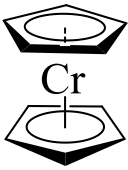
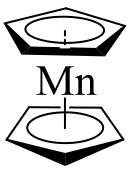
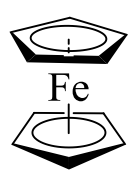
大谷英雄, 平倉智, 上原陽一, 金属塩とアンモニウム塩による消火, 燃焼の科学と技術 7 (2000) 41–48.

小澤丈夫, 非定温速度論 (1) 単一素過程の場合, Netsu Sokutei 31 (2004) 125–132.

平野敏右, 田沢浩一, 紙の下方燃え拡がりに及ぼす厚さの影響, 日本火災学会論文集 26 (1976) 7–13.



Table 2.1 Metallocenes used in this study.

	Chromocene	Manganocene	Ferrocene
Chemical structure			
Purity (%)	>98	>98	>98
Manufacturer	Strem Chem.	Strem Chem.	Wako Pure Chem.

1: In practice, Cp ligands bridge neighboring Mn cations ( $\eta^2$ - and  $\eta^3$ -coordination) ([Heise et al., 2001](#)).

2: Ferrocene exhibits two structures, which are separated by a small energy barrier: eclipsed ( $D_{5h}$ ) and staggered ( $D_{5d}$ ). In this table, the staggered ferrocene structure is shown in the condensed phase ([Mohammadi et al., 2012](#)).

Table 2.1 (continued)

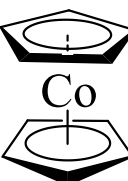
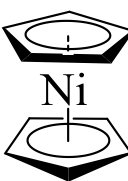
	Cobaltocene	Nickelocene
Chemical structure		
Purity (%)	>98	>95
Manufacturer	Wako Pure Chem.	Wako Pure Chem.

Table 2.1 (continued)

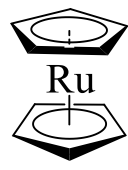
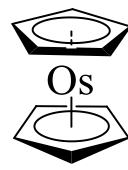
	Ruthenocene	Osmocene
Chemical structure		
Purity (%)	>99	>99
Manufacturer	Strem Chem.	Strem Chem.

Table 2.2 Extinction concentrations and minimum normalized flame spread rates obtained with ammonium dihydrogenphosphate and metallocenes tested.

Suppressant	Extinction concentration <sup>a</sup> , $C_E (\times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1})$	Minimum normalized flame spread rate <sup>b</sup> , $V$
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	5.25	0
$\text{RuCp}_2$	ND <sup>c</sup>	0.87
$\text{OsCp}_2$	ND	0.85
$\text{NiCp}_2$	ND	0.34
$\text{CoCp}_2$	ND	0.25
$\text{FeCp}_2$	0.50	0
$\text{MnCp}_2$	0.15	0
$\text{CrCp}_2$	0.07	0

a: Concentration of the metallocene or ammonium dihydrogenphosphate on the filter paper.

b: Normalized flame spread rate over a rectangular filter paper sample on which the metallocene or ammonium dihydrogenphosphate has been adsorbed.

c: Not detected.

Table 2.3 TG-measurement conditions used in this study.

Parameter	
Instrument	TGA-50 (Shimadzu)
Sample weight (mg)	<i>ca.</i> 3
Crucible	Al, open
Purge gas	Air
Flow rate (mL min <sup>-1</sup> )	50
Temperature range (K)	298–873
Heating rate (K min <sup>-1</sup> )	5, 10, 15, 20

Table 2.4 Metallocene concentrations for TG measurements.

Sample <sup>a</sup>	Metallocene concentration (mol g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
CrCp <sub>2</sub> /cellulose	$7.00 \times 10^{-6}$
MnCp <sub>2</sub> /cellulose	$1.50 \times 10^{-5}$
FeCp <sub>2</sub> /cellulose	$5.00 \times 10^{-5}$
CoCp <sub>2</sub> /cellulose	$5.00 \times 10^{-4}$
NiCp <sub>2</sub> /cellulose	$5.00 \times 10^{-4}$
RuCp <sub>2</sub> /cellulose	$4.96 \times 10^{-5}$
OsCp <sub>2</sub> /cellulose	$7.73 \times 10^{-5}$

a: Particle diameter  $\sim ca.$  20  $\mu\text{m}$ .

b: The concentration values at which these metallocenes best minimized the flame spread rates were presented in Section 2.3.4

Table 2.5 Peak temperatures ( $T_m$ ) and residual weights at 873 K for the metallocenes.

Metallocene	$T_m$ (K)	$RW$ (%)	$T_m$ in the literature (K)
CrCp <sub>2</sub>	408	0.01	
MnCp <sub>2</sub>	409	0.01	
FeCp <sub>2</sub>	410	0.01	453 (Yilmaz et al., 1995)
CoCp <sub>2</sub>	412	0.02	
NiCp <sub>2</sub>	413	0.01	
RuCp <sub>2</sub>	483	0.03	488 (Lashdaf et al., 2001)
OsCp <sub>2</sub>	463	0.01	ca. 468 (Layer et al., 2012)

Table 2.6 Peak temperatures ( $T_m$ ) and residual weights at 873 K for the metallocene/cellulose samples.

Metallocene	$T_m$ (K)	$RW$ (%)
CrCp <sub>2</sub> /cellulose	630	2.4
MnCp <sub>2</sub> /cellulose	629	2.4
FeCp <sub>2</sub> /cellulose	631	2.7
CoCp <sub>2</sub> /cellulose	635	2.7
NiCp <sub>2</sub> /cellulose	632	2.6
RuCp <sub>2</sub> /cellulose	604	0.1
OsCp <sub>2</sub> /cellulose	604	0
Cellulose	633	2.1

Table 2.7 Apparent activation energies ( $E$ ), preexponential factors ( $A$ ), and coefficients of determination of the metallocene/cellulose systems and of pure cellulose.

Sample	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\log (A \text{ (s}^{-1}\text{)})$	$R^2$ in the Kissinger plots
CrCp <sub>2</sub> /cellulose	150.7	11.1	1.00
MnCp <sub>2</sub> /cellulose	149.8	11.1	1.00
FeCp <sub>2</sub> /cellulose	150.2	11.8	0.99
CoCp <sub>2</sub> /cellulose	150.5	11.5	0.98
NiCp <sub>2</sub> /cellulose	150.7	11.9	0.97
RuCp <sub>2</sub> /cellulose	143.9	12.1	0.99
OsCp <sub>2</sub> /cellulose	157.2	13.3	0.95
Cellulose	151.1	11.2	0.90

Table 2.8 Constants ( $A_{\text{vap}}-D_{\text{vap}}$ ) in the Alcock's formula, Eq. 2.13 ([Alcock et al., 1984](#)).

Element	$A_{\text{vap}}$	$B_{\text{vap}}$	$C_{\text{vap}}$	$D_{\text{vap}}$	Temperature range (K)
Cr	6.800	-20733	0.4391	-0.4094	298–2000
Mn	12.805	-15097	-1.7896		298–m.p. (1513)
Fe	7.100	-21723	0.4536	-0.5846	298–m.p. (1813)
Co	10.976	-22576	-1.0280		298–m.p. (1763)
Ni	10.557	-22606	-0.8717		298–m.p. (1723)
Ru	9.755	-34154	-0.4723		298–m.p. (2583)
Os	9.519	-41198	-0.3896		298–2500

Table 2.9 Metal vapor pressures ( $P_{\text{vap}}$ ) at 1100 K, which is the surface temperature of plain filter paper during combustion.

Element	$P_{\text{vap}}$ (atm)
Cr	$1.9 \times 10^{-11}$
Mn	$4.3 \times 10^{-7}$
Fe	$5.4 \times 10^{-12}$
Co	$2.1 \times 10^{-13}$
Ni	$2.3 \times 10^{-13}$
Ru	$1.9 \times 10^{-23}$
Os	$6.0 \times 10^{-30}$

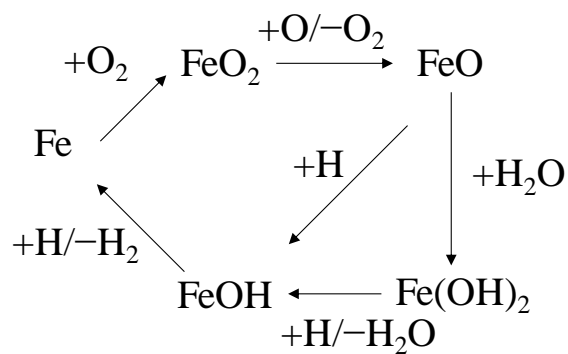


Fig. 2.1 Radical-recombination reaction pathways for iron species in the gas phase (adapted from [Gerasimov et al., 2011](#))

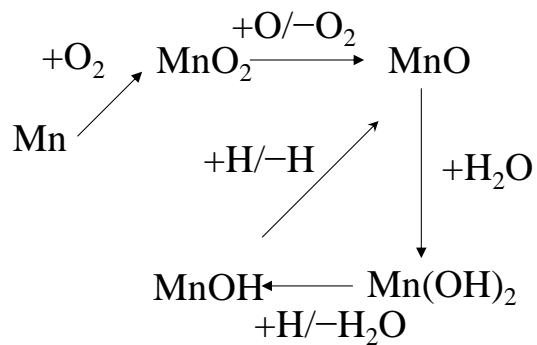


Fig. 2.2 Radical-recombination reaction pathways for manganese species in the gas phase (adapted from [Linteris et al., 2002](#))

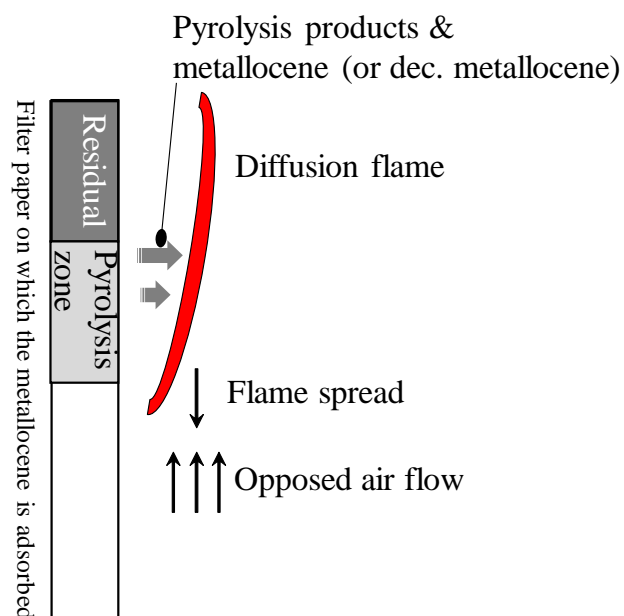


Fig. 2.3 Diagram of downward flame spread over filter paper on which the metallocene is adsorbed.

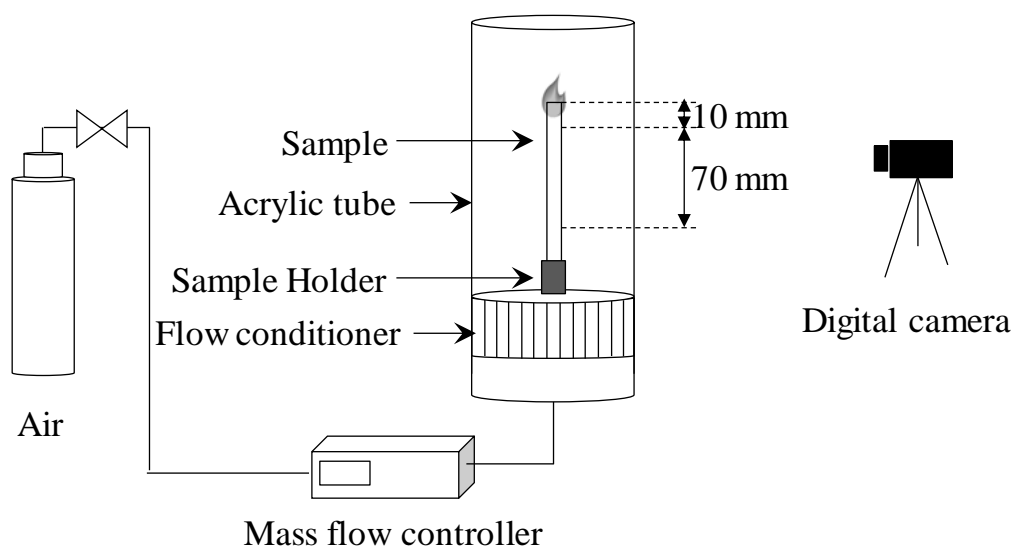


Fig. 2.4 Experimental apparatus for filter combustion trials.



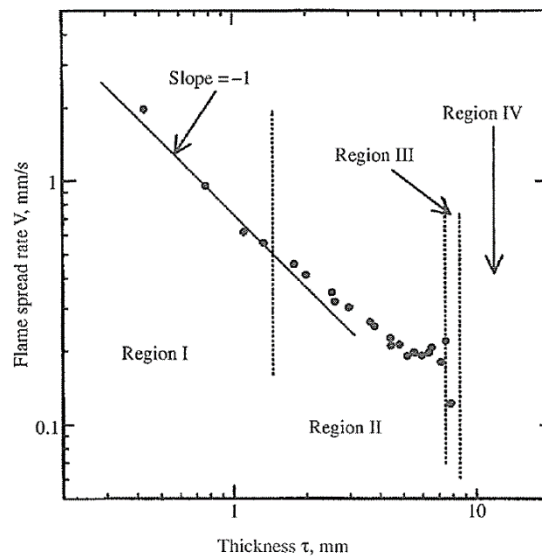


Fig. 2.5 Relationship between the downward flame spread rate and paper-sample thickness (adapted from [Drysdale, 2015](#)).

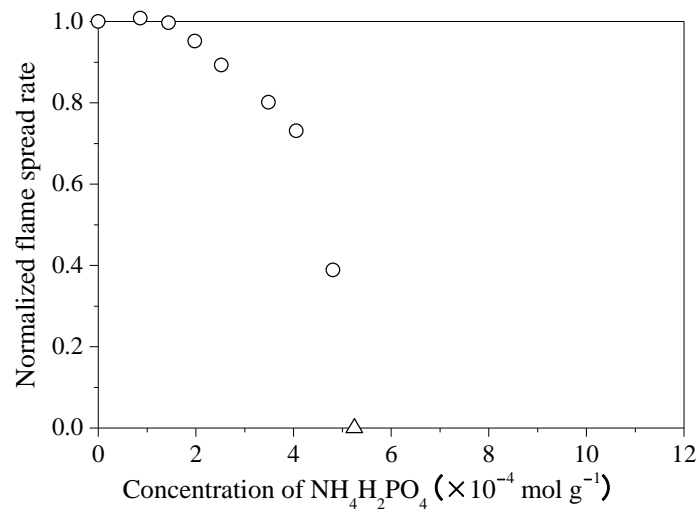


Fig. 2.6 Normalized flame spread rates as a function of the concentration of ammonium dihydrogenphosphate. Circles: combustion, triangle: extinction.

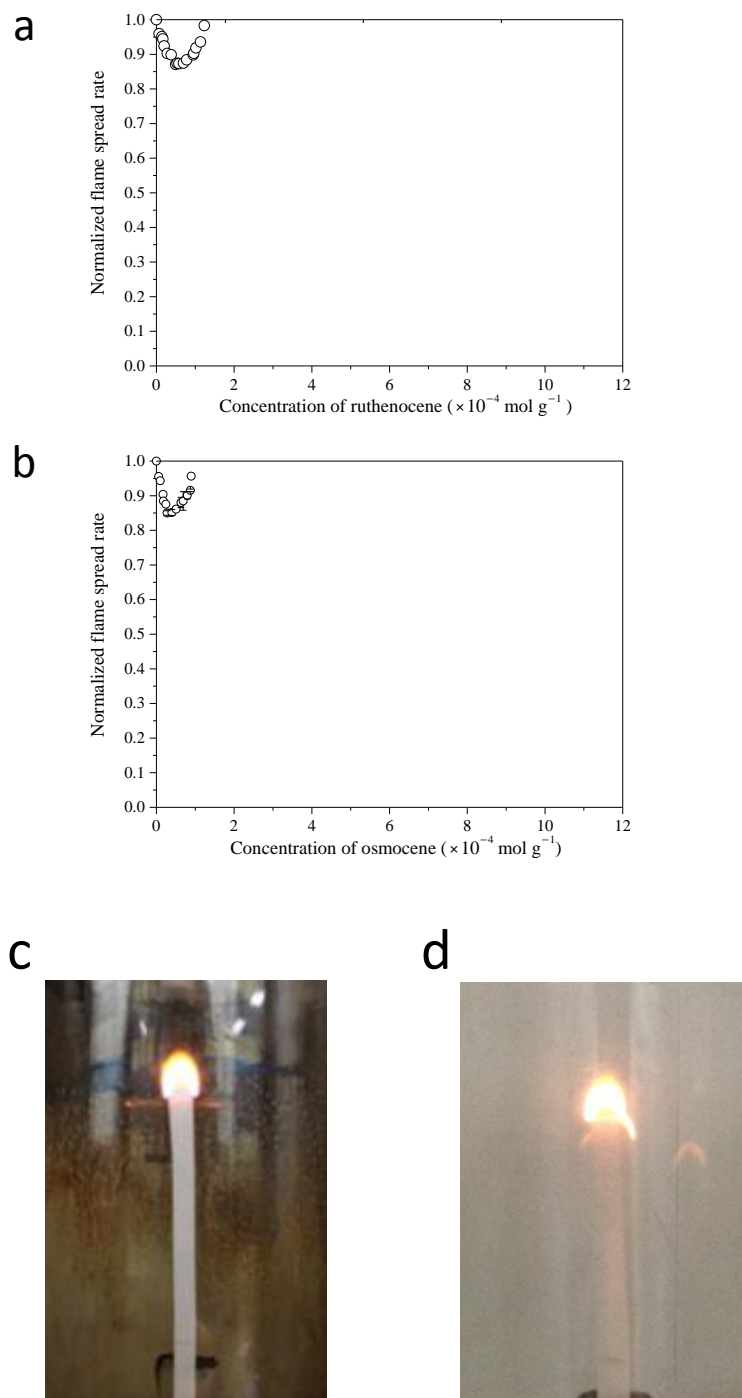


Fig. 2.7 Normalized flame spread rates as a function of the concentration of (a) ruthenocene and (b) osmocene. Error bars indicate one standard deviation. Photographic images of (c) ruthenocene- and (d) osmocene-treated paper sample during combustion.

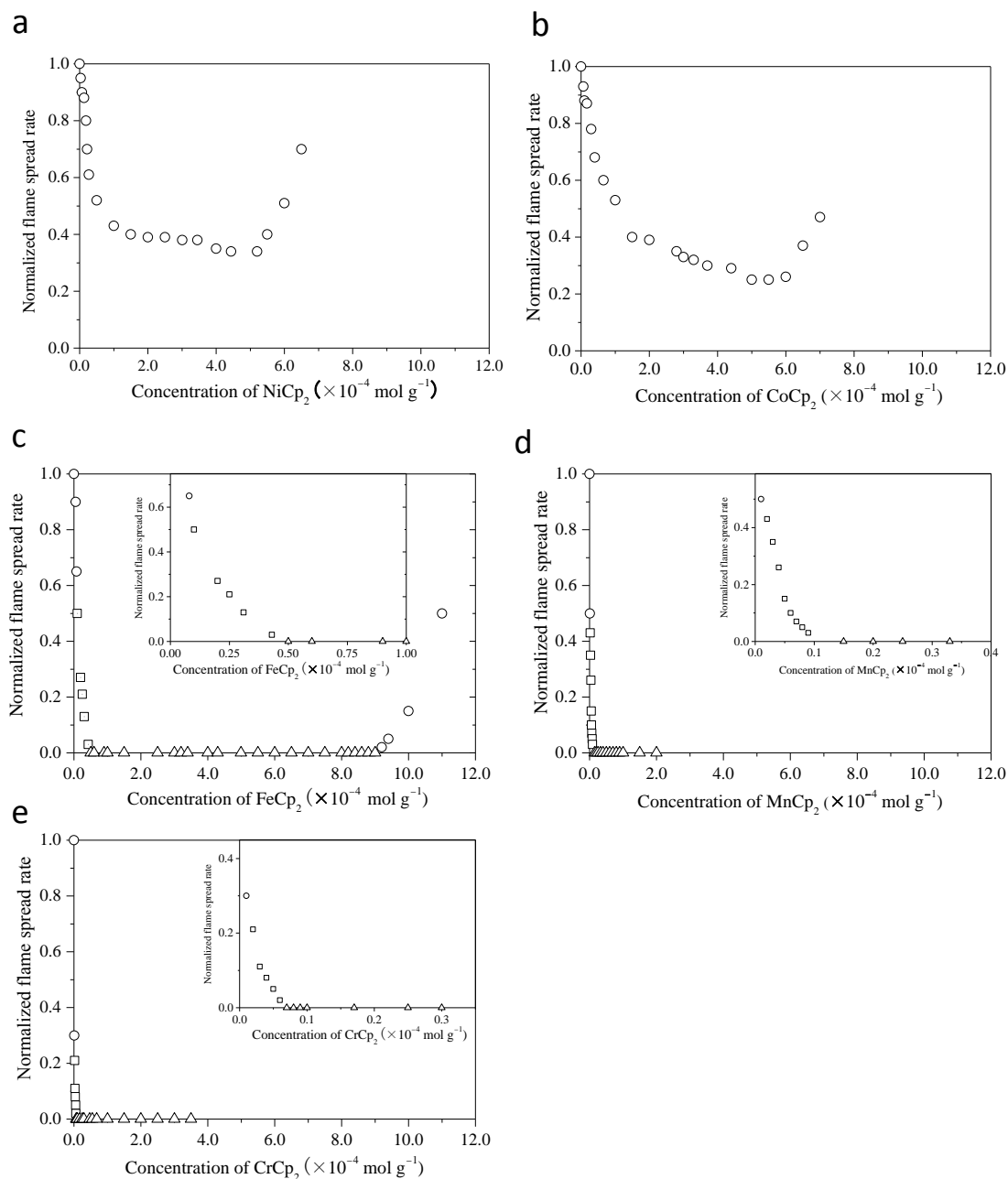


Fig. 2.8 Normalized flame spread rates as a function of the concentration of (a) nickelocene, (b) cobaltocene, (c) ferrocene, (d) manganocene, and (e) chromocene. Circles: combustion, squares: glowing, and triangles: extinction. The insets show the zoomed in portion of the data.

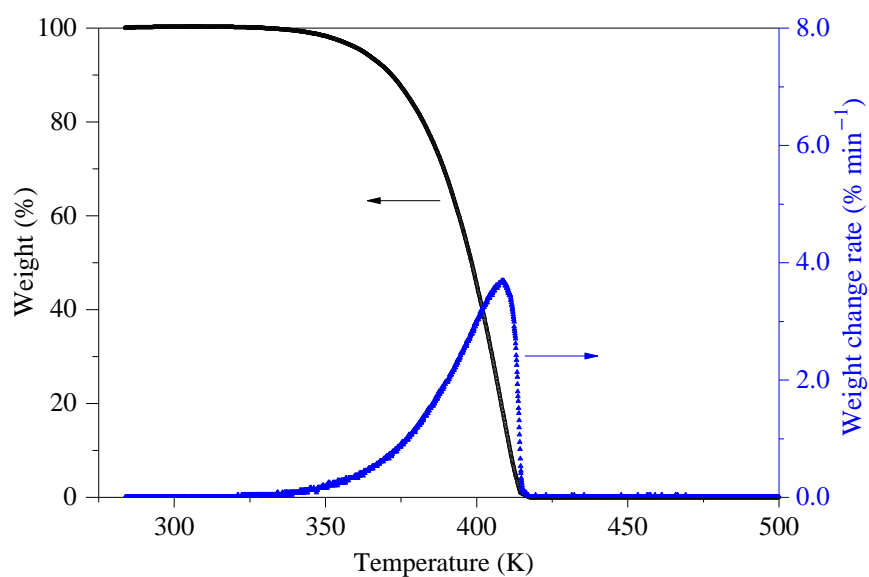


Fig. 2.9 TG (black circle symbols) and DTG (blue triangle symbols) curves of manganocene ( $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ ).

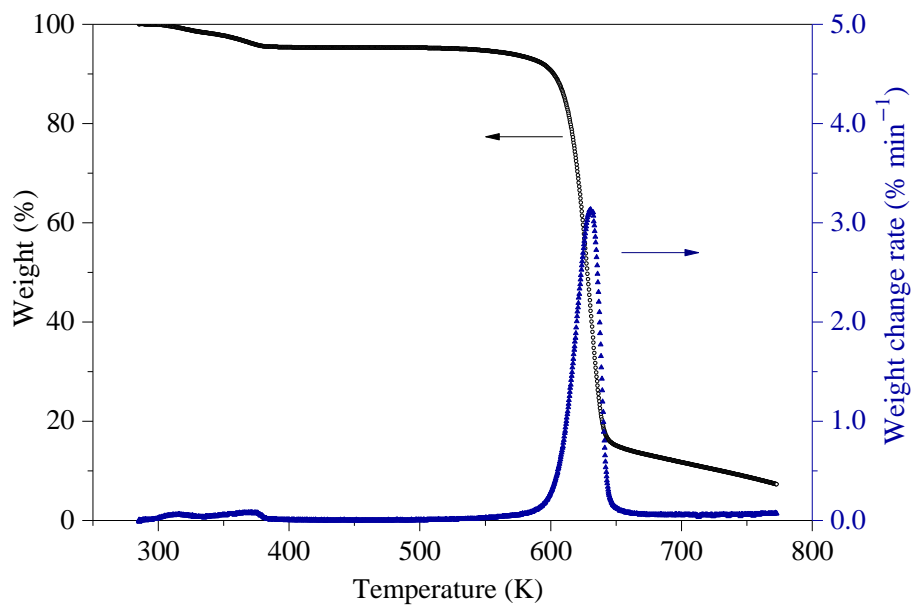


Fig. 2.10 TG (circle symbols) and DTG (triangle symbols) curves of manganocene/cellulose sample ( $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ ).

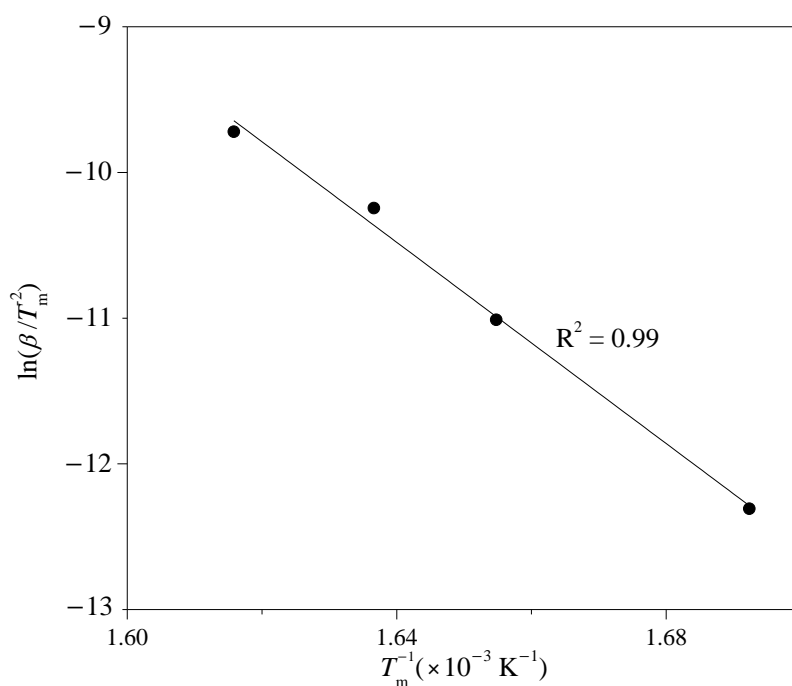


Fig. 2.11 Kissinger plot for the ruthenocene/cellulose sample at heating rates of 5, 10, 15, and 20 K min<sup>-1</sup>.

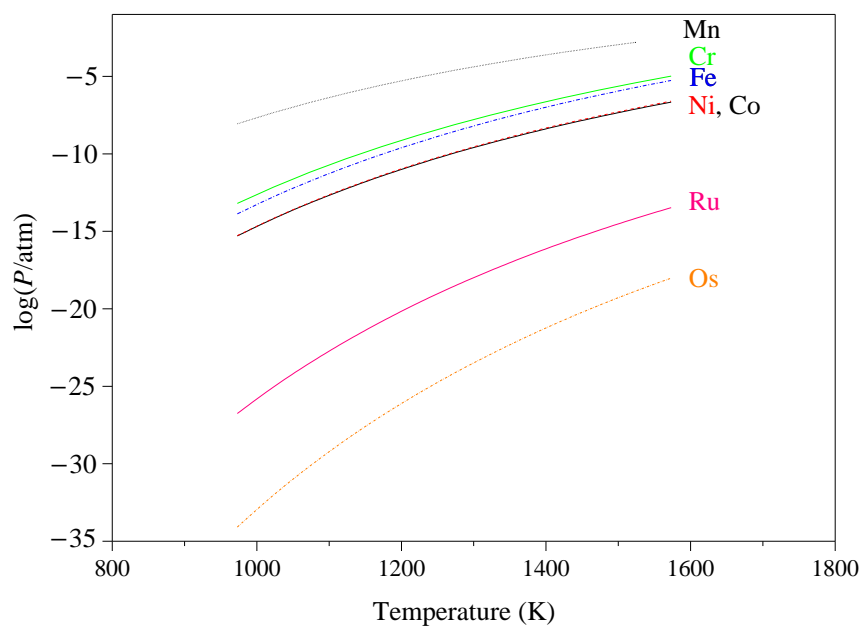


Fig. 2.12 Vapor pressure values of transition metals as a function of temperature (calculated from Eq. 2.13 (Alcock et al., 1984)).

