

## シリコン製剤の最新の研究業績を第 12 回 imec・阪大 国際シンポジウム (imec-Handai International Symposium; 2023.11.8) で発表しました

2024 年 1 月 30 日  
大阪大学産業科学研究所  
シリコン製剤創製・物性学寄附研究部門

〔概要〕 2023 年 11 月 8 日に大阪大学産業科学研究所において開催された「[2023 年 第 12 回 imec・阪大 国際シンポジウム](#)」において、シリコン製剤創製・物性学寄附研究部門による最新の研究業績に基づく発表を行いました。今回は、その内容を日本語でご紹介させていただきたいと思えます。

色々な疾患が、活性酸素、特に最も高い酸化力を持つヒドロキシルラジカル (OH ラジカル) による細胞の酸化が大きな原因となり発症する。シリコン製剤は、体内で多量の水素を持続的に発生させることで、酸化ストレスを低減できる。その結果、種々の酸化ストレス性の疾患の予防と治療が可能であることが、大阪大学大学院医学系研究科が行った動物実験で確認され、人への適用が期待される。

本研究では、シリコン製剤が腸内で推定される弱酸性から弱アルカリ性の広い pH の範囲で水溶液と反応して、多量の水素が発生することを見出した。

図 1 に、濃度 100mM の炭酸水素ナトリウム水溶液にシリコン製剤を浸漬して発生する水素量を、水上置換法で観測した結果を示す。液温は 36°C、pH は 8.3 であった。水素発生反応は 24 時間持続し、その間に発生する水素量は 1400 ml/g 以上であった。シリコン製剤の製造方法及び水素発生量の観測技術の向上によって、このように多量の水素を発生させることに成功した。

表 1 に、6.7~8.2 の pH を持つ水溶液と 24 時間反応して発生す

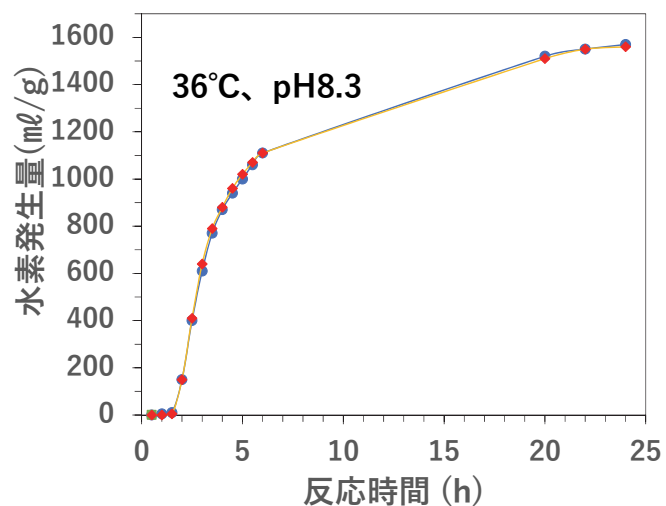


図 1 シリコン製剤が濃度 100mM の炭酸水素ナトリウム水溶液 (pH8.3、36°C) と反応した際に発生する水素量、水素発生量は 27°C で観測。

る水素量を示す。シリコン製剤を、市販の以下の4種類の水溶液と反応させ、水素発生量を水上置換法で測定した。

使用した市販の水溶液を以下に示す。

- ① 富士フィルム和光純薬製 1 M トリス塩酸 (pH7.0) Code No. 313-90415
- ② 武藤化学製 1 M トリス塩酸 (pH7.5) No. 13382
- ③ 武藤化学製 1 M トリス塩酸 (pH8.0) No. 16900
- ④ 武藤化学製 1 M トリス塩酸 (pH8.5) No. 19341

水素発生反応に用いた水溶液は、室温で pH7.0、7.5、8.0、及び 8.5 が保証されている緩衝液であるが、水素発生実験は 36°Cで行ったため、Nernst の式にしたがって、pH は約 0.3 下がった。測定試料数は、pH7.3 では 4 試料、それ以外は 6 試料とした。

反応液のpH	6.74	7.26	7.71	8.21
27°Cでの水素発生量 (mℓ/g)	1122	1128	1345	1635
標準状態に換算した水素発生量 (mℓ/g)	1021	1026	1224	1488

