

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年8月4日(04.08.2022)



(10) 国際公開番号

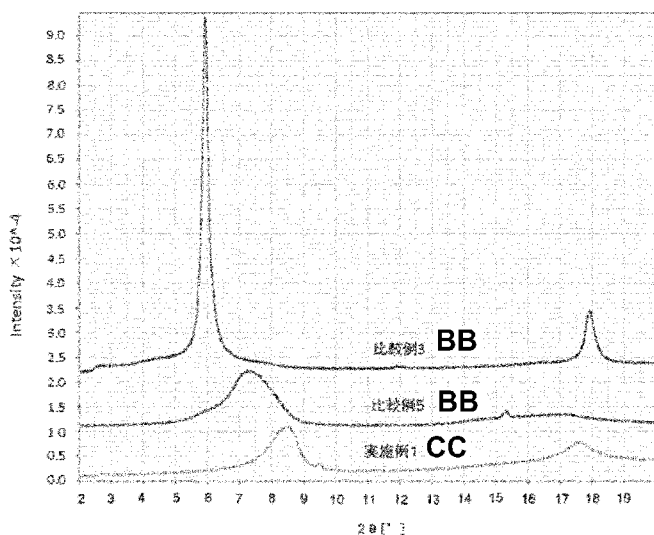
WO 2022/163583 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/02 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *C01B 32/921* (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/002442
- (22) 国際出願日: 2022年1月24日(24.01.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-013645 2021年1月29日(29.01.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
- JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 木村 祐樹(KIMURA, Yuki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 岡村 一太郎(OKAMURA, Ichitaro); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 部田 武志(TORITA, Takeshi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 小柳 雅史(KOYANAGI, Masashi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(54) **Title:** ABSORBING MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, ABSORBING SHEET, SEPARATION MEMBRANE FOR ARTIFICIAL DIALYSIS, AND ARTIFICIAL DIALYZER

(54) 発明の名称: 吸着材およびその製造方法、吸着シート、人工透析用分離膜ならびに人工透析機器

図4



BB Comparative Example
CC Example

(57) **Abstract:** Provided is an absorbing material containing MXene and having excellent absorption performance of, e.g., polar organic compounds. The absorbing material contains: particles of a layered material having one or a plurality of layers; and Li. The layer includes a layer body represented by the formula M_mX_n (where: M is at least one metal belonging to group 3, 4, 5, 6, or 7; X is a carbon atom, a nitrogen atom, or a combination thereof; n



WO 2022/163583 A1

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAOKA, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

is 1-4; and m is greater than n and 5 or less), and a modified or terminal T present on the surface of the layer body (where T is at least one option selected from the group consisting of hydroxyl groups, fluorine atoms, chlorine atoms, oxygen atoms, and hydrogen atoms). The average value of the thicknesses of the particles is 1-10 nm, and the Li content is 0.0001-0.0020 mass%.

(57) 要約: MXe_n を含み、例えば極性有機化合物との吸着性能に優れた吸着材を提供する。前記吸着材は、1つまたは複数の層を含む層状材料の粒子と、Li とを含み、前記層が、以下の式: M_mX_n (式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、nは、1以上4以下であり、mは、nより大きく、5以下である) で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T (Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である) とを含み、前記粒子の厚さの平均値が、1 nm 以上 10 nm 以下であり、Li 含有量が、0.0001質量%以上0.0020質量%以下である。

明 細 書

発明の名称：

吸着材およびその製造方法、吸着シート、人工透析用分離膜ならびに人工透析機器

技術分野

[0001] 本開示は、吸着材およびその製造方法、吸着シート、人工透析用分離膜ならびに人工透析機器に関する。

背景技術

[0002] 近年、新規材料としてMXeneが注目されている。MXeneは、いわゆる2次元材料の1種であり、後述するように、1つまたは複数の層の形態を有する層状材料である。一般的に、MXeneは、かかる層状材料の粒子（MXene粒子ともいう。粉末、フレーク、ナノシート等を含み得る）の形態を有する。

[0003] 現在、電子デバイス、医療機器等の各種用途へのMXeneの応用に向けて様々な研究がなされている。例えば非特許文献1には、透析での尿素除去にMXeneを用いることが示され、該MXeneはHFでエッチングして得られたことが示されている。非特許文献2には、Liを用いたインターカレーションにより得られた懸濁液に、塩酸等を添加してpHを約2.9に調整することで、MXene層間のLi量をコントロールできることが示されている。非特許文献3には、Liに代えて、分散剤としてTMAOH（水酸化テトラメチルアンモニウム）を用いることによって、多層MXeneの層間剥離を行ったことが示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Fayan Meng et al., MXene Sorbents for Removal of Urea from Dialysate: A Step toward the Wearable Artificial Kidney ACS Nano 2018, 12, 10518–10528

非特許文献2 : Hongwu chen et al., Pristine Titanium Carbide MXene Films with Environmentally Stable Conductivity and Superior Mechanical Strength (Adv. Funct. Mater. 2020, 30, 1906996)

非特許文献3 : Mohamed Alhabeab et al., Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x MXene) Chem. Mater. 2017, 29, 7633–7644

発明の概要

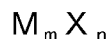
発明が解決しようとする課題

[0005] 非特許文献1に記載の通り、近年では、例えば人工透析での尿素除去にMXeneを用いることが示されているが、従来の技術では尿素の吸着性能が十分とは言い難い。非特許文献2と非特許文献3に開示のMXeneは、人工透析での尿素除去等を目的とするものでなく、透析での尿素除去に用いるにあたり、Li、TMAOH等の腎臓疾患患者に有害な物質を極力抑制することが望まれる。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の1つの要旨によれば、

1つまたは複数の層を含む層状材料の粒子と、Liとを含み、
前記層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、
Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、
nは、1以上4以下であり、
mは、nより大きく、5以下である)

で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T (Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である) とを含み、

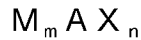
前記粒子の厚さの平均値が、1nm以上10nm以下であり、

Li含有量が、0.0001質量%以上0.0020質量%以下である、

吸着材が提供される。

[0007] 本開示のもう1つの要旨によれば、

(a) 以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり

、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

(b1) エッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去する、エッチング処理を行うこと、

(c1) 前記エッチング処理により得られたエッチング処理物を、水洗浄すること、

(d1) 前記水洗浄により得られた水洗浄処理物と、Li含有化合物とを混合する工程を含む、Liインターカレーション処理を行うこと、

(e) 前記Liインターカレーション処理して得られたLiインターカレーション処理物を攪拌する工程を含む、デラミネーション処理を行うこと、

(f) デラミネーション処理して得られたデラミネーション処理物と、酸溶液を混合する工程を含む、酸処理を行うこと、および

(g) 酸処理して得られた酸処理物を、水で洗浄して吸着材を得ることを含み、吸着材中のLi含有量が、0.0001質量%以上0.0020質量%以下である、吸着材の製造方法が提供される。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、吸着材が、所定の層状材料（本明細書において「MXene」とも言う）の粒子と、Liとを含み、前記粒子の厚さの平均値が、1nm以上10nm以下であり、Li含有量が、0.0001質量%以上0.

0.020質量%以下であり、これにより、MXeneを含み、吸着性能に優れた吸着材が提供される。

[0009] また本開示によれば、(a) 所定の前駆体を準備すること、(b1) エッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去する、エッチング処理を行うこと、(c1) 前記エッチング処理により得られたエッチング処理物を、水洗浄すること、(d1) 前記水洗浄により得られた水洗浄処理物と、Li含有化合物とを混合する工程を含む、Liインターカレーション処理を行うこと、(e) Liインターカレーション処理して得られたLiインターカレーション処理物を攪拌する工程を含む、デラミネーション処理を行うこと、(f) デラミネーション処理して得られたデラミネーション処理物と、酸溶液を混合する工程を含む、酸処理を行うこと、および(g) 酸処理して得られた酸処理物を、水で洗浄することにより、上記粒子と上記量のLiとを含み、上記形状を有して、例えば極性有機化合物の吸着性能に優れた吸着材を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本開示の吸着材に利用可能な層状材料であるMXeneを示す概略模式断面図であって、(a) は単層MXeneを示し、(b) は多層（例示的に二層）MXeneを示す。

[図2]本開示に係る吸着材の1つの形態の層間距離を説明する図である。

[図3]本開示に係る吸着材を用いた人工透析機器を模式的に例示した図である。

。

[図4]実施例でのX線回折測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

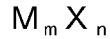
[0011] (実施形態1：吸着材)

以下、本発明の1つの実施形態における吸着材について詳述するが、本開示はかかる実施形態に限定されるものではない。

[0012] 本実施形態における吸着材は、

1つまたは複数の層を含む層状材料の粒子と、Liとを含み、

前記層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T (Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である) とを含み、

前記粒子の厚さの平均値が、1 nm以上10 nm以下であり、

Li含有量が、0.0001質量%以上0.0020質量%以下である。

[0013] 上記層状材料は、層状化合物として理解され得、「 $M_m X_n T_s$ 」とも表され、sは任意の数であり、従来、sに代えてxまたはzが使用されることもある。代表的には、nは、1、2、3または4であり得るが、これに限定されない。

[0014] $MXene$ の上記式中、Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびMnからなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましく、Ti、V、CrおよびMoからなる群より選択される少なくとも1つであることがより好ましい。

[0015] $MXene$ は、上記の式： $M_m X_n$ が、以下のように表現されるものが知られている。

Sc_2C 、 Ti_2C 、 Ti_2N 、 Zr_2C 、 Zr_2N 、 Hf_2C 、 Hf_2N 、 V_2C 、 V_2N 、 Nb_2C 、 Ta_2C 、 Cr_2C 、 Cr_2N 、 Mo_2C 、 $Mo_{1.3}C$ 、 $Cr_{1.3}C$ 、 $(Ti, V)_2C$ 、 $(Ti, Nb)_2C$ 、 W_2C 、 $W_{1.3}C$ 、 Mo_2N 、 $Nb_{1.3}C$ 、 $Mo_{1.3}Y_{0.6}C$ (上記式中、「1.3」および「0.6」は、それぞれ約1.3 (=4/3) および約0.6 (=2/3) を意味する。)、