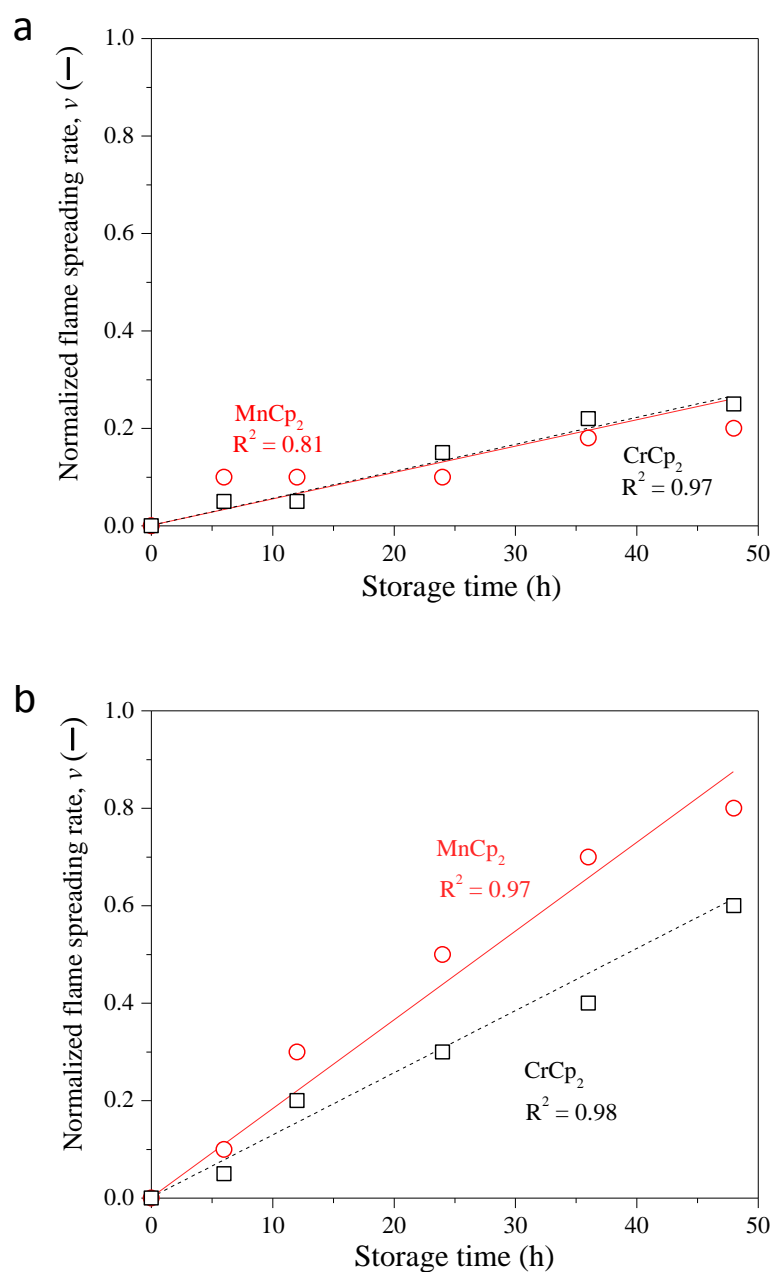


Fig. 2.13 Normalized flame spread rates as a function of the storage time at room temperature. The square and circle symbols represent the filter paper on which chromocene and manganocene was adsorbed, respectively. The lines depicted are generated using the least squares method. (a) The samples stored under humid air and light-shielding conditions and (b) the samples stored under dry air and light-shielding conditions.

### 第 3 章 フェロセン/水分散系の調製と消火性能に関する検討

#### 3. はじめに

#### 3.1 フェロセン分散液の調製方法

##### 3.1.1 用いた試薬

##### 3.1.2 フェロセンの粉砕

##### 3.1.3 フェロセン分散液の調製

#### 3.2 キャラクタリゼーション方法

##### 3.2.1 フェロセン分散液の目視観察およびネフェロ分析

##### 3.2.2 スプレー特性の評価方法

##### 3.2.3 消火実験方法

##### 3.2.4 腐食実験方法

#### 3.3 実験結果および考察

##### 3.3.1 目視観察結果

##### 3.3.2 ネフェロ分析結果

##### 3.3.3 スプレー特性

##### 3.3.4 フェロセン分散液の消火性能結果

##### 3.3.5 腐食実験結果

##### 3.3.6 フェロセン分散液の消火性能の比較

#### 3.4 第 3 章のまとめ

#### 第 3 章の参考文献

#### 図表





### 3. はじめに

第 1 章の緒言において言及したように、ウォーターミスト自体の消火性能は、 $\mu\text{m}$  オーダーの水滴径に起因して比較的高いものの、添加剤無しでは十分な消火性能を有していない場合が多い (Liang et al., 2015). 第 3 章では、前章である第 2 章での知見を受け、高い燃焼抑制効果を有するだけでなく、水による分解が少なく、かつ環境・健康リスクが小さいフェロセンをウォーターミストへの添加剤として用いる。

先述した通り、有機金属化合物であるフェロセンは、その燃焼抑制効果に濃度依存性があるため、すなわちこれは、フェロセンの最適濃度が存在することを示している。もし、最適なフェロセン濃度を有する水系消火剤を予め調製できれば、フェロセンを含有する新規高性能消火剤として提案が十分可能であると考えられる。

しかしながら、フェロセンは脂溶性が高い物質であるため、水系において均一系としてフェロセンを取扱うことが難しいと予想される。そこで本研究では、フェロセン結晶を微粉末に粉碎し、分散技術を用いてフェロセン微粉末を水中に分散させた、フェロセン含有水系消火剤を新たに提案する。すなわち、この分散液は不均一系である。一般に、均一系に比べて不均一系は取扱いが難しくなる傾向にあるが、本章では、このフェロセン/水分散系の調製方法の確立およびその消火性能を明らかにすることを目的とする。フェロセンは、第 2 章で明らかにした通り、高い燃焼抑制効果を発現するため、本研究で新たに提案するフェロセン/水分散系は高い消火性能を有する可能性が十分にあり、噴霧時の水損を低減するという二次的利点も有すると考えられる。

ウォーターミストの消火性能は、一般に水滴径、流束などに依存し (Cong & Liao, 2009), 添加剤が入ったウォーターミストの場合は、当然ながらその濃度も消火性能に影響を及ぼす (Lefort et al., 2009). また、本章で提案するフェロセン/水分散液は、後述するようにフェロセン粉末を低濃度の界面活性剤水溶液に分散させる系である。有効成分が粉末の場合、消火性能はその粒径に依存する (Ewing et al. 1995). 本研究は、添加剤としてのフェロセンの有用性を評価することに主眼を置いているため、ウォーターミスト特性は実験パラメータに設定せず、添加剤であるフェロセンの粒径および界面活性剤種を実験パラメータとした。すなわち、ウォーターミストの水滴径、流束、噴霧角は一定とした。なお、消火性能に与えるフェロセン濃度の影響は、次章である第 4 章で言及する。

本章の 3.1 節において、フェロセン分散液の調製法の探索、3.2 節でその分散性、スプレー特性評価法、消火実験方法、腐食実験方法の詳細とその妥当性、3.3 節でそれらの結果、および 3.4 節で本章のまとめを論述する。

#### 3.1 フェロセン分散液の調製方法

##### 3.1.1 用いた試薬

フェロセン ( $\text{FeCp}_2$ ) は、第 2 章と同じく、和光純薬製 (>98%) のものを再結晶などの特段の精製を行わずにそのまま用いた。 $n$ -ヘプタンおよび水は、それぞれ関東化学製 (>99.9%) およびイオン交換水 ( $< 1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) を用いた。界面活性剤には、トリトン X-100 (以降、TX と呼称)、ノイゲン TDS-80 (NT, Lutensol TO89 と呼ばれる)、ツイーン 60 (T60, Polysorbate 60 と呼ばれる)、およびツイーン 80 (T80, Polysorbate 80 と呼ばれる) を選定した。これらの選定理由は、低毒性で HLB 値 (hydrophile-lipophile balance) が全て 13 前後で差がな

いこと、および安価であることが挙げられる。また、一般にノニオン性界面活性剤はアニオン性界面活性剤などと比べて起泡性が低いことも選定理由の一つである (Holmberg et al., 2003a). 本研究で用いた TX, NT, T60, および T80 の化学構造を図 3.1 に示す. この 4 つのノニオン性界面活性剤は汎用性が高く、生物学、食品工学、農学、有機化学などの分野で広く利用されており (Sharma et al., 2015, Numata et al., 2015, Amos et al., 2007, Niikura & Anslyn, 2003), たとえば T60 および T80 は食品添加物として認可されているし、NT は高い生分解性を有している。

### 3.1.2 フェロセンの粉砕

本章で取扱うフェロセン/水分散系においては、先述した通り、フェロセン粒径はその消火性能に影響を及ぼすと考えられる。フェロセンは、その対称性の高い分子構造から結晶性が高く、試薬として購入したフェロセンはミリメートルオーダーの結晶である。フェロセン/水分散液において、フェロセン粉末が自然沈降しないようにするためには Stokes の沈降式 (式 3.1) および Einstein-Stokes 式 3.2 を勘案すると、(1) フェロセン粉末をナノメートルオーダーに粉砕する、および (2) エチレングリコールなどの添加剤を分散液に加えることで液粘度を高くすることが方策として挙げられる。

$$v_s = \frac{2d_{\text{Fec}}^2 (\rho_{\text{Fec}} - \rho_0)g}{18\eta_0} \quad (3.1)$$

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (3.2)$$

ここで、 $v_s$  は終端速度、 $d_{\text{Fec}}$  はフェロセン粒径、 $\rho_{\text{Fec}}$  はフェロセンの密度、 $\rho_0$  は液密度、 $g$  は重力加速度、 $\eta_0$  は液粘度、 $k_B$  は Boltzmann 定数、 $D$  は拡散係数である。有機金属化合物であるフェロセンのナノメートルオーダーの粉体を水に直接分散させた場合、フェロセンの化学的劣化が懸念される。また、液粘度を高くするために、実際に液系消火剤において不凍剤として添加されているエチレングリコールを加えることも有用である一方、スプレー特性に大きく影響してしまう。従って、本章においては、フェロセン分散系の消火性能を明らかにする第一段階的研究であるため、早期沈降してしまうという不利な点はあるものの、ここではフェロセン粒径をミクロンオーダーとしたことに留意が必要である。

フェロセン結晶をアルミナボール (直径: 3 mm, 密度: 3.6 g cm<sup>-3</sup>) と水とともにアルミナ製ボールミルに入れ、1000 rpm で 3 時間粉砕し、ミクロンオーダーの粒径を有するフェロセン試料 (F1 および F2) を作製した。これとは別に、メノウ乳鉢でフェロセン結晶を粉砕することで、F3 フェロセン試料を得た。試料名および粉砕条件を表 3.1 に示す。なお、購入直後のフェロセン結晶は橙色であったが、粉砕したフェロセン粉末は、薄黄色に呈していた。

フェロセン粒径は、島津製作所製の粒度分布測定装置 (SALD 7000) を用いて水中で測定し、メディアン径 ( $d_{50}$ ) はそれぞれ F1 フェロセンでは  $d_{50} = 16.9 \mu\text{m}$ , F2 フェロセンでは  $d_{50} = 30.9 \mu\text{m}$ , F3 フェロセンでは  $d_{50} = 42.6 \mu\text{m}$  であった。F1 フェロセン, F2 フェロセン, および F3 フェロセンの粒度分布を図 3.2 に示す。なお、粉砕した固体の粒度分布は Rosin-Rammler 分布 (式 3.3) に適合されることが知られている (Nomura & Tanaka, 2011)。

$$\ln \left[ -\ln \left( \frac{P(X > d_{\text{Fec}})}{100} \right) \right] = b(\ln x - \ln a) \quad (3.3)$$

ここで、 $P(X > d_{\text{Fec}})$  は任意の粒径を有するフェロセン粒子の累積割合（ふるい上）、 $a$  は粒径特性数、 $b$  は均等数である。

### 3.1.3 フェロセン分散液の調製

強制沈殿法を用いたフェロセン分散液の調製に関しては研究報告があるが (Yabuki et al., 1999), この方法では、一旦脂溶性のフェロセンを水溶性有機溶媒であるアセトンに溶かした上で、これを大容量の水に滴下してフェロセン分散液を調製する方法である。この方法は、簡単にフェロセン分散液を調製できる一方で、分散液中に可燃性の有機溶媒が一定量含有することになる。新規消火剤としてフェロセン分散液を調製することが本研究の目的であるから、ここでは、フェロセン微粉末を予め作製し、これを水中に分散させる手法でフェロセン分散液を調製した。

粉碎したフェロセン粉末を界面活性剤水溶液に入れ、超音波 (43 kHz) を 20 分間 50 °C で照射することでフェロセン粉末が水に分散した分散液を調製した。ここでは、フェロセン濃度を質量ベースで 100 ppm に固定した。また、界面活性剤濃度はミセルを形成する臨界ミセル濃度 (CMC) の 2 倍の濃度とした。なお、各界面活性剤の CMC は du Noüy 法により求めた (Peltone & Yliruusi, 2000)。

分散剤として界面活性剤を用いる場合、CMC の 2 倍では界面活性剤濃度が低いと考えられるが、本研究においてこのような低濃度の界面活性剤を用いた理由は次の通りである。第一の理由は、界面活性剤濃度が低くない場合、これ自体が消火性能を有してしまうだけでなく (Chandra et al., 1996), 起泡性が高くなってしまったためである。燃料液面上に広がった泡は、物理バリアとして作用し、火炎からバルク燃料への熱の遮断や蒸気発生を阻害する (Ananth & Farley, 2009)。また、液粘度などの液特性が大きく変化し、結果的にスプレー特性も大きく変えてしまうことも知られている (Santangelo et al., 2014)。いずれにせよ、フェロセンの効果のみを議論することができなくなるため、本研究では界面活性剤を低濃度で用いた。第二の理由は、界面活性剤濃度が低くない場合、その環境毒性も勘案する必要があるためである (Holmberg et al., 2003b, 森 & 塩田, 2002, 日本水環境学会, 2000)。これらの理由から、本研究では各界面活性剤の濃度を CMC の 2 倍というできるだけ低濃度で用いた。

なお、ノニオン性界面活性剤は、その相分離を起こす曇点が存在する。分散液の調製において、曇点を超えないように予め ASTM 規格 (ASTM, 2013) に従って TX, NT, T60, および T80 の曇点を測定し、各曇点が 50 °C 以下ではないことを確認した。

## 3.2 キャラクターゼーション方法

### 3.2.1 フェロセン分散液の目視観察およびネフェロ分析

フェロセン/水分散液の分散安定性は、目視観察およびネフェロ分析により評価した。まず、目視観察では 3.1.3 節で調製した 100 mL のフェロセン/水分散液を長さ 200 mm, 直径 22 mm の試験管に静かに注ぎ入れ、室温条件で 240 分間静置した。

目視観察では定性的な知見が得られるのみであるから、続いてネフェロ分析を行った。なお、

一般的には分散液の分散安定性は、ゼータ電位の測定などによって評価されることが多いが、本研究におけるフェロセン粒径は粗大であるため、ここでは濁度測定を行った。分散系において濁度 ( $t$ ) は分散質濃度の関数であり (Reddy & Fogler, 1981), これと正の相関性を有することが知られている。ネフェロ分析は迅速に測定できるため、エマルションやサスペンション系の分散性や分散安定性の評価に広く利用されている手法である (Rahn-Chique et al., 2012, Rhodes et al., 2009)。測定には、Hach 社製の濁度計 (2100Q) を用い、各分散液で 12 回濁度測定を行い、平均値を算出するという標準的な方法で実施した。

濁度測定は試料の色の影響を受けやすいことが知られている。測定したフェロセン分散液は、フェロセン粉末の色に起因して薄黄色に呈している。そこで本研究では、色の影響をキャンセルするために、 $90^\circ$  散乱光/透過光比から各分散液の濁度を測定した。光源に関しても、試料の色による影響を受けないように赤外光 (たとえば 860 nm) が濁度測定において使用されることが多いが、散乱強度が小さくなることがある。そこで、ここでは ASTM 規格 (ASTM, 2000) に従って、幅広い波長域で十分な散乱強度を確保できるタングステン光源を用いた。なお、その測定原理上、サンプル溶液中の気泡の存在によって濁度の測定値が影響を受けてしまうが、本研究ではフェロセン分散液調製時に超音波照射を行っているため、十分脱気できており、その影響はほとんど無いと考えられる。

測定は全て室温条件で行い、測定の前に 20, 100, および 800 NTU (Nephelometric Turbidity Unit, ホルマジン) の StabCal 標準液で測定値の校正を行った。

### 3.2.2 スプレー特性の評価方法

本研究は、消火性能に与えるフェロセンの効果に着目している。従って、消火実験を行う前に消火性能に影響を及ぼすスプレー特性を予め評価した。一般に、スプレー特性とは流束やミスト径のことを指し、前者はミスト角や流量、後者は液粘度、液密度、温度、噴霧圧に強く依存することが知られている (Santangelo et al., 2014)。本研究においては、ミスト角および流量を一定としたため、流束は一定である。一方、噴霧時の温度および噴霧圧は一定であり、液密度も極低濃度の分散液を用いているため、これも一定であると考えられる。そこで、ここではスプレー流束 ( $f$ )、液粘度、およびミスト径を測定した。

スプレー流束は一般に採水マスを用いて直接測定されることが多い (Zhou et al., 2014)。本研究でも、採水マスを用いた装置により、スプレー流束を測定した (図 3.3)。この図に示した通り、この実験装置は液送ポンプ、バルブ、ノズル、および採水マスから成る。採水マス (直径 23 mm) に関しては、ノズルの下に放射線状に計 73 個のマスを設置した。次節である 3.2.3 節で後述するが、消火実験においても  $H_n = 600$  mm とすることから、ここでのスプレー流束の測定においても、採水マスから鉛直直上  $H_n = 600$  mm にノズルを設置した。60 秒間のスプレー噴霧を行い、各採水マスに採取された液量を計測した。測定の結果、8 方向に放射線状に置かれた採水マスにおいて、スプレー中心からの距離  $L$  が同じ場合、8 個採水マスに入った液量には偏りが無く、フルコーン状の噴霧特性であることが確認できたため、ここでは、同心円上の 8 個の採水マスに入った液量の平均値を算出した。

フェロセン分散液 (フェロセン濃度: 100 ppm, 界面活性剤濃度: CMC の 2 倍) の液粘度は、 $19^\circ\text{C}$  において粘度計 (エーアンドデイ社製 SV-10) を用いて測定した。なお、その測定の前に、測定法に従って純水を用いて値を校正した。

スプレー粒径は、液浸法を用いて測定した。これは受止法の一つであり、スプレー液滴を相溶性の無い液体で採取し、顕微鏡観察などで液滴径を算出する方法である。スプレー液滴を



直接観察するため、受止液は無色透明であることが望ましいだけでなく、受止液中にスプレー液滴が取り込まれやすくするために表面張力が小さく、かつ合一を防ぐために液粘度が高く、液滴を受止液中に保持させるために、受止液密度は液滴密度よりも少し小さいことが求められる (日本液体微粒化学会, 2011b). 本研究においては、水系の受止液によく用いられるシリコーン油を採用した. なお、スプレー液滴を受止める際に採取時間が長い場合、受止液中で液滴の合一が起こって液径が大きくなる場合があるため、ここでは、受止時間を 1 秒間未満とした. なお、ノズルから鉛直直下方向に流出する噴流のスプレー液滴径  $D_{sp}$  の変化は、ノズル高さ ( $H_n$ ) に依存することが知られている (日本液体微粒化学会, 2011a, 式 3.4).

$$\frac{d_j}{d_n} = \left( 1 + \frac{1}{Fr} \frac{2H_n}{D_{sp}} \right)^{-0.25} \quad (3.4)$$

$Fr$  はフルード数、 $d_n$  はノズル径である. 従って、スプレー液滴の採取条件は、先述したスプレー流束測定と同条件および同装置で行い、ノズル鉛直直下 ( $H_n = 600$  mm) に置いたシリコーン油入りのシャーレでスプレー液滴を受止めた. その後、直ちに倒立型光学顕微鏡 (DMI 300B, Leica) で油中液滴の観察を行い、ImageJ を用いて粒度分布を算出した.

### 3.2.3 消火実験方法

消火実験は、図 3.3 と同様の装置を用いた (図 3.4). まず、オイルパン (直径 83 mm) に燃料である  $n$ -ヘプタンを 80 mL 注ぎ入れた.  $n$ -ヘプタンに着火後、定常状態になったことを確認してから、オイルパンの直上  $H_n = 600$  mm に設置したノズルから消火液を流量 ( $Q_w$ )  $250 \text{ mL min}^{-1}$ 、噴霧角  $60^\circ$  で噴霧した. 各消火液で 10 回消火実験を行い、平均消火時間 ( $\tau$ ) およびその標準偏差 ( $\sigma_\tau$ ) を算出した. なお、60 秒間噴霧しても  $n$ -ヘプタン火炎が消えない場合を消火不可と判定した.

### 3.2.4 腐食実験方法

日本に流通している消火器は、噴射時に内圧を高める加圧式および予め内圧が高い蓄圧式があるが、容器腐食による破裂やこれに伴う死傷事故が相次いだことから、蓄圧式に移行している. 一般に、消火器本体はプラスチック製のものも一部流通はしているが、その多くには冷間圧延鋼 (SPCC,  $C \leq 0.15\%$ ,  $Mn \leq 0.60\%$ ,  $P \leq 0.100\%$ , and  $S \leq 0.050\%$ , JIS, 2012) が用いられており、かつ容器内壁はエポキシ樹脂で大部分はコーティングされている. しかしながら、一部コーティングが施されていない箇所もあるため、新規消火剤である分散液と接した素地の SPCC 鋼板の腐食挙動を明らかにすることは重要であると言える. ここでは、詳細は 3.3.4 節で後述するが、本章における分散液の中では一番高い消火性能を示したフェロセン/水/TX 分散液と接した SPCC 鋼板の腐食挙動を評価する.

図 3.5 に腐食実験装置図を示す. 用いた SPCC 鋼板の大きさは、幅 50 mm、長さ 50 mm、厚さ 2 mm である. エタノールで脱脂をして良く乾燥させた SPCC 鋼板に、直径 45 mm、長さ 100 mm のアクリルチューブを接着剤で取り付けた. 蓄圧式の消火器では、 $N_2$  が封入されているため、腐食実験は  $N_2$  雰囲気、室温条件下で行った. まず、100 ppm のフェロセンおよび 2 倍の CMC の TX を含むフェロセン/水/TX 分散液 (100 mL) を  $N_2$  ガス (>99.99%) を 2 時間バブリングし、 $N_2$  グローブボックス内でアクリルチューブに注ぎ入れた. その後、装置をグローブボックスから出して高入力インピーダンス型の電位差計 (東方技研,

PS-14) および銀/塩化銀参照電極を用いて電位測定を行った。測定は 14 日間行ったが、参照電極からのイオン種の溶出を最小限にするために、電位測定する時にのみに参照電極を分散液に浸した。なお、接液面積は  $15.9 \text{ cm}^2$  である。

測定期間を 14 日間とした理由は 2 点ある。まず 1 点目は、「消火器の技術上の規格を定める省令 (総務省, 2013)」により、消火器容器の腐食試験における浸漬日数が 14 日間に設定されていること、2 点目としては後述するように、浸漬 14 日後には定常状態に達していたことが挙げられ、これが試験期間の妥当性の根拠である。浸漬 14 日後に、SPCC 鋼板からアクリルチューブを外し、エタノールで良く洗浄して乾燥させた後、三次元マイクロスコープ (VR-3000, Keyence) で SPCC 鋼板の表面を撮影し、腐食形態を観察した。なお、2 倍の CMC の TX を含む TX 水溶液およびイオン交換水を用いても同様の実験を行い、フェロセン/水/TX 分散液の比較対象とした。

### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 目視観察結果

フェロセン/水分散液において、フェロセン粉末の沈降挙動を明らかにするために、試験管に入れた分散液の観察を室温条件下で行った。なお、分散液はフェロセン微粉末由来の黄色に呈している。フェロセン分散液において、フェロセン粉末以外の構成成分は全て無色透明であるから、沈殿物および液相部の色味を観察することで、分散性および分散安定性に係る定性的な知見が得られると考えられる。

図 3.6 に分散液調製直後 (すなわち、静置時間  $\tau_s = 0 \text{ min}$ ) から調製 240 分後までの目視観察結果を示す。調製直後 ( $\tau_s = 0 \text{ min}$ ) の様子を比較して見てみると、F1 および F2 フェロセン分散液では、ほとんどフェロセン粉末の沈殿物は見られないが、F3 フェロセン分散液においては若干の沈殿が既に見られた。調製 240 分後では、F1–F3 フェロセン分散液の分散液全てでフェロセン粉末の沈降が見られるが、フェロセン粒径が小さい分散液ほど液相部の黄色味が強く、すなわち  $F1 > F2 > F3$  の順で分散性が高いことが分かった。界面活性剤による差異に着目すると、全ての分散液において  $TX > NT > T60 > T80$  の順で分散性が高いことが分かった。なお、全てのフェロセン分散液で発泡せず、起泡性が低いことを確認した。

#### 3.3.2 ネフェロ分析結果

3.3.1 節において、目視観察を行うことでフェロセン分散液の分散性を定性的に評価した。本節では、濁度測定を行うことで分散性の定量的評価を行った。図 3.7 に静置時間に対する濁度の値をプロットしたものを示す。なお、この図において、濁度の値が大きいほどフェロセン粉末の分散性が高いと言える (Rahn-Chique et al., 2012)。

図 3.7a, b, c は、それぞれ F1, F2, および F3 フェロセン分散液の結果である。全体の傾向として、調製直後 ( $\tau_s = 0 \text{ min}$ ) に一番高い濁度を示し、その後濁度が低下していく挙動であった。F1 フェロセン分散液の場合、界面活性剤として TX を用いた場合、初期濁度 ( $t_1$ ) は  $t_1 = 155.7 \text{ NTU}$  であり、NT, T60, および T80 を用いた場合ではそれぞれ  $t_1 = 103.3 \text{ NTU}$ ,  $t_1 = 75.6 \text{ NTU}$ , および  $t_1 = 50.4 \text{ NTU}$  であった。F2 フェロセン分散液では、界面活性剤が TX, NT, T60, および T80 を用いた場合、初期濁度はそれぞれ  $t_1 = 51.7 \text{ NTU}$ ,  $t_1 = 48.1 \text{ NTU}$ ,  $t_1 = 32.8 \text{ NTU}$ , および  $t_1 = 25.1 \text{ NTU}$  であった。F3 フェロセン分散液では、界面活性剤が TX, NT, T60, および T80 を用いた場合、初期濁度はそれぞれ  $t_1 = 28.0 \text{ NTU}$ ,  $t_1 = 41.8 \text{ NTU}$ ,  $t_1 = 16.8 \text{ NTU}$ , および  $t_1 = 18.8 \text{ NTU}$  であった。従って、初期濁度の順列は概ね  $F1 > F2 >$

F3 および TX > NT > T60 > T80 であり、この結果は 3.3.1 節で述べた目視観察結果と合致することが分かった。なお、この傾向は  $\tau_s = 0 \text{ min}$  の初期濁度だけでなく、 $0 \text{ min} \leq \tau_s \leq 240 \text{ min}$  の範囲における任意の時間においても見られた。

### 3.3.3 スプレー特性

スプレー流束 ( $f$ ) については、計 73 個の採水マスを用いて算出した。なお、先述した通り  $Q_w = 250 \text{ mL min}^{-1}$  および噴霧角  $60^\circ$  で行った場合、同心円上にある 8 軸上の採水マスに入った単位時間あたりの水量は、各軸間で有意な差が無かったことから、これらの平均値からスプレー流束を算出した。スプレー中心からの距離  $L$  におけるスプレー流束を図 3.8 に示す。スプレー中心鉛直直下において、 $1.3 \text{ L m}^{-2} \text{ min}^{-1}$  であり、スプレー中心から離れるに従ってスプレー流束が低下していく比較的小さいフルコーン状のスプレー形状であることが分かった。

続いて、液浸法により求めるスプレー粒径について述べる。一般に、スプレー粒径を表現する場合は、ザウター平均粒径 (式 3.5) が用いられる (Liu et al., 2007)。これは、体表面積平均粒径と呼ばれるもので、粒子の体積総和をその表面積総和で除したものである。液滴径が  $1/x$  になって微細化すれば、液滴数は  $x^3$  倍、表面積は  $x$  倍となり、スプレー水滴を考える場合、水の蒸発速度が速まるため、スプレー粒径を考える際に重要な粒径である (日本液体微粒化学会, 2011c)。

$$D_{32} = \frac{\sum N_i D_{sp,i}^3}{\sum N_i D_{sp,i}^2} \quad (3.5)$$

ここで  $D_{32}$  はザウター平均粒径、 $D_{sp,i}$  はスプレー粒径、 $N_i$  は  $D_{sp,i}$  の粒径を有する水滴数である。 $D_{32}$  は  $313 \mu\text{m}$  であった。また、累積体積度数 ( $D_{99}$  および  $D_{90}$ ) は、それぞれ  $480 \mu\text{m}$  および  $416 \mu\text{m}$  であった。NFPA (National Fire Protection Association) は、 $D_{99} < 1000 \mu\text{m}$  のスプレーをウォーターミストと定義しているため (NFPA 750, 2015)、本研究で用いるスプレーは十分にウォーターミストと言える。