表1 シリコン製剤が4種類のpHを持つ水溶液と反応した場合に24時間で発生する水素量

pH6.7の弱酸性水溶液との反応でも、シリコン製剤1gから27°Cでの観測で1122mℓという多量の水素が発生した。水素発生反応に用いた水溶液のpHの上昇に伴い、水素発生量は増加したが、pH依存性はそれほど大きくない。反応初期の水素発生速度はpHの増加に伴い著しく増加することがわかっている。一方、シリコン製剤の水素発生量の理論限界( $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$  の反応式から計算される水素発生量のこと。標準状態で1594mℓ/gの水素量。)はpHに依存しない。したがって、24時間で発生する水素量は、水溶液のpHに大きくは依存しないことが理解できる。

以下のように、消化管内を模擬する水素発生実験を行った。胃酸には塩酸が含まれており、胃酸のpHは1から2と報告されている。一方、腸内に分泌される膵液や腸液には炭酸水素ナトリウムが含まれており、それらのpHは8.3~8.5である。我々は、pH1.0及びpH2.0の塩酸水溶液に炭酸水素ナトリウム( $\text{NaHCO}_3$ )を添加してpH7.0の水溶液を調整した。これら2種類の36°C、pH7.0水溶液に、シリコン製剤を投入して水上置換法を用いて水素発生量を観測した。

図2に、pH7.0のHCl+NaHCO<sub>3</sub>水溶液を用いた水素発生量のグラフを示す。グラフaとグラフbでは、それぞれpH1.0(グラフa)とpH2.0(グラフb)の塩酸に炭酸水素ナトリウムを加えてpH7.0に調整した。24時間で発生する水素量は、シリコン製剤1gにつきグラフaでは980ml、グラフbでは600mlと多量の水素が発生している。一方、シリコン製剤と純水の反応では、水上置換法を用いた観測では水素はほとんど観測されない。(注1)

腸内ではイオンを含まない純水は存在しない。pH7.0の箇所が存在するとすれば、そこでは胃酸に含まれる塩酸と膵液や腸液に含まれる炭酸水素ナトリウムが中和した結果である。中和によって生成されるpH7.0の水溶液には多くのイオンが含まれる。胃酸のpHが1から2であることを考慮すれば、pH1.0やpH2.0の塩酸を炭酸水素ナトリウムで中和してpH7.0にした水溶液を用いた水素発生実験は、腸内でpH7.0となる箇所での水素発生を模擬した実験である。したがって、本実験は、pH7.0以上となる腸内の大部分で多量の水素が発生することを示す実験である。

シリコン製剤はpH7.0の純水との反応ではあまり水素が発生しないが、pH7.0のイオンを含む中和水とは反応して多量の水素が発生する理由を、以下に図3を用いて説明する。シリコン製剤と水溶液との反応による水素発生反応は、以下の①～④の過程で進行する。①水溶液中(消化液中)のOH<sup>-</sup>イオンがシリコン製剤を覆っている酸化シリコン膜を通過する。②酸化シリコン膜/シリコン界面にOH<sup>-</sup>イオンが到達すれば、次の界面反応が起こる。 $\text{Si} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$ (または  $\text{H}_2$ )。③界面反応で生成された電子eが酸化膜表

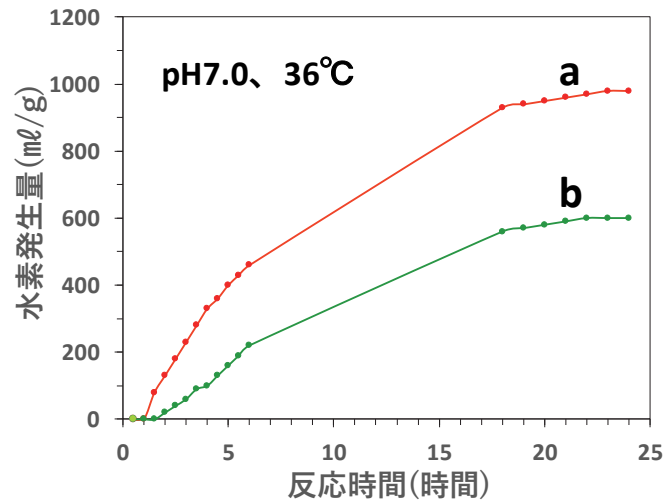


図2 塩酸と炭酸水素ナトリウムの中和により調整したpH7.0の中和水とシリコン製剤との反応による水素発生量：(a) pH1.0の塩酸を中和、(b) pH2.0の塩酸を中和