Ti_3C_2 、 Ti_3N_2 、 $Ti_3(CN)$ 、 Zr_3C_2 、 $(Ti, V)_3C_2$ 、(

$Ti_2Nb)C_2$ 、 $(Ti_2Ta)C_2$ 、 $(Ti_2Mn)C_2$ 、 Hf_3C_2 、 $(Hf_2V)C_2$ 、 $(Hf_2Mn)C_2$ 、 $(V_2Ti)C_2$ 、 $(Cr_2Ti)C_2$ 、 $(Cr_2V)C_2$ 、 $(Cr_2Nb)C_2$ 、 $(Cr_2Ta)C_2$ 、 $(Mo_2Sc)C_2$ 、 $(Mo_2Ti)C_2$ 、 $(Mo_2Zr)C_2$ 、 $(Mo_2Hf)C_2$ 、 $(Mo_2V)C_2$ 、 $(Mo_2Nb)C_2$ 、 $(Mo_2Ta)C_2$ 、 $(W_2Ti)C_2$ 、 $(W_2Zr)C_2$ 、 $(W_2Hf)C_2$ 、

Ti_4N_3 、 V_4C_3 、 Nb_4C_3 、 Ta_4C_3 、 $(Ti, Nb)_4C_3$ 、 $(Nb, Zr)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb_2)C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)C_3$ 、 $(V_2Ti_2)C_3$ 、 $(V_2Nb_2)C_3$ 、 $(V_2Ta_2)C_3$ 、 $(Nb_2Ta_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)C_3$ 、 $(Cr_2V_2)C_3$ 、 $(Cr_2Nb_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ta_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)C_3$ 、 $(Mo_2Zr_2)C_3$ 、 $(Mo_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_2V_2)C_3$ 、 $(Mo_2Nb_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ta_2)C_3$ 、 $(W_2Ti_2)C_3$ 、 $(W_2Zr_2)C_3$ 、 $(W_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_{2.7}V_{1.3})C_3$ （上記式中、「2.7」および「1.3」は、それぞれ約2.7（ $=8/3$ ）および約1.3（ $=4/3$ ）を意味する。）

[0016] 代表的には、上記の式において、Mがチタンまたはバナジウムであり、Xが炭素原子または窒素原子であり得る。例えば、MAX相は、 Ti_3AlC_2 であり、MXeneは、 $Ti_3C_2T_s$ である（換言すれば、MがTiであり、XがCであり、nが2であり、mが3である）。

[0017] なお、本開示において、MXeneは、残留するA原子を比較的少量、例えば元のA原子に対して10質量%以下で含んでいてもよい。A原子の残留量は、好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下であり得る。しかしながら、A原子の残留量は、10質量%を超えていたとしても、吸着材の用途や使用条件によっては問題がない場合もあり得る。

[0018] 本実施形態の吸着材は、Liを含むがその量は抑制されている。上記Liは、Liのインターカレーションに用いるインターカレーターに由来しうる。本実施形態の吸着材において、Liは、Liイオンとして、MXeneの層間にインターカレートされている、および/または、層外に担持されてい

る等により存在しうる。本実施形態の吸着材は、Liを含むがその含有量は、0.0001質量%以上0.0020質量%以下に抑えられている。Li含有量が0.0020質量%以下に抑制されていることによって、本実施形態の吸着材を例えば人工透析に用いる場合等であっても、優れた生体適合性を実現できる。具体的には、後述する実施例で評価する、血中Li濃度の上限値に対する安全率が27.2倍以上と高い。Li含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法を用いたICP-AESにより測定される。本実施形態の吸着材は、Li含有量が上記の通り抑制されているため、例えば人工透析における分離膜用の吸着材等として用いることができる。また、単位体積当たりのMXeneに尿素等が吸着可能な量は決まっており、本実施形態の吸着材は不要なインターカレーター（この場合Li）がごく少量に抑制されているため、尿素等を多く吸着させることができる。

[0019] 本実施形態の吸着材は、上述の通り、Liを含むがその量は、従来のLiを含むMXeneよりも十分に抑制されている。よって、従来のMXeneと区別するため、本実施形態の吸着材を構成するMXeneを「Li抑制MXene」ということがある。

[0020] 以下では、本実施形態に係る吸着材を構成するLi抑制MXeneの、骨格に該当するMXene粒子について図1を用いて説明する。図1には、Liを含有することは図示していない。

[0021] 本実施形態の吸着材は、図1(a)に模式的に例示する1つの層のMXene 10a（単層MXene）を含む集合物である。MXene 10aは、より詳細には、 M_mX_n で表される層本体（ M_mX_n 層）1aと、層本体1aの表面（より詳細には、各層にて互いに対向する2つの表面の少なくとも一方）に存在する修飾または終端T3a、5aとを有するMXene層7aである。よって、MXene層7aは、「 $M_mX_nT_s$ 」とも表され、sは任意の数である。

[0022] 本実施形態の吸着材は、1つの層と共に複数の層を含みうる。複数の層のMXene（多層MXene）として、図1(b)に模式的に示す通り、2

つの層のMXene 10bが挙げられるが、これらの例に限定されない。図1(b)中の、1b、3b、5b、7bは、前述の図1(a)の1a、3a、5a、7aと同じである。多層MXeneの、隣接する2つのMXene層(例えば7aと7b)は、必ずしも完全に離間していてもよく、部分的に接触していてもよい。前記MXene 10aは、上記多層MXene 10bが個々に分離されて1つの層で存在するものであり、分離されていない多層MXene 10bが、残存し、上記単層MXene 10aと多層MXene 10bの混合物である場合がある。上記多層MXeneを含む場合であっても、多層MXeneは、層間剥離処理を経て得られた、層数の少ないMXeneであることが好ましい。前記「層数が少ない」とは、例えばMXeneの積層数が10層以下であることをいう。以下、この「層数の少ない多層MXene」を「少層MXene」ということがある。少層MXeneの積層方向の厚みは、10nm以下であることが好ましい。また、単層MXeneと少層MXeneを併せて「単層・少層MXene」ということがある。

[0023] 本実施形態の吸着材は、単層・少層MXeneを多く含むことが好ましい。単層・少層MXeneを多く含むことによって、MXeneの比表面積を多層MXeneよりも大きくすることができ、その結果、吸着対象物質を多く吸着させることができ、吸着性能をより高めることができる。例えば本実施形態の吸着材は、MXeneの積層数が10層以下かつ厚みが好ましくは10nm以下である、単層・少層MXeneが、全MXeneに占める割合で、80体積%以上であることが好ましく、90体積%以上であることがより好ましく、更に好ましくは95体積%以上である。また、単層MXeneの体積が、少層MXeneの体積よりも多いことがより好ましい。これらのMXeneの真密度は、存在形態により大きく変動はしないため、単層MXeneの質量が、少層MXeneの質量よりも多いことがより好ましいともいえる。これらの関係にある場合、比表面積を更に増大させることができ、吸着性能を更に高めることができる。最も好ましくは、本実施形態の吸着材

が単層MXeneのみで形成されていることである。

[0024] (粒子の厚さの平均値)

粒子の厚さの平均値は、1 nm以上10 nm以下である。前記厚みは、好ましくは7 nm以下であり、より好ましくは5 nm以下である。一方、単層MXeneの厚みを考慮すると、粒子の厚みの下限は上記の通り1 nmとなる。上記粒子の厚さは、単層MXeneの場合、上記図1のMXene層7aの厚さに相当し、多層MXene（好ましくは少層MXene）として、例えば図1（b）の通り2層である場合、MXene層7aの厚さ、空隙 Δd およびMXene層7bの厚さの合計に相当する。

[0025] 粒子の厚さの平均値は次のようにして求める。すなわち、原子間力顕微鏡（AFM）を用い、後述の実施例の通り写真を撮影し、写真において任意に選択される50個のMXene粒子を対象として、各MXene粒子の厚みを求め、平均値を求める。

[0026] (粒子の層に平行な平面内における最大寸法の平均値)

粒子の層に平行な平面内における最大寸法の平均値は、0.1 μm 以上20 μm 以下であることが好ましい。上記最大寸法の平均値が好ましくは0.1 μm 以上であることにより、吸着材の表面積がより大きくなり、例えば尿素等の吸着対象物質を吸着する性能をより向上させることができる。一方、例えば人工透析に使用する透析液等の溶液中における分散性を確保する観点から、上記最大寸法の平均値は、20 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは15 μm 以下、更に好ましくは10 μm 以下である。

[0027] 粒子の層に平行な平面内における最大寸法の平均値は次のようにして求める。すなわち、走査型電子顕微鏡（SEM）を用い、後述の実施例の通り写真を撮影し、写真において任意に選択される50個のMXene粒子を対象として、各MXene粒子のシート面に平行な方向（平面）の最大寸法を求め、50個の平均値を求める。

[0028] (シート状の吸着材における層間距離)

本実施形態の吸着材は、MXeneを構成する層と層の間にLiイオンが

ほとんど存在していないため、MXeneを構成する層と層の間の距離がLiイオンを多く有するMXeneよりも短い。このことは、本実施形態の吸着材をシート状の吸着材とし、シート状の吸着材をX線回折測定して得られるXRDプロファイルから判断できる。例えば、シート状の吸着材をX線回折測定して得られるXRDプロファイルにおいて、MXeneの(002)面に相当する 10° (deg)以下の低角のピークの位置で判断できる。XRDプロファイルにおけるピークが高角であるほど、層間距離が狭まっていることを示す。本実施形態における吸着材は、シート状の吸着材をX線回折測定して得られる(002)面のピークが $2\theta = 8.0^\circ$ 以上であることが好ましい。前記ピーク位置はより好ましくは 8.5° 以上である。なお、ピーク位置の上限は 9.0° 程度である。前記ピーク位置は、ピークトップをいう。前記X線回折測定は、後述する実施例に示す条件で測定すればよい。

[0029] 上記「MXeneを構成する層と層の間の距離」とは、

- ・ 2つの単層MXeneが重なり合った構造における、単層MXene間の距離、
 - ・ 単層MXeneと多層MXene（好ましくは少層MXene）が重なり合った構造における、単層MXeneと多層MXene（好ましくは少層MXene）の間の距離、
 - ・ 1つの多層MXene（好ましくは1つの少層MXene）における層間の距離（または空隙寸法、図1(b)中に Δd にて示す）、
 - ・ 2つの多層MXene（好ましくは少層MXene）が重なり合った構造における、多層MXene間の距離、
- のいずれの態様も含まれる。