ここで、水滴径の測定方法について言及する。本研究で用いた液浸法の最大の利点は、液滴を直接的に簡便に測定できる点にある。液滴径を測定する方法は液浸法の他にも多くあり、たとえばレーザー回折法 (Lefort et al., 2009, Fore & Dukler, 1995) や位相ドップラー法 (Yoshida et al., 2013)、液滴を瞬間凍結させる凍結法などが知られている。しかしながら、Hurlburt と Hanratty が指摘したように、測定方法によって若干異なることがある点に留意する必要があるが (Hurlburt & Hanratty, 2002)、本研究で用いたフェロセン粒子は、スプレーされた水滴径よりも一桁以上小さいことから、いずれせよスプレー液滴中にフェロセン粒子が十分に内包されていると考えられる。

また、NFPA はスプレー粒径を基にウォーターミストのクラス分けを示しており、本研究で用いたウォーターミストは Class 3 ( $D_{0.9} > 400 \mu\text{m}$ ) に該当し、スプレー径が一番大きなクラスに属する。一般的にはミスト径と消火性能の間には負の相関性がある場合が多い。Class 3 のウォーターミスト自体は、そのスプレー径が比較的大きく、他のクラスのウォーターミストと比べてそれほど消火性能が高いわけでない。また、スプレー液滴径に影響を与える液粘度を測定した結果、TX 含有フェロセン分散液、NT 含有フェロセン分散液、T60 含有フェロセン分散液、および T80 含有フェロセン分散液の粘度は、それぞれ  $\eta = 1.05, 1.06, 1.06, 1.06 \text{ mPa s}$  であ

り、純水の値の  $\eta = 1.03 \text{ mPa s}$  とほとんど変わらなかった。以上の観点から、フェロセン/水分散系の消火性能を評価する際、主としてフェロセンの効果のみを明らかにすることができると考えられる。

ここまでの得られた知見を基に、図 3.9 にフェロセン/水分散系の消火機構に係る模式図を示す。約  $17 \mu\text{m} \leq d_{\text{Fec}} \leq$  約  $43 \mu\text{m}$  のフェロセン粉末を内包する  $D_{32} = 313 \mu\text{m}$  のスプレー水滴中が火炎または火炎近傍に達すると、火炎からの熱によってまずスプレー水滴が蒸発し、フェロセン粒子が火炎面に輸送されることになる。フェロセンは、比較的低温 ( $\sim 190^\circ\text{C}$ ) においても擬一次反応で分解することが知られていることから (Lubej & Plazl, 2014, Andrew et al., 1999), 容易に活性鉄種を生成し、これが火炎維持に必要な  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  ラジカルなどを負触媒的に再結合させ、消火に至ると考えられる。

### 3.3.4 フェロセン分散液の消火性能結果

プール火災に対するフェロセン/水分散液の消火性能を評価した。まず、フェロセンを添加しなかったウォーターミスト、すなわち水のみ、TX, NT, T60, T80 の水溶液を噴霧しても全ての場合で消火には全く至らなかった。この結果は、フェロセン/水分散液においてフェロセンの効果のみを主として評価できることを示唆していると考えられる。

図 3.10 に界面活性剤を TX, NT, T60, および T80, フェロセン粉末に F1, F2, F3 フェロセンを用いた場合の消火時間を示す。この図において、濃い灰色棒が F1 フェロセン分散液、薄い灰色棒が F2 フェロセン分散液、斜線の棒が F3 フェロセン分散液を示す。なお、比較対象として、既存液系消火剤の一つである強化液 ( $45\% \text{K}_2\text{CO}_3 \text{aq.}$ ) の消火時間も合わせてこの図に示す。この強化液の消火時間は  $\tau = 12.9 \text{ s}$  およびその標準偏差 ( $\sigma_\tau$ ) は  $\sigma_\tau = 5.9 \text{ s}$  であった。界面活性剤として TX 以外、すなわち NT, T60, および T80 を用いた場合、F2 および F3 フェロセン分散液は、強化液よりも長い消火時間および標準偏差を示した。従って、これらは基準となる強化液よりも消火性能が劣ると言える。

その一方で、界面活性剤として TX を用いた場合、F1 フェロセン分散液、F2 フェロセン分散液、および F3 フェロセン分散液の消火時間は、それぞれ  $\tau = 5.5 \text{ s}$  ( $\sigma_\tau = 4.9 \text{ s}$ ),  $\tau = 6.5 \text{ s}$  ( $\sigma_\tau = 2.8 \text{ s}$ ), および  $\tau = 6.8 \text{ s}$  ( $\sigma_\tau = 2.6 \text{ s}$ ) であった。従って、界面活性剤として TX を用いた場合、 $16.9 \mu\text{m} \leq d_{\text{Fec}} \leq 42.0 \mu\text{m}$  のフェロセン粒径範囲では強化液よりも有意に消火性能が高いことが分かった。また、これらの消火時間の値の間に有意差は無いように見える。従って、フェロセン粒径を  $d_{\text{Fec}} \leq 42.0 \mu\text{m}$  にする必要が無いと言い換えることができ、これはフェロセンの粉碎加工プロセス上の利点を有していると言えるだろう。

また、界面活性剤に TX を用いた場合は、消火時間に与えるフェロセン粒径の明確な影響は見られなかった。しかしながら、他の界面活性剤である NT, T60, T80 を用いた場合は、用いたフェロセン粒径に消火時間が依存しており、傾向として  $F1 > F2 > F3$  であることが分かった。

### 3.3.5 腐食実験結果

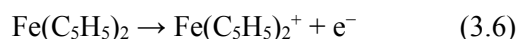
3.3.4 節において述べた通り、界面活性剤に TX を用いた場合、フェロセン/水分散液は、他の分散液よりも消火性能が高かった。従って、ここでは TX を含んだ F1 フェロセン分散液の SPCC 鋼板に対する腐食性を評価することにした。また、その比較対象として、イオン交換水および TX 水溶液を用いて同様に評価した。

図 3.11 に浸漬時間に対する電位をプロットしたものを示す。この図において、三角がイオ



ン交換水, 四角が TX 水溶液, 丸が F1 フェロセン分散液を示す. 浸漬初期において, イオン交換水, TX 水溶液, および F1 フェロセン分散液の電位が有意に異なるが, これはフェロセンの有無による影響ではなく, 初期表面状態, すなわち大気酸化で形成された酸化膜の溶出などの影響が顕著化したものと考えられる. いずれの溶液を用いても, 4 日後には電位は一定値を取り, 14 日後にはイオン交換水, TX 水溶液, および F1 フェロセン分散液のそれぞれで電位は  $-489$ ,  $-459$ , および  $-471$  mV (vs. SHE) であった.

一般に, 界面活性剤は腐食現象に関して金属の溶出を阻害し, インヒビターとして作用することが知られている (Zhu et al., 2016, Ostapenko et al., 2014). しかしながら, 14 日後に定常状態になった際, イオン交換水, TX 水溶液, および F1 フェロセン分散液の電位に有意な差意が見られなかった. これはおそらく, 本研究における界面活性剤濃度が低く (CMC の 2 倍), 腐食速度に大きな影響を与えなかったためであると考えられる. また, フェロセン自体は式 3.6 に従って, 一電子還元体として働くことが知られている (Yamada et al., 2001).



しかしながら, 14 日後における TX 水溶液および F1 フェロセン分散液の電位に有意差は見られなかった. これは, 本研究におけるフェロセン濃度が極めて低い (100 ppm) ことに起因して, 電位に与えるフェロセンの効果が小さかったためであると考えられる.

図 3.12 に 298 K における鉄-水系のプルベダイアグラムを示す. プルベダイアグラムとは, 縦軸に水素電極基準の電位, 横軸に環境 pH を取った図である. 各線は Nernst の式から算出したものであり, 熱力学的な平衡状態における金属種の状態が分かる (Cook & Olive, 2012). ここでは, 十分に平衡状態に達したと考えられる 14 日後の電位をプロットした. この図においても, 三角がイオン交換水, 四角が TX 水溶液, 丸が F1 フェロセン分散液を示す. 全ての試料液に関して, 鉄の腐食域 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) に入ることが分かった.

マイクロスコープを用いた浸漬 14 日後の試料表面の観察からは, 特段の孔食は見られなかった. 一般に, 孔食の場合, 全面腐食の場合よりも深刻な災害を引き起こすことが多いが (Javed et al., 2015), 図 3.11 の結果と合わせて, 孔食ではなく全面腐食を呈していると判断できる. 一般的な消火器の場合, 一般的に製造年から 10 年が経過した消火器に対して, 内容物を抜き取った上で水圧試験が行われ, 損傷や漏水の有無が確認されるが, 液系消火剤において, その腐食性が問題となることはほとんどない. 腐食実験の結果から, F1 フェロセン分散液と水の腐食性はほとんど同じであると言えることから, F1 フェロセン分散液を実消火器に充填しても, 腐食に関して特段大きな問題は生じない可能性が高いと考えられる.

### 3.3.6 フェロセン分散液の消火性能の比較

本章における主たる目的は, フェロセン/水分散系における (1) 消火性能に与えるフェロセン粒径および界面活性剤種の影響, および (2) フェロセン分散液の SPCC 鋼板に対する腐食性を評価することであった. 後者の腐食性に関しては, 3.3.5 節で述べたように, フェロセン分散液は, 比較対象であるイオン交換水と比べても特段の大きな腐食性を示さなかったことを明らかにした. 従って, この節においては腐食性に関しては割愛し, 消火性能についてののみ言及する.

各フェロセン分散液の消火性能を定量的に比較検討するために, ここでは二元配置分散分析 (two-way ANOVA) および下位検定を行った. なお, ここで言う分散は variance であり,

前節までに述べてきた分散 (dispersion) とは異なる用語であることに留意が必要である。二元配置分散分析では、2 つの因子の異なる水準が、ある特性値の平均に与える影響を明らかにできる手法である (岩崎ら, 2004)。

まず、二元配置分散分析を行う前に、消火時間データの分散不均一性および非正規性を改善するために、log 変換を行った ( $\tau$ , Coninck et al., 2013)。変換後の等分散性は Levene 検定および Bartlett 検定、正規性は Kolmogorov-Smirnov 検定を用いて確認した (Ekasari et al., 2015)。なお、本研究における有意水準は  $\alpha = 0.05$  とし、 $p$  値が有意水準よりも小さい場合に帰無仮説を棄却した。

二元配置分散分析から、二要因 (フェロセン粒径および界面活性剤種) の有意な交互作用は認められなかった ( $F = 0.256, p = 0.96$ , 図 3.13)。ここで  $F$  は ANOVA における  $F$  値を示す。この結果は、各要因がお互いに悪影響し合わないだけでなく、相乗効果も無いことを意味する。すなわち、フェロセン分散系において、各要因が互いに独立であることを明らかにし、消火性能に及ぼす各要因の影響を互いの干渉なく評価できると考えられる。さらに、この結果は、溶液設計がしやすいという利点を有していると言える。各要因が界面活性剤種の単純主効果 ( $F = 13.053, p < .001$ ) およびフェロセン粒径の単純主効果 ( $F = 11.612, p < .001$ ) が有意に確認された。従って、次のそれぞれについて下位検定を行った。

ここでは、最大で 4 群において線形対比を行う。従って、たとえば Fisher の LSD (Least Significant Difference) 法は第 1 種の過誤の確率が大きくなるため、4 群以上の多重比較としては妥当であるとは言えない。また、Scheffe 法は全ての対比較ができるが検出力が小さいことが知られている (永田, 1998)。そこで、本研究では、Tukey の HSD (Honest Significant Difference) 法を用いた。この手法は、多重比較検定の一つであり、全ての対比較に関して母平均の差を検定する手法である (Garaud et al., 2015)。

界面活性剤種に関して Tukey の多重比較検定を行ったところ、TX 含有フェロセン分散液と NT 含有フェロセン分散液の間 ( $p < .05$ )、TX 含有フェロセン分散液と T60 含有フェロセン分散液の間 ( $p < .001$ )、TX 含有フェロセン分散液と T80 含有フェロセン分散液の間 ( $p < .001$ )、および NT 含有フェロセン分散液と T60 含有フェロセン分散液の間 ( $p < .05$ ) に有意差が見られた (表 3.2)。この結果から、フェロセン分散液の消火性能の順列は、高い順に TX 含有フェロセン分散液 > NT 含有フェロセン分散液 > T60 含有フェロセン分散液  $\approx$  T80 含有フェロセン分散液であると言える。

図 3.14 にフェロセン分散液の初期濁度に対する消火時間をプロットしたものを示す。なお、フェロセン分散液の濁度は図 3.7 に示した通り、静置時間 ( $\tau_s$ ) の関数となっており、時間が長くなるにつれてその濁度が低下していくが、消火実験で使用した各フェロセン分散液は調製直後のものであるため、ここではフェロセン分散液の濁度として静置時間がゼロの時の初期濁度のみを用いる。図 3.14 にした通り、初期濁度と対応する消火時間の間に良い線形性が見られた ( $R^2 = 0.80$ )。従って、初期濁度が高いフェロセン分散液ほど、消火性能が高いことが分かった。ただし、この直線関係は  $0 < \tau_1 \leq 155$  NTU の間でのみに成立することに留意が必要である。これは、 $\tau_1 = 0$  では、図 3.14 から分かるように  $\tau = 18.6$  s となるが、実際には  $\tau_1 = 0$  は界面活性剤水溶液を意味することから、これの消火時間は  $\tau = \infty$  であるためである。活性鉄種による H, OH, O ラジカルの再結合反応は、活性鉄種の濃度に依存し、濃度が高すぎると活性鉄種同士の凝集を引き起こすことが知られており、結果的に消火性能が低下する (Linteris et al., 2008)。この事実は、フェロセンを消火剤として用いる場合、フェロセンの分解由来の活性鉄種 (Fe, FeO, FeOH など) 同士の凝集による失活を防ぐためにも、消火液中にお

けるフェロセン粒子の分布の偏りがなく、均一に火炎に導入する必要があることを示唆していると考えられる。従って、濁度値が大きいフェロセン分散液の場合、すなわちフェロセン粒子が偏りなく水中に均一に分散しているフェロセン分散液ほど、消火性能が高くなったと考えることができる。

フェロセン粒径に関して Tukey の多重比較検定を行ったところ、F1 フェロセン分散液は、F2 および F3 フェロセン分散液よりも有意に高い消火性能を有していることが分かった (表 3.3)。従って、 $16.9 \mu\text{m} \leq d_{\text{Fec}} \leq 42.0 \mu\text{m}$  の粒径範囲において、フェロセン粒径が小さいほど消火性能が高いと言える。この結果は、 $\text{KHCO}_3$  や  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  などを用いた既往研究においても、これらの粒径が小さいほど消火性能が高くなるという知見と一致した (Chen et al., 2015, Ewing et al., 1995, Kibert & Dierdorf, 1994)。

### 3.4 第 3 章のまとめ

第 3 章では、フェロセン微粉体を水中に分散させた、フェロセン分散液の調製を行った。調製したフェロセン分散液におけるフェロセン微粉体の分散性は、目視観察およびネフェロ分析により行った。スプレー特性を明らかにした上で、フェロセン分散液を用いた消火実験を実施した。また、実消火器容器に用いられている SPCC 鋼板に対するフェロセン分散液の腐食性を電位測定により評価した。得られた主要な知見は次の通りである。

- (1) アルミナボットミルを用いた湿式粉碎法およびメノウ乳鉢を用いた乾式粉碎法により、異なる粒径を有するフェロセン微粉末 (F1:  $d_{50} = 16.9 \mu\text{m}$ , F2:  $d_{50} = 30.9 \mu\text{m}$ , および F3:  $d_{50} = 42.0 \mu\text{m}$ ) を作製することができた。
- (2) 粉碎したフェロセン微粉末をノニオン性界面活性剤 (トリトン X-100:TX, ノイゲン TDS-80:NT, ツイーン 60:T60, および ツイーン 80:T80) 水溶液に投入し、20 分間超音波照射することでフェロセン分散液を調製できた。なお、起泡性が高い界面活性剤を用いたり、界面活性剤濃度が高い場合に消火性能に影響を与えてしまうが、ノニオン性界面活性剤濃度を CMC の 2 倍とすることで、起泡性の低いフェロセン分散液を容易に調製することができた。
- (3) 調製したフェロセン分散液の目視観察およびネフェロ分析から、フェロセン分散液の分散性は、用いるフェロセン試料および界面活性剤を変えることで変化させられることが分かった。フェロセン微粉末の分散性は、フェロセン試料で整理すると  $F1 > F2 > F3$  の順列であり、界面活性剤では  $TX > NT > T60 \approx T80$  の順列であった。すなわち、フェロセン粒径が小さいほどフェロセン微粉末の分散性は高く、界面活性剤として TX を用いた場合に一番分散性が高かった。
- (4) 消火実験に先立って、採水マスを用いたスプレー流束の測定および液浸法によるスプレー径の測定を行った。その結果、本研究で用いたスプレーは、 $D_{99} = 480 \mu\text{m}$  であったことから、NFPA (National Fire Protection Association) が定めるウォーターミストであった。また、フルコーン形状であることも確認した。液浸法によるスプレー径の算出の結果、ウォーターミスト自体は Class 3 であった。上述したフェロセン分散液の起

泡性の低さ、およびウォーターミスト自体は消火性能が低い Class 3 であったことから、ウォーターミストへのフェロセン添加の影響を主として評価できる系であることを明らかにした

- (5) 水のみおよび界面活性剤水溶液では、プール火災を消すことができなかった。このことは、上述したまとめ (4) の結果と勘案して、フェロセン分散液の消火性能におけるフェロセン添加の効果を主として評価できる根拠となると言える
- (6) プール火災に対するフェロセン分散液の消火性能を評価した結果、フェロセン分散性が一番高かったフェロセン/水/TX 分散液は、既存の強化液 (45 wt%  $K_2CO_3$  水溶液) よりも消火時間が有意に短く、消火性能が高いことが見出した ( $\tau = 5.5$  s: F1 フェロセン分散液,  $\tau = 6.5$  s: F2 フェロセン分散液,  $\tau = 6.8$  s: F3 フェロセン分散液,  $\tau = 12.9$  s: 強化液)
- (7) 二元配置分散分析を行ったところ、二要因 (フェロセン粒径および界面活性剤種) の有意な交互作用は見られなかった ( $F = 0.256, p = 0.96$ )。従って、このフェロセン分散系において、各要因が消火性能に及ぼす影響は独立的であることを明らかにした。また、単純主効果に関しては、フェロセン粒径の効果 ( $F = 11.612, p < .001$ ) および界面活性剤種の効果 ( $F = 13.053, p < .001$ ) は有意であった。
- (8) Tukey の多重比較を行ったところ、フェロセン分散液の消火性能の順列は、高い順に TX 含有フェロセン分散液 > NT 含有フェロセン分散液 > T60 含有フェロセン分散液  $\approx$  T80 含有フェロセン分散液であった。一方、フェロセン粒径で解析を行ったところ、消火性能の順列は、高い順に F1 フェロセン分散液 > F2 フェロセン分散液 > F3 フェロセン分散液であった。これは、各分散液の分散性の順列と完全に一致した。また、分散性の指標である初期濁度と消火時間の間に良い線形性が観測された。以上のことから、この系において、分散性が高いほど消火性能が高いことを明らかにした。

従って、フェロセン微粉末を水中に分散させたフェロセン分散液は優れた消火性能を有していると言える。また、フェロセン微粉末の粒径および界面活性剤種を変えることで、フェロセン分散液の分散性を制御でき、系の分散性が良いほど消火性能が高いことを明らかにした。この知見は、更に消火性能を改善するための有用な知見であると考えられる。

そこで、次章である第 4 章では、これの立証を行いつつ、更に消火性能が高いフェロセン分散液を提案するために、ジェミニ型界面活性剤を含有したフェロセン分散液の消火性能を評価する。

### 第 3 章の参考文献

- Amos, B.K., Daprato, R.C., Hughes, J.B., Pennell, K.D., Löffler, F.E., Effects of the nonionic surfactant tween 80 on microbial reductive dechlorination of chlorinated ethenes, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1710–1716.
- Ananth, R., Farley, J.P., Suppression dynamics of a co-flow diffusion flame with high expansion aqueous foam, *J. Fire Sci.* 28 (2010) 181–208.
- Andrews, R., Jacques, D., Rao, A.M., Derbyshire, F., Qian, D., Fan, X., Dickey, E.C., Chen, J., Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization, *Chem. Phys. Lett.* 303 (1999) 467–474.
- ASTM, Standard Test Method for the Examination of Water and Wastewater, West Conshohocken, PA, 2000.
- ASTM, Standard Test Method for Cloud Point of Nonionic Surfactants., West Conshohocken, PA, 2013.
- Chandra, S., di Marzo, M., Qiao, Y.M., Tartarini, P., Effect of liquid-solid contact angle on droplet evaporation, *Fire Saf. J.* 27 (1996) 141–158.
- Chen, M., Zhao, D., Liu, Y., Li, F., Li, S., Study on preparation and extinguishing fire ability of  $\text{KHCO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  composites, *Chem. Lett.* 44 (2015) 1552–1554.
- Cong, B., Liao, G., Experimental studies on water mist suppression of liquid fires with and without additives, *J. Fire Sci.* 27 (2009) 101–123.
- Coninck, D.I.M., Janssen, C.R., De Schamphelaere, K.A.C., An investigation of the inter-clonal variation of the interactive effects of cadmium and *Microcystis aeruginosa* on the reproductive performance of *Daphnia magna*, *Aquat. Toxicol.* 140–141 (2013) 425–431.
- Cook, W.G., Olive, R.P., Pourbaix diagrams for chromium, aluminum and titanium extended to high-subcritical and low-supercritical conditions, *Corr. Sci.* 58 (2012) 291–298.
- Ekasari, J., Rivandi, D.R., Firdausi, A.P., Surawidjaja, E.H., Zairin Jr., M., Bossier, P., De Schryver, P., Biofloc technology positively affects Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) larvae performance, *Aquaculture* 441 (2015) 72–77.
- Ewing, C.T., Faith, F.R., Romans, J.B., Siegmann, C.W., Ouellette, R.J., Hughes, J.T., Cathart, H.W., Extinguishing classB fires with dry chemicals: scaling studies, *Fire Technol.* 31 (1995) 17–43.

- Fore, L.B., Dukler, A.E., The distribution of drop size and velocity in gas-liquid annular flow, Int. J. Multiph. Flow 21 (1995) 137–149.
- Garaud, M., Trapp, J., Devin, S., Cossu-Leguille, C., Pain-Devin, S., Felten, V., Giamberini, L., Multibiomarker assessment of cerium dioxide nanoparticle ( $\text{nCeO}_2$ ) sublethal effects on two freshwater invertebrates, *Dreissena polymorpha* and *Gammarus roeseli*, Aquat. Toxicol. 158 (2015) 63–74.
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B., Surfactants and polymers in aqueous solution, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, p.19, 2003a.
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B., Surfactants and polymers in aqueous solution, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, pp. 27–30, 2003b.
- Hurlburt, E.T., Hanratty, T.J., Measurement of drop size in horizontal annular flow with the immersion method, Exp. Fluids 32 (2002) 692–699.
- Javed, M.A., Stoddart, P.R., Wade, S.A., Corrosion of carbon steel by sulphate reducing bacteria: Initial attachment and the role of ferrous ions, Corr. Sci. 93 (2015) 48–57.
- JIS G3141, Cold-reduced carbon steel sheet and strip. in: JIS Handbook, Tokyo, 2012.
- Kibert, C.J., Dierdorf, D., Solid particulate aerosol fire suppressants, Fire Technol. 30 (1994) 388–399.
- LeFort, G., Marshall, A.W., Pabon, M., Evaluation of surfactant enhanced water mist performance, Fire Technol. 45 (2009) 341–354.
- Liang, T.L., Liu, M., Liu, Z., Zhong, W., Xiao, X., Lo, S., A study of the probability distribution of pool fire extinguishing times using water mist, Process Saf. Env. Prot. 93 (2015) 240–248.
- Linteris, G., Rumminger, M.D., Babushok, V.I., Catalytic inhibition of laminar flames by transition metal compounds, Prog. Ener. Combust. Sci. 34 (2008) 288–329.
- Liu, Z., Kim, A.K., Carpenter, D., A study of portable water mist fire extinguishers used for extinguishment of multiple fire types, Fire Saf. J. 42 (2007) 25–42.
- Lubej, M., Plazl, I., Theoretical and experimental study of iron catalyst preparation by chemical vapor deposition in air, Chem. Eng. J. 242 (2014) 306–312.
- NFPA 750, Standard on water mist fire protection systems, 2015 ed., Quincy, MA, 2015.

Niikura, K., Anslyn, E.V., Triton X-100 enhances ion-pair-driven molecular recognition in aqueous media. Further work on a chemosensor for inositol trisphosphate, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 10156–10157.

Nomura, S., Tanaka, T., Analysis of energy-size reduction relationships in batch tumbling ball mills, *Powder Technol.* 208 (2011) 610–616.

Numata, K., Motoda, Y., Watanabe, S., Osanai, T., Kigawa, T., Co-expression of two polyhydroxyalkanoate synthase subunits from *Synechocystis* sp. PCC 6803 by cell-free synthesis and their specific activity for polymerization of 3-hydroxybutyryl-coenzyme A, *Biochem.* 54 (2015) 1401–1407.

Ostapenko, G.I., Gloukhov, P.A., Bunev, A.S., Investigation of 2-cyclohexenylcyclohexanone as steel corrosion inhibitor and surfactant in hydrochloric acid, *Corr. Sci.* 82 (2014) 265–270.

Peltonen, L.J., Yliruusi, J., Surface pressure, hysteresis, interfacial tension, and CMC of four sorbitan monoesters at water–air, water–hexane, and hexane–air interfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 227 (2000) 1–6.

Rahn-Chique, K., Puertas, A.M., Romero-Cano, M.S., Rojas, C., Urbina-Villalba, G., Nanoemulsion stability: experimental evaluation of the flocculation rate from turbidity measurement., *Adv. Colloid Interface Sci.* 178 (2012) 1–20.

Reddy, S.R., Fogler, H.S., Emulsion stability: determination from turbidity, *J. Colloid Interface Sci.* 79 (1981) 101–104.

Rhodes, R., Asghar, S., Krakow, R., Horie, M., Wang, Z., Turner, M.L., Saunders, B.R., Hybrid polymer solar cells: from the role colloid science could play in bringing deployment closer to a study of factors affecting the stability of non-aqueous ZnO dispersions, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 343 (2009) 50–56.

Santangelo, P.E., Jacobs, B.C., Ren, N., Sheffel, J.A., Corn, M.L., Marshall, A.W., Suppression effectiveness of water-mist sprays on accelerated wood-crib fires, *Fire Saf. J.* 70 (2014) 98–111.

Sharma, S., Kori, S., Parmar, A., Surfactant mediated extraction of total phenolic contents (TPC) and antioxidants from fruits juices, *Food Chem.* 185 (2015) 284–288.

Yabuki, S., Mizutani, F., Hirata, Y., Preparation of a microperoxidase and ferrocene-immobilized polyion complex membrane for the detection of hydrogen peroxide, *J. Electroanal. Chem.* 468 (1999) 117–120.



Yamada, Y., Mizutani, J., Kurihara, M., Nishihara, H., Synthesis of a new bis(ferrocenyl) ruthenacyclopentatriene compound with a significant inter-metal electronic communication, J. Organomet. Chem. 637–639 (2001) 80–83.

Yoshida, A., Udagawa, T., Momomoto, Y., Naito, H., Saso, Y., Experimental study of suppressing effect of fine water droplets on propane/air premixed flames stabilized in the stagnation flowfield, Fire Saf. J. 58 (2013) 84–91.

Zhou, X., D’Aniello, S.P., Yu, H.-Z., Spray measurements of an upright fire sprinkler, Fire Technol. 50 (2014) 457–482.

Zhu, Y., Free, M.L., Cho, J.-H., Integrated evaluation of mixed surfactant distribution in water-oil-steel pipe environments and associated corrosion inhibition efficiency, Corr. Sci. 110 (2016) 213–227.

岩崎学, 中西寛子, 時岡規夫, 実用統計用語事典, オーム社, 東京, p. 239, 2004.

総務省, 消火器の技術上の規格を定める省令, 2013, <http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S39/S39F04301000027.html>.

永田靖, 多重比較法の実際, 応用統計学 27 (1998) 93–108.

日本液体微粒化学会編, アトマイゼーション・テクノロジー, 森北出版, 東京, p. 214, 2011a.

日本液体微粒化学会編, アトマイゼーション・テクノロジー, 森北出版, 東京, pp. 47–49, 2011b.

日本液体微粒化学会編, アトマイゼーション・テクノロジー, 森北出版, 東京, p. 185, 2011c.

日本水環境学会編, 非イオン界面活性剤と水環境, 技報堂, 東京, 2000.

森真郎, 塩田勉, 魚類由来 FHM-sp 細胞に対する界面活性剤系消火剤の毒性, 環境毒性学会誌 5 (2002) 91–99.



Table 3.1 Ferrocene-milling conditions and parameters of the Rosin–Rammler equation.

Ferrocene sample	Method	Milling condition	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) <sup>1</sup>	$b$ (-) <sup>2</sup>
F1	Ball milling	Wet <sup>3</sup> , 1000 rpm, 3 h	16.9	1.28
F2	Ball milling	Wet <sup>4</sup> , 1000 rpm, 3 h	30.9	1.35
F3	Agate mortar	Dry	42.6	2.00

1: Determined by a laser diffraction particle size analyzer.

2: Determined by the Rosin–Rammler equation.

3: Water/ferrocene ratio = 3.31

4: Water/ferrocene ratio = 3.00

Table 3.2  $p$ -Values matrix assessing the main effect of the surfactant on the extinguishing time.

