

Title	Si nanopowder as hydrogen generation material for medical application and its fabrication method
Author(s)	小林, 悠輝
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/73518
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (小林 悠輝)

論文題名

Si nanopowder as hydrogen generation material for medical application and its fabrication method

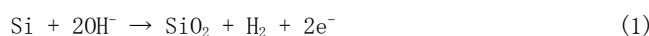
(医療用水素発生素材としてのシリコンナノパウダーとその製造方法)

論文内容の要旨

体内では、代謝、虚血再灌流、紫外線照射、飲酒等の要因によって、活性酸素の一種であるヒドロキシルラジカル(OHラジカル)が常時発生している。OHラジカルは高い酸化力を有しており、生体分子を酸化することにより酸化ストレスを生成して、腎不全、パーキンソン病、潰瘍性大腸炎、脳梗塞等の酸化ストレス性疾患や老化の原因となる。

酸化ストレス性疾患を防止するには、還元剤を体内に多く存在させOHラジカルを消滅させることが有効と考えられる。還元剤として水素水やエドラボン等の有効性が報告されている。しかし、これらの還元剤で大量のOHラジカルを長時間にわたり消去することは不可能であり汎用性が高いとは言い難い。本研究では以上の問題点を解決するOHラジカルを消去できる新たな還元剤として医療用水素発生素材であるシリコンナノパウダーを開発した。

本研究で開発したシリコンナノパウダーは中性領域の水溶液との反応で多量の水素が発生し、発生水素量と反応時間の関係を測定すると、pHの上昇とともに水素発生速度は飛躍的に増大した。また水溶液のpHは、水素発生反応前後で変化しなかった。酸性領域下においてはシリコンナノパウダーからの水素発生反応は起こらなかった。以上の結果から、水素発生反応は以下の反応スキームで起こると考えた。



反応(1)が律速過程であるため、水素発生速度はpHの増加によって著しく増加する。OH⁻イオンは反応(1)で消費されるが反応(2)で生成するため、以下の全体反応(反応(1)+反応(2))においてOH⁻イオンの濃度は変化しない。

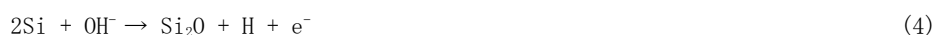


以上の結果は、シリコンナノパウダーを経口摂取した場合、pH8.3程度の粘液によりアルカリ性環境となる腸内で初めて水と反応して水素が発生することを示している。腸内において発生した水素は効率よく吸収されて体内を循環することでOHラジカルを消滅させると考えられる。

図1に、36℃、pH8.3の腸内擬似環境下で、シリコンナノパウダーから発生する水素量と反応時間の関係を示す。シリコンナノパウダーに表面処理を施さない場合(図1a)と比較すると、表面処理を施したシリコンナノパウダー(図1b)の水素発生速度は格段に増大する。水素発生は20時間以上持続し、発生水素量は400mL/g以上である。

次にシリコンナノパウダーからの発生水素量と時間の関係を詳細に解析した。解析結果から、水素発生反応初期では反応律速であるが、反応が進むにつれて酸化シリコン膜中のOH⁻イオンの内部への移動が律速過程となることが分かった。また、酸化シリコン膜中の移動種がOH⁻イオンであることが見出された。

上述した反応式(1)は一段階の反応ではなく、以下に示すように多段階の反応であるを見出した。



水素発生反応前後におけるシリコンナノパウダーのXPS測定結果からピーク分離を行い全酸化膜、サブオキサイド膜、そしてSiO₂膜の膜厚をそれぞれ求めた。計算結果より、SiO₂膜厚は水素発生反応の進展とともに増加するが、サブオキサイド膜厚は一定であることが分かった。以上から反応式(4)から(7)は同時に進行することが判明した。

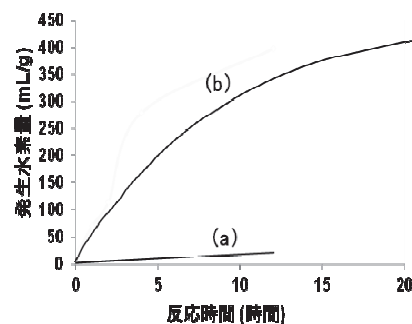


図1 腸内擬似環境での発生水素量と反応時間の関係：(a) 表面処理無し、(b) 表面処理有り

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (小 林 悠 輝)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教 授	小 林 光
	副 査	教 授	岡 田 美 智 雄
	副 査	教 授	船 橋 靖 博

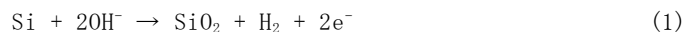
論文審査の結果の要旨

論文内容の要旨

体内では、代謝、虚血再灌流、紫外線照射、飲酒等の要因によって、活性酸素の一種であるヒドロキシルラジカル(OHラジカル)が常時発生している。OHラジカルは高い酸化力を有しており、生体分子を酸化することにより酸化ストレスを生成して、腎不全、パーキンソン病、潰瘍性大腸炎、脳梗塞等の酸化ストレス性疾病や老化の原因となる。

酸化ストレス性疾病を防止するには、還元剤を体内に多く存在させOHラジカルを消滅させることが有効と考えられる。本研究では、OHラジカルを消去できる新たな還元剤として医療用水素発生素材であるシリコンナノパウダーを開発した。

本研究で開発したシリコンナノパウダーは中性領域の水溶液との反応で多量の水素が発生し、発生水素量と反応時間の関係を測定すると、pHの上昇とともに水素発生速度は飛躍的に増大する。また水溶液のpHは、水素発生反応前後で変化しない。酸性領域下においてはシリコンナノパウダーからの水素発生反応は起こらない。以上の結果から、水素発生反応は以下の反応スキームで起こると結論した。



反応(1)の反応速度は反応(2)に比較して極めて遅いため、水素発生速度はpHの増加によって著しく増加する。OH⁻イオンは反応(1)で消費されるが反応(2)で生成するため、全体反応(反応(1)+反応(2))においてOH⁻イオンの濃度は変化しない。以上の結果は、シリコンナノパウダーを経口摂取した場合、胃酸のため酸性環境の胃内では水素発生反応は起こらず、pH8.3程度の膵液によりアルカリ性環境となる腸内で初めて水と反応して水素が発生することを示している。腸内において発生した水素は効率よく吸収されて体内を循環して、各器官で発生するOHラジカルを消滅させると考えられる。

36℃、pH8.3の腸内擬似環境下で、シリコンナノパウダーから発生する水素量は、シリコンナノパウダーに表面処理を施さない場合は多くないが、好適な表面処理を施した場合、水素発生が20時間以上持続し、発生水素量は400mL/g以上であることを見出した。

シリコンナノパウダーの表面解析と発生水素量の解析から、水素発生反応初期では反応律速であるが、反応が進むにつれて酸化シリコン膜中のOH⁻イオンの内部への移動が律速過程となることが分かった。また、酸化シリコン膜中の移動種がOH⁻イオンであることが見出された。水素発生反応前後におけるシリコンナノパウダーのXPS測定結果から、SiO₂膜厚は水素発生反応の進展とともに増加するが、サブオキサイド膜厚は一定であることが分かった。開発したシリコンナノパウダーを主成分とするシリコン製剤には、酸化ストレス性疾病を防止する大きな効果があることが見出された。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認める。