上記態様のうち、1つの多層MXene（好ましくは少層MXene）における層間の距離について、図2を用いて説明する。図2は、MXeneの一例として、 M_mX_n が Ti_3C_2 で表される $Ti_3C_2O_2$ (O-term) の場合の結晶構造を示した図であり、図2中、20はチタン原子、21は酸素原子であり、その他の元素については図示していない。この図2において、1つの

多層MXene（好ましくは1つの少層MXene）における層間の距離とは、図2における両矢印で示される距離をいう。

[0030] 本実施形態を限定するものではないが、例えば含まれうる多層MXene（好ましくは少層MXene）の、個々の積層体について、層間距離（または空隙寸法、図1（b）中に Δd にて示す）は、例えば0.8nm以上、10nm以下、特に0.8nm以上、5nm以下でありうる。

[0031] （複合材料で形成された吸着材）

本実施形態の吸着材として、セラミック、金属、および樹脂材料のうちの1以上の材料を更に含むことが挙げられる。本実施形態の吸着材を、後に例示する通り、人工透析での尿素吸着に用いる場合、本実施形態に係るLi抑制MXeneと、セラミック、金属、および樹脂材料のうちの1以上の材料との複合材料（コンポジット）とすることで、吸着性能、例えば尿素の吸着性能を安定して発揮する吸着材を実現することができる。

[0032] 上記セラミックとして、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、酸化セリウム、酸化亜鉛、チタン酸バリウム系、ヘキサフェライト、ムライトなどの金属酸化物、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化タングステン、炭化ホウ素、ホウ化チタンなどの非酸化物セラミックスが挙げられる。上記金属として、鉄、チタン、マグネシウム、アルミニウムと、これらを基とする合金が挙げられる。

[0033] また上記樹脂材料（ポリマー）として、セルロース系と合成高分子系が挙げられる。上記ポリマーとして、例えば、親水性ポリマー（疎水性ポリマーに親水性助剤が配合されて親水性を呈するものと、疎水性ポリマー等の表面を親水化処理したものを含む）が挙げられ、親水性ポリマーとして、ポリスルホン、セルロースアセテート、再生セルロース、ポリエーテルスルホン、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、アクリル酸系水溶性ポリマー、ポリアクリルアミド、ポリアニリンスルホン酸、およびナイロンからなる群より選択される1以上を含むものが挙げられる。

前記親水性ポリマーとして、例えば、極性基を有する親水性ポリマーであ

って、前記極性基が、前記Li抑制MXeneの層の修飾または終端Tと水素結合を形成する基であるものが好ましく用いられる。該ポリマーとして例えば、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、アクリル酸系水溶性ポリマー、ポリアクリルアミド、ポリアニリンスルホン酸、およびナイロンよりなる群から選択される1種類以上のポリマーが好ましく用いられる。これらの中でも、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、およびアルギン酸ナトリウムよりなる群から選択される1種類以上のポリマーがより好ましく、更に好ましくは水溶性ポリウレタンである。

[0034] また複合材料で形成された吸着材を例えば生体用として用いる場合、例えば、血液透析用、および血液濾過用の装置の部材を構成する高分子重合体が挙げられる。具体的には、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、セルロース、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、あるいはポリビニルアルコールとエチレンの共重合体のようなビニルアルコール共重合体などが挙げられる。好ましくはポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、および酢酸セルロースのうちの1以上である。より好ましくは、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレートが用いられる。

[0035] 複合材料に含まれる前記ポリマーの割合は、用途に応じて適宜設定することができる。例えば前記ポリマーの割合は、吸着材（乾燥時）に占める割合で、0体積%超であって、例えば80体積%以下とすることができ、更には50体積%以下、更には30体積%以下、更には10体積%以下、より更には5体積%以下とすることができる。

[0036] 前記複合材料で形成された吸着材を製造する方法は特に限定されない。本実施形態の吸着材がポリマーを含み、シート状の形態を有する吸着材である場合、例えば次に例示する通り、Li抑制MXeneとポリマーを混合し、塗膜を形成することが挙げられる。

[0037] まず、Li抑制MXeneで形成された粒子を溶媒中に存在させたLi抑制MXene水分散体、Li抑制MXene有機溶媒分散体、またはLi抑制MXene粉末と、ポリマーとを混合すればよい。上記Li抑制MXen

e水分散体の溶媒は、代表的には水であり、場合により、水に加えて他の液状物質を比較的少量（全体基準で例えば30質量%以下、好ましくは20質量%以下）で含んでいてもよい。

[0038] 上記Li抑制MXene粒子とポリマーの攪拌は、ホモジナイザー、プロペラ攪拌機、薄膜旋回型攪拌機、プラネタリーミキサー、機械式振とう機、ボルテックスミキサーなどの分散装置を用いて行うことができる。

[0039] 上記Li抑制MXene粒子とポリマーの混合物であるスラリーを、基材（例えば基板）に塗布すればよいが、塗布方法は限定されない。例えば、1流体ノズル、2流体ノズル、エアブラシ等のノズルを用いて、スプレー塗布を行う方法、テーブルコーター、コンマコーター、バーコーターを用いたスリットコート、スクリーン印刷、メタルマスク印刷等の方法、スピコート、浸漬、滴下による塗布方法が挙げられる。

[0040] 上記塗布および乾燥は、所望の厚みの膜が得られるまで、必要に応じて複数回繰り返し行ってもよい。乾燥および硬化は、例えば、常圧オープンあるいは真空オープンを用いて400度以下の温度で行ってもよい。

[0041] 本実施形態の吸着材が、セラミックまたは金属を含む複合材料である場合、その製造方法として、例えば粒子状のLi抑制MXeneと、例えば粒子状のセラミックまたは金属とを混合し、Li抑制MXeneの組成が維持可能な低温で加熱して吸着材を形成する方法が挙げられる。

[0042] （吸着材の形状）

本実施形態の吸着材の形状は限定されない。該吸着材の形状は、フィルム等のシート状の形態を有する場合以外に、厚みを有するもの、直方体、球体、多角形体等であってもよい。

[0043] （吸着シート）

本実施形態の吸着材の好ましい実施形態として吸着シートが挙げられる。吸着シートは、本実施形態の吸着材、すなわちLi抑制MXene、またはこれを含む複合材料で形成された吸着シートの他、本実施形態の吸着材がセラミック、金属、および樹脂材料のうちの1以上の材料で形成された基板表

面に形成されたものであってもよい。セラミック、金属、および樹脂材料は、前述の複合材料の説明で挙げた材料を使用することができる。その中でも、樹脂材料、好ましくは前述のポリマーで形成された基板に本実施形態の吸着材が形成された吸着シートが好ましい。基板における本実施形態の吸着材の態様は、吸着材が、基板一面に、例えば塗布等により形成されたものであってもよいし、基板の少なくとも一部に形成されたものであってもよい。上記基板への吸着材の形成方法として、例えば、浸漬、刷毛、ローラー、ロールコーター、エアースプレー、エアレススプレー、カーテンフローコーター、ローラーカーテンコーター、ダイコーター、静電塗装等の一般に用いられている塗装方法を用いることができる。上記吸着シートの厚さと上記基板の厚さは、用途に応じて適宜設定することができる。

[0044] (吸着材の用途)

本実施形態の吸着材の用途の一つとして、極性有機化合物の吸着に用いることが挙げられる。極性有機化合物とは、極性を有する有機化合物の総称であり、OH基、NO₂基、NH基、NH₂基、COOH基などの極性基を有し、水と混合すると水分子の中の水素原子とこれらの極性基が水素結合を形成しうる化合物をいう。前記極性有機化合物の中でも、水酸基を有するアルコール等の極性溶媒、アミノ基を有する化合物、アンモニア等が吸着対象として挙げられる。本実施形態の吸着材は、これら水酸基とアミノ基のうちの1以上を有する化合物、およびアンモニアを吸着するために用いられることが挙げられる。前記水酸基とアミノ基のうちの1以上を有する化合物のうち、水酸基を有する化合物としては、たとえば、炭素数1~22の1価アルコール；多価フェノール；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール；トリエタノールアミン等のアルカノールアミン；キシロース、グルコース等の糖等が挙げられる。またアミノ基を有する化合物としては、メチルアミン、ジメチルアミン等のモノアミン；エチレンジアミン等のジアミン；ジエチレントリアミン等のポリアミン；アニリン等の芳香族アミン；バリン、ロイシン等のアミノ酸、尿素、尿酸、尿酸塩、クレア

チニン等が挙げられる。水酸基とアミノ基とを有する化合物としては、エタノールアミン、ジエタノールアミンが挙げられる。

[0045] 本実施形態の吸着材は、例えば、尿素、尿酸、クレアチニン等を含む尿毒素を吸着するために用いられることが好ましい。本実施形態の吸着材は、特に尿素を吸着するために最適に用いられうる。

[0046] 本実施形態の吸着材は、血液透析、血液ろ過、血液透析ろ過、腹膜透析等において、尿素等の老廃物の吸着除去に用いることができる。また、本実施形態の吸着材は、上記血液透析、血液ろ過、血液透析ろ過、腹膜透析等を行うための人工透析機器に用いることができる。

[0047] 上記人工透析機器は、例えば血液透析機器、腹膜透析機器に分類され、血液透析機器はワンパス式（シングルパス式）と循環式とに分けられる。さらに、循環式には、REDYシステム（再循環透析液システム）とそれ以外のシステムによるものが挙げられる。上記人工透析機器は、患者からの血液と透析液のクロスフローにより血液と接することなく尿素を除去する方法、直接血液をろ過する方法によっても分けられる。また腹膜透析機器はワンパス式が主流である。本実施形態の吸着材は、これら血液透析、腹膜透析のいずれにも使用することができ、血液透析機器、腹膜透析機器等の人工透析機器における、吸着膜、分離膜、吸着材カートリッジ等として用いることができる。好ましくは、本実施形態の吸着材を人工透析用分離膜に用いることである。また、例えばREDYシステム（再循環透析液システム）に用いる場合、吸着材カートリッジに、本実施形態の吸着材が用いられることが挙げられる。

[0048] 図3に、本実施発明に係る吸着材を用いた人工透析機器の一例として、ワンパス式の血液透析機器を模式的に示す。図3の血液透析機器40において、血液導入口41から導入された処理前の血液は、血液用ポンプ43により血液浄化機器44まで送液される。一方、未使用透析液タンク48から、透析液が透析液用ポンプ50により血液浄化機器44まで送液される。血液浄化機器44において、血液浄化機器の血液通過域46の血液は、分離膜45