	1	2	3	4
1 Ferrocene dispersions containing TX		.0172*	.000**	.000**
2 Ferrocene dispersions containing NT			.0363*	.384
3 Ferrocene dispersions containing T60				.575
4 Ferrocene dispersions containing T80				

\*:  $p < .05$ ; \*\*  $p < .01$

Table 3.3 *p*-Values matrix assessing the main effect of the ferrocene size on the extinguishing time.

	1	2	3
1 F1 ferrocene dispersions		.001**	.000**
2 F2 ferrocene dispersions			.588
3 F3 ferrocene dispersions			

\*\*  $p < .01$

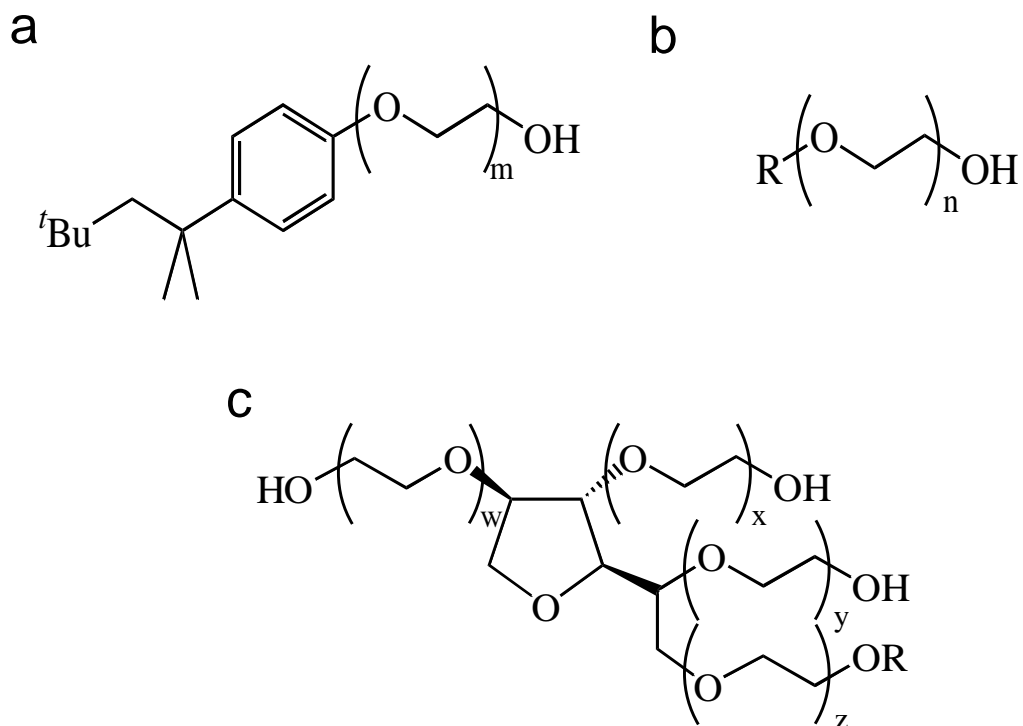


Fig. 3.1 Chemical structures of the nonionic surfactants: (a) Triton X-100 (TX,  $m = 10$ ), (b) Noigen TDS-80 (NT,  $n = 8$ ,  $R = n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}$ ), and (c) Tween 60 (T60,  $w + x + y + z = 20$ ,  $R = \text{CO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ ) and Tween 80 (T80,  $w + x + y + z = 20$ ,  $R = \text{cis-CO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ ). *t*Bu: *tert*-butyl.

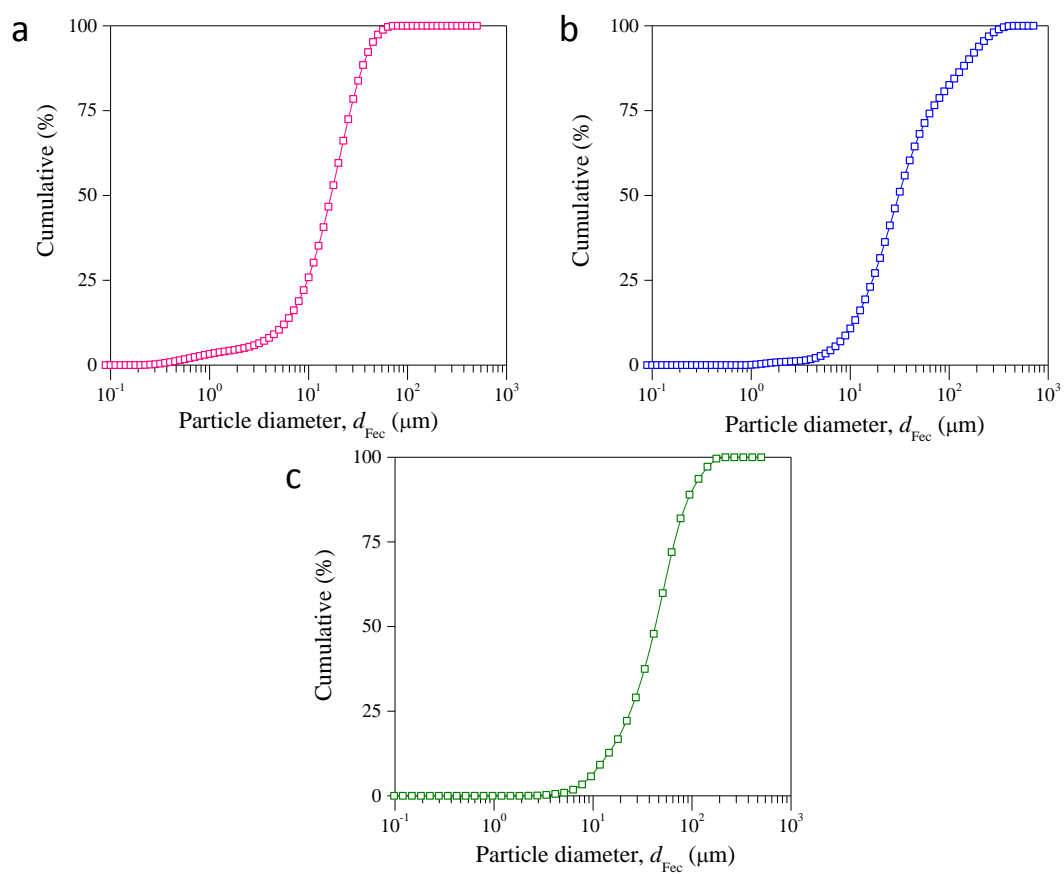


Fig. 3.2 Particle size distributions of (a) F1 ferrocene, (b) F2 ferrocene, and (c) F3 ferrocene powders.

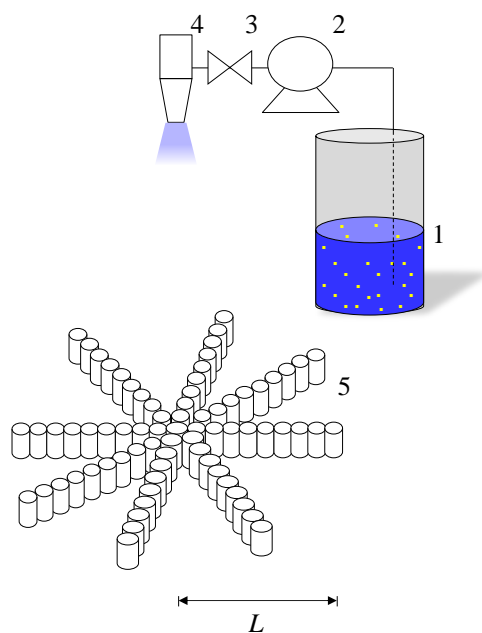


Fig. 3.3 Experimental apparatus for volume flux measurement. 1: suppressant, 2: pump, 3: valve, 4: nozzle, 5: 73 cylindrical jars.  $L$  denotes the distance from the spray center.

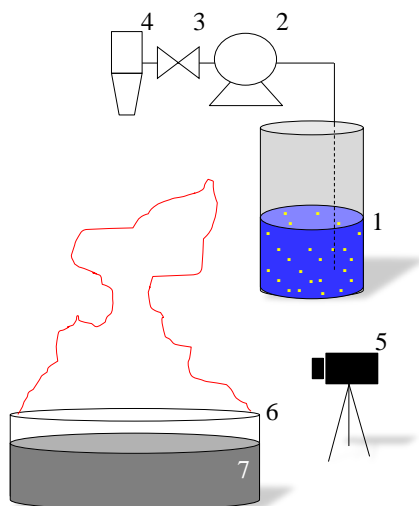


Fig. 3.4 Experimental apparatus for the fire suppression trials. 1: suppressant, 2: pump, 3: valve, 4: nozzle, 5: camera, 6: pan, 7: *n*-heptane.

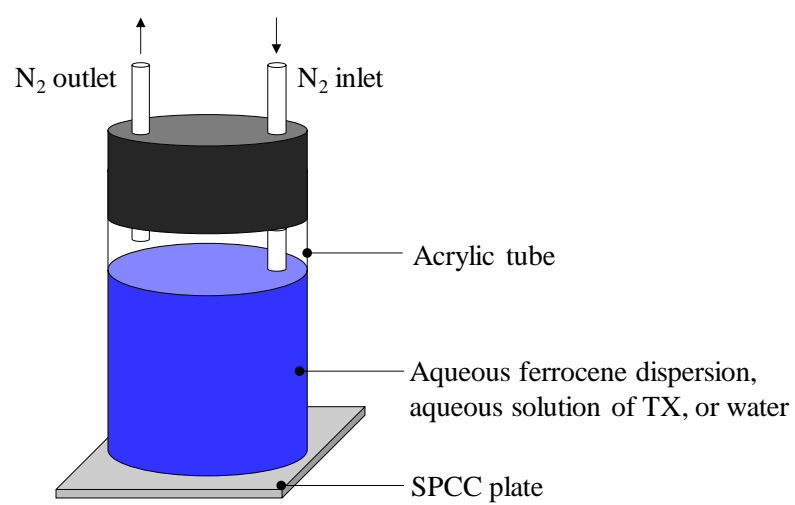


Fig. 3.5 Experimental apparatus for the corrosion tests.

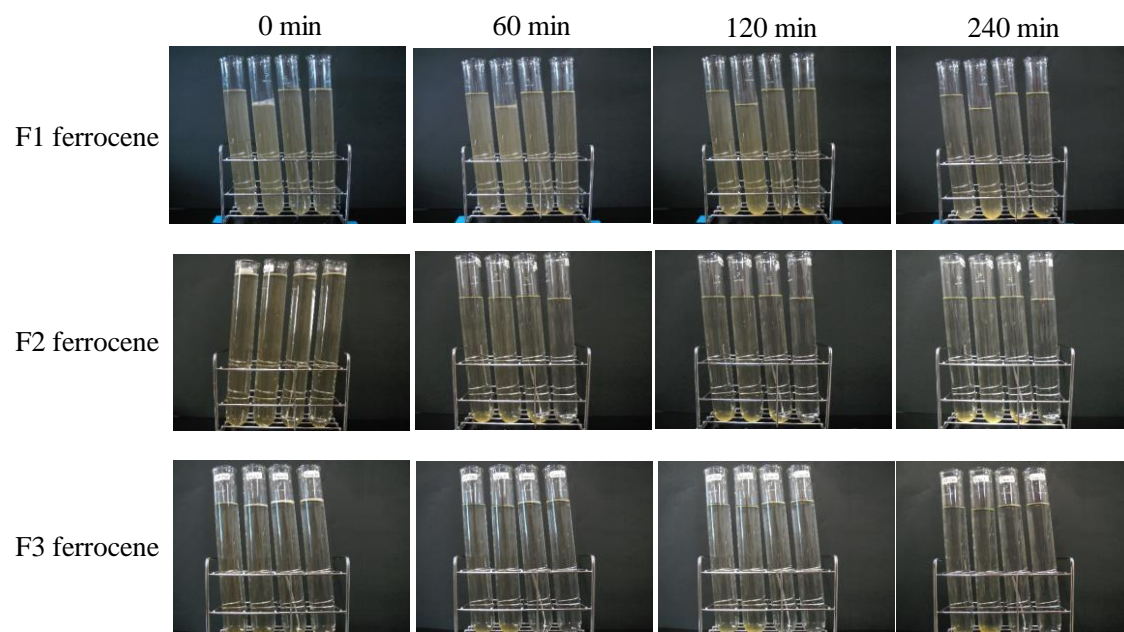


Fig. 3.6 Digital photographs of aqueous ferrocene dispersions containing nonionic surfactants. TX, NG, T60, and T80 are in left, left center, right center, and right test tubes, respectively. Left, left center, right center, and right photographs show aqueous ferrocene dispersions after 0, 60, 120, and 240 min, respectively. Upper, middle, and lower photographs depict aqueous dispersions of F1 ( $d_{50} = 16.9 \mu\text{m}$ ), F2 ( $d_{50} = 30.9 \mu\text{m}$ ), and F3 ferrocenes ( $d_{50} = 42.0 \mu\text{m}$ ), respectively.

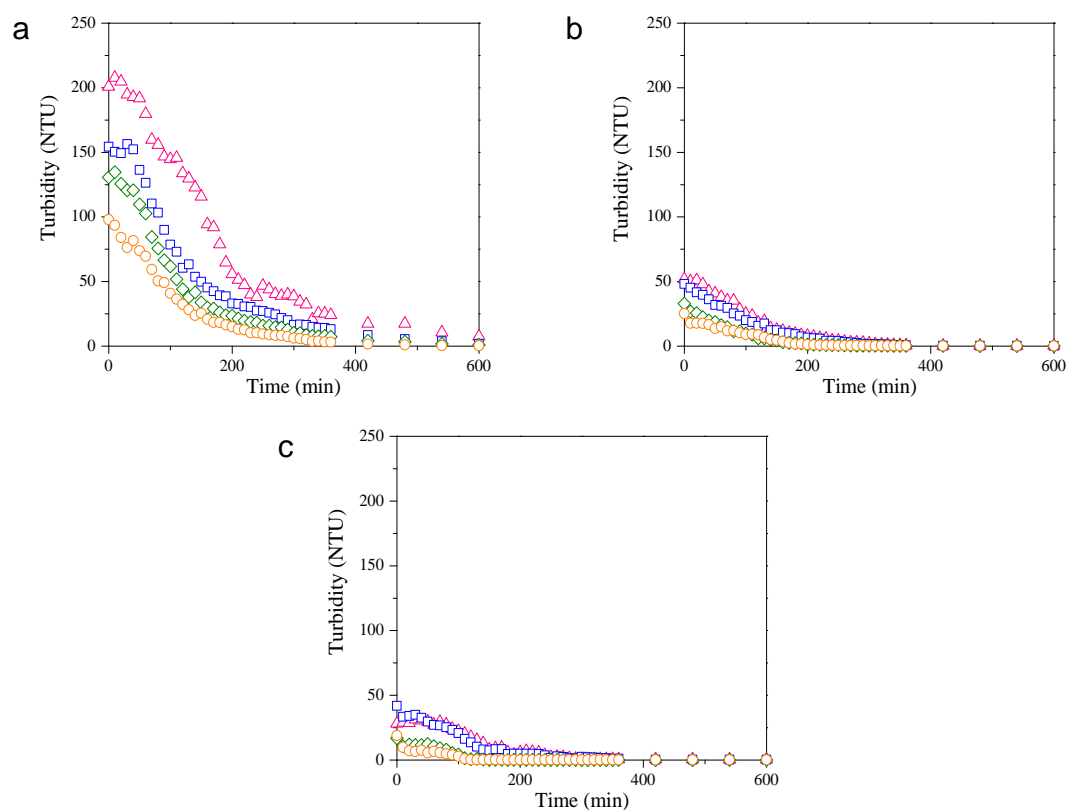


Fig. 3.7 Turbidities of ferrocene dispersions as a function of time (triangles = dispersions containing TX, squares = dispersions containing NT, lozenges = dispersions containing T60, and circles = dispersions containing T80. (a) F1 ferrocene, (b) F2 ferrocene, and (c) F3 ferrocene.



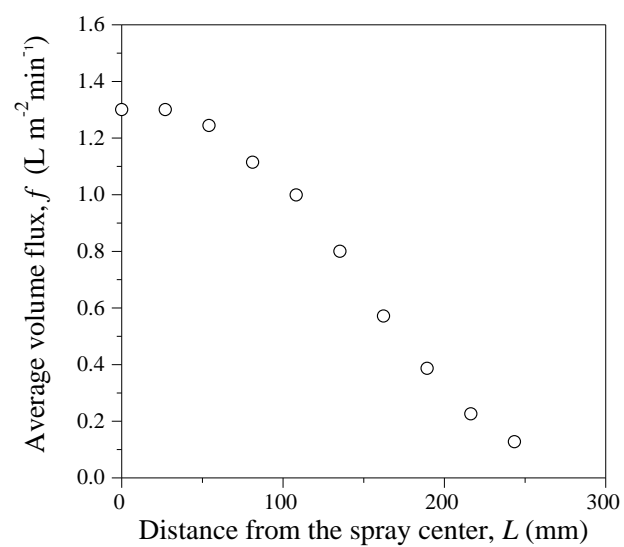


Fig. 3.8 Average volume spray flux,  $f$ , as a function of distance from spray center,  $L$ .

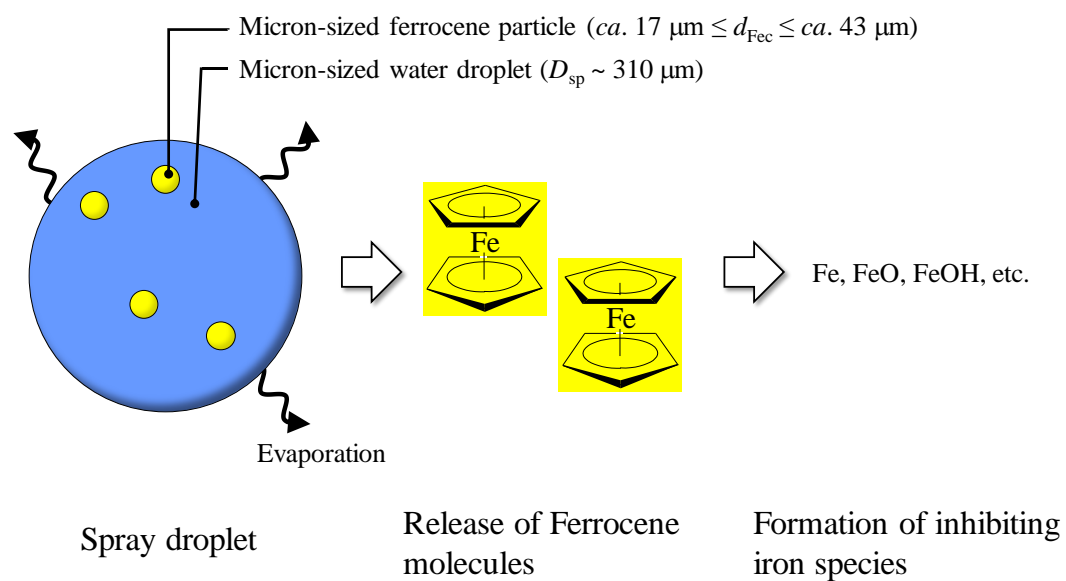


Fig. 3.9 Schematic model for the suppression mechanisms by the aqueous ferrocene dispersions.

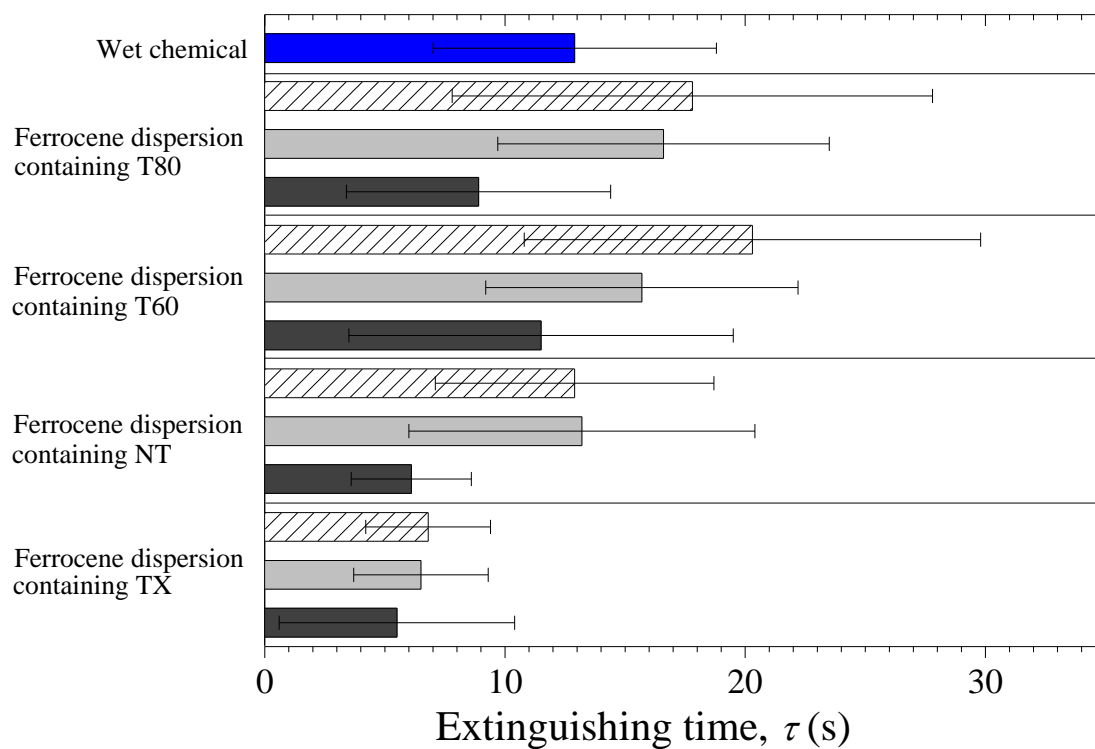


Fig. 3.10 Extinguishing times of the ferrocene dispersions (dark gray bars = F1 ferrocene dispersions, light gray bars = F2 ferrocene dispersions, and striped bars = F3 ferrocene dispersions) and wet chemical containing 45-wt% potassium carbonate. Error bars indicate standard deviations.

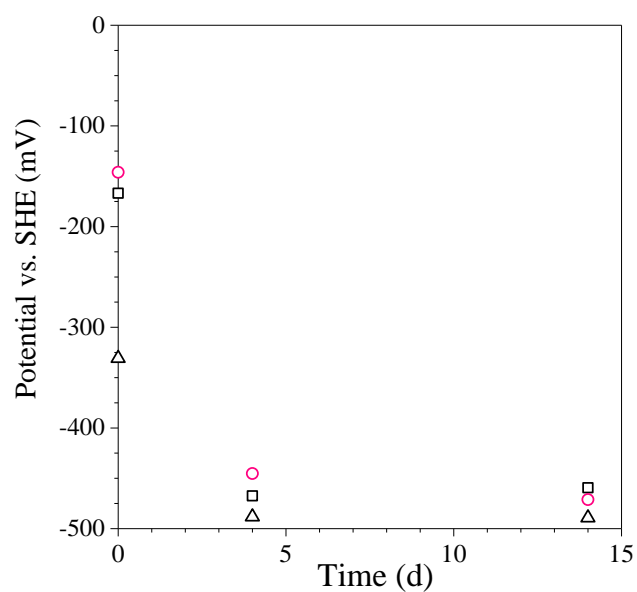


Fig. 3.11 Corrosion potentials of SPCC plates in a nitrogen atmosphere as a function of time; triangles = pure water, squares = aqueous solution of TX, and circles = F1 ferrocene dispersions containing TX.

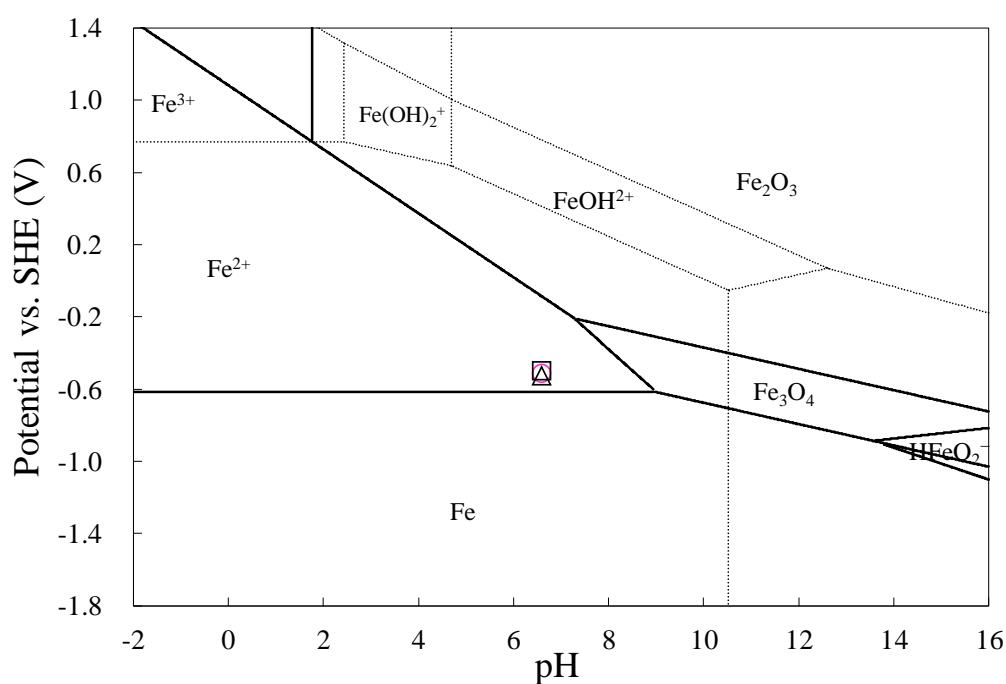


Fig. 3.12 Experimental data superimposed onto the Pourbaix Diagram for an iron-water system at 298 K and  $10^{-6}$  mol/kg (triangle = pure water, square = aqueous solution of TX, circle = F1 ferrocene dispersion containing TX).

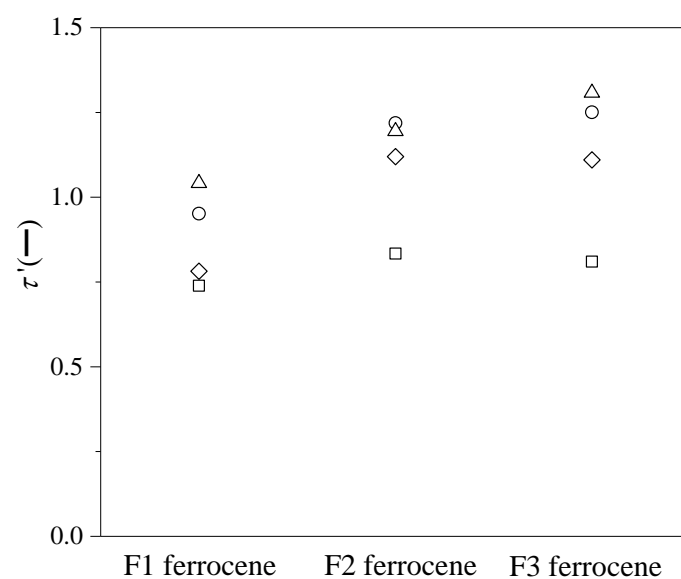


Fig. 3.13 Interaction effects of the surfactant and ferrocene sample. Squares = ferrocene dispersion containing TX, lozenges = ferrocene dispersion containing NT, triangles =ferrocene dispersion containing T60, and circles = ferrocene dispersion containing T80.

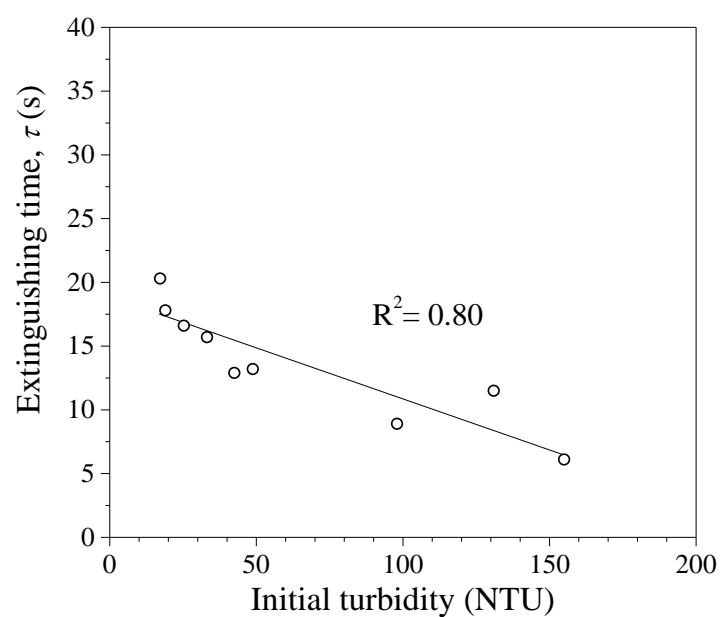


Fig. 3.14 Extinguishing times of ferrocene dispersions containing nonionic surfactants as a function of their corresponding initial turbidities. The line depicted is generated using the least squares method.