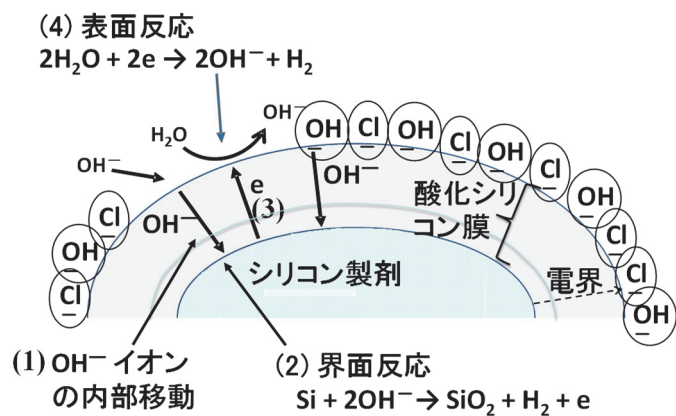
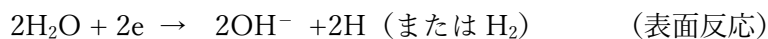
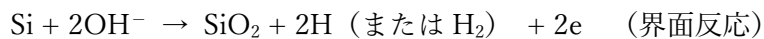


図3 シリコン製剤からの水素発生が、イオンの存在によって促進されるメカニズム

面に移動して表面準位に捕獲される。④表面準位に存在する電子が水分子に捕獲され、次の表面反応が起こる。 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + 2\text{H}$  (または  $\text{H}_2$ )。①～④の過程で最も遅い過程(律速過程)は①であることがわかっており(参考文献 1)、過程①が水素発生速度を決定する。 $\text{OH}^-$ イオンや  $\text{Cl}^-$ イオン等の陰イオンは酸化シリコン膜表面に特異吸着するものと思われる。これらの陰イオンは、酸化膜中に電界を生成して、 $\text{OH}^-$ イオンの内部移動を促進する。つまり、酸化シリコン膜の表面上に吸着した陰イオンは、律速過程である  $\text{OH}^-$ イオンの内部移動を促進させるために、イオンの存在によって水素発生反応が促進される。その結果、図 2 に示したようにシリコン製剤が pH7.0 の水溶液とも反応して、多量の水素が発生する。

シリコン製剤は、上に示したように界面反応と表面反応によって水素が発生する。



界面反応の反応速度は表面反応に比較して格段に遅い。界面反応では水酸化物イオン  $\text{OH}^-$ が必要なために、 $\text{OH}^-$ イオンの濃度、すなわち pH が上昇すれば水素発生反応の反応速度が増加する。その結果、図 2 に示すように、pH8.3 の 100mM 炭酸水素ナトリウム水溶液との反応では、シリコン製剤 1g から 1,400 ml 以上の水素が発生する。すなわち、シリコン製剤は腸内の大部分である pH7.0 以上の箇所でも、十分量の水素が発生すると言える。

(注 1) 水上置換法では、反応初期には少量ではあるが水溶液に水素が溶解し、また容器中の気圧がある程度上昇するまでは水素が観測されないという欠点がある。一方、溶存水素系を用いて気体が存在しない条件下で水溶液中の水素濃度を観測すれば、微量の水素でも正確に観測することができる。電解質を含まない超純水との反応でも、微量の水素が発生することが溶存水素系での観測で分かっている。

参考文献 1 : Y. Kobayashi, S. Matsuda, K. Imamura, and H. Kobayashi, Hydrogen generation by reaction of Si nanopowder with neutral water, J. Nanopart. Res. 19 (2017) 176-1-9.

**※本内容に関する問い合わせ先**

大阪大学 産業科学研究所 戦略室

Tel: 06-6879-8448

E-mail: air-office<at>sanken.osaka-u.ac.jp

※<at>を@に変換してください