により血液透析、血液濾過透析または血液濾過が施され、除去したい物質が分離膜45を通過して血液浄化機器44の透析液通過域47に移動する。浄化後の血液は、血液導出口42へ送られる。一方、除去したい物質を含んだ透析液通過域47の透析液は、使用後透析液タンク49に送液される。図3には図示していないが、処理前および／または処理後の血液の送液途中において、必要に応じて薬剤、たんぱく質等を、血液に補充する経路を含む装置が備わっていてもよい。また、血液流量、透析液流量、必要に応じて血液中のたんぱく質濃度を測定するためのセンサが設けられていてもよい。また、血液および／または透析液の流路の途中に、必要に応じて流路を開閉可能な開閉弁が設けられていてもよい。

[0049] 本実施形態の吸着材を用いた人工透析用分離膜は、上記血液透析等に適している。本実施形態の吸着材とともに該分離膜を構成する材料として、一般に、血液透析等に供されるセルロース系、合成高分子系の材料が挙げられる。具体的には、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、セルロース、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、あるいはポリビニルアルコールとエチレンの共重合体のようなビニルアルコール共重合体などが挙げられる。好ましくはポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、および酢酸セルロースからなる群より選択される1以上であり、より好ましくは、ポリスルホンとポリメチルメタクリレートのうちの1以上が用いられる。前記人工透析用分離膜の形態は、特に限定されず、例えば多孔質型、中空繊維型、平膜積層型が挙げられる。

[0050] (実施形態2：吸着材の製造方法)

以下、本発明の実施形態における吸着材の製造方法について詳述するが、本開示はかかる実施形態に限定されるものではない。

[0051] 本実施形態の1つの吸着材の製造方法（第1製造方法）は、

(a) 以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり

、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

(b1) エッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去する、エッチング処理を行うこと、

(c1) 前記エッチング処理により得られたエッチング処理物を、水洗浄すること、

(d1) 前記水洗浄により得られた水洗浄処理物と、Li含有化合物とを混合する工程を含む、Liインターカレーション処理を行うこと、

(e) 前記Liインターカレーション処理して得られたLiインターカレーション処理物を攪拌する工程を含む、デラミネーション処理を行うこと、

(f) デラミネーション処理して得られたデラミネーション処理物と、酸溶液を混合する工程を含む、酸処理を行うこと、および

(g) 酸処理して得られた酸処理物を、水で洗浄して吸着材を得ることを含む。この製造方法により、吸着材中のLi含有量が、0.0001質量%以上0.0020質量%以下である、吸着材を製造できる。

[0052] 本実施形態のもう1つの吸着材の製造方法(第2製造方法)は、

(a) 以下の式:



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり

、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

(b2) Li含有化合物を含むエッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去するエッチング処理を行うとともに、Liインターカレーション処理を行うこと、

(c2) 前記エッチング処理およびLiインターカレーション処理を行って得られた、(エッチング+Liインターカレーション)処理物を、水洗浄すること、

(e) 前記水洗浄により得られた水洗浄処理物を攪拌する工程を含む、デラミネーション処理を行うこと、

(f) デラミネーション処理して得られたデラミネーション処理物と、酸溶液を混合する工程を含む、酸処理を行うこと、および

(g) 酸処理して得られた酸処理物を、水で洗浄して吸着材を得ることを含む。この製造方法により、吸着材中のLi含有量が、0.0001質量%以上0.0020質量%以下である、吸着材を製造できる。

[0053] 単層・少層化のためには、一定以上のLiを用いたインターカレーションが必要であるが、本実施形態に係る製造方法では、LiインターカレーションによりMXeneの単層・少層化を行った後、上記Liインターカレーションで用いたLiを除去するため、Li含有量の極端に少ない単層・少層MXeneを作製できる。以下、第1製造方法と第2製造方法の各工程について詳述する。これら2つの製造方法で共通する工程(a)と工程(e)～(g)はまとめて説明する。

[0054] ・工程(a)

まず、所定の前駆体を準備する。本実施形態において使用可能な所定の前駆体は、MXeneの前駆体であるMAX相であり、

以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり

、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される。

[0055] 上記M、X、nおよびmは、 MX_n で説明した通りである。Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、通常はA族元素、代表的にはIIIA族およびIVA族であり、より詳細にはAl、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、SおよびCdからなる群より選択される少なくとも1種を含み得、好ましくはAlである。

[0056] MAX相は、 M_mX_n で表される2つの層（各XがMの八面体アレイ内に位置する結晶格子を有し得る）の間に、A原子により構成される層が位置した結晶構造を有する。MAX相は、代表的に $m = n + 1$ の場合、 $n + 1$ 層のM原子の層の各間にX原子の層が1層ずつ配置され（これらを合わせて「 M_mX_n 層」とも称する）、 $n + 1$ 番目のM原子の層の次の層としてA原子の層（「A原子層」）が配置された繰り返し単位を有するが、これに限定されない。

[0057] 上記MAX相は、既知の方法で製造することができる。例えばTiC粉末、Ti粉末およびAl粉末を、ボールミルで混合し、得られた混合粉末をAr雰囲気下で焼成し、焼成体（ブロック状のMAX相）を得る。その後、得られた焼成体をエンドミルで粉砕して次工程用の粉末状MAX相を得ることができる。

[0058] ・工程（b1）

第1製造方法では、エッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去する、エッチング処理を行う。エッチング処理の条件は、特に限定されず、既知の条件を採用することができる。エッチングは、F⁻を含むエッチング液を用いて実施され得、例えば、フッ酸を用いた方法、フッ酸および塩酸の混合液を用いた方法、フッ化リチウムおよび塩酸の混合液を用いた方法などが挙げられる。エッチング液には更にリン酸等が含まれてい

てもよい。これらの方法では、上記酸等と溶媒として例えば純水との混合液を用いることが挙げられる。上記エッチング処理により得られたエッチング処理物として例えばスラリーが挙げられる。

[0059] ・工程 (c 1)

前記エッチング処理により得られたエッチング処理物を、水洗浄する。水洗浄を行うことによって、上記エッチング処理で用いた酸等を十分に除去できる。エッチング処理物と混合させる水の量や洗浄方法は特に限定されない。例えば水を加えて攪拌、遠心分離等を行うことが挙げられる。攪拌方法として、ハンドシェイク、オートマチックシェイカー、シェアミキサー、ポットミルなどを用いた攪拌が挙げられる。攪拌速度、攪拌時間等の攪拌の程度は、処理対象となるエッチング処理物の量や濃度等に応じて調整すればよい。前記水での洗浄は1回以上行えばよい。好ましくは水での洗浄を複数回行うことである。例えば具体的に、(i) (エッチング処理物または下記 (iii) で得られた残りの沈殿物に) 水を加えて攪拌、(ii) 攪拌物を遠心分離する、(iii) 遠心分離後に上澄み液を廃棄する、の工程 (i) ~ (iii) を2回以上、例えば15回以下の範囲内で行うことが挙げられる。

[0060] ・工程 (d 1)

前記水洗浄により得られた水洗浄処理物と、Li含有化合物とを混合する工程を含む、Liインターカレーション処理を行う。

[0061] Li含有化合物として、Liイオンを含む金属化合物が挙げられる。Liイオンを含む金属化合物として、Liイオンと陽イオンが結合したイオン性化合物を用いることができる。例えばLiイオンの、ヨウ化物、塩化物およびフッ化物等を含むハロゲン化物、リン酸塩、硫酸塩を含む硫化物塩、硝酸塩、酢酸塩、カルボン酸塩が挙げられる。

[0062] インターカレーション処理用配合物に占める、Li含有化合物の含有率は、0.001質量%以上とすることが好ましい。上記含有率は、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。一方、溶液中の分散性の観点からは、Li含有化合物の含有率を、10質量%以下

とすることが好ましく、より好ましくは1質量%以下である。

[0063] インターカレーション処理の具体的な方法は特に限定されず、例えば、上記MXeneの水分媒体クレイに対して、Li含有化合物を混合し、攪拌を行ってもよいし、静置してもよい。例えば室温で攪拌することが挙げられる。上記攪拌の方法は、例えば、スターラー等の攪拌子を用いる方法、攪拌翼を用いる方法、ミキサーを用いる方法、及び遠心装置を用いる方法等が挙げられ、攪拌時間は、吸着材の製造規模に応じて設定することができ、例えば12～24時間の間で設定することが挙げられる。

[0064] 第2製造方法では、工程(b2)で、前駆体のエッチング処理とLiインターカレーション処理をあわせて行う。

[0065] ・工程(b2)

第2製造方法では、Li含有化合物を含むエッチング液を用いて、前記前駆体から、少なくとも一部のA原子（および場合によりM原子の一部）をエッチング（除去および場合により層分離）するとともに、Liインターカレーション処理を行う。

[0066] 本実施形態では、MAX相からの少なくとも一部のA原子（および場合によりM原子の一部）のエッチング（除去および場合により層分離）時に、 $M_n X_n$ 層の層間にLiイオンを挿入する、Liインターカレーション処理を行う。

[0067] Li含有化合物として、第1製造方法における工程(d1)で示したイオン性化合物を用いることができる。エッチング液中のLi含有化合物の含有率は、0.001質量%以上とすることが好ましい。上記含有率は、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上である。一方、溶液中の分散性の観点からは、エッチング液中のLi含有化合物の含有率を、10質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは1質量%以下である。

[0068] 工程(b2)におけるエッチング液は、Li含有化合物を含んでいればよく、エッチング液のその他の構成は特に限定されず、既知の条件を採用する

ことができる。例えば上記工程（b1）で述べた通り、F⁻を更に含むエッチング液を用いて実施され得、例えば、フッ酸を用いた方法、フッ酸および塩酸の混合液を用いた方法、フッ化リチウムおよび塩酸の混合液を用いた方法などが挙げられる。エッチング液には更にリン酸等が含まれていてもよい。これらの方法では、上記酸等と溶媒として例えば純水との混合液を用いることが挙げられる。上記エッチング処理により得られたエッチング処理物として例えばスラリーが挙げられる。