## 第 4 章 ジェミニ型界面活性剤を含有したフェロセン/水分散系の消火性能

### 4. はじめに

#### 4.1 ジェミニ型界面活性剤を含有したフェロセン分散液の調製

##### 4.1.1 用いた試薬

##### 4.1.2 フェロセンの粉砕

##### 4.1.3 サーフイノール 465 を含有したフェロセン分散液の調製

#### 4.2 フェロセン微粉末の粒度分布

##### 4.2.1 フェロセン微粉末の粒度分布測定方法

##### 4.2.2 フェロセン微粉末の粒度分布測定結果

#### 4.3 サーフイノール 465 を含有したフェロセン分散液の目視観察およびネフェロ分析

##### 4.3.1 目視観察およびネフェロ分析方法

##### 4.3.2 目視観察およびネフェロ分析結果

#### 4.4 消火実験

##### 4.4.1 消火実験方法

##### 4.4.2 消火実験結果

#### 4.5 第 4 章のまとめ

### 第 4 章の参考文献

### 図表





## 4. はじめに

第 3 章において、フェロセン微粉末を水中に分散させたフェロセン分散液を新しい消火剤として提案し、その高い消火性能を明らかにした。フェロセンは脂溶性物質であるため、フェロセン微粉末を直接水に分散させることは難しい。従って、前節ではノニオン性界面活性剤として、汎用性が高いトリトン X-100 (TX)、ノイゲン TDS-80 (NT)、ツイーン 60 (T60)、およびツイーン 80 (T80) を用いて水中へのフェロセン微粉末の分散を行った。また、各フェロセン分散液の初期濁度（初期分散性）と消火時間の間に線形性が見られ、分散性が高いフェロセン分散液ほど、高い消火性能を有することが分かった。すなわち、本研究で研究対象としたフェロセン/水分散系においては、その消火性能を推定するためには、予め分散性を評価すれば良い、と言い換えられる。

第 3 章で得られた知見を受け、本章では、界面活性剤としてジェミニ型界面活性剤を用いる。ジェミニ型活性剤は一般的でなく、かつ価格は高いものの (Páhi et al., 2008)、界面張力を効果的に下げることができるため (Sharma & Ilies, 2014)、フェロセン分散系に適用させた場合、フェロセン分散性が改善されて、結果的に消火性能が向上する可能性があると考えられる。

前章である第 3 章では、分散分析を用いて消火性能に及ぼすフェロセン粒径 ( $d_{\text{Fec}}$ ) の影響を解析し、 $16.9 \mu\text{m} \leq d_{\text{Fec}} \leq 42.0 \mu\text{m}$  の粒径範囲において、フェロセン粒径が小さいほど消火性能が高いことを明らかにした。そこで第 4 章では、調査するフェロセン粒径範囲をさらに広げ、これが消火性能に与える影響を調査するとともに、前章では検討しなかった消火性能に及ぼすフェロセン濃度の影響も検討する。

本章の 4.1 節において、ジェミニ型界面活性剤を含有したフェロセン分散液の調製方法、4.2 節でフェロセン微粉末の作製方法、4.3 節でフェロセン分散液の分散性評価、4.4 節で消火実験について、最後に 4.5 節で本章のまとめを記す。

## 4.1 ジェミニ型界面活性剤を含有したフェロセン分散液の調製

### 4.1.1 用いた試薬

第 2 章と同じく、和光純薬製のフェロセン (>98%,  $\text{FeCp}_2$ ) を再結晶などの精製を行わずにそのまま用いた。 $n$ -ヘプタンおよび水は、それぞれ関東化学製 (>99.9%) およびイオン交換水 ( $< 1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) を用いた。界面活性剤には、ジェミニ型界面活性剤であるサーフィノール 465 (以降、SN と呼称) を用いた。

ここで、ジェミニ型界面活性剤について述べる。ジェミニ (*gemini*) とはふたごの意であり、スパーサを介して従来からの一鎖一親水基型の界面活性剤を 2 つ繋げた次世代界面活性剤をジェミニ型界面活性剤と呼び、図 4.1 に示したような化学構造を有する機能性両親媒性化合物のことである (酒井ら, 2011, Kirby et al., 2003)。一般的に、臨界ミセル濃度 (CMC) が低く、従来型の界面活性剤と比べて 1–2 桁以上優れた界面張力低下能を示すなどの多くの利点を有することが知られている (Pinazo et al., 2016)。古くは、Menger と Littau (Menger & Littau, 1991) が報告したベンゼンおよびスチルベンをスパーサとしたジェミニ型界面活性剤や Zana と Tolmon (Zana & Tolmon, 1993) が発表した炭化水素をスパーサとしたジェミニ型界面活性剤などを端緒として、物理化学的側面からだけでなく、殺菌剤などの応用的観点からもその研究が進んだ (Pisárčik et al., 2016, Fatma et al., 2016)。生分解性が低いジェミニ型界面活

性剤もあるもの (Brycki et al., 2014) や、糖残基 (Menger & Mbadugha, 2001) やアミノ酸残基 (Pérez et al., 2014) を有するジェミニ型界面活性剤が多く合成されている。

先述したサーフィノール 465 ( $\alpha, \alpha'$ -[2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diyl]bis[ $\omega$ -hydroxypoly(oxyethylene)]、図 4.2) は、Air Products 社 (米国) から購入し、特段の精製を行うことなくそのまま使用した。サーフィノール 465 の主な物性値を表 4.1 に示す。常温常圧において、薄黄色の粘性の高い液体であり、若干の特異臭を有する。また、消泡性を有するため、第 3 章で論述した通り、消火性能に与える起泡の影響は排除できるという利点を有する。なお、サーフィノール 465 は低毒性であり、EPA (Environmental Protection Agency, 米国環境保護庁) および FDA (Food and Drug Administration, 米国食品医薬品局) 規制の適合を受けており、食品添加物としての利用もできる。

#### 4.1.2 フェロセンの粉砕

本章では、前章で取扱ったフェロセン微粉末の粒径範囲よりも、より広い粒径範囲を調査することも一つの目的である。前章ではアルミナポットミルを用いてフェロセン結晶の粉砕を行ったが、さらに細かなメディア径を有するフェロセン微粉末を作製するために、ここでは遊星ボールミルを用いてフェロセン結晶を粉砕した。

遊星ボールミルとは、ミルポットの公転および自転運動によって生じる遠心力によって圧縮せん断力が生じ、これにより試料を粉砕する装置である (森脇, 1996)。本研究では、ドイツ Fritsch 社製の Pulverisette 7 を用い、ボールミル ( $\phi$  2 mm) およびポットの材質はジルコニアを採用した。フェロセンの熱的劣化を防ぐ目的だけでなく、より細かいフェロセン粉末を得る目的で、ここでは湿式粉砕を行った。まずミルポット内にフェロセン結晶を体積換算で 1/3 程度およびジルコニアボールを同じく体積換算で 1/3 程度入れた。その後、ミルポット内に空間が 1/3 程度になる程度までイオン交換水を入れた。回転数および粉砕時間は、他の有機化合物の例を参考にして 400 rpm および 45 min とした (Fritsch, 2002)。粉砕後、ジルコニアボールをろ過し、イオン交換水でろ物を洗浄した後、デシケータ内で 2 日間乾燥させることで、S1 フェロセン試料を得た。同様に、回転数を 300 rpm にして得たフェロセン試料を S2 とした (回転数以外の条件は S1 フェロセン試料と同じである)。一方、メノウ乳鉢で粉砕して S3 および S4 フェロセン試料を別に得た。

#### 4.1.3 サーフィノール 465 を含有したフェロセン分散液の調製

前節 4.1.2 で粉砕したフェロセン微粉末を SN 水溶液に入れ、超音波 (43 kHz) を 30 °C で 20 分間照射することで、フェロセン微粉末が水に分散した分散液を調製した。ここでは、起泡性が低いとは言え、SN のスプレー特性に与える影響を無視するために、前章と同じく界面活性剤濃度は CMC の 2 倍とした。

なお、ASTM 規格 (ASTM, 2013) に従って、分散液調製温度 (30 °C) が SN の曇点を超えていないことを予め確認した。

### 4.2 フェロセン微粉末の粒度分布

#### 4.2.1 フェロセン微粉末の粒度分布測定方法

フェロセン粉末の粒度分布測定は、セイシン企業社製のレーザ回折散乱式粒度分布測定器である LMS-2000e を用いた。これは、2 つの光源 (赤色レーザ: 633 nm He-Ne レーザお

よび青色 LED: 466 nm) を用いたもので、0.02–2000  $\mu\text{m}$  の幅広い粒度分布に対応できる測定器である。測定は、粉碎フェロセン微粉末 (100 ppm) を水に分散させ、湿式測定方式を採用した。

#### 4.2.2 フェロセン微粉末の粒度分布測定結果

遊星ボールミルおよびメノウ乳鉢で粉碎したフェロセン試料 S1–S4 の粒度分布測定結果を表 4.2 に示す。粒度分布測定の結果、S1, S2, S3, および S4 フェロセンの  $d_{50}$  は、それぞれ 10.4, 11.4, 21.5, および 65.0  $\mu\text{m}$  であった。従って、当初の目的通り、第 3 章で用いたフェロセン微粉末 (16.9–42.6  $\mu\text{m}$ ) よりもより小さいおよび大きいフェロセン微粉末を作製することができた。

図 4.3 に S1–S4 フェロセン試料の写真を示す。S1 および S2 フェロセン試料は薄黄色であったが、S3 フェロセン試料は橙色寄りの薄黄色、S4 は橙色粉体であった。先述した通り、フェロセンは粒径が大きい場合は橙色で、粒径が小さくなるほど薄黄色を呈するから、ここで見られた色調の差異は、粒度分布測定結果の傾向と一致する結果となった。

### 4.3 サーフイノール 465 を含有したフェロセン分散液の目視観察およびネフェロ分析

#### 4.3.1 目視観察およびネフェロ分析方法

後述するように、S1–4 のフェロセン試料は、数十  $\mu\text{m}$  程度の粒径を有する粒子であったため、SN を含有したフェロセン分散液におけるフェロセン微粒子の分散性においても、ゼータ電位測定ではなく、目視観察およびネフェロ分析により評価した。

目視観察では、まず、調製したフェロセン分散液 (100 mL) を長試験管 (長さ: 200 mm, 直径: 22 mm) に静かに注ぎ入れた。その後、フェロセン分散液を室温条件で 240 分間静置することで、フェロセン微粒子の沈降挙動を観察した。

濁度測定では、3.2.1 節と同じく、Hach 社製濁度計 (2100Q) を用いて、0–60 min の間は 10 min ごとに、以降の 60–300 min の間は約 30 min ごとに、フェロセン分散液ごとに 12 回濁度測定して、その平均値を算出した。なお、濁度測定は全て室温条件下で行い、測定の前に 20, 100, および 800 NTU (Nephelometric Turbidity Unit, ホルマジン) の StabCal 標準液で測定値の校正を行った。

#### 4.3.2 目視観察およびネフェロ分析結果

この節においても、3.3.1 節と同様に、フェロセン微粉末の沈降挙動を明らかにするために、長試験管に入れたフェロセン分散液の観察を室温条件下で行った。サーフィノール 465 自体は薄黄色であるが、上述した通り、CMC の 2 倍の濃度という極低濃度で用いたため、フェロセン分散液における色味は、フェロセン微粉末に起因すると考えられる。従って、フェロセン分散液の液相部および沈殿物の色味の経時変化を追跡すれば、フェロセン分散液の分散性を定性的に把握できると考えられる。

図 4.4 に、S1 および S2 フェロセン微粉末を含むフェロセン分散液を示す。なお、S1 フェロセン分散液は左の試験管、S2 フェロセン分散液は右の試験管に入っている。この写真では、分散液調製直後 (すなわち、静置時間  $\tau_s = 0$  min) から  $\tau_s = 240$  min までの目視観察の結果を示してある。同様に、図 4.5 に、S1 および S2 フェロセン微粉末を含むフェロセン分散液を示す。なお、S3 フェロセン分散液は左の試験管、S4 フェロセン分散液は右の試験管

に入っている. これらの写真から分かるように, 界面活性剤としてサーフィノール 465 を含むこれらのフェロセン分散液は, 当初の期待通りに泡立ちが起こっておらず, 起泡性が低いことがわかる. 従って, フェロセン分散液の泡立ちが消火性能に与える影響は勘案する必要がないと言える.

S1-S3 フェロセン分散液では,  $\tau_s = 0 \text{ min}$  において液色は薄黄色であり, 濁った不透明の液であった. ただし, S3 フェロセン分散液では, 若干量の黄色沈殿物 (すなわち, フェロセン) が試験管底に見られた. 一方, S4 フェロセン分散液では,  $\tau_s = 0 \text{ min}$  においても試験管底に黄色の沈殿物が明瞭に確認された. 任意の試験管高さにおける分散液の色味は, S1 フェロセン分散液 > S2 フェロセン分散液 > S3 フェロセン分散液 > S4 フェロセン分散液の順列であった. この結果から, SN を含む分散液においても, フェロセン微粉末の粒径とその分散液の分散性の間に正の相関性があると言える.

図 4.6 に SN を含有したフェロセン分散液の濁度の経時変化 ( $0 \text{ min} \leq \tau_s \leq 300 \text{ min}$ ) を示す. なお, 図 4.6a-d にそれぞれ S1-S4 フェロセン分散液の結果を示す. この図において, 濁度の値が大きい場合, 分散性がより高いフェロセン分散液と言える (Rahn-Chique et al., 2012). いずれのフェロセン分散液も調製直後 ( $\tau_s = 0 \text{ min}$ ) に濁度が一番高く, その後徐々に濁度が低下していくことが確認された. 概ね,  $\tau_s = 300 \text{ min}$  においては, S1-S4 フェロセン分散液の濁度 ( $t$ ) は, それぞれ  $t = 28, 3.7, 10.5, 10.4 \text{ NTU}$  であり, 各分散液の間に大きな差異は見られなかった. これは,  $\tau_s = 300 \text{ min}$  において, 多くのフェロセン微粒子が沈降してしまった事実と矛盾しない. 一方, S1-S4 フェロセン分散液の  $\tau_s = 0 \text{ min}$  における濁度 ( $t_i$ , すなわち初期濁度) は, それぞれ  $t_i = 167, 104, 97, 66 \text{ NTU}$  であり, 各分散液の間に有意な差が認められた (表 4.3). 従って, 初期濁度の順列は S1 フェロセン分散液 > S2 フェロセン分散液 > S3 フェロセン分散液 > S4 フェロセン分散液であることが分かり, これは前節 4.4.2 で述べた目視観察の結果と完全に一致したと言える.

なお, この順列は,  $0 \text{ min} \leq \tau_s \leq 300 \text{ min}$  の任意の静置時間において概ね観測された.

## 4.4 消火実験

### 4.4.1 消火実験方法

消火実験装置には, 3.2.3 節で述べたものと同じ装置を用いた (図 4.7). 燃料である  $n$ -ヘプタン 80 mL をオイルパン (直径 83 mm) に注ぎ入れ, 着火した. 燃焼状態が定常状態になってから, オイルパンの鉛直上  $H_0 = 600 \text{ mm}$  に設置したノズルから消火液を流量 ( $Q_w$ )  $250 \text{ mL min}^{-1}$ , 噴霧角  $60^\circ$  で噴霧した. 各フェロセン分散液で消火実験を 10 回行い, 平均消火時間 ( $\tau$ ) およびその標準偏差 ( $\sigma_\tau$ ) を算出した. この章においても, 60 秒間噴霧しても  $n$ -ヘプタン火炎が消えない場合を消火不可と判定した.

### 4.4.2 消火性能結果

SN を含有したフェロセン分散液の消火性能は, プール火炎を用いることで評価した. なお, 消火実験装置自体は 3.2.2 および 3.2.3 節で述べたものと同じ装置を用いたため, スプレー特性は全く同じである. また, SN の水溶液 (濃度は, この CMC の 2 倍) をヘプタン火炎に噴霧しても消火には至らなかった. 従って, SN を含有したフェロセン分散液において, フェロセンの効果を主として評価できることを支持する結果であると言える.

表 4.4 にサーフィノール 465 を含有した S1-S4 フェロセン分散液の消火時間を示す。なお、この表においては、フェロセン濃度を 100 ppm とし、比較対象として既存強化液の消火時間も合わせて示す。S1 フェロセン分散液, S2 フェロセン分散液, S3 フェロセン分散液, および S4 フェロセン分散液の消火時間 ( $\tau$ ) は、それぞれ  $\tau = 1.2$  s ( $\sigma_\tau = 0.4$  s),  $\tau = 1.2$  s ( $\sigma_\tau = 0.3$  s),  $\tau = 1.2$  s ( $\sigma_\tau = 0.4$  s), および  $\tau = 7.7$  s ( $\sigma_\tau = 3.2$  s) であった。これらは、強化液 ( $\tau = 12.9$  s,  $\sigma_\tau = 5.9$  s) よりも短い消火時間および標準偏差を示したことから、既存強化液よりも高い消火性能を有していると言える。

ここで、本章の主な目的の一つである、フェロセン濃度およびフェロセン粒径がフェロセン分散液の消火性能に及ぼす影響を明らかにするために、フェロセン濃度 ( $C_{\text{Fec}}$ ) を 0 ppm から 175 ppm まで変化させて、図 4.7 に示す実験装置を用いて消火実験を同様に行った。なお、用いたフェロセン試料は、S1-S4 のものである。

まず、S1-S4 フェロセン微粉末の中で、一番粗大な S4 フェロセン粉末を用いた際の、フェロセン分散液の消火時間とフェロセン濃度の関係性を図 4.8 に示す。図中におけるエラーバーは、標準偏差を表している。この図から明らかなように、フェロセン濃度が  $C_{\text{Fec}} < 75$  ppm および  $150 \text{ ppm} < C_{\text{Fec}}$  では、プール火災を消すことはできなかった。

続いて、S1-S3 フェロセン分散液の消火時間とフェロセン濃度との関係性を図 4.9 に示す。この図からも分かるように、S1-S3 フェロセン分散液においても S4 フェロセン分散液の時と同じく、下に凸の曲線が得られた。S1 および S2 フェロセン分散液の消火時間は、本実験系において最小値で  $\tau = 1$  s ( $\sigma_\tau = 0.3$  s) を示し、最大値も  $\tau = 3$  s 以上を上回ることにはなかった。S3 フェロセン分散液では、 $C_{\text{Fec}} = 100$  ppm において消火時間は極小値となり、 $\tau = 1.2$  s ( $\sigma_\tau = 0.3$  s) となったが、フェロセン濃度がより低濃度および高濃度域においては、S1 および S2 フェロセン分散液の場合よりも、消火時間は長く、かつその標準偏差は大きかった。なお、S1-S3 フェロセン分散液に関しては、 $C_{\text{Fec}} < 5$  ppm および  $175 \text{ ppm} < C_{\text{Fec}}$  において、プール火災を消すことはできなかった。この結果は、フェロセンを消火剤の有効成分とする場合、フェロセン濃度に最適値が存在することを意味し、予想通り、既往研究結果 (Linteris et al., 2000) や第 2 章の結果と合致することが分かった。

#### 4.8 第 4 章のまとめ

第 4 章では、第 3 章で得た知見を基に、フェロセン分散液の更なる高性能化を目指してジェミニ型界面活性剤であるサーフィノール 465 を採用し、新たにフェロセン分散液を調製した。プール火災を用いた消火実験を行ってその消火性能を評価した。得られた主要な結果は次の通りである。

- (1) 遊星ボールミルを用いることで、異なる粒径を有するフェロセン微粉末を作製できた (S1:  $d_{50} = 10.4 \mu\text{m}$ , S2:  $d_{50} = 11.4 \mu\text{m}$ , S3:  $d_{50} = 21.5 \mu\text{m}$ , S4:  $d_{50} = 65.0 \mu\text{m}$ )。また、超音波を照射することで、これらのフェロセン微粉末を分散させた SN 含有フェロセン分散液も調製できた
- (2) フェロセン濃度が 100 ppm の時、S4 フェロセン分散液を除く S1-3 フェロセン分散液は、強化液 ( $\tau = 12.9$  s,  $\sigma_\tau = 5.9$  s) よりも高い消火性能を有していることを



見出した (S1 フェロセン分散液:  $\tau = 1.2$  s,  $\sigma_{\tau} = 0.4$  s, S2 フェロセン分散液:  $\tau = 1.2$  s,  $\sigma_{\tau} = 0.4$  s, S3 フェロセン分散液:  $\tau = 7.7$  s,  $\sigma_{\tau} = 3.2$  s)

- (3) S1-4 フェロセン分散液において, その粒径に関わらず, フェロセン濃度が  $C_{\text{Fec}} = ca. 100$  ppm の時に消火時間が極小値を取ることが分かった
- (4) 第 3 章および第 4 章の結果から, SN (ジェミニ型) を界面活性剤にしたフェロセン分散液の方が, TX 等の一般的なノニオン性界面活性剤を含むフェロセン分散液よりも, 消火性能が優れることを見出した

## 第 4 章の参考文献

- ASTM, Standard Test Method for Cloud Point of Nonionic Surfactants., West Conshohocken, PA, 2013.
- Brycki, B., Waligórska, M., Szulc, A., The biodegradation of monomeric and dimeric alkylammonium surfactants, *J. Hazard. Mater.* 280 (2014) 797–815.
- Fatma, N., Panda, M., Kabir-ud-Din, Beg, M., Ester-bonded cationic gemini surfactants: assessment of their cytotoxicity and antimicrobial activity, *J. Mol. Liq.* 222 (2016) 390–394.
- Kirby, A.J., Nolte, R.J.M., Fielden, M.L., Kremer, A., van Eijk, M.C.P., Gemini surfactants: new synthetic vectors for gene transfection, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1448–1457.
- Linteris, G., Rumminger, M.D., Babushok, V.I., Tsang, W., Flame inhibition by ferrocene and blends of inert and catalytic agents, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 2965–2972.
- Menger, F.M., Littau, C.A., Gemini surfactants: synthesis and properties, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1451–1452.
- Menger, F.M., Mbadugha, N.A., Gemini surfactants with a disaccharide spacer, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 875–885.
- Merrick, J.P., Moran, D., Radom, L., An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 11683–11700.
- Páhi, A.B., Király, Z., Mastalier, Á., Dudás, J., Puskás, S., Vágó, Á., Thermodynamics of micelle formation of the counterion coupled gemini surfactant bis(4-(2-dodecyl)benzenesulfonate-jeffamine salt and its dynamic adsorption on sandstone, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 15320–15326.
- Pérez, L., Pinazo, A., Pons, R., Infante, M., Gemini surfactants from natural amino acids, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 205 (2014) 134–155.
- Pinazo, A., Manresa, M.A., Marques, A.M., Bustelo, M., Espuny, M.J., Pérez, L., Amino acid-based surfactants: new antimicrobial agents, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 228 (2016) 17–39.
- Pisárčik, M., Pupák, M., Devínsky, F., Almásy, L., Tian, Q., Bukovský, M., Urea-based gemini surfactants: synthesis, aggregation behaviour and biological activity, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 497 (2016) 385–396.
- Rahn-Chique, K., Puertas, A.M., Romero-Cano, M.S., Rojas, C., Urbina-Villalba, G.,

Nanoemulsion stability: experimental evaluation of the flocculation rate from turbidity measurement., *Adv. Colloid Interface Sci.* 178 (2012) 1–20.

Sharma, V.D., Ilies, M.A., Heterocyclic cationic gemini surfactants: a comparative overview of their synthesis, self-assembling physicochemical, and biological properties, *Med. Res. Rev.* 34 (2014) 1–44.

Zana, R., Tolmon, Y., Dependence of aggregate morphology on structure of dimeric surfactants, *Nature* 362, (1993) 228–230.

酒井健一, 高松雄一郎, 酒井秀樹, 阿部正彦, オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤, *オレオサイエンス* 11 (2011) 327–332.

Fritsch, 粉砕用例集 I, p. 10, 2002.

森脇徹, 遊星ミルにおける所要動力と粉砕速度, *粉体工学会誌* 33 (1996) 505–509.



Table 4.1 Physical, chemical, and toxicological properties of surfynol 465.

Property	
CAS number	9014-85-1
Concentration (wt%)	100
Physical state	Liquid (at ambient temperature and pressure)
Color	Light yellow
Odor	Characteristic
Density (g cm <sup>-3</sup> )	1.04 at 21 °C
Vapor pressure (mmHg)	0.14 at 21 °C
pH	7
Boiling point (°C)	418
HLB	13
Chemical stability	Stable
Acute toxicity (mg kg <sup>-1</sup> )	6,300 (LD <sub>50</sub> , Ingestion, Rat)

Table 4.2 Ferrocene milling conditions and mean diameters of  $d_{50}$  values of ferrocene powders.

Ferrocene sample	Method	Conditions	$d_{50}$ (μm) <sup>1</sup>
S1	Planetary milling	400 rpm, 45 min	10.4
S2	Planetary milling	300 rpm, 45 min	11.4
S3	Agate mortar		21.5
S4	Agate mortar		65.0

1: Determined by a laser diffraction particle size analyzer.

Table 4.3 Initial turbidity values of the ferrocene dispersions containing surfynol 465.

Ferrocene	Initial turbidity ( $t_l$ , NTU)
S1	167
S2	104
S3	97
S4	66

Table 4.4 Extinguishing times ( $\tau$ ) and standard deviations ( $\sigma_\tau$ ) of the suppressants.

Suppressant	$\tau$ (s)	$\sigma_\tau$ (s)
S1 ferrocene <sup>1</sup> –water–surfnol 465 dispersion	1.2	0.4
S2 ferrocene <sup>1</sup> –water–surfnol 465 dispersion	1.2	0.3
S3 ferrocene <sup>1</sup> –water–surfnol 465 dispersion	1.2	0.4
S4 ferrocene <sup>1</sup> –water–surfnol 465 dispersion	7.7	3.2
Wet chemical <sup>2</sup>	12.9	5.9

1: Ferrocene concentration was set to 100 ppm.

2: Wet chemical contains 45-wt% potassium carbonate.

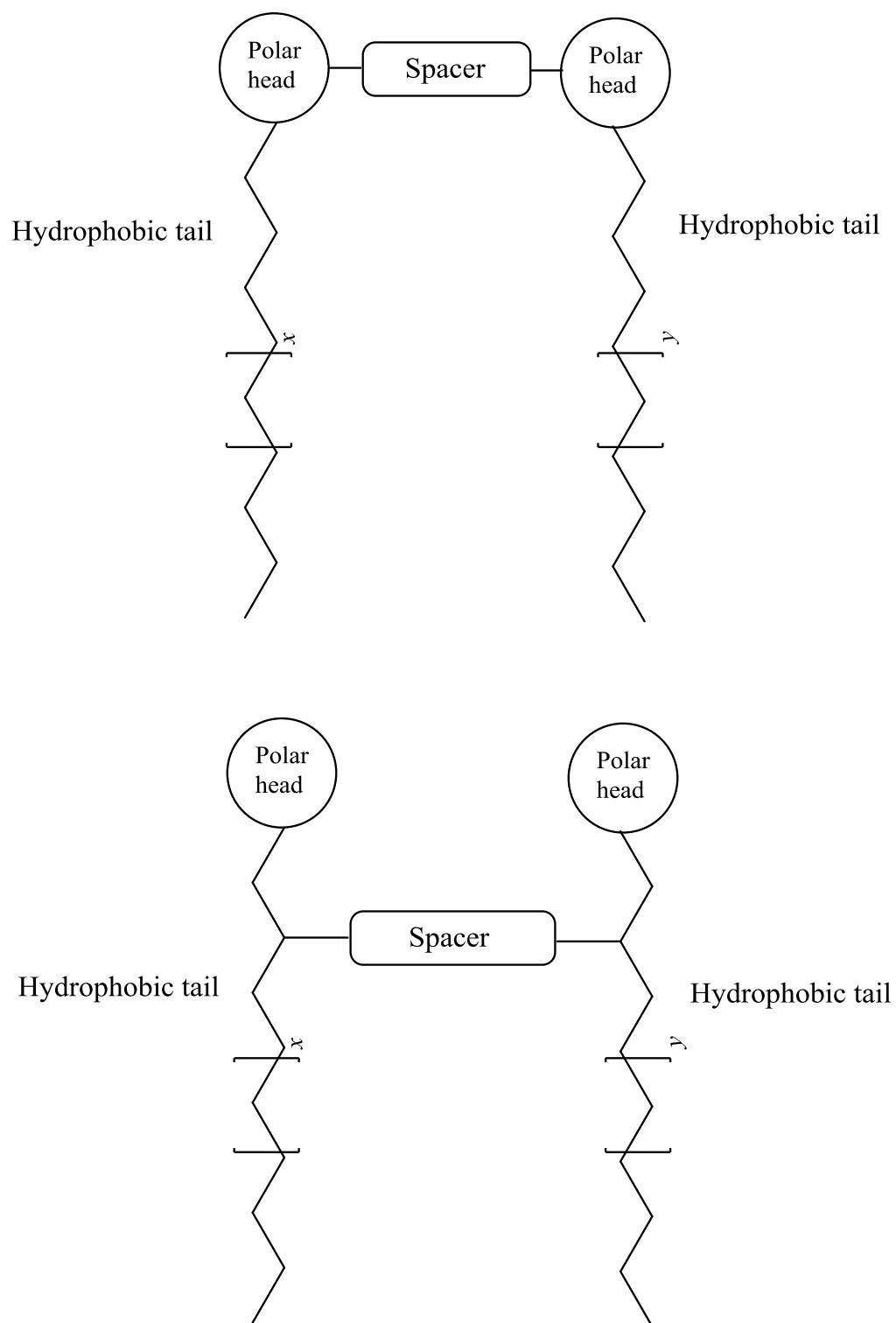


Fig. 4.1 Schematic structure of gemini surfactants. When  $x \neq y$ , the surfactants are called as *heterogemini* surfactants.

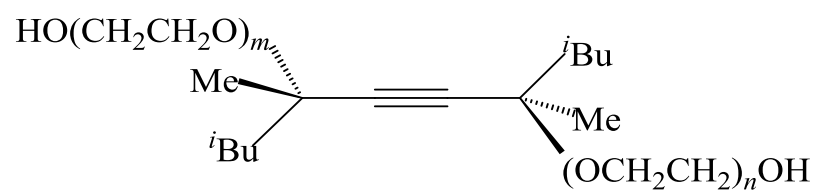


Fig. 4.2 Chemical structure of surfynol 465 ( $m + n = 10$ ).