[0069] ・工程（c2）

前記エッチング処理およびLiインターカレーション処理して得られた、（エッチング+Liインターカレーション）処理物を、水洗浄する。水洗浄を行うことによって、上記（エッチング+Liインターカレーション）処理で用いた酸等を十分に除去できる。（エッチング+Liインターカレーション）処理物と混合させる水の量や洗浄方法は特に限定されない。例えば水を加えて攪拌、遠心分離等を行うことが挙げられる。攪拌方法として、ハンドシェイク、オートマチックシェイカー、シェアミキサー、ポットミルなどを用いた攪拌が挙げられる。攪拌速度、攪拌時間等の攪拌の程度は、処理対象となる処理物の量や濃度等に応じて調整すればよい。前記水での洗浄は1回以上行えばよい。好ましくは水での洗浄を複数回行うことである。例えば具体的に、（i）（（エッチング+Liインターカレーション）処理物または下記（iii）で得られた残りの沈殿物に）水を加えて攪拌、（ii）攪拌物を遠心分離する、（iii）遠心分離後に上澄み液を廃棄する、の工程（i）～（iii）を2回以上、例えば15回以下の範囲内で行うことが挙げられる。

[0070] 第1製造方法と第2製造方法のうち、第1製造方法の通り、工程（b1）エッチング処理の工程と、工程（d1）Liインターカレーション処理の工程とを分けた製造方法によれば、MXeneをより単層化しやすいため好ましい。

[0071] ・工程（e）

第1製造方法における工程（d1）のLiインターカレーション処理によ

り得られたLiインターカレーション処理物、または第2製造方法における工程(c2)の水洗浄により得られた水洗浄処理物を攪拌する工程を含む、デラミネーション処理を行う。このデラミネーション処理により、MXeneの単層・少層化を図ることができる。デラミネーション処理の条件は特に限定されず、既知の方法で行うことができる。例えば攪拌方法として、ハンドシェイク、オートマチックシェイカーなどを用いた攪拌が挙げられる。攪拌速度、攪拌時間等の攪拌の程度は、処理対象となる処理物の量や濃度等に応じて調整すればよい。例えば、上記インターカレーション後のスラリーを、遠心分離して上澄み液を廃棄した後に、残りの沈殿物に純水を添加し、次いで例えばハンドシェイクまたはオートマチックシェイカーによる攪拌を行って層分離を行うことが挙げられる。未剥離物を除去する工程として、遠心分離して上澄みを廃棄後、残りの沈殿物を水で洗浄する工程が挙げられる。例えば、(i)上澄み廃棄後の残りの沈殿物に、純水を追加して攪拌、(ii)遠心分離し、(iii)上澄み液を回収する。この(i)～(iii)の操作を、1回以上、好ましくは2回以上、10回以下繰り返して、デラミネーション処理物として、酸処理前の単層・少層MXene含有上澄み液を得ることが挙げられる。または、この上澄み液を遠心分離して、遠心分離後の上澄み液を廃棄し、デラミネーション処理物として、酸処理前の単層・少層MXene含有クレイを得てもよい。

[0072] 本実施形態の製造方法では、デラミネーションとして超音波処理を行わない。前述の通り、超音波処理を行わないため粒子破壊が生じ難く、粒子の層に平行な平面、すなわち2次元面の大きい単層・少層MXeneを含む吸着材を得ることができる。

[0073] ・工程(f)

前記デラミネーション処理して得られた、デラミネーション処理物(単層・少層MXene含有上澄み液または単層・少層MXene含有クレイ)と、酸溶液とを混合する工程を含む、酸処理(「酸洗浄」ともいう)を行う。この酸処理により、吸着材中のLi量を低減できる。例えば人工透析で尿素

をMXeneで吸着する場合、尿素的吸着は尿素をインターカレートすることと同義であり、単位体積当たりのMXeneにインターカレート可能な量は決まっている。この酸処理で、上記Liインターカレーション後に残存する余計なインターカレーター（この場合Li）を除去することによって、上記人工透析における尿素吸着量の増大を図ることができる。

- [0074] 上記酸処理に用いる酸は限定されず、例えば鉱酸等の無機酸、および／または有機酸を用いることができる。前記酸は好ましくは、無機酸のみ、または無機酸と有機酸の混合酸である。前記酸は、より好ましくは無機酸のみである。上記無機酸として例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、過塩素酸、ヨウ化水素酸、臭化水素酸、フッ酸等のうちの1以上を用いることができる。好ましくは、塩酸と硫酸のうちの1以上である。上記有機酸として例えば、酢酸、クエン酸、シュウ酸、安息香酸、ソルビン酸などが挙げられる。デラミネーション処理物と混合させる酸溶液の濃度は、処理対象となるデラミネーション処理物の量や濃度等に応じて調整すればよい。
- [0075] 上記デラミネーション処理物と酸溶液を混合する。上記デラミネーション処理物と酸溶液を混合して攪拌してもよい。攪拌方法として、ハンドシェイク、オートマチックシェイカー、シェアミキサー、ポットミルなどを用いた攪拌が挙げられる。攪拌速度、攪拌時間等の攪拌の程度は、処理対象となるデラミネーション処理物の量や濃度等に応じて調整すればよい。
- [0076] 上記酸溶液を混合して攪拌時、加熱の有無は問わない。酸溶液を混合し、加熱を行わずに攪拌してもよいし、液温が80℃以下となる範囲で加熱しながら攪拌してもよい。
- [0077] 上記混合後、または上記混合して攪拌後、例えば遠心分離を行い、上澄みを除去し、スラリーとして酸処理物を得ることができる。上記酸溶液と混合させて攪拌する操作は1回以上行えばよい。MXene粒子中のLi含有量をより少なくする観点からは、フレッシュな酸溶液（酸処理に使用していない酸溶液）と混合させて攪拌する操作を2回以上、例えば10回以下の範囲内で行うことが好ましい。上記操作を複数回行う態様として、(i)（デラミ

ネーション処理物または下記 (iii) で得られた残りの沈殿物と) フレッシュな酸溶液とを混合して攪拌する、(ii) 攪拌物を遠心分離する、(iii) 遠心分離後に上澄み液を廃棄する、の工程 (i) ~ (iii) を2回以上、例えば10回以下の範囲内で行うことが挙げられる。

[0078] 上記酸処理して得られた酸処理物のpHは、2.5以下であることが好ましい。該pHは、より好ましくは2.0以下、更に好ましくは1.5以下、より更に好ましくは1.2以下である。なお、pHの下限は特に限定されないが、おおよそ1.0程度となる。酸処理物のpHがこのように十分低くなると、MXene粒子の分散性が低下し、その後の工程でMXene粒子が取り扱い難くなるが、本実施形態によれば、非特許文献1と異なり、次工程で水洗浄を行うことにより該問題が解消される。

[0079] 本開示では、上記非特許文献1と異なり、上記の通り酸処理を行って積極的にLiを除去しているため、MXene粒子中のLi含有量をより少なくすることができる。

[0080] ・工程 (g)

酸処理して得られた酸処理物を、水で洗浄して吸着材を得る。この水洗浄により、前記酸処理で低下したpHを上げることができる。酸処理物を水で洗浄後は、pHが4以上で、例えば7以下であることが好ましい。本実施形態によれば、前記工程 (f) の酸処理の後、この水洗浄により、例えばpHが4以上に高まることで、MXene表面において、例えば尿素等を吸着しやすいOH基が再構築されて、吸着性能の活性が高まり、尿素の吸着量が増大すると考えられる。酸処理物と混合させる水の量や洗浄方法は特に限定されない。例えば水を加えて攪拌、遠心分離等を行うことが挙げられる。攪拌方法として、ハンドシェイク、オートマチックシェイカー、シェアミキサー、ポットミルなどを用いた攪拌が挙げられる。攪拌速度、攪拌時間等の攪拌の程度は、処理対象となる酸処理物の量や濃度等に応じて調整すればよい。前記水での洗浄は1回以上行えばよい。好ましくは水での洗浄を複数回行うことである。例えば具体的に、(i) (酸処理物または下記 (iii) で得られ

た残りの沈殿物に) 水を加えて攪拌、(ii) 攪拌物を遠心分離する、(iii) 遠心分離後に上澄み液を廃棄する、の工程 (i) ~ (iii) を2回以上、例えば10回以下の範囲内で行うことが挙げられる。

[0081] 以上、本発明の実施形態における吸着材およびその製造方法、吸着シート、人工透析用分離膜ならびに人工透析機器について詳述したが、種々の改変が可能である。なお、本開示の吸着材は、上述の実施形態における製造方法とは異なる方法によって製造されてもよく、また、本開示の吸着材の製造方法は、上述の実施形態における吸着材を提供するもののみ限定されないことに留意されたい。

実施例

[0082] [MXene含有試料の作製]

[実施例1~4]

実施例1~4では、以下に詳述する、(1) 前駆体(MAX)の準備、(2) 前駆体のエッチング、(3) エッチング後の水洗浄、(4) Liのインターカレーション、(5) デラミネーション、(6) 酸処理、(7) 水洗浄、を順に実施し、MXene含有試料として単層・少層MXene含有クレイを得た。

[0083] (1) 前駆体(MAX)の準備

TiC粉末、Ti粉末およびAl粉末(いずれも株式会社高純度化学研究所製)を2:1:1のモル比で、ジルコニアボールを入れたボールミルに投入して24時間混合した。得られた混合粉末をAr雰囲気下にて1350°Cで2時間焼成した。これにより得られた焼成体(ブロック状MAX)をエンドミルで最大寸法40μm以下まで粉砕した。これにより、前駆体(粉末状MAX)としてTi₃AlC₂粒子を得た。

[0084] (2) 前駆体のエッチング

上記方法で調製したTi₃AlC₂粒子(粉末)を用い、下記エッチング条件でエッチングを行って、Ti₃AlC₂粉末に由来する固体成分を含む固液混合物(スラリー)を得た。

(エッチング条件)

- ・前駆体： Ti_3AlC_2 (目開き $45\ \mu m$ ふるい通し)
- ・エッチング液組成： $49\% HF$ 6 mL
 H_2O 18 mL
 HCl (12M) 36 mL
- ・前駆体投入量：3.0 g
- ・エッチング容器：100 mL アイボーイ
- ・エッチング温度： $35^\circ C$
- ・エッチング時間：24 h
- ・スターラー回転数：400 rpm