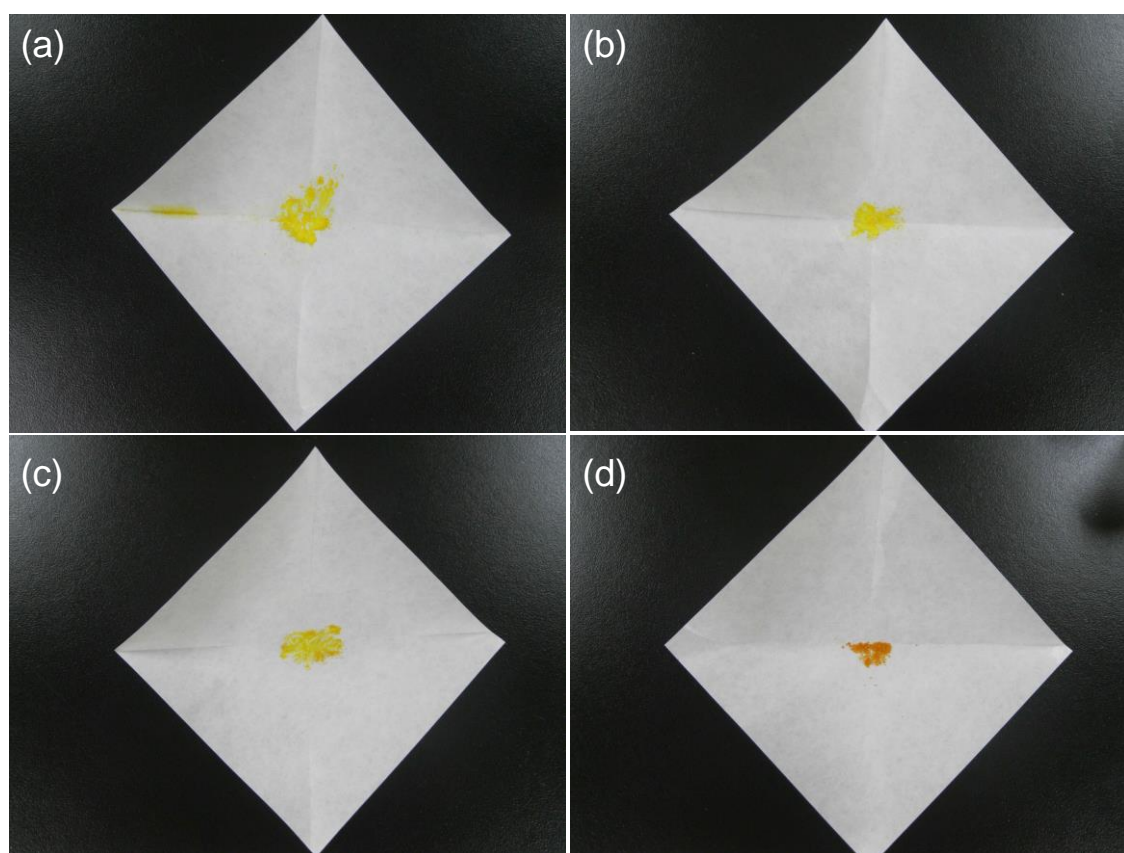


Fig. 4.3 Digital photographs of the milled ferrocene powders. (a) S1 ferrocene, (b) S2 ferrocene, (c) S3 ferrocene, and (d) S4 ferrocene.

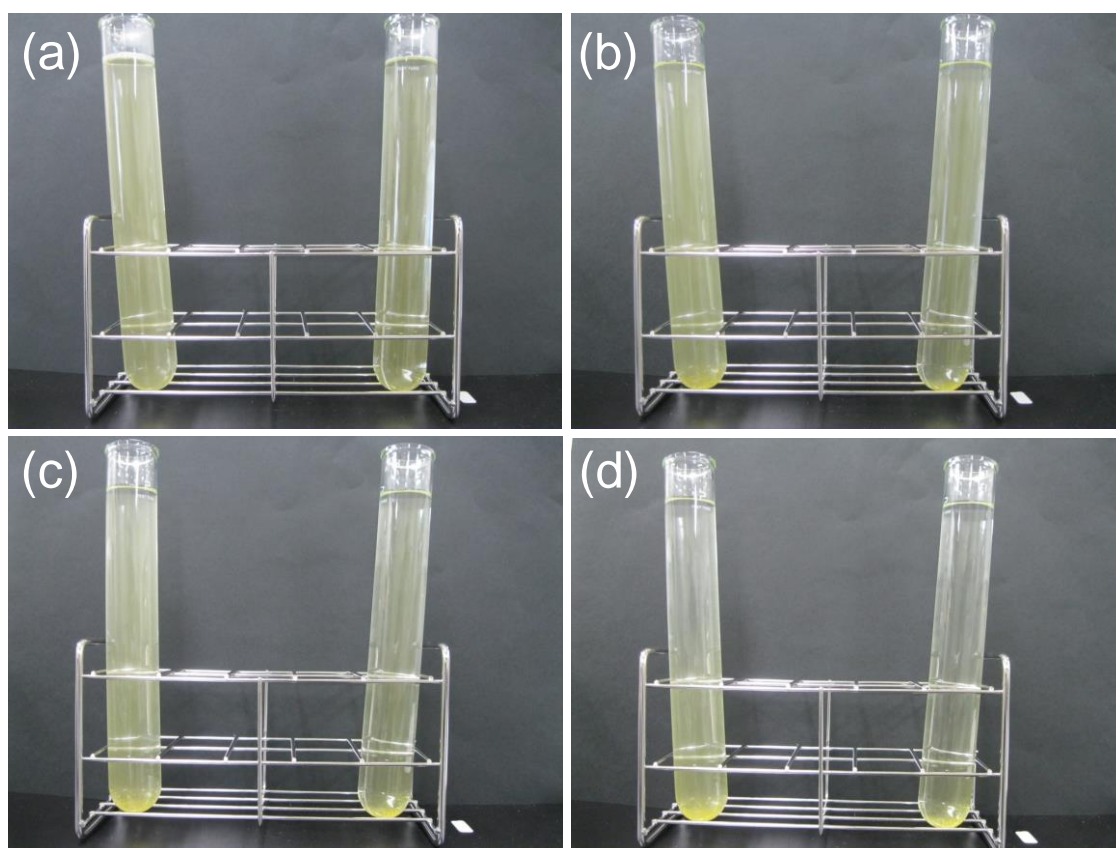


Fig. 4.4 Appearance of the aqueous dispersions containing surfynol 465 after (a) 0 min, (b) 60 min, (c) 120 min, and (d) 240 min (left test tubes: aqueous dispersions of S1 ferrocene; right test tubes: aqueous dispersions of S2 ferrocene).

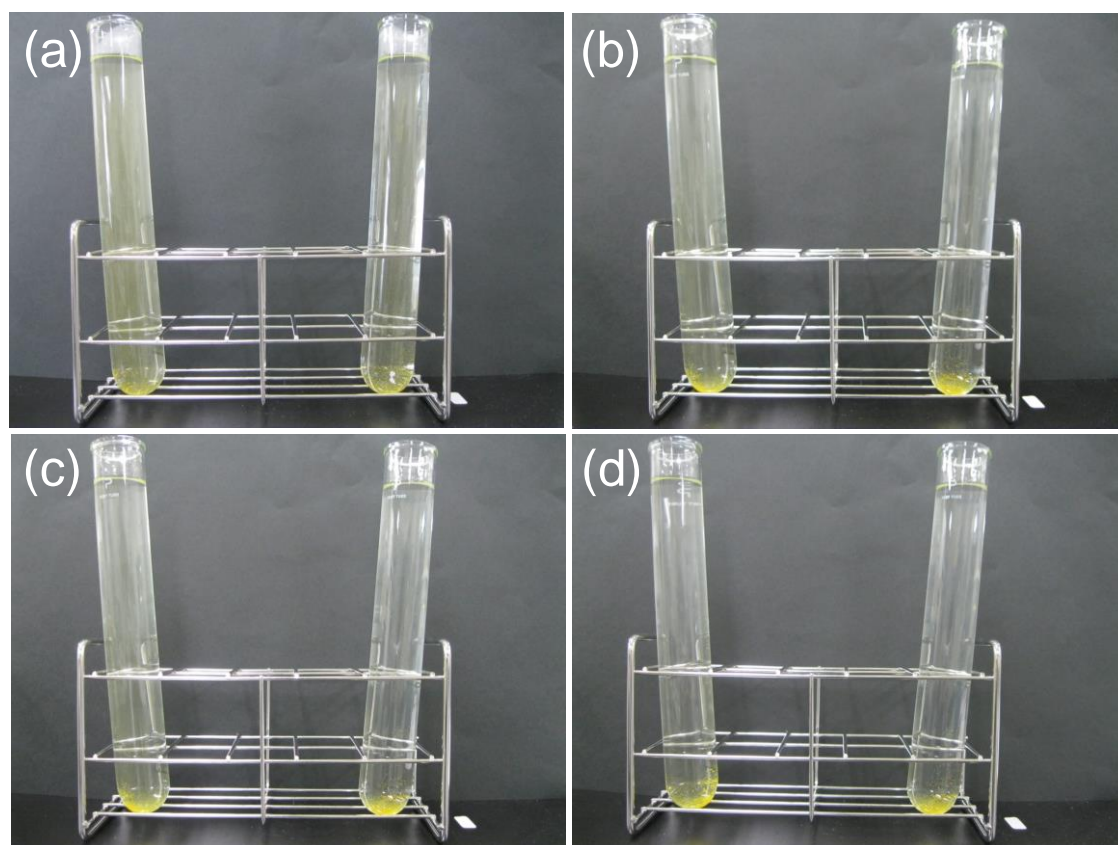


Fig. 4.5 Appearance of aqueous dispersions containing surfynol 465 after (a) 0 min, (b) 60 min, (c) 120 min, and (d) 240 min (left test tubes: aqueous dispersions of S3 ferrocene; right test tubes: aqueous dispersions of S4 ferrocene).

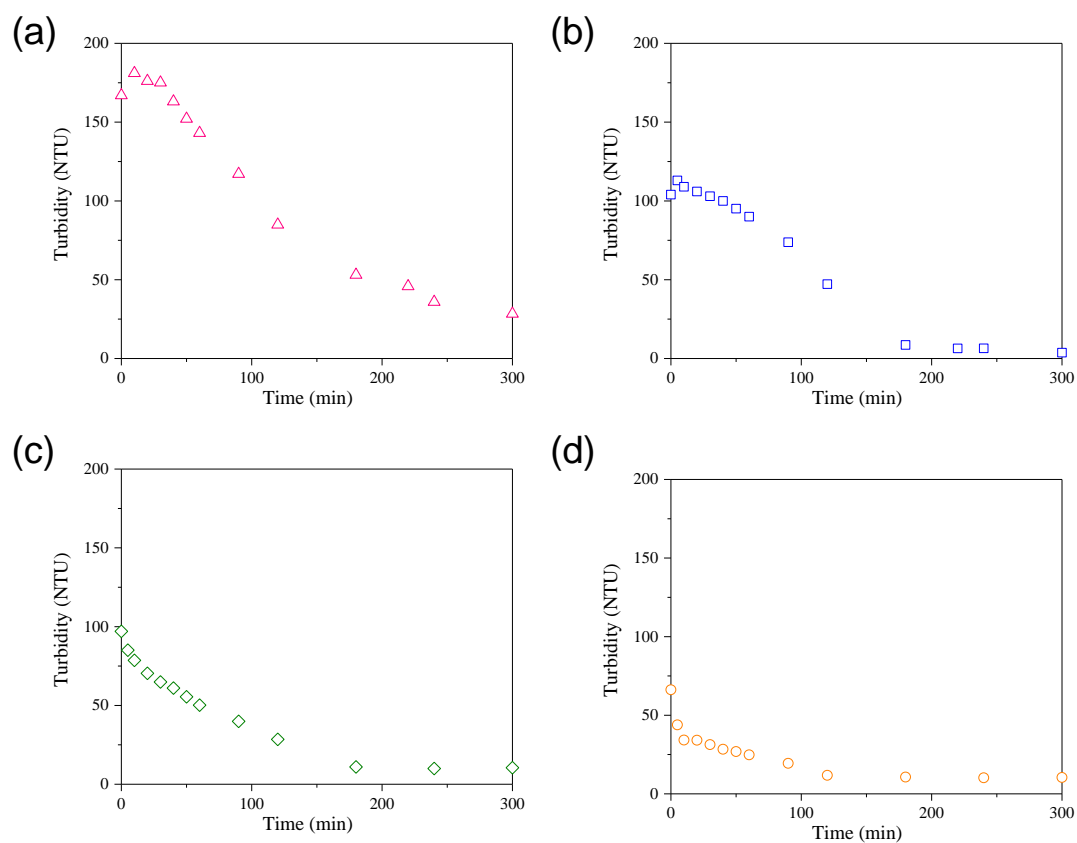


Fig. 4.6 Turbidity of aqueous dispersions of ferrocene as a function of time. (a) S1 ferrocene–water–surfynol 465 dispersion, (b) S2 ferrocene–water–surfynol 465 dispersion, (c) S3 ferrocene–water–surfynol 465 dispersion, and (d) S4 ferrocene–water–surfynol 465 dispersion.

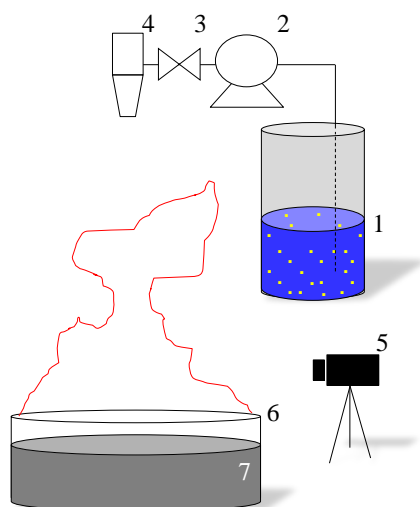


Fig. 4.7 Experimental apparatus for the fire suppression trials. 1: suppressant, 2: pump, 3: valve, 4: nozzle, 5: camera, 6: pan, 7: *n*-heptane.

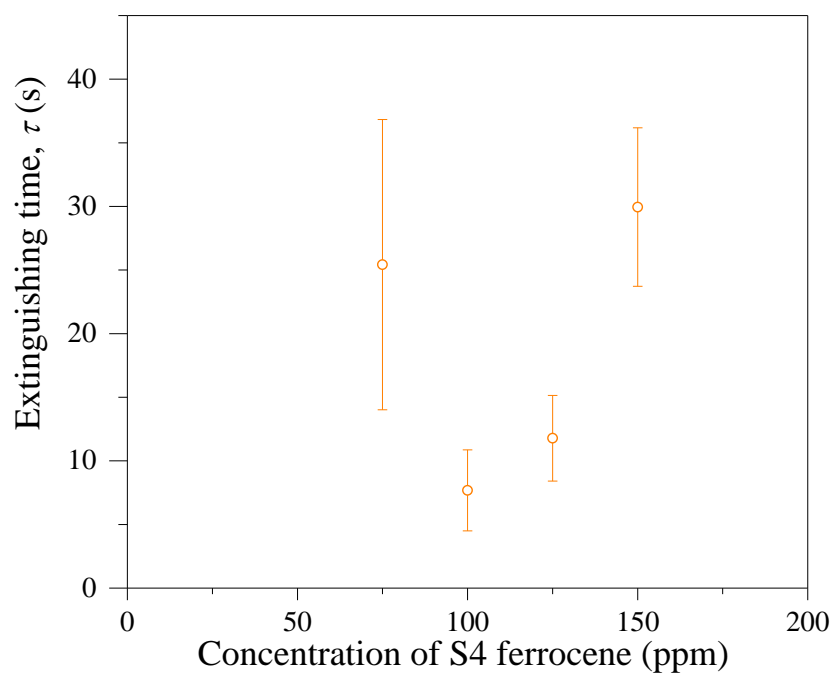


Fig. 4.8 Extinguishing time versus concentration of S4 ferrocene. The error bars represent standard deviations.



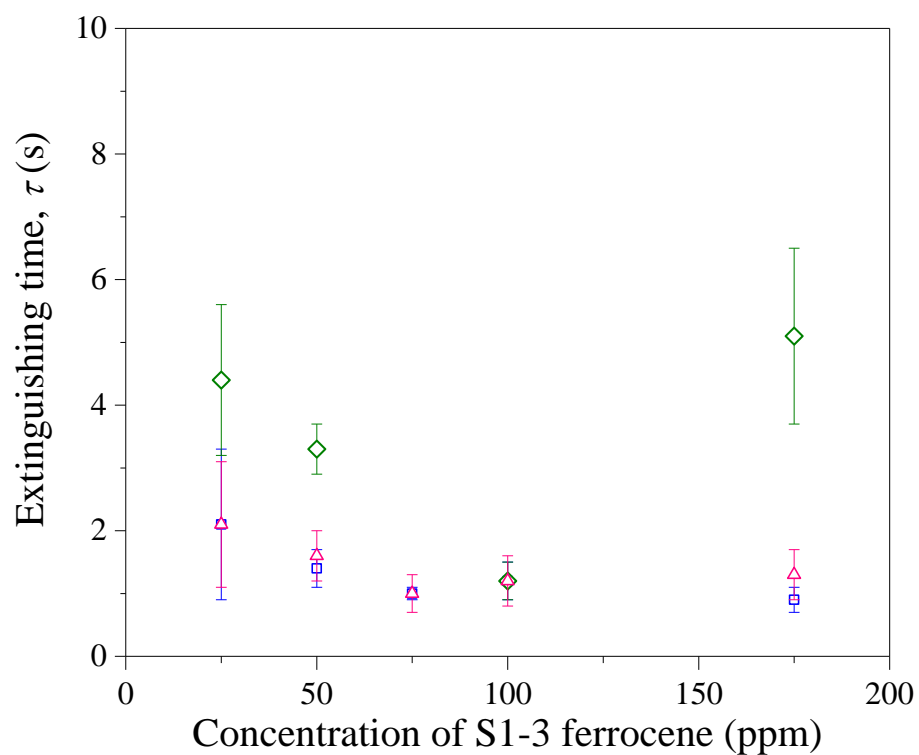


Fig. 4.9 Extinguishing time versus ferrocene concentration (triangles = S1 ferrocene–water–surfynol 465 dispersion; squares = S2 ferrocene–water–surfynol 465 dispersion; and lozenges = S3 ferrocene–water–surfynol 465 dispersion). The error bars represent the standard deviation.



## 第 5 章 フェロセン微粉末の分散性に寄与する因子の探索

### 5. はじめに

#### 5.1 消火性能に及ぼす活性鉄種の凝集影響

##### 5.1.1 サブミクロン Fe 粒子分散液の調製

##### 5.1.2 サブミクロン Fe 粒子分散液を用いた消火実験方法

##### 5.1.3 サブミクロン Fe 粒子分散液を用いた消火実験結果

#### 5.2 分散性に寄与する因子の探索

##### 5.2.1 計算化学手法による界面活性剤残さ基の双極子モーメントの計算方法

##### 5.2.2 計算結果

##### 5.2.3 フェロセン微粉末のぬれ性

##### 5.2.4 接触角測定結果

#### 5.3 フェロセン/水分散系に係る本研究のリミテーションと特色

##### 5.3.1 フェロセン/水分散系に係る本研究のリミテーション

##### 5.3.2 フェロセン/水分散系に係る本研究の特色および意義

#### 5.4 第 5 章のまとめ

### 第 5 章の参考文献

### 図表



## 5. はじめに

第 3 章において、フェロセン/水分散系ではフェロセン分散性と消火性能の間に正の相関性があることを見出した。これを更に立証するために、第 4 章ではジェミニ型界面活性剤を含むフェロセン分散液を調製し、予想通り、消火性能の向上に成功した。しかしながら、前章までは、実験的にフェロセン分散液の有用性を示してきただけである。本章では、フェロセン高濃度域において消火性能が低下する活性鉄種の凝集影響を明らかにするだけでなく、フェロセン分散液の消火性能の主要な説明変数である分散性に寄与する要因を探索することで、高い消火性能を示すフェロセン/水分散系のデザインに資する知見を得ることを目的とする。

本章の 5.1 節において、鉄の消火機構に基づいて、消火性能に及ぼす活性鉄種の凝集影響、5.2 節で分散性に寄与する因子の探索、5.3 節でフェロセン分散系に係る本研究の特色とリミテーション、最後に 5.4 節でまとめを記す。

### 5.1 消火性能に及ぼす活性鉄種の凝集影響

先述した通り、有機鉄化合物を用いた既往研究において、その濃度が約 200 ppm 以上になると燃焼抑制効果が急激に低下することが実験的に確かめられており、これは本研究で得られた知見と完全に合致する。また、活性鉄種の凝集により、この性能低下が引き起こされることが提案されている (Rumminger et al., 1999, Linteris et al., 2000)。この仮説は、燃焼抑制活性化学種であっても、原子サイズではなく、これ以上の凝集した粒子（たとえば、サブミクロン粒子）であれば抑制活性を持たない（または活性が低い）ことを示唆している。従って、サブミクロンサイズの活性鉄種粒子を火炎に導入した場合の消火性能を評価することで、消火性能に与える凝集の効果を直接的に観測できると考えられる。

そこで、第 2 章の図 2.1 に示した鉄のラジカル再結合反応サイクルにおいて、任意の鉄化学種のサブミクロン粒子を水に分散させた不均一系分散液をプール火炎に噴霧して、その消火性能を評価する。この図で示した活性鉄種のうち、 $\text{FeOH}$  および  $\text{FeO}_2$  は熱力学的に不安定であるため入手が困難であり、 $\text{Wüstite}$  ( $\text{FeO}$ ) のサブミクロン粒子も入手が困難である。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  は安定化学種であるが、水溶性であるため、不均一系分散液を調製できない。そこで、本研究では、サブミクロン鉄粉を用いて、消火性能に与える凝集の効果を評価することにした。

#### 5.1.1 サブミクロン Fe 粒子分散液の調製

鉄粉には、アルドリッチ社製ナノ鉄粉 (>99%, 40–60 nm) を用い、この水分散液の調製を試みた。界面活性剤にはサーフィノール 465 を用いた。サブミクロン鉄粉濃度が 100 ppm になるように、室温条件下で超音波 (43 kHz) を 30 分間照射することでイオン交換水に分散させることで、サブミクロン鉄粉分散液を得た。なおこの水は、 $\text{N}_2$  ガス (>99.99%) を 2 時間バブリングしたものを用いた。しかしながら、鉄粉の特段の前処理は行っていないため、微量に残存する酸素によって鉄粉表面は次の反応により (Chen et al., 2005) 水酸化鉄にもなっている可能性があるし、さらに酸化が進んでいる可能性もある。ただし、水酸化鉄であってもラジカル再結合反応における活性鉄種の一つであるため、いずれにせよ問題ないと考えられる。



### 5.1.2 サブミクロン Fe 粒子分散液を用いた消火実験方法

消火実験装置には、4.3.1 節で述べたものと同じ装置を用いた (図 4.7). オイルパン (直径 83 mm) に燃料である *n*-ヘプタン 80 mL を注ぎ入れ, 着火させた. 燃焼状態が定常状態になってから, オイルパンの鉛直上  $H_n = 600$  mm に設置したノズルから消火液を流量  $Q_w = 250$  mL min<sup>-1</sup>, 噴霧角 60° で噴霧した. この章においても, 60 秒間噴霧しても *n*-ヘプタン火炎が消えない場合を消火不可と判定した. なお, 消火実験は 10 回繰り返して再現性を確認した.

### 5.1.3 サブミクロン Fe 粒子分散液を用いた消火実験結果

ナノ鉄粉分散液をプール火炎に噴霧しても, プール火炎を全く消すことはできなかった. 3-4 章で既にしてきた通り, フェロセン分散液であればプール火炎を消火できたことから, 鉄抑制種が 40–60 nm にまで凝集してしまえば, 鉄粉はナノサイズであっても有意な消火性能を確認できないことが分かった. この結果は, 鉄種がメゾスケールにまで凝集した場合, 有意な消火性能を発現しないことを示唆するだけでなく, 少なくとも一般的な分子サイズまたは原子サイズである 数 nm 以下でないと, 活性鉄種は消火性能を発揮できないと結論付けられる. これに加え, この結果から, 図 3.9 に示した通り, フェロセン微粒子を含む分散液が火炎に噴霧された場合, 火炎面近傍において活性鉄種が十分に生成することも裏付けることも示唆される. 従って, 当初の目論み通りに, 火炎面近傍において容易に分解するフェロセンを鉄のキャリアとして有効に働かせることができたと言える.

## 5.2 分散性に寄与する因子の探索

### 5.2.1 計算化学手法による界面活性剤残さの双極子モーメントの計算方法

フェロセン/水分散系において, 消火性能と正の相関性がある系の分散性は, 3.3.2 および 4.3.2 節で言及した通り, ネフェロ分析により評価を行った. この分散性に寄与する因子には, 先述した粒径だけでなく, 粒子のぬれ性, 表面電荷, 分散質密度, 分散媒粘度, 分散媒密度が挙げられる (吉田ら, 1992). このうち, 後者の 3 因子は, 本研究においては一定であるから議論しない. また, 表面電荷は間接的にすべり面電位であるゼータ電位などを測定して評価されるが, 前述した通りここでは議論しない. ここでは, 粒子表面のぬれ性について言及する.

一般に, 疎水性の粉体は水に対するぬれ性が悪い. 結果的に水系において分散性が悪くなる傾向にあるため, 界面活性剤を用いて界面における相互作用の改善, すなわち疎水性粉体表面のぬれ性を向上させることで, 分散性の改善が行われる. 界面における分子間相互作用は, van der Waals 力 (London 分散力, 双極子-双極子相互作用, 双極子-誘起双極子相互作用, 電気四重極相互作用), Coulomb 力, 水素結合, 疎水性相互作用といったものが知られている (福崎ら, 2011). 疎水性相互作用は, 見かけ上, 疎水性分子が極性溶媒 (たとえば水) 中で相互作用力が働くようになる現象であり, これは疎水性基が水との接触を減らすように会合する結果である.

非極性分子とは、双極子モーメントを持たない、あるいはそれが極めて小さな分子である。本章では、Zhao ら (Zhao et al., 2013) と同様に、TX, NT, T60, および T80 の疎水部残基の双極子モーメントを算出し、これらの非極性および疎水性相互作用について論述する。これらの双極子モーメントは、Gaussian 03 (Frisch et al., 2005) を用いて算出した。双極子モーメントを量子化学計算で算出する場合、de Oliveira らは密度汎関数法の一つである B3LYP 法よりも摂動法である MP2 法を用いた方が若干精度良く計算できることを示したが、両者の計算値の間に問題となる大きな差異が無いことを多くの有機化合物を用いた研究により明らかにした (de Oliveira et al., 2000)。この知見を踏まえ、本研究においては、計算負荷が小さいにも拘わらず、*ab initio* 法と同程度の結果を得ることが可能な密度汎関数法である B3LYP 法を採用した。基底系には分極関数を加えた split valent 基底を用いた。また、diffuse 関数は一般的にアニオン種やラジカル種等の化学種への計算へ適用されるが (Viger-Gravel et al., 2014)、ここでは先述した通り、界面活性剤の疎水残基に対して計算を行うため、diffuse 関数は加えなかった。

まず、HF/6-31G により構造最適化を行った後、B3LYP/6-31G\* で構造最適化および振動数計算を行って、TX, NT, T60, および T80 の疎水基の双極子モーメントを算出した。なお振動数計算では、虚数振動が 1 つも無いことを確認した。なお、構造最適化における計算ステップは Maxcycle = 100 のキーワードを追加して計算した一方で、Opt = (very) Tight などのキーワードは特段追加しなかった。

### 5.2.2 計算結果

まず、構造最適化によって得られた構造の妥当性について述べる。本来であれば、X 線結晶構造解析結果である ORTEP 図から構造のジオメトリの妥当性を評価すべきであるが、ここで計算した全ての疎水基は、標準状態で液体である。従って、ここでは代替として計算で得られる IR スペクトルと実測値を比較することで、構造の妥当性を評価した。ただし、計算した疎水基には、全てに共通する  $\nu$  (伸縮振動) や  $\delta$  (変角振動) を除いた特性吸収帯が乏しいことに留意が必要である。また、たとえば TX 疎水基の特性吸収帯としてベンゼン環の骨格振動が  $1500\text{ cm}^{-1}$  付近に現れるが非対称構造のため、その吸収スペクトルは複雑な形であり、同定は一般的に難しい。これに加え、計算値と実測された文献値とが完全に一致することは少ないことに留意が必要である (堀 & 山本, 2006)。従って、ここでは特徴的な吸収のみを比較する。なお、先述した通り、量子計算で実測値のスペクトルを完全に再現することは難しいため、一般的にスケールファクタが用いられる。スケールファクタの一覧を表 5.1 にまとめる。まず、TX 疎水基に関しては、計算により  $804\text{ cm}^{-1}$  に面外変角振動が見られ、これは実測値である  $810\text{ cm}^{-1}$  と同程度であった (Wiley Subscription Services)。T60 疎水基に関しては、計算により  $1719\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_{C=O}$  が算出され、これは実測値である  $1720\text{ cm}^{-1}$  と同程度であった (Wiley Subscription Services)。T80 疎水基に関しては、計算により  $1719\text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_{C=O}$  が算出され、これは実測値である  $1729\text{ cm}^{-1}$  と同程度であった (Nagayama et al., 2001)。全ての疎水基の化学構造が極めて複雑でないことを勘案すると、計算によって得られた最適化構造は妥当であると言えるだろう。

表 5.2 に TX, NT, T60, および T80 の疎水基の双極子モーメントをまとめる。TX, NT, T60, および T80 の疎水基の双極子モーメントはそれぞれ 0.36, 0.05, 3.29, および  $3.17\text{ D}$  であった。T60 および T80 疎水基の双極子モーメントの間には有意差が無いと言えるため、双極子モーメントの順列は小さい順に、NT > TX > T60  $\approx$  T80 であった。この順列は、第 3 章

で示した消火性能の順列 (TX 含有フェロセン分散液 > NT 含有フェロセン分散液 > T60 含有フェロセン分散液  $\approx$  T80 含有フェロセン分散液) とほぼ同じであった。ただし, TX と NT の順列が異なっていることに留意が必要である。TX は疎水基内に  $6\pi$  系であるベンゼン環を有しており, フェロセンの Cp 環も  $6\pi$  系の芳香族性を示す (Morris, et al., 2014)。一般的に, メチル基と  $6\pi$  系ベンゼン環との間には約  $6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  の安定化エネルギーを示す相互作用があるが,  $\pi$ - $\pi$  系にはさらに約  $6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  の相互作用が存在する (久司, 2005)。従って, 疎水基にアルキル基だけでなくベンゼン環を有する TX は, フェロセンとより強い相互作用があり, 結果的に分散性が向上した可能性が高い。

ただし, ここで算出したのは各界面活性剤の疎水残さ基の双極子モーメントであることに留意が必要である。一般的に, 極性は双極子モーメントだけでなく誘電率も少なからず寄与する。また, 疎水基を 2 つ分子内に存在する SN については計算しなかった。そこで, 次節において, 直接的に分散性に寄与するぬれ性を評価する。

### 5.2.3 フェロセン微粉末のぬれ性

前節から, 計算化学的手法を用いて双極子モーメントを算出し, フェロセンの分散性を概ね説明できることを示した。本節では, フェロセン微粉末のぬれ性について考える。水系におけるフェロセン微粉末のぬれ性の直接的な評価のために, 接触角測定を行った。接触角は, 図 5.1 に示した  $\theta$  であり, 固体面と液面接線の成す角である。接触角  $\theta$  は, 次の Young の式 (式 5.4) を満たすことが知られている (Holmberg et al., 2003)。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{Fec}} - \gamma_{\text{Fec-L}}}{\gamma_{\text{L}}} \quad (5.4)$$

ここで,  $\gamma_{\text{Fec}}$ ,  $\gamma_{\text{Fec-L}}$  および  $\gamma_{\text{L}}$  はそれぞれフェロセン, フェロセン-液間, および液体の表面張力である。

接触角の測定方法にはいくつかあるが, 液滴法が良く用いられている。この方法では, 固体試料表面に微量の液滴を滴下し, 液滴を直接観察する。この方法において, 接触角の算出方法もいくつかあり, たとえば液滴高さ  $h$  および液半径  $r$  から式 5.5 を用いて計算する方法や滴下液滴体積から式 5.6 を用いて計算する方法などがある。

$$\theta = 2\arctan\left(\frac{h}{r}\right) \quad (5.5)$$

$$V = \pi r^3 / 6 \left[ 3\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) + \tan^3\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] \quad (5.6)$$

ここで, 本研究で算出を試みるのは, 水-フェロセン微粉末における接触角である。粉体における接触角を求める方法には, 毛細管現象を利用した浸透法などがあるが, 本研究では, 一般的な方法である, 加圧成型した粉体試料を用いる方法を採用した (Dahlberg et al., 2008)。まず, 1.5 g 程度の S1 フェロセンを IR 測定用錠剤圧縮成型プレス器に入れ, 約 20 MPa



で円盤状成型体 (直径 20 mm, 厚さ 2 mm) を製作した. 一般に, 平滑性が低い試料では接触角測定および評価が難しくなるが (Yamada et al., 1998), 本研究ではフェロセン粉末のもろさに起因して, 表面光沢がある平滑性が高い成型体の作製に成功した (図 5.2). なお, この成型体の色は赤茶色であり, フェロセン結晶よりも濃い色合いであった.

溶液には, SN だけでなく, 前章で用いた TX, NT, T60, および T80 の各界面活性剤水溶液を用いた (濃度は, CMC の 2 倍とした). 各溶液を約 0.5  $\mu\text{L}$  を成型体表面にゆっくり滴下し, 接触角を直接測定した. なお, 一般に後退接触角は表面状態に影響を受けやすいため (北原ら, 1992), ここでは再現性が良いとされる前進接触角を測定し, 着液 5 秒後のこれを接触角  $\theta$  とした. また, 接触角の経時変化が小さいことを確認した. この成型体試料の接触角の測定には, ニック社製の LSE-A を用い, 各条件で 5 回測定して平均値を算出した. 測定温度は室温とした.

#### 5.2.4 接触角測定結果

図 5.3 に, 例としてイオン交換水, SN 水溶液, TX 水溶液を滴下した様子を示す. 表 5.3 に各溶液における接触角の平均値およびその標準偏差を示す. イオン交換水の場合, 接触角は  $\theta = 129.8^\circ$ ,  $\sigma_\theta = 5.5^\circ$  であった. 一方, 全ての界面活性剤水溶液でイオン交換水の場合よりも接触角が有意に小さく, ぬれ性が改善していることが示された. 特に, SN 水溶液では  $\theta = 20.2^\circ$ ,  $\sigma_\theta = 1.6^\circ$ , TX 水溶液では  $\theta = 30.2^\circ$ ,  $\sigma_\theta = 2.0^\circ$  であり, ぬれ性が高いと言える. また, 各溶液の接触角の順位は小さい順に, SN > TX > NT > T60 > T80 であった. これはぬれ性の順とも言い換えることができ, この順列は消火性能の順列である SN > TX > NT > T60 > T80 と完全に一致した. これは, そもそも分散液は不均一系であるが, フェロセン微粉末の分散性が低い場合, 分散液中においてフェロセン濃度の不均一性が高く, 局所的にフェロセン濃度が高いところや低いところが存在すると考えられる. 既往研究や本研究が示してきた通り, フェロセンは極低濃度域において高い消火性能を発現できるが, 消火性能に及ぼす濃度依存性が強い. 従って, フェロセン分散液中の不均一性が高い場合, 局所的にフェロセン濃度が低いところでは, 負触媒反応が効率的に進行せず, フェロセン濃度が高いところでは, 鉄活性種の凝集に起因するラジカル再結合に係る反応活性の低下が起これると考えられる. 従って, 界面活性剤の疎水基とフェロセンとの相互作用が弱く, ぬれ性も低い分散系においては, 分散性が低く, 結果的に消火性能が低くなると考えられる.

たとえば, 嵩高い高分子の界面活性剤や分散剤を用いた場合は, 立体効果により分散安定性も勘案する必要があるが (Vaisman et al., 2006), ここでは低分子の界面活性剤を用いている. 従って, 以上の実験結果から, 脂溶性のフェロセン微粉末を分散させた系を消火剤として用いる場合, フェロセン微粉末をできるだけ細かくし, その表面のぬれ性を改善できる界面活性剤を選択すれば, 分散性が高まり, 結果的に消火性能が向上すると言える.

### 5.3 フェロセン/水分散系に係る本研究のリミテーションと特色

#### 5.3.1 フェロセン/水分散系に係る本研究のリミテーション

上述した通り, 3 章および 4 章において, 燃焼抑制効果の濃度依存性が高いフェロセンをうまく消火剤へ適用させるために, 全く新しいフェロセン/水分散系を提案した. その中で, フェロセン/水分散液の調製法の確立, 分散性の評価, スプレー特性の評価, 腐食試験, プール火災を用いた消火実験を行い, フェロセン分散系消火剤が高い消火性能を有することを明ら

かにした。また、フェロセン/水分散系において、その消火性能を高めるには分散性を向上させれば良いことを示した。

ここでは、まず本研究のリミテーションについて述べる。まず、油燃料種について言及する。本研究では、燃料には *n*-ヘプタンしか扱わなかった。Cong と Liao は、ガソリンやディーゼルを燃料とした実験を通して、燃料によって消火時間が大きく異なることを実験的に示した (Cong & Liao, 2009)。しかし、一般的に引火点が高く、発熱速度が低い燃料の場合、消火が容易になる。したがって、ディーゼル火災よりもガソリン火災の方が、消火が難しくなる。ガソリンは、引火点が低く (約  $-40^{\circ}\text{C}$ ) であり発熱速度も大きな燃料の一つである。本研究で新たに提案したフェロセン分散液は、模擬ガソリンの一つである *n*-ヘプタンを燃料としたプール火災に対しても高い消火性能を有していたため、他の多くの燃料のプール火災に対しても、十分有効的であると考えられる。

次に、B 火災以外への適用性について述べる。普通火災 (A 火災) は、日本においては気乾材 (杉) を組み上げたクリブ模型 (図 5.4) を用いて評価されるが (総務省, 2013), 本研究では火源として B 火災を模擬したプール火災を用いて実験のみを行った。従って、今後はフェロセン分散液の A 火災への適合性を調査する必要があると考えられる。木材はセルロース、ヘミセルロース、およびリグニンから構成されることが知られており (Vaiday et al., 2016), 第 2 章で示した通り、セルロースの分解点よりもフェロセンの昇華温度 ( $376\text{ K}$ ) が低いため、フェロセンは固相においてセルロースの分解反応を阻害することはないことを確認した。ヘミセルロース、リグニン、セルロースの順番で分解反応が進行することが知られているが (Branca & Blasi, 2016), ヘミセルロースおよびリグニンの分解点は約  $450\text{ K}$  および約  $520\text{ K}$  であり (Shebani et al., 2008), いずれもフェロセンの昇華温度 ( $376\text{ K}$ ) よりも明確に高いため、フェロセンが固相においてこれらの分解を阻害するとは考えにくい。一方、フェロセンは気相において十分に消炎効果を発現することが期待できるだけでなく、浸透効果が高まった界面活性剤水溶液によって、残炎を残さずに噴霧終了後 2 分以内の再燃もしない可能性がある。C 火災 (電気火災) への適用性に関しては、フェロセン分散液の場合、導電率の低いイオン交換水さえ用いれば、他の成分 (フェロセンおよび界面活性剤) には導電性が無いため、残さには留意する必要があるが、C 火災へ適用可能であると考えられる。いずれにせよ、A および C 火災への適用性は今後の検討項目の一つであると言える。

本研究では直径  $83\text{ mm}$  のオイルパンのみを用いて消火実験を行ったが、燃料が同じでも火源サイズが異なると、燃焼特性や消火特性も変わることが一般的に知られている (Yu, 2016)。ただし、プール火災 (斎藤ら, 1979) やクリブ火災 (江守ら, 1985, Fig. 5.5) の燃焼に関しては相似則が成立し、Heskestad が報告したように消火に関しても相似則が成立するため (Heskestad, 2003, Table 5.4), 火源サイズが変わったとしても、本研究の知見から予測が可能であると考えられる。

本研究で用いたフェロセン微粒子の粒径は、約  $10\text{--}65\text{ }\mu\text{m}$  といったミクロン領域の粒子であった。Ewing らや Kibert と Dierdorf が実験的に示した通り、うまく火炎中に消火剤を導入さえできれば、粒径が小さいほど高性能である (Ewing et al., 1995, Kibert & Dierdorf, 1994)。粒径が小さい粉体を火炎に噴射した際、場合によってはプルームによって火炎中にうまく導入できないことがある。しかしながら、本研究で提案したフェロセン分散液であれば、フェロセン粒子が小さくても水と共に噴霧されるため、慣性が大きく、火炎中までフェロセン粒子を輸送できると考えられる。従って、サブミクロン領域のフェロセン微粒子を含有するフェロセン分散系を創製することで、更なる高性能化が期待される。ただしこの場合、フェロセン粒径が  $\text{nm}$  オー

ダーとなるため、水との接触面積が増大することも意味し、この場合、有機鉄化合物であるフェロセンの化学的劣化が問題となる可能性を孕んでいる。しかしながら、フェロセン自体の水による劣化が無視できる場合は、3.1.2 節でも述べた通り、粒径が小さいほど沈降速度が遅くなるため、より分散性の高い分散液が調製でき、この効果によっても相乗効果的に高性能化することが見込まれる。なお、実用化の際には氷点下での使用にも耐えられるように不凍剤が添加されるため、液粘度の著しい上昇が想定される。従って、フェロセン微粒子の沈降速度は極めて遅くなり、フェロセン分散性も高くなる。この場合、フェロセン粒径を nm オーダーにまでする必要がなくなる可能性が高く、生産プロセス上の利点があると言える。

第 3-5 章においては、水に分散させるメタロセンとしてフェロセンのみを用いた。クロモセンおよびマンガノセンは、フェロセンよりも燃焼抑制効果が有意に高い一方で、水存在下において分解してしまう問題点があることも第 2 章で示した。既存の ABC 粉末消火剤において、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  が吸湿してケーキングすることを防止するためにシリカコーティング処理を施していることを模倣して、クロモセンおよびマンガノセンにおいても、シリカコーティング処理を行えば、実用には堪えられると考えられる。しかしながら、これらを用いる場合は、ヒト毒性および環境毒性を勘案する必要があることに留意が必要であろう。

### 5.3.2 フェロセン/水分散系に係る本研究の特色および意義

学術的特色は先述してきた通りであるため、ここでは社会的特色について述べる。世界中で広く利用されている消火剤は、リン化合物である  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  を有効成分とする ABC 消火剤である。周知の通り、カリウム、窒素とともにリンは食糧生産に絶対に欠かせない三大栄養元素であるが、その元になるリン鉱石の枯渇が近年危惧されている (Reijnders, 2014)。リンのリサイクル状況やその他の要因によりシナリオが異なるが、22 世紀中での枯渇 (Van Vuuren et al., 2010) や短くて 100 年ほどで枯渇してしまうことに警鐘を鳴らす研究者もいる (Cisse & Mrabet, 2004)。これと連動して、リン鉱石産出国の輸出停止や減産、更には投機とも相まって、経済的採掘限界と言われる 1 トンあたり 20 USD 強を大きく上回る数字でリン鉱石価格が推移している (図 5.6, U.S. Geological Survey, 2016)。もし、リン鉱石が枯渇した場合は、農作物の効率的な生産が難しくなり、人類だけでなく家畜なども多大に影響を受けると考えられる。ABC 粉末のリサイクル化も進んでいるが、リン代替も同時並行的に必要であると言える。本研究で提案し、創製した消火剤であるフェロセン分散液は、構成元素は C, H, O, およびベースメタルである Fe からのみ成り、元素のコピキタス化 (細野, 2009) を達成した。従って、上述したリン資源枯渇という社会的背景を勘案すると、本研究は、フェロセン分散系が次世代高性能消火剤の一つとして成りえることを提案できたと言える。また、言うまでもなく新規消火剤はハロンのようにオゾン層破壊係数を持つことが許されないが (Hodges & McCormick, 2013)、フェロセン分散系はオゾン層破壊係数を持つ物質は含まれていない。

また、第 3 および 4 章で示した通り、フェロセン分散系は既存消火剤よりも高性能であった。想定地震、時間帯、風速の天候条件によって異なるが、首都南部直下地震の場合、冬の夕刻、風速  $8 \text{ m s}^{-1}$  では、最大焼失家屋数は約 412,000 棟、火災による死者数だけでも約 1 万人前後にも及ぶことが想定されている (中央防災会議, 2013)。第一章でも述べた通り、火災という観点では、初期消火にさえ成功すれば人損物損を最小限に抑えられる可能性が高いため、本研究で提案したような高性能次世代消火剤によって、火災による損害の低減に大きく貢献できると考えられる。初期消火において重要な役割を果たす消火器は、一般的に重く、災害弱者を始めとして使用に不安を感じる者が多い (東京消防庁, 1998)。たとえば、薬剤量

が 2 L および 3 L のタイプの強化液消火器の場合、総質量はそれぞれ約 4.5 kg および約 6 kg にもなる。消火剤の高性能化は、すなわち薬剤量の削減も可能とするため、消火器の小型化も不可能ではないと言える。

また、確かに有機鉄化合物であるフェロセンは、試薬級で約 JPY 90 g<sup>-1</sup> であり高価である。一方、たとえば強化液の主成分である炭酸カリウムは 約 JPY 8 g<sup>-1</sup> であるため、単位質量あたりのフェロセンの価格は炭酸カリウムの価格の約 11 倍である。しかしながら、本研究で示してきた通り、フェロセン濃度は 100 ppm 程度という極低濃度で良い一方で、炭酸カリウム濃度は約 45wt% (450,000 ppm) であるため、単位薬剤量あたりの使用量は 3 桁も異なる。従って、コスト面でもこの新規消火剤は有用であると言えるだろう。

#### 5.4 第 5 章のまとめ

本章では、消火機構に基づき、サブミクロンサイズの鉄粉末を用いることで、消火性能に及ぼす活性鉄種の凝集影響を評価した。また、密度汎関数法を用いた計算化学的アプローチおよび接触角測定を行うことで、消火性能に大きく寄与するフェロセン分散性に影響する因子を探索した。得られた主要な結果は次の通りである。

- (1) サブミクロン鉄粉 (40–60 nm) 分散液が消火性能を示さなかったことから、このサイズにまで活性鉄種が凝集すると、消火効果を発現できないことが初めて実験的に示した。換言すれば、分子または原子サイズでないと活性鉄種は消火性能を発現できないことを明らかにした。この知見およびフェロセンの高い消火性能を勘案すると、容易に分解するフェロセンは、火炎面において活性鉄種を十分に生成できる鉄のキャリアであると見なすことができる。
- (2) 各界面活性剤とフェロセンの間の疎水性相互作用を評価するために、B3LYP/6-31G\* レベルで TX, NT, T60, および T80 の疎水残さ基の双極子モーメントを計算化学的に算出し、その極性を見積もった。その結果、双極子モーメントの順列は小さい順に、NT > TX > T60 ≈ T80 であり、 $\pi$ - $\pi$  相互作用を勘案すれば、この順列は、第 3 章で示した消火性能の順列とほぼ一致した。また、各界面活性剤水溶液のフェロセン試料上のぬれ性を評価するために、接触角を測定した。その結果、ぬれ性は SN > TX > NT > T60 > T80 であり、この順列は各フェロセン分散液の消火性能の順列と完全に一致することを見出した。
- (3) 第 3–5 章の結果から、フェロセン試料表面のぬれ性をより改善できる界面活性剤を選択すれば、よりフェロセン分散液の分散性が向上し、その結果、消火性能が高まると結論付けられる。
- (4) 本研究で提案したフェロセン分散系消火剤は、構成元素のユビキタス化を達成した。本研究から得られた知見から、フェロセン分散液は、経済的枯渇リスクがあるリンに頼らない次世代水系消火剤の一つとして、十分提案できると結論付けられる。

## 第 5 章の参考文献

- Branca, C., Di Blasi, C., A summative model for the pyrolysis reaction heats of beech wood, *Thermochim. Acta* 638 (2016) 10–16.
- Chen, Y.Y., Tzeng, H.J., Wei, L.I., Wang, L.H., Oung, J.C., Shih, H.C., Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions, *Corr. Sci.* 47 (2005) 1001–1021.
- Cisse, L., Mrabet, T., World phosphat production: overview and prospects, *Phosphorus Res. Bull.* 15 (2004) 21–25.
- Cong, B., Liao, G., Experimental studies on water mist suppression of liquid fire with and without additives, *J. Fire Sci.* 27 (2009) 101–123.
- Dahlberg, C., Millqvist-Fureby, A., Schuleit, M., Surface composition and contact angle relationships for differently prepared solid dispersions, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 70 (2008) 478–485.
- de Oliveira, A.E. Haiduke, R.L.A., Bruns, R.E., Atomic mean dipole moment derivatives and GAPT charges, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 5320–5327.
- Ewing, C.T., Faith, F.R., Romans, J.B., Siegmann, C.W., Ouellette, R.J., Hughes, J.T., Cathart, H.W., Extinguishing class B fires with dry chemicals: scaling studies, *Fire Technol.* 31 (1995) 17–43.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millan, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., and Pople, J.A., *Gaussian 03 Rev. D1*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT., 2005
- Heskestad, G., Extinction of gas and liquid pool fires with water sprays, *Fire Saf. J.* 38 (2003) 301–317.



- Hodges, S.E., McCormick, S.J., Fire extinguishing agents for protection of occupied spaces in military group vehicles, *Fire Technol.* 49 (2013) 379–394.
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B., *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, pp. 389–390, 2003.
- Kibert, C.J., Dierdorf, D., Solid particulate aerosol fire suppressants, *Fire Technol.* 30 (1994) 388–399.
- Linteris, G., Rumminger, M.D., Babushok, V.I., Tsang, W., Flame inhibition by ferrocene and blends of inert and catalytic agents, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 2965–2972.
- Morris, D.M., McGeagh, M., De Peña, D., Merola, J.S., Extending the range of pentasubstituted cyclopentadienyl compounds: the synthesis of a series of tetramethyl(alkyl or aryl)cyclopentadienes ( $\text{Cp}^{*R}$ ), their iridium complexes and their catalytic activity for asymmetric transfer hydrogenation, *Polyhedron* 84 (2014) 120–135.
- Nagayama, K., Shimizu, I., Yamamoto, A., Direct hydrogenation of carboxylic acids to corresponding aldehydes catalyzed by palladium complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74 (2001) 1803–1815.
- Reijnders, L., Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review, *Resour. Conserv. Recycl.* 93 (2014) 32–49.
- Rumminger, M.D., Reinelt, D., Babushok, V., Linteris, G.T., Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl, *Combust. Flame* 116 (1999) 207–219.
- Shebani, A.N., van Reenen, A.J., Meincken, M., The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species, *Thermochim. Acta* 471 (2008) 43–50.
- U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior, <https://www.usgs.gov/>, 2016
- Vaidya, A.A., Gaugler, M., Smith, D.A., Green route to modification of wood waste, cellulose and hemicellulose using reactive extrusion, *Carbohydr. Polym.* 136 (2016) 1238–1250.
- Vaisman, L., Wagner, H.D., Marom, G., The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes, *Adv. Colloid Interface Sci.* 128–130 (2006) 37–46.
- Van Vuuren, D.P., Bouwman, A.F., Beusen, A.H.W., Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion, *Glob. Env. Change* 20 (2010) 428–439.

Viger-Gravel, J., Leclerc, S., Korobkov, I., Bryce, D.L., Direct investigation of halogen bonds by solid-state multinuclear magnetic resonance spectroscopy and molecular orbital analysis, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6929–6942.

Wiley Subscription Services, Inc. (US) (accessed via CAS SciFinder).

Yamada, H., Manas-Zloczower, I., Feke, D.L., Observation and analysis of the infiltration of polymer liquids into carbon black agglomerates, *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 1963–1972.

Yu, H.-Z., Investigation of fire extinguishment in large facilities based on physical scaling, modeling and testing, *Fire Technol.* 52 (2016) 2143–2157.

Zhao, C., Zhang, J., He, G., Wang, T., Hou, D., Luan, Z., Perfluorooctane sulfonate removal by nanofiltration membrane the role of calcium ions, *Chem. Eng. J.* 233 (2013) 224–232.

江守一郎, 斉藤孝三, 火災における相似模型 (第 1 報, 定在火炎に関する相似則), 日本機化学会論文集 (B 編) 51 (1985) 1892–1898.

北原文雄, 早野茂夫, 原一郎, 界面活性剤の分析と試験法, 講談社, 東京, 1992.

九司美登, 分散剤, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 78 (2005) 141–148.

斉藤孝三, 江守一郎, クリブ燃焼に関する相似則, *安全工学* 18 (1979) 73–76.

総務省, 消火器の技術上の規格を定める省令, 2013 (<http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S39/S39F04301000027.html>).

東京消防庁, 消防に関する世論調査, 1998.

中央防災会議, 首都直下地震の被害想定と対策について, 2013.

福崎智司, 兼松秀行, 伊藤日出生, 化学洗浄の理論と実際, 産業図書, 東京, 2011.

細野秀雄, 材料ユビキタス元素戦略: 材料科学の挑戦, 学術の動向 14 (2009) 54–59.

堀憲次, 山本豪紀, Gaussian プログラムで学ぶ情報化学・計算化学実験, 丸善, 東京, 2006.

吉田時行, 進藤信一, 大垣忠義, 山中樹好, 界面活性剤ハンドブック, 工学図書, 東京, 1992.

Table 5.1 Frequency scale factors (adapted from [Merrick et al., 2007](#)).

Theory level	Scale factor
HF/6-31G*	0.8953
MP2(Full)/6-31G*	0.9441
B3LYP/6-31G*	0.9613

Table 5.2 Dipole moments calculated using B3LYP/6-31G\*.

Surfactant hydrophobic moiety	Dipole moment (D)
TX	0.36
NT	0.05
T60	3.29
T80	3.17



Table 5.3 Contact angles ( $\theta$ ) and their standard deviations ( $\sigma_\theta$ ) of the sample drops on the ferrocene-compact surface.

	Pure water	SN	TX	NT	T60	T80
$\theta(^{\circ})$	129.8	20.2	30.2	49.8	121.9	125.8
$\sigma_\theta(^{\circ})$	5.5	1.6	2.0	3.4	4.6	2.3

Table 5.4 Scaling parameters and multipliers,  $S_m$  (adapted from [Heskestad, 2003](#))

Characteristic length, $L_c$	$L_{c2}/L_{c1} = S_m^1$
Heat release rate, $\dot{Q}$	$\dot{Q}_2 / \dot{Q}_1 = S_m^{5/2}$
Time, $\tau$	$\tau_2 / \tau_1 = S_m^{1/2}$
Water flow rate, $Q_w$	$Q_{w2}/Q_{w1} = S_m^{5/2}$
Spray flux, $f$	$f_2/f_1 = S_m^{1/2}$
Volumetric water concentration, $C_w$	$C_{w2}/C_{w1} = S_m^0 = 1$

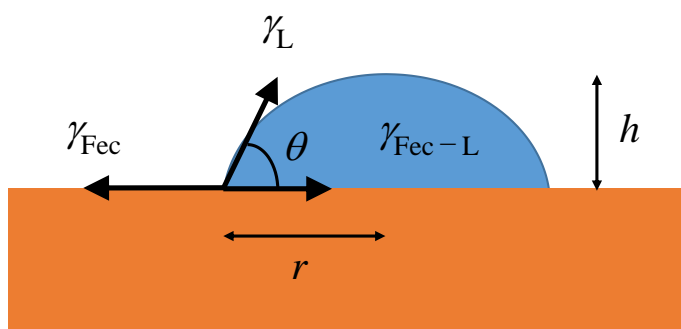


Fig. 5.1 Schematic of contact angle.  $\gamma_{\text{Fec}}$ ,  $\gamma_{\text{Fec-L}}$ ,  $\gamma_{\text{L}}$ ,  $r$ , and  $h$  denote the surface tension of ferrocene, the interfacial tension of the liquid and ferrocene, the surface tension of the liquid, the drop diameter, and drop height, respectively. The surface tension is also referred to as the surface free energy.



Fig. 5.2 Digital photograph of the ferrocene-powder compact with a smooth and glossy surface and a diameter of 20 mm for the contact-angle measurement.

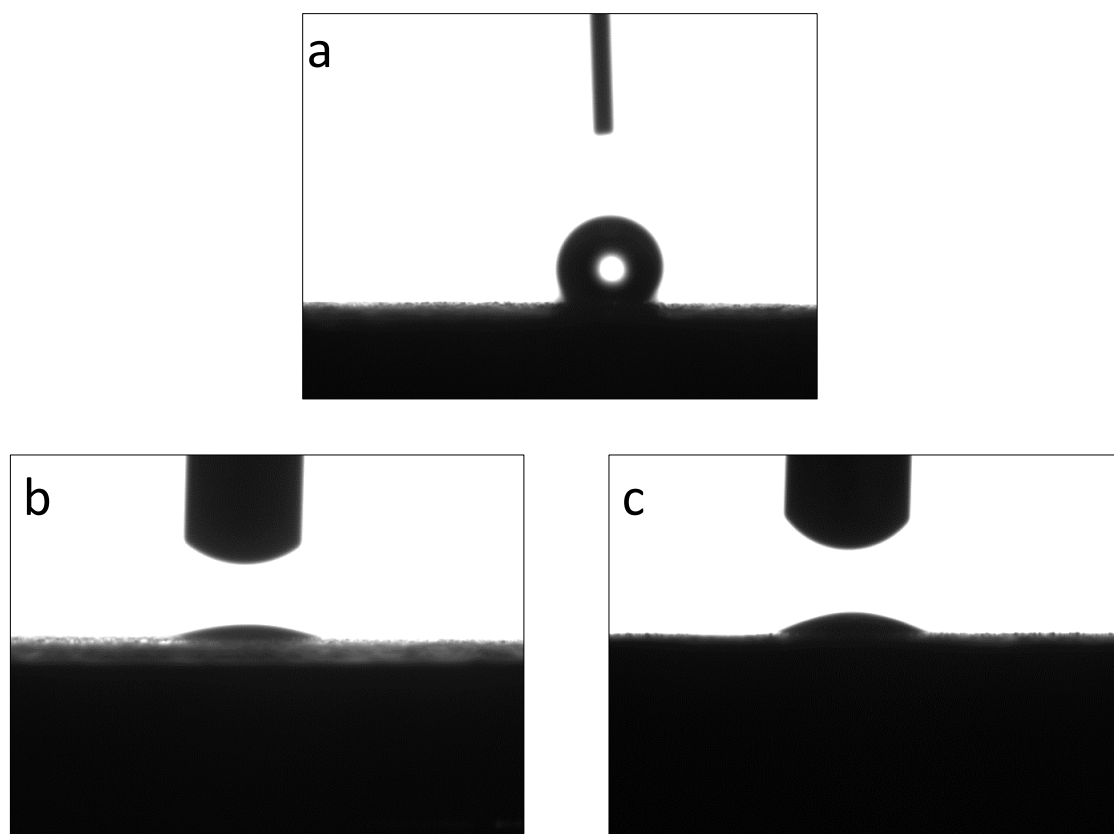


Fig. 5.3 Drops on the ferrocene-compact surfaces. (a) Pure water, (b) aqueous solution of SN, and (c) aqueous solution of TX.