[0085] (3) エッチング後の水洗浄

上記スラリーを2分割して、50 mL 遠沈管2本にそれぞれ挿入し、遠心分離機を用いて3500 Gの条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。次いで、(i) 各遠沈管中の残りの沈殿物に純水40 mLを追加し、(ii) 再度3500 Gで遠心分離を行って、(iii) 上澄み液を分離除去した。この(i)～(iii)の操作を11回繰り返した。最終遠心分離後に、上澄み液を廃棄し、 $Ti_3C_2T_s$ -水分媒体クレイを得た。

[0086] (4) Liのインターカレーション

上記方法で調製した $Ti_3C_2T_s$ -水分媒体クレイに対し、Liをインターカレーターとして用い、 $20^\circ C$ 以上 $25^\circ C$ 以下で10時間攪拌して、Liのインターカレーションを行った。Liのインターカレーションの詳細な条件は以下の通りである。

(Liのインターカレーションの条件)

- ・ $Ti_3C_2T_s$ -水分媒体クレイ (水洗浄後MXene) : 固形分0.75 g
- ・LiCl : 0.75 g
- ・インターカレーション容器：100 mL アイボーイ
- ・温度： $20^\circ C$ 以上 $25^\circ C$ 以下 (室温)

- ・時間：10h
- ・スターラー回転数：800rpm

[0087] (5) デラミネーション

Liのインターカレーションを行って得られたスラリーを、50mL遠沈管に投入し、遠心分離機を用いて3500Gの条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。次いで、(i) 遠沈管中の残りの沈殿物に純水40mLを追加してからシェーカーで15分間攪拌後に、(ii) 3500Gで遠心分離し、(iii) 上澄み液を単層・少層MXene含有液として回収した。この(i)～(iii)の操作を、合計4回繰り返して、単層・少層MXene含有上澄み液を得た。さらに、この上澄み液を、遠心分離機を用いて4300Gで2時間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄し、単層・少層MXene含有クレイを得た。

[0088] (6) 酸処理

上記の単層・少層MXene含有クレイに、(i) 1.8Mの塩酸を35mL追加してからシェーカーで5分間攪拌後に、(ii) 3500Gで遠心分離を行い、(iii) 上澄み液を廃棄した。この(i)～(iii)の操作を合計5回繰り返した。

[0089] (7) 水洗浄

上記酸処理後の単層・少層MXene含有クレイに、(i) 水を35mL追加してからシェーカーで5分間攪拌後に、(ii) 3500Gで遠心分離を行い、(iii) 上澄み液を廃棄した。この(i)～(iii)の操作を合計5回繰り返して、MXene含有試料として単層・少層MXene含有クレイを得た。上記上澄み液は最終的にpHが4以上になっていることを確認した。

[0090] [比較例1]

比較例1では、(1) 前駆体(MAX)の準備を実施例1～4と同様に行った後、非特許文献1に記載の方法を参考に、下記(2)および(3)の工程を順に実施してMXene含有試料を得た。

[0091] (1) 前駆体(MAX)の準備：実施例1～4と同じ

(2) 前駆体のエッチング

上記(1)の工程で調製した Ti_3AlC_2 粒子(粉末)を用い、下記エッチング条件でエッチングを行って、 Ti_3AlC_2 粉末に由来する固体成分を含む固液混合物(スラリー)を得た。

- ・前駆体： Ti_3AlC_2 (目開き $37\mu m$ ふるい通し)
- ・エッチング液組成： $50\%HF$ 5 mL、
 H_2O 45 mL
- ・前駆体投入量：5.0 g
- ・エッチング容器：100 mL アイボーイ
- ・エッチング温度： $35^\circ C$
- ・エッチング時間：24 h
- ・スターラー回転数：400 rpm

[0092] (3) エッチング後の洗浄

上記スラリーを2分割して、50 mL 遠沈管2本にそれぞれ挿入し、遠心分離機を用いて $3500G$ の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。(i) 各遠沈管中の残りの沈殿物に、純水40 mLを追加し、(ii) 再度 $3500G$ で遠心分離を行って(iii) 上澄み液を分離除去した。この(i)～(iii)の操作を合計10回繰り返した。最終遠心分離後に、10回目の上澄み液のpHが5超であることを確認し、上澄み液を廃棄した。そして、残りの沈殿物である $Ti_3C_2T_s$ -多層MXeneクレイを、MXene含有試料として得た。

[0093] [比較例2]

比較例2では、(1)前駆体(MAX)の準備を実施例1～4と同様に行った後、非特許文献2に記載の方法を参考に、下記(2)～(5)の工程を順に実施して、MXene含有試料を得た。

(1) 前駆体(MAX)の準備：実施例1～4と同じ

(2) 前駆体のエッチングおよびLiインターカレーション

上記(1)の工程で調製した Ti_3AlC_2 粒子(粉末)を用い、下記エッ

チング条件でエッチングを行うとともにLiインターカレーションを行って、 Ti_3AlC_2 粉末に由来する固体成分を含む固液混合物（スラリー）を得た。

- ・前駆体： Ti_3AlC_2 （目開き45 μ mふるい通し）
- ・エッチング液組成： LiF 2.4g
 HCl （9M） 30mL
- ・前駆体投入量：1.5g
- ・エッチング容器：100mLアイボーイ
- ・エッチング温度：25 $^{\circ}C$
- ・エッチング時間：36h
- ・スターラー回転数：400rpm

[0094] (3) エッチング後の水洗浄

上記スラリーを50mL遠沈管に挿入し、遠心分離機を用いて3500Gの条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。(i) 遠沈管中の残りの沈殿物に純水40mLを追加し、(ii) 再度3500Gで遠心分離を行って(iii) 上澄み液を分離除去した。この(i)～(iii)の操作を合計10回繰り返し、10回目の上澄み液のpHが5超であることを確認し、上澄み液を廃棄し、 $Ti_3C_2T_s$ -水分媒体クレイを得た。

[0095] (4) デラミネーション

$Ti_3C_2T_s$ -水分媒体クレイに200mLの純水を添加し、超音波バス（超音波洗浄器（ASUシリーズ）、品番1-2160-03）にて、10 $^{\circ}C$ 以下で15分間の超音波処理を行った。その後、遠心分離機を用いて2000Gで20分間の条件で遠心分離後、上澄み液を回収し、単層・少層MXeneのスラリーを回収した。

[0096] (5) pH調整

上記単層・少層MXeneのスラリー59.0mLに対して、6.0M塩酸を1mL滴下した。その後、上記(4)デラミネーションと同様に超音波バスにて、10 $^{\circ}C$ 以下で10分間の超音波処理を行って、MXene含有試

料として単層・少層MXene含有スラリーを得た。

[0097] [比較例3]

比較例3では、(1)前駆体(MAX)の準備を上記実施例1~4と同様に行った後、非特許文献3に記載の方法を参考に、下記(2)~(5)の工程を順に実施して、MXene含有試料を得た。

[0098] (1)前駆体(MAX)の準備:実施例1~4と同じ

(2)前駆体のエッチング

上記(1)の工程で調製した Ti_3AlC_2 粒子(粉末)を用い、下記エッチング条件でエッチングを行って、 Ti_3AlC_2 粉末に由来する固体成分を含む固液混合物(スラリー)を得た。

(エッチング条件)

- ・前駆体： Ti_3AlC_2 (目開き $45\mu m$ ふるい通し)
- ・エッチング液組成： $49\%HF$ 6mL
 H_2O 54mL
- ・前駆体投入量：3.0g
- ・エッチング容器：100mLアイボーイ
- ・エッチング温度： $20^\circ C$ 以上 $25^\circ C$ 以下(室温)
- ・エッチング時間：24h
- ・スターラー回転数：400rpm

[0099] (3)エッチング後の水洗浄

上記スラリーを2分割して、50mL遠沈管2本にそれぞれ挿入し、遠心分離機を用いて3500Gの条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。(i)各遠沈管中の残りの沈殿物に純水40mLを追加し、(ii)再度3500Gで遠心分離を行って(iii)上澄み液を分離除去した。この(i)~(iii)の操作を合計11回繰り返した。最終遠心分離後に、上澄み液を廃棄し、残りの沈殿物として $Ti_3C_2T_s$ -水分媒体クレイを得た。

[0100] (4)TMAOHのインターカレーション

上記方法で調製した $Ti_3C_2T_s$ -水分媒体クレイに対し、下記条件の通り

、インターカレーターとしてTMAOHを用い、20℃以上25℃以下で12時間攪拌して、TMAOHのインターカレーションを行った。

(TMAOHのインターカレーションの条件)

- ・ $Ti_3C_2T_s$ -水分媒体クレイ (水洗浄後MXene) : 固形分 1.0 g
- ・ TMAOH · 5H₂O : 1.98 g
- ・ 純水 : 100 mL
- ・ インターカレーション容器 : 250 mL アイボーイ
- ・ 温度 : 20℃以上25℃以下 (室温)
- ・ 時間 : 12 h
- ・ スターラー回転数 : 800 rpm

[0101] (5) デラミネーション

TMAOHのインターカレーションを行って得られたスラリーを2分割して、50 mL 遠沈管2本にそれぞれ挿入し、遠心分離機を用いて3500 Gの条件で遠心分離を行って上澄み液を回収した。(i) 各遠沈管中の残りの沈殿物に純水40 mLを追加し、(ii) 再度3500 Gで遠心分離を行って(iii) 上澄み液を回収した。この(i) ~ (iii)の操作を合計2回繰り返して、MXene含有試料として、単層・少層MXeneのスラリーを得た。

[0102] [比較例4]

比較例4では、(1) 前駆体(MAX)の準備を実施例1~4と同様に行った後、下記(2)および(3)の工程を順に実施してMXene含有試料を得た。

(1) 前駆体(MAX)の準備 : 実施例1~4と同じ

(2) 前駆体のエッチング

上記(1)の工程で調製した Ti_3AlC_2 粒子(粉末)を用い、下記エッチング条件でエッチングを行って、 Ti_3AlC_2 粉末に由来する固体成分を含む固液混合物(スラリー)を得た。

- ・ 前駆体 : Ti_3AlC_2 (目開き45 μmふるい通し)
- ・ エッチング液組成 : 49% HF 6 mL

HCl (9M) 45 mL

H₂O 9 mL

- ・前駆体投入量：3.0 g
- ・エッチング容器：100 mL アイボーイ
- ・エッチング温度：35℃
- ・エッチング時間：24 h
- ・スターラー回転数：400 rpm