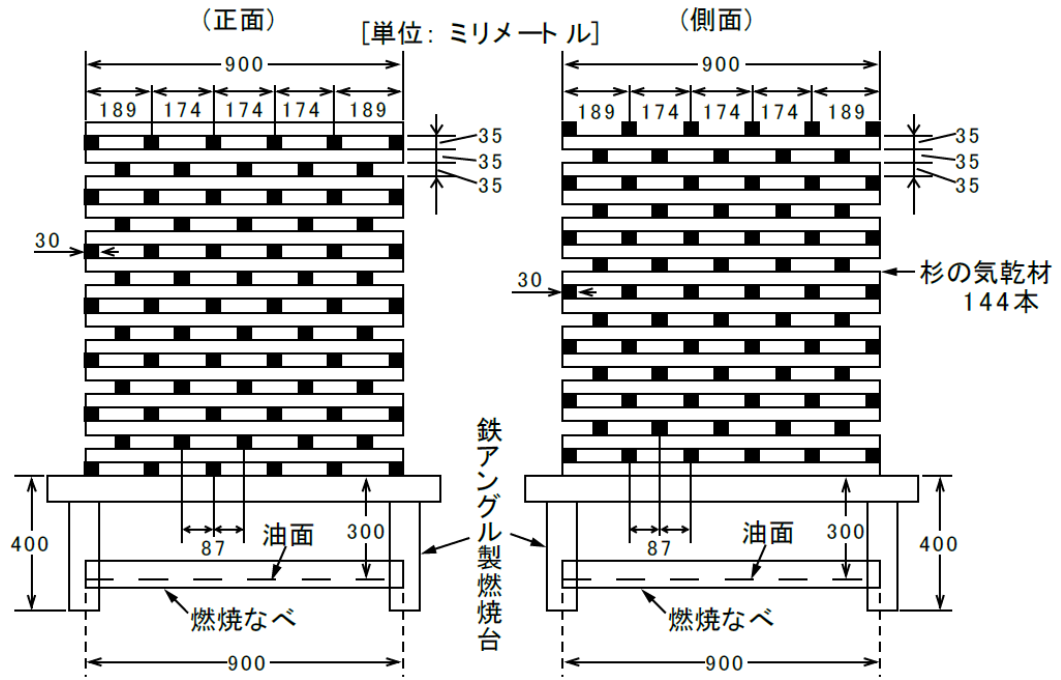


Fig. 5.4 Wood cribs (第一模型, (総務省, 2013)).

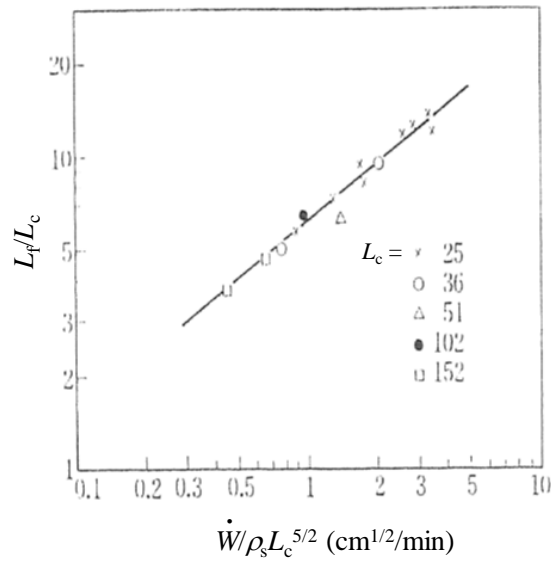


Fig. 5.5  $L_f/L_c$  versus  $\dot{W}/\rho_s L_c^{5/2}$  ( $L_f$ : flame height,  $L_c$ : characteristic length,  $\dot{W}$ : weight loss rate,  $\rho_s$ : density) (adapted from 齊藤ら, 1979).

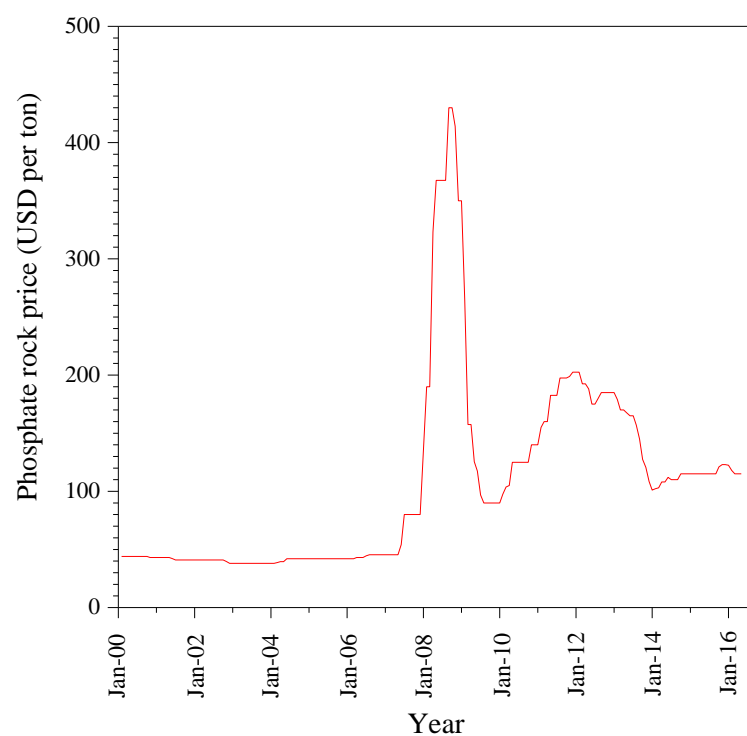


Fig. 5.6 Trends in market prices of phosphate rock from 2000 to 2016 (adapted from [U.S. Geological Survey, 2016](#)).



## 第 6 章 結言





## 6. 結言

火災による人的および経済的損失は大きいと、社会問題の一つであり、この損失低減は急務である。また、いずれ起こる大地震時に危惧されている大規模火災を未然に防ぐためにも、初期消火用の高性能消火剤の開発が希求されている。世界的に広く利用されてきた粉末消火剤は、噴射後の汚損が激しく、閉鎖空間で噴射した際に視界を遮って退路を見失うこともあるため、高性能水系消火剤の開発が求められている。従来から、遷移金属化合物が極低濃度において高い燃焼抑制効果を発現することおよびその消火機構が報告されていたが、高濃度域においてその効果が低減するため、新規消火剤としての提案に至っていなかった。これに加え、遷移金属化合物のカウンターイオンが異なる等の理由から、遷移金属間の直接的な比較を行った研究はなかった。そこで、本研究では、メタロセン類を用いて遷移金属種の燃焼抑制効果の直接比較を行うとともに、フェロセンを含有する新規次世代消火剤を創製し、高い消火性能を示すことを明らかにした。各章における主要な結論を次にまとめる。

第 2 章では、遷移金属の燃焼抑制効果を直接比較するために、メタロセンとして、周期表における第 4 周期からクロモセン、マンガンセン、フェロセン、コバルトセン、ニッケロセンを、また、フェロセンと同じく第 8 族元素を中心金属とするルテノセンおよびオスモセンを選択し、その効果を比較した。ろ紙火炎法の妥当性を議論した上で、メタロセンが付着したろ紙火炎の下方火炎伝ば速度を測定することで直接比較を行った。燃焼抑制効果を発現する相は、ろ紙燃焼法に加え、メタロセン/セルロース試料の TG 測定および速度論解析を行うことで推定した。メタロセンを有効成分とする水系消火剤に用いるメタロセンを選定する目的で、水分（湿気）によるメタロセンの燃焼抑制効果の変化を調査した。得られた主な知見は次の通りである。

- (1) コバルトセン、ニッケロセン、ルテノセン、およびオスモセンでは、ろ紙火炎の消炎には至らなかった。他方、クロモセン、マンガンセン、フェロセンでは消炎に至り、消炎濃度 ( $C_E$ ) はそれぞれ  $C_E = 7.00 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ ,  $1.50 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ , および  $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  であった。なお、世界で広く用いられている消火剤の有効成分である  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  の消炎濃度は、 $C_E = 5.25 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  であった。従って、これに比べ、クロモセン、マンガンセン、およびフェロセンはそれぞれ 75, 35, および 11 倍消火性能が高いと言える。
- (2) ろ紙の構成成分であるセルロースの分解反応における活性化エネルギーおよび頻度因子を Kissinger 法で求めた。その結果、セルロース単体およびメタロセン/セルロース混合試料の活性化エネルギーおよび頻度因子の間に有意差は確認されなかった。また、セルロースの残さ量に関しても、セルロース単体およびメタロセン/セルロース混合試料の間に有意な差が見られなかった。ろ紙燃焼実験の結果と勘案して、本研究で用いた全てのメタロセンは、固相では燃焼抑制効果を示さず、気相でのみ抑制効果を発現すると言える。
- (3) メタロセンを用いた燃焼抑制効果の直接比較から、遷移金属の抑制効果の順列は、 $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Os} > \text{Ru}$  であった。この順列は、各遷移金属のろ紙火炎温度における蒸気圧の順列とほぼ良い一致を示したことから、火炎中で存在できる遷

移金属濃度に依存していることが分かった。

- (4) 約 21% 酸素共存下において、クロモセンおよびマンガノセンの燃焼抑制効果は徐々に低下したが、フェロセンの場合は低下が認められなかった。約 21% 酸素および高湿度環境下においては、クロモセンおよびマンガノセンの燃焼抑制効果は劇的に低下したが、フェロセンの場合は低下しなかった。

以上の結果から、特にクロモセン、マンガノセン、およびフェロセンは高い燃焼抑制効果を有すると結論付けられる。その一方で、クロモセンおよびマンガノセンは、その低い化学的安定性から、本研究の最終目的であるメタロセンを有効成分とする水系消火剤への適用は難しいと結論付けた。

第 3 章では、本研究の最終目標であるメタロセンを含有する水系消火剤を創製するために、フェロセン微粉体を水中に分散させた、フェロセン分散液の調製を試みた。調製したフェロセン分散液におけるフェロセン微粉体の分散性は、目視観察およびネフェロ分析により行った。スプレー特性を明らかにした上で、消火実験を実施した。また、電位測定により、実消火器容器に用いられている SPCC 鋼板に対するフェロセン分散液の腐食性を評価した。得られた主な知見は次の通りである。

- (1) アルミナボットミルを用いた湿式粉碎法およびメノウ乳鉢を用いた乾式粉碎法により、異なる粒径を有するフェロセン微粉末 (F1:  $d_{50} = 16.9 \mu\text{m}$ , F2:  $d_{50} = 30.9 \mu\text{m}$ , および F3:  $d_{50} = 42.0 \mu\text{m}$ ) を作製することができた。
- (2) 粉碎したフェロセン微粉末をノニオン性界面活性剤 (トリトン X-100:TX, ノイゲン TDS-80:NT, ツイーン 60:T60, および ツイーン 80:T80) 水溶液に投入し、20 分間超音波照射することでフェロセン分散液を容易に調製できた。なお、起泡性が高い界面活性剤を用いたり、界面活性剤濃度が高い場合消火性能に影響を与えてしまうが、ノニオン性界面活性剤濃度を CMC の 2 倍とすることで、起泡性の低いフェロセン分散液の調製に成功した。
- (3) 調製したフェロセン分散液の目視観察およびネフェロ分析から、フェロセン分散液の分散性は、用いるフェロセン試料および界面活性剤を変えることで変化させられることが分かった。フェロセン微粉末の分散性は、フェロセン試料で整理すると  $F1 > F2 > F3$  の順列であり、界面活性剤では  $TX > NT > T60 \approx T80$  の順列であった。すなわち、フェロセン粒径が小さいほどフェロセン微粉末の分散性は高く、界面活性剤として TX を用いた場合に一番分散性が高くなることを見出した。
- (4) 消火実験に先立って、スプレー流束の測定および液浸法によるスプレー径の測定を行った。その結果、本研究で用いたスプレーは、 $D_{99} = 480 \mu\text{m}$  であったことから、NFPA (National Fire Protection Association) が定めるウォーターミストであった。また、フルコーン形状であることも確認した。液浸法によるスプレー径の算出の結果、ウォーターミスト自体は Class 3 であった。上述したフェロセン分散液の起泡性の低さ、およ

びウォーターミスト自体は消火性能が低い Class 3 であったことから、ウォーターミストへのフェロセン添加の影響を主として評価できる系であることを確認した。

- (5) 水のみおよび界面活性剤水溶液では、プール火災を消すことができなかった。このことは、上述したまとめ (4) の結果と勘案して、フェロセン分散液の消火性能におけるフェロセン添加の効果を主として評価できる根拠となると言える。
- (6) プール火災に対するフェロセン分散液の消火性能を評価した結果、フェロセン分散性が一番高かったフェロセン/水/TX 分散液は、既存の強化液 (45 wt%  $K_2CO_3$  水溶液) よりも消火時間が有意に短く、消火性能が高いことを見出した ( $\tau = 5.5$  s: F1 フェロセン分散液,  $\tau = 6.5$  s: F2 フェロセン分散液,  $\tau = 6.8$  s: F3 フェロセン分散液,  $\tau = 12.9$  s: 強化液)。
- (7) 二元配置分散分析を行ったところ、二要因 (フェロセン粒径および界面活性剤種) の有意な交互作用は見られなかった ( $F = 0.256, p = 0.96$ )。従って、このフェロセン分散系において、各要因が消火性能に及ぼす影響は独立的であることを明らかにした。また、単純主効果に関しては、フェロセン粒径の効果 ( $F = 11.612, p < .001$ ) および界面活性剤種の効果 ( $F = 13.053, p < .001$ ) は有意であった。この結果は、この系において溶液設計が容易であるという生産プロセス上の利点を示した。
- (8) 多重比較を行ったところ、フェロセン分散液の消火性能の順列は、高い順に TX 含有フェロセン分散液 > NT 含有フェロセン分散液 > T60 含有フェロセン分散液  $\approx$  T80 含有フェロセン分散液であった。一方、フェロセン粒径で解析を行ったところ、消火性能の順列は、高い順に F1 フェロセン分散液 > F2 フェロセン分散液 > F3 フェロセン分散液であった。これは、各分散液の分散性の順列と完全に一致した。また、分散性の指標である初期濁度と消火時間の間に良い線形性が観測された。以上のことから、この系において、分散性が高いほど消火性能が高いことを発見した。

従って、フェロセン微粉末を水中に分散させたフェロセン分散液は優れた消火性能を有していると言える。また、フェロセン微粉末の粒径および界面活性剤種を変えることで、フェロセン分散液の分散性を制御でき、系の分散性が良いほど消火性能が高いことを明らかにした。この知見は、更に消火性能を改善するための有用な知見であると考えられる。

第 4 章では、第 3 章で得た知見を基に、フェロセン分散液の更なる高性能化を目指してジェミニ型界面活性剤であるサーフィノール 465 を採用し、新たにフェロセン分散液を調製した。プール火災を用いた消火実験を行ってその消火性能を評価した。得られた主要な結果は次の通りである。

- (1) 遊星ボールミルを用いることで、異なる粒径を有するフェロセン微粉末を作製できた (S1:  $d_{50} = 10.4 \mu m$ , S2:  $d_{50} = 11.4 \mu m$ , S3:  $d_{50} = 21.5 \mu m$ , S4:  $d_{50} = 65.0 \mu m$ )。また、超音波を照射することで、これらのフェロセン微粉末を分散させた SN 含有フェロセン分散液も調製できた。

- (2) フェロセン濃度が 100 ppm の時, S4 フェロセン分散液を除く S1-3 フェロセン分散液は, 強化液 ( $\tau = 12.9$  s,  $\sigma_{\tau} = 5.9$  s) よりも高い消火性能を有していることを見出した (S1 フェロセン分散液:  $\tau = 1.2$  s,  $\sigma_{\tau} = 0.4$  s, S2 フェロセン分散液:  $\tau = 1.2$  s,  $\sigma_{\tau} = 0.4$  s, S3 フェロセン分散液:  $\tau = 7.7$  s,  $\sigma_{\tau} = 3.2$  s)
- (3) S1-4 フェロセン分散液において, その粒径に関わらず, フェロセン濃度が  $C_{\text{Fec}} = \text{ca. } 100$  ppm の時に消火時間が極小値を取ることが分かった

第 5 章では, 消火機構に基づき, サブミクロンサイズの鉄粉末を用いることで, 消火性能に及ぼす活性鉄種の凝集影響も評価した. また, 密度汎関数法を用いた計算化学的アプローチおよび接触角測定を行うことで, 消火性能に大きく寄与するフェロセン分散性に影響する因子を探索した. 得られた主要な結果は次の通りである.

- (1) サブミクロン鉄粉 (40–60 nm) 分散液が消火性能を示さなかったことから, このサイズにまで活性鉄種が凝集すると, 消火効果を発現できないことが分かった. 換言すれば, 分子または原子サイズでないと活性鉄種は消火性能を発現できないことを明らかにした. この知見と, フェロセンには高い消火性能があることを勘案すると, 容易に分解するフェロセンは火炎反応場において活性鉄種を十分に生成できる鉄キャリアとして働いていると言える
- (2) 各界面活性剤とフェロセンの間の疎水性相互作用を評価するために, B3LYP/6-31G\* レベルで TX, NT, T60, および T80 の疎水残基の双極子モーメントを計算化学的に算出し, その極性を見積もった. その結果, 双極子モーメントの順列は小さい順に,  $\text{NT} > \text{TX} > \text{T60} \approx \text{T80}$  であり, この順列は, 第 3 章で示した消火性能の順列とほぼ一致した. また, 各界面活性剤水溶液のフェロセン試料上のぬれ性を評価するために, 接触角を測定した. その結果, ぬれ性は  $\text{SN} > \text{TX} > \text{NT} > \text{T60} > \text{T80}$  であり, この順列は各フェロセン分散液の消火性能の順列と完全に一致した. 従って, 第 3–5 の結果から, フェロセン試料表面のぬれ性をより改善できる界面活性剤を選択すれば, よりフェロセン分散液の分散性が向上し, その結果, 消火性能が高まると結論付けられる.

以上の研究結果から, メタロセンを含有する新規消火剤の設計に資する知見を獲得できたと言える. 特に, 提案したフェロセン/水分散系は, 燃焼抑制効果が高いが脂溶性も高い有機遷移金属化合物を水系消火剤へ適用させた初めての系であり, 新たな学術領域を創生した点で学術的貢献があると言える. また, フェロセン/水分散系は高性能だけでなく, 使用元素のユビキタス化を達成したため, 次世代高性能消火剤として十分提案可能であり, 火災による損失低減の一助になり得ると考えられる. ここに, 本研究の工学的および社会的寄与があると考えられ, 遷移金属化合物を有効成分とする次世代消火剤創製のための新たな道を開拓したと言える.

## 記号・略語一覧

$A$	Preexponential factor ( $\text{s}^{-1}$ )
$A_{\text{vap}}-D_{\text{vap}}$	Constants in the Alcock's formula
$A$	Size parameter in the R-R equation
$b$	Distribution parameter in the R-R equation
$C_{\text{Fec}}$	Ferrocene concentration of ferrocene dispersion (ppm)
$C_{\text{E}}$	Extinction concentration ( $\text{mol g}^{-1}$ )
$C_{\text{s}}$	Amount of suppressant adsorbed per unite weight of the cut paper ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
$C_{\text{w}}$	Volumetric water concentration ( $\text{g m}^{-3}$ )
$c_{\text{ps}}$	Heat capacity of solid fuel ( $\text{J K}^{-1}$ )
$D$	Diffusion coefficient ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$D_1$	First Damköhler number (dimensionless)
$D_{32}$	Sauter mean diameter ( $\mu\text{m}$ )
$D_{99}$	99% volume diameter ( $\mu\text{m}$ )
$D_{\text{sp}, i}$	Spray droplet ( $\mu\text{m}$ )
$d_{\text{Fec}}$	Ferrocene-particle diameter (m)
$d_{\text{n}}$	Nozzle diameter ( $\mu\text{m}$ )
$d_{50}$	Median diameter ( $\mu\text{m}$ )
$E$	Activation energy ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$F$	F value in ANOVA (dimensionless)
$Fr$	Froude number (dimensionless)
$f$	Volume spray flux ( $\text{L m}^{-2} \text{min}^{-1}$ )
$g$	The gravitational acceleration ( $\text{m s}^{-2}$ )
$H_{\text{n}}$	Distance between the nozzle and jar (mm)
$\Delta H_{\text{c}}$	Enthalpy of combustion ( $\text{J g}^{-1}$ )
$k_{\text{B}}$	Boltzmann constant ( $\text{J K}^{-1}$ )
$L$	Distance from the spray center (m)
$L_{\text{c}}$	Characteristic length (cm)
$L_{\text{f}}$	Flame height (m)
$l$	Thickness of solid fuel (mm)
$M$	Molecular mass of suppressant ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$m_{\text{p}}$	Dry weight of the cut paper (g)
m.p.	Melting point (K)
$m_{\text{s}}$	Weight of the cut paper on which suppressant is adsorbed (g)
$N_{\text{i}}$	Number of droplets with diameter $D_{\text{i}}$ (dimensionless)
$n$	Order of reaction (dimensionless)
$P_{\text{vap}}$	Vapor pressure (atm)
$p$	p-value (dimensionless)
$\dot{q}''$	Flame heat flux ( $\text{W m}^{-2}$ )
$\dot{Q}$	Heat transfer rate ( $\text{J s}^{-1}$ )
$Q_{\text{w}}$	Water flow rate ( $\text{mL min}^{-1}$ )
$R$	The gas constant ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )

---

$R^2$	Coefficient of determination (dimensionless)
$RW$	Residual weight at 873 K (%)
$S$	Cross-section area of solid fuel (m <sup>2</sup> )
$S_m$	Scaling multiplier (dimensionless)
$T_f$	Flame temperature (K)
$T_g$	Gasification point of solid fuel (K)
$T_m$	Peak temperature of DTG curve (K)
$T_{onset}$	Temperature at onset (K)
$T_{\infty}$	Ambient temperature (K)
$t$	Turbidity (NTU)
$t_i$	Initial turbidity (NTU)
$U$	Flame spread rate (m s <sup>-1</sup> )
$U_p$	Downward flame spread rate of the dry cut paper (mm s <sup>-1</sup> )
$U_s$	Downward flame spread rate (mm s <sup>-1</sup> )
$U_{ts}$	Downward flame spread rate at a given storage time (mm s <sup>-1</sup> )
$V$	Normalized flame spread rate (dimensionless)
$V_{min}$	Minimum normalized flame spread rate (dimensionless)
$v$	Normalized flame spread rate for storage trials (dimensionless)
$v_s$	Terminal velocity (cm s <sup>-1</sup> )
$\dot{W}$	weight loss rate (g min <sup>-1</sup> )
$w$	Width of solid fuel (m)

ASTM	American Society for Testing and Materials
ANOVA	Analysis of Variance
CAS	Chemical Abstracts Service
CMC	Critical Micelle Concentration
CoCp <sub>2</sub>	Cobaltocene
Cp	Cyclopentadienyl ligand
CrCp <sub>2</sub>	Chromocene
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	Differential Thermogravimetry
EPA	Environmental Protection Agency
FDA	Food and Drug Administration
FeCp <sub>2</sub>	Ferrocene
HLB	Hydrophile Lipophile Balance
HSD	Honest Significant Difference
<sup>i</sup> Bu	<i>iso</i> -Butyl
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
JIS	Japanese Industrial Standards
LD <sub>50</sub>	Median Lethal Dose
LSD	Least Significant Difference
Me	Methyl

---

MnCp <sub>2</sub>	Manganocene
NFPA	National Fire Protection Association
NiCp <sub>2</sub>	Nickelocene
NT	Noigen TDS-80
NTU	Nephelometric Turbidity Unit for formazine
OsCp <sub>2</sub>	Osmocene
PTFE	Polytetrafluoroethylene
RuCp <sub>2</sub>	Ruthenocene
SHE	Standard Hydrogen Electrode
SN	Surfynol 465
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TG	Thermogravimetry
TX	Triton X-100
T60	Tween 60
T80	Tween 80
Greek letters	
$\alpha$	Significance level
$\beta$	Heating rate (K min <sup>-1</sup> )
$\delta$	Scissoring
$\delta_L$	Characteristic flame tip extent (m)
$\eta_0$	dynamic viscosity (Pa s)
$\eta$	Hapticity (dimensionless)
$\theta$	Contact angle (°)
$\theta_t$	Generalized time (s)
$\lambda_g$	Gas thermal conductivity (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\nu$	Stretching
$\rho_{\text{Fec}}$	Density of ferrocene particle (g m <sup>-3</sup> )
$\rho_s$	Solid-fuel density (g m <sup>-3</sup> )
$\rho_0$	Density of fluid (g m <sup>-3</sup> )
$\sigma_v$	One standard deviation for the normalized flame spread rate (dimensionless)
$\sigma_\tau$	One standard deviation for the extinguishing time (s)
$\sigma_\theta$	One standard deviation for the contact angle (°)
$\tau$	Average extinguishing time (s)
$\tau'$	log-transformed extinguishing time, $\tau$ (dimensionless)
$\tau_{\text{ch}}$	Chemical reaction time (s)
$\tau_r$	Diffusion time (s)
$\tau_s$	Storage time (h)
Subscripts	
cel	Pure cellulose
mix	Metallocene/cellulose mixture

---

## 関連業績

### 【査読論文 (本学位論文を構成する論文)】

1. **Koshiba, Y.**, Okazaki, S., Ohtani, H., Experimental investigation of the fire extinguishing capability of ferrocene-containing water mist, *Fire Saf. J.* 83 (2016) 90–98.
2. **Koshiba, Y.**, Ohtani, H., Extinguishing pool fires with aqueous ferrocene dispersions containing gemini surfactants, *J. Loss Prev. Process Ind.* 40 (2016) 10–16.
3. **Koshiba, Y.**, Agata, S., Takahashi, T., Ohtani, H., Direct comparison of the flame inhibition efficiency of transition metals using metallocenes, *Fire Saf. J.* 73 (2015) 48–54.
4. **Koshiba, Y.**, Iida, K., Ohtani, H., Fire extinguishing properties of novel ferrocene/surfynol 465 dispersions, *Fire Saf. J.* 72 (2015) 1–6.
5. **Koshiba, Y.**, Takahashi, Y., Ohtani, H., Flame suppression ability of metallocenes (nickelocene, cobaltocene, ferrocene, manganocene, and chromocene), *Fire Saf. J.* 51 (2012) 10–17.

### 【取得特許】

1. 大谷英雄, **小柴佑介**, 特許第 5967598 号, 消火剤および消火方法 (2016 年 7 月 15 日).
2. Ohtani, H., **Koshiba, Y.**, 国際特許 WO2014/203935 A1, Fire extinguishing agent and fire extinguishing method (2014 年 12 月 24 日).

### 【国際会議発表】

1. **Koshiba, Y.**, Takahashi, T., Ohtani, H., Flame inhibition mechanisms of vanadocene, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Honolulu, United States).
2. **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 (Tsukuba, Japan).
3. **Koshiba, Y.**, Takahashi, T., Ohtani, H., Flame inhibition effect of metallocenes, 5th World Conference on the Safety of Oil and Gas Industry (Okayama, Japan).
4. **Koshiba, Y.**, Iida, K., Takeda, T., Ohtani, H., Experimental study of fire suppression by aqueous dispersions of ferrocene, Asia Pacific Symposium on Safety 2013 (Singapore).
5. **Koshiba, Y.**, Takahashi, Y., Ohtani, H., Experimental study of flame suppression ability of metallocenes, Asia Pacific Symposium on Safety 2011 (Seogwipo, Korea).

### 【競争的研究費】

1. **小柴佑介**, 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, JSPS 科研費 (4,160 千円), H25–27, 研究代表者.



---

## 謝辞

本研究を学位論文にまとめるにあたりまして、常に大局的な視点からの懇切なるご指導およびご尽力を賜りました横浜国立大学大学院工学研究院の岡崎慎司教授に深甚の謝意を表します。本研究を進捗させるにあたりまして、日頃から直接的に様々なご示唆を頂きました横浜国立大学大学院環境情報研究院の大谷英雄教授に拝謝致します。また、岡崎先生、大谷先生、横浜国立大学大学院工学研究院の上ノ山周教授、羽深等教授、および横浜国立大学大学院環境情報研究院の岡泰資准教授には、ご多用中にも拘わらず本論文を審査頂きました。ここに万謝致します。

フェロセン結晶を粉碎するにあたり、遊星ボールミルを快くご貸与頂きました元横浜国立大学大学院工学研究院の横山隆講師およびフェロセン粉末の粒度分布測定に関しましてご示唆を頂きました元横浜国立大学大学院工学研究院の仁志和彦准教授に深謝致します。また、本研究にご協力頂いた平成 26 年度修了の飯田氏、平成 27 年度修了の高橋氏、平成 24 年度卒業の阿形氏、および平成 22 年度修了の高橋氏に深く感謝申し上げます。

なお、本研究は JSPS 科研費 25750135 (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, 若手研究 (B), 研究代表者: 小柴佑介) の助成を受け、実施されたものです。ここに感謝を申し上げます。

June, 2017

Yusuke KOSHIBA