(3) エッチング後の水洗浄

上記スラリーを2分割して、50 mL 遠沈管2本にそれぞれ挿入し、遠心分離機を用いて3500 Gの条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。(i) 各遠沈管中の残りの沈殿物に、純水40 mLを追加し、(ii) 再度3500 Gで遠心分離を行って (iii) 上澄み液を分離除去した。この(i)～(iii)の操作を合計10回繰り返した。最終遠心分離後に、10回目の上澄み液のpHが5超であることを確認し、上澄み液を廃棄した。そして、残りの沈殿物であるTi₃C₂T_s-多層MXeneのクレイを、MXene含有試料として得た。

[0103] [比較例5]

比較例5では、(1) 前駆体(MAX)の準備を実施例1～4と同様に行った後、下記(2)～(5)の工程を順に実施して、MXene含有試料を得た。

(1) 前駆体(MAX)の準備：実施例1～4と同じ

(2) 前駆体のエッチング

上記(1)の工程で調製したTi₃AlC₂粒子(粉末)を用い、下記エッチング条件でエッチングを行って、Ti₃AlC₂粉末に由来する固体成分を含む固液混合物(スラリー)を得た。

- ・前駆体：Ti₃AlC₂ (目開き45 μmふるい通し)
- ・エッチング液組成：49% HF 6 mL

HCl (9M) 45 mL

H₂O 9 mL

- ・前駆体投入量：3.0 g
- ・エッチング容器：100 mL アイボーイ
- ・エッチング温度：35℃
- ・エッチング時間：24 h
- ・スターラー回転数：400 rpm

(3) エッチング後の水洗浄

上記スラリーを2分割して、50 mL 遠沈管2本にそれぞれ挿入し、遠心分離機を用いて3500 Gの条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。(i) 各遠沈管中の残りの沈殿物に、純水40 mLを追加し、(ii) 再度3500 Gで遠心分離を行って (iii) 上澄み液を分離除去した。この(i)～(iii)の操作を合計10回繰り返した。最終遠心分離後に、10回目の上澄み液のpHが5超であることを確認し、上澄み液を廃棄して、残りの沈殿物であるTi₃C₂T_s-水分媒体クレイを得た。

[0104] (4) Liのインターカレーション

上記方法で調製したTi₃C₂T_s-水分媒体クレイに対し、Liをインターカレーターとして用い、20℃以上25℃以下で10時間攪拌して、Liのインターカレーションを行った。Liのインターカレーションの詳細な条件は以下の通りである。

(Liのインターカレーションの条件)

- ・Ti₃C₂T_s-水分媒体クレイ (水洗浄後MXene) : 固形分0.75 g
- ・LiCl : 0.75 g
- ・インターカレーション容器 : 100 mL アイボーイ
- ・温度 : 20℃以上25℃以下 (室温)
- ・時間 : 10 h
- ・スターラー回転数 : 800 rpm

[0105] (5) デラミネーション

Liのインターカレーションを行って得られたスラリーを、50 mL遠沈管に投入し、遠心分離機を用いて3500 Gの条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄した。次いで、(i) 遠沈管中の残りの沈殿物に純水40 mLを追加してからシェーカーで15分間攪拌後に、(ii) 3500 Gで遠心分離し、(iii) 上澄み液をMXene含有液として回収した。この(i)～(iii)の操作を、合計4回繰り返して、MXene含有上澄み液を得た。さらに、この上澄み液を、遠心分離機を用いて4300 Gで2時間の条件で遠心分離を行った後、上澄み液を廃棄し、MXene含有試料として、単層・少層MXeneのクレイを得た。

[0106] [MXene含有試料の評価]

[MXene中のLi含有量の測定]

MXeneをアルカリ溶融法により溶液化し、誘導結合プラズマ発光分光分析法を用いたICP-AES（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製のiCAP7400を使用）で、MXene含有試料中のLi含有量（インターカレーター残存量）を測定した。なお、表1において、Li含有化合物を用いて試料を作成していない比較例のLi量「-」は、0.0001質量%よりも低いと考えられる。

[0107] [粒子の厚さの平均値の測定]

原子間力顕微鏡（AFM）を用い、1視野サイズが50 μm×50 μmの1つまたは複数の写真を撮影し、写真において、任意に選択される50個のMXene粒子を対象として、各MXene粒子の厚みを求め、50個の平均値を求めた。

その結果、実施例1～4ではそれぞれ、2.8 nm、3.2 nm、5.2 nm、2.5 nmであった。

[0108] [粒子の平面の最大長さの平均値の測定]

走査型電子顕微鏡（SEM）を用い、倍率5000倍で、1つまたは複数の写真を撮影し、写真において、任意に選択される50個のMXene粒子を対象として、各MXene粒子のシート面に平行な方向（平面）の最大寸

法を求め、50個の平均値を求めた。

その結果、実施例1～4ではそれぞれ、10.4 μm 、7.1 μm 、13.5 μm 、6.3 μm であった。

[0109] [吸着性能の評価]

上記実施例1～4と比較例1～5のMXene含有試料を用いて、吸着対象物質（尿素）の吸着量を以下の通り測定し、MXene含有試料の尿素に対する吸着性能を評価した。

[0110] (1) 尿素溶液の調製

尿素0.5gを秤量して、100mLの純水に加え、これを100倍希釈して濃度が5mg/dLの尿素溶液を調製した。

[0111] (2) アッセイキット溶液の調製

フナコシ株式会社製のバイオアッセイキット（製品名：DIUR-100）を用い、該キットのA液とB液を等分体積量で混合して、アッセイキット溶液を調製した。

[0112] (3) 吸着対象物質を含む溶液（尿素溶液）の準備

500mLビーカーに上記手順（1）で調製した尿素溶液を250mL投入し、ホットスターラーにて、回転数400rpm、液温37°Cで加温攪拌を行って、吸着対象物質である尿素を含む溶液を用意した。この尿素溶液を各例用に9つ用意した。

[0113] (4) 尿素吸着、試料サンプリング

上記実施例1～4および比較例1～5のMXene含有試料として、固体（粉状）MXene0.1g、またはMXeneクレイであってMXene固形分が0.1gとなる量をそれぞれ、手順（3）で用意した尿素溶液中に投入し30分間ホットスターラーで攪拌した。その後、静置させてから溶液をそれぞれ10mLピペットで採取し、遠心分離機で20000rpm、10分の条件で遠心分離を行い、浮遊しているMXene含有試料を沈降分離させ、上澄み液を250 μL サンプリングした。

[0114] (5) アッセイキット溶液の滴下

上記上澄み液に、手順（２）で調製したアッセイキット溶液を $1250\mu\text{L}$ 投入し、 50 分静置して吸光度測定用のサンプルを得た。

[0115] （６）吸光度測定

まず検量線作成のため、MXene含有試料を投入していない尿素溶液と、このMXene含有試料を投入していない尿素溶液を 2 倍希釈した溶液を用意した。そして、各溶液の吸光度を測定し、検量線を作成した。次に、手順（５）で作製したサンプルを用いて吸光度を測定し、それぞれの吸光度を検量線と照らし合わせて、溶液中に吸着されずに残った尿素の濃度を求めた。そして、この尿素の濃度から、尿素吸着量（MXene含有試料 1g あたりの尿素吸着量（ mg ））を算出した。その結果を、表 1 に示す。

[0116] [安全率の算出]

1 回の人工透析で除去する尿素量は平均で約 6g であるため、尿素 6g の除去に必要な吸着材（MXene含有試料、表 1 では「吸着材必要量」と示す）の量を、サンプルの尿素吸着量の値を用いて算出した。また、吸着材必要量に含まれる Li 量（ g ）を算出し、このMXene中の Li が全て血液（成人男性（体重 60kg ）の平均血液量を 5L とする）中に溶出すると想定して、血液中 Li 濃度（ mmol/L ）を算出した。一方、血液中 Li 量許容上限は 1.5mmol/L といわれている。よって、血液中 Li 量許容上限を、上記算出した血液中 Li 濃度で除して安全率を算出した。

[0117] 吸着性能について、尿素吸着量が 30mg/g 以上を○（良好）、 10mg/g 以上、 30mg/g 未満を△（従来レベル）、 10mg/g 未満を×（不良）と判断した。生体親和性について、安全率が、 5.0 （倍）以上を○（良好）、 3.0 （倍）以上、 5.0 （倍）未満を△（従来レベル）、 3.0 （倍）未満を×（不良）と判断した。そして、吸着性能と生体親和性のいずれもが○の場合を総合評価○（良好）とし、そうでない場合を総合評価×（不良）と判断した。その結果を表 1 に示す。

[0118]

[表1]

サンプル	Li含有量 (wt%)	尿素 吸着量 (mg/g)	吸着材 必要量 (g)	血液中 Li濃度(算出値) (mmol/L)	安全率	吸着 性能	生体 親和性	総合
実施例1	0.0004	57.2	105	0.012	124.05	○	○	○
実施例2	0.0001	61.3	98	0.003	531.78	○	○	○
実施例3	0.0010	59.4	101	0.029	51.53	○	○	○
実施例4	0.0020	62.8	96	0.055	27.24	○	○	○
比較例1	—	9.7	619	—	—	×	○	×
比較例2	0.0035	18.4	326	0.329	4.56	△	△	×
比較例3	—	0.0	—	—	—	×	×	×
比較例4	—	8.7	690	—	—	×	○	×
比較例5	0.4751	19.2	313	42.786	0.04	△	×	×

[0119] [層間距離の評価]

実施例1、比較例3および比較例5のMXene含有試料を用い、MXene含有試料におけるMXeneの層間距離を、XRD測定を行って求めた。XRD測定を行うにあたり、各例のろ過フィルム(MXeneフィルム)を用意した。ろ過フィルム(MXeneフィルム)は、各例で得られたMXene含有クレイまたはMXene含有スラリーを用い、吸引ろ過することで得た。ろ過後は80℃で24時間の真空乾燥を行ってMXeneフィルムを作製した。吸引ろ過のフィルターには、メンブレンフィルター(メルク株式会社製、デュラポア、孔径0.45μm)を用いた。

[0120] XRD測定は下記条件で行って、MXeneフィルムの2次元X線回折像を得た。その結果を図4に示す。

[0121] (XRD測定条件)

・使用装置：株式会社リガク製 MiniFlex 600

・条件

光源：Cu管球

特性X線：CuK α = 1.54 Å

測定範囲：3度 - 20度

ステップ：50 step/度

サンプル：ろ過フィルム

[0122] 図4において、ピークが低角側、すなわち図4のx軸の左側にあるほど、

層間距離が広がっていることを示している。図4から、実施例1の層間距離が最も小さく、比較例3と比較例5は、層間距離が実施例1よりも大きいことがわかる。比較例3は、Liを含有していないものの、TMAOHに由来するTMA（有機分散剤）を含有しているために層間距離が大きくなったと考えられる。また、比較例5はLi量が抑制されておらず、MXeneの層間にLiが存在するため、層間距離が大きくなったと考えられる。

[0123] 以上の測定結果から、本実施形態によればLiインターカレーションを行い、その後デラミネーションを行って、単層化を促進させたため、吸着材を構成するMXeneは表面積の十分に大きい単層・少層MXeneであると考えられる。その結果、多層MXeneを用いた比較例1および比較例4と比較して、例えば人工透析において、MXeneの表面積が十分に大きい吸着材で、尿素を十分に吸着除去することができる。

[0124] 更に吸着材の製造工程で、Liインターカレーション後に酸処理を行うことによって、Liインターカレーション後に残存するインターカレーター（この場合Li）を十分に除去でき、上記人工透析における尿素吸着量を増大できたと考えられる。また、この酸処理等を経ることで、人体、特に腎臓疾患患者にとって有害なLiが、非特許文献2（比較例2）および比較例5よりも十分に抑制され、Li含有量を0.0020質量%以下とすることで、血中Li濃度の上限値に対する安全率が27.2倍以上となった。また非特許文献3（比較例3）に示されたような、人体に有害でかつ尿素吸着を阻害するTMAOHも含んでいないため、例えば尿素の吸着性能が高く、生体適合性に優れた吸着材を提供できる。

[0125] 更には、吸着材の製造工程で、酸処理とその後の水洗浄を経ることで、MXene表面において、尿素を吸着しやすいOH基が再構築されて、吸着性能の活性が高まり、尿素の吸着量が増大したと考えられる。

[0126] 本出願は、日本国特許出願である特願2021-013645号を基礎出願とする優先権主張を伴う。特願2021-013645号は参照することにより本明細書に取り込まれる。

産業上の利用可能性

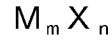
[0127] 本開示の吸着材は、任意の適切な用途に利用され得、例えば人工透析機器における分離膜等として好ましく使用され得る。

符号の説明

- [0128]
- 1 a、1 b 層本体 ($M_m X_n$ 層)
 - 3 a、5 a、3 b、5 b 修飾または終端 T
 - 7 a、7 b $M X e n e$ 層
 - 10 a、10 b $M X e n e$ 粒子 (層状材料の粒子)
 - 20 チタン原子
 - 21 酸素原子
 - 40 血液透析機器
 - 41 血液導入口
 - 42 血液導出口
 - 43 血液用ポンプ
 - 44 血液浄化機器
 - 45 分離膜
 - 46 血液浄化機器の血液通過域
 - 47 血液浄化機器の透析液通過域
 - 48 未使用透析液タンク
 - 49 使用後透析液タンク
 - 50 透析液用ポンプ

請求の範囲

[請求項1] 1つまたは複数の層を含む層状材料の粒子と、Liとを含み、前記層が、以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T (Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である) とを含み、

前記粒子の厚さの平均値が、1nm以上10nm以下であり、

Li含有量が、0.0001質量%以上0.0020質量%以下である、吸着材。

[請求項2] シート状の吸着材をX線回折測定して得られるプロファイルにおいて、(002)面のピークが、 $2\theta = 8^\circ$ 以上に存在する、請求項1に記載の吸着材。

[請求項3] 前記粒子の層に平行な平面内における最大寸法の平均値が、0.1 μ m以上20 μ m以下である、請求項1または2に記載の吸着材。

[請求項4] セラミック、金属、および樹脂材料のうちの1以上の材料を更に含む、請求項1～3のいずれかに記載の吸着材。

[請求項5] シート状の形態を有する、請求項1～4のいずれかに記載の吸着材。

[請求項6] 極性有機化合物を吸着するために用いられる、請求項1～5のいずれかに記載の吸着材。

[請求項7] 水酸基とアミノ基のうちの1以上を有する化合物、およびアンモニアを吸着するために用いられる、請求項1～6のいずれかに記載の吸

着材。

[請求項8] 尿毒素を吸着するために用いられる、請求項1～7のいずれかに記載の吸着材。

[請求項9] 尿素を吸着するために用いられる、請求項1～8のいずれかに記載の吸着材。

[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の吸着材を用いた吸着シート。

[請求項11] 請求項1～9のいずれかに記載の吸着材を用いた人工透析用分離膜。

[請求項12] 請求項1～9のいずれかに記載の吸着材を用いた人工透析機器。

[請求項13] (a) 以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

(b1) エッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去する、エッチング処理を行うこと、

(c1) 前記エッチング処理により得られたエッチング処理物を、水洗浄すること、

(d1) 前記水洗浄により得られた水洗浄処理物と、Li含有化合物とを混合する工程を含む、Liインターカレーション処理を行うこと、

(e) 前記Liインターカレーション処理して得られたLiインターカレーション処理物を攪拌する工程を含む、デラミネーション処理

を行うこと、

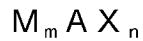
(f) デラミネーション処理して得られたデラミネーション処理物と、酸溶液を混合する工程を含む、酸処理を行うこと、および

(g) 酸処理して得られた酸処理物を、水で洗浄して吸着材を得ること

を含み、吸着材中のLi含有量が、0.0001質量%以上0.0020質量%以下である、吸着材の製造方法。

[請求項14]

(a) 以下の式：



(式中、Mは、少なくとも1種の第3、4、5、6、7族金属であり、

Xは、炭素原子、窒素原子またはそれらの組み合わせであり、

Aは、少なくとも1種の第12、13、14、15、16族元素であり、

nは、1以上4以下であり、

mは、nより大きく、5以下である)

で表される前駆体を準備すること、

(b2) Li含有化合物を含むエッチング液を用いて、前記前駆体から少なくとも一部のA原子を除去するエッチング処理を行うとともに、Liインターカレーション処理を行うこと、

(c2) 前記エッチング処理およびLiインターカレーション処理を行って得られた、(エッチング+Liインターカレーション)処理物を、水洗浄すること、

(e) 前記水洗浄により得られた水洗浄処理物を攪拌する工程を含む、デラミネーション処理を行うこと、

(f) デラミネーション処理して得られたデラミネーション処理物と、酸溶液を混合する工程を含む、酸処理を行うこと、および

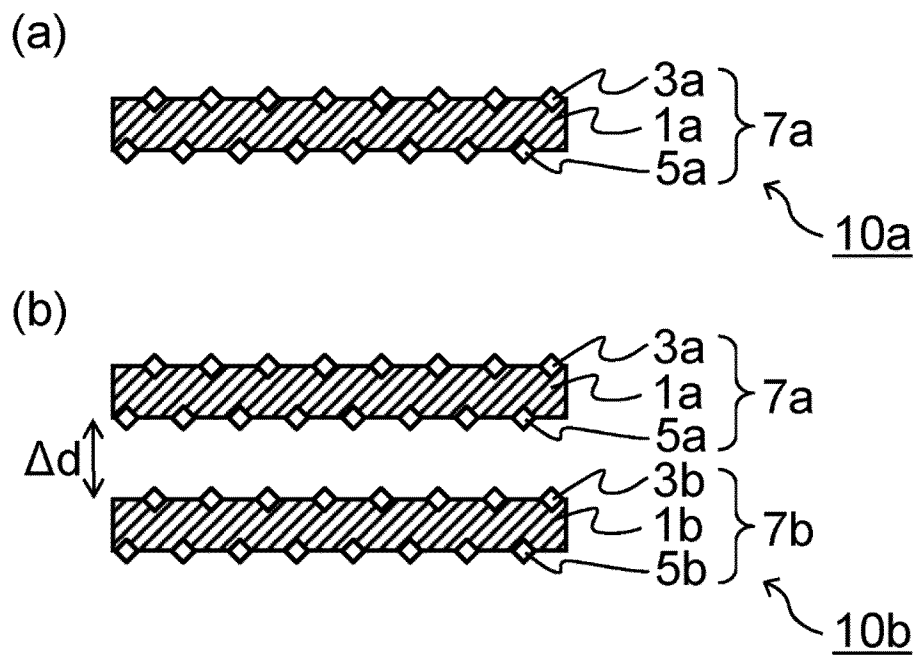
(g) 酸処理して得られた酸処理物を、水で洗浄して吸着材を得る

こと

を含み、吸着材中のLi含有量が、0.0001質量%以上0.0020質量%以下である、吸着材の製造方法。

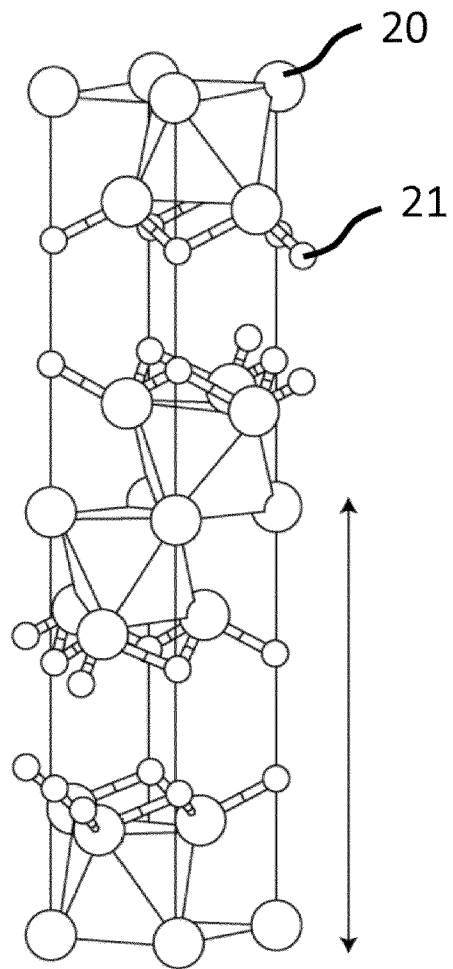
[図1]

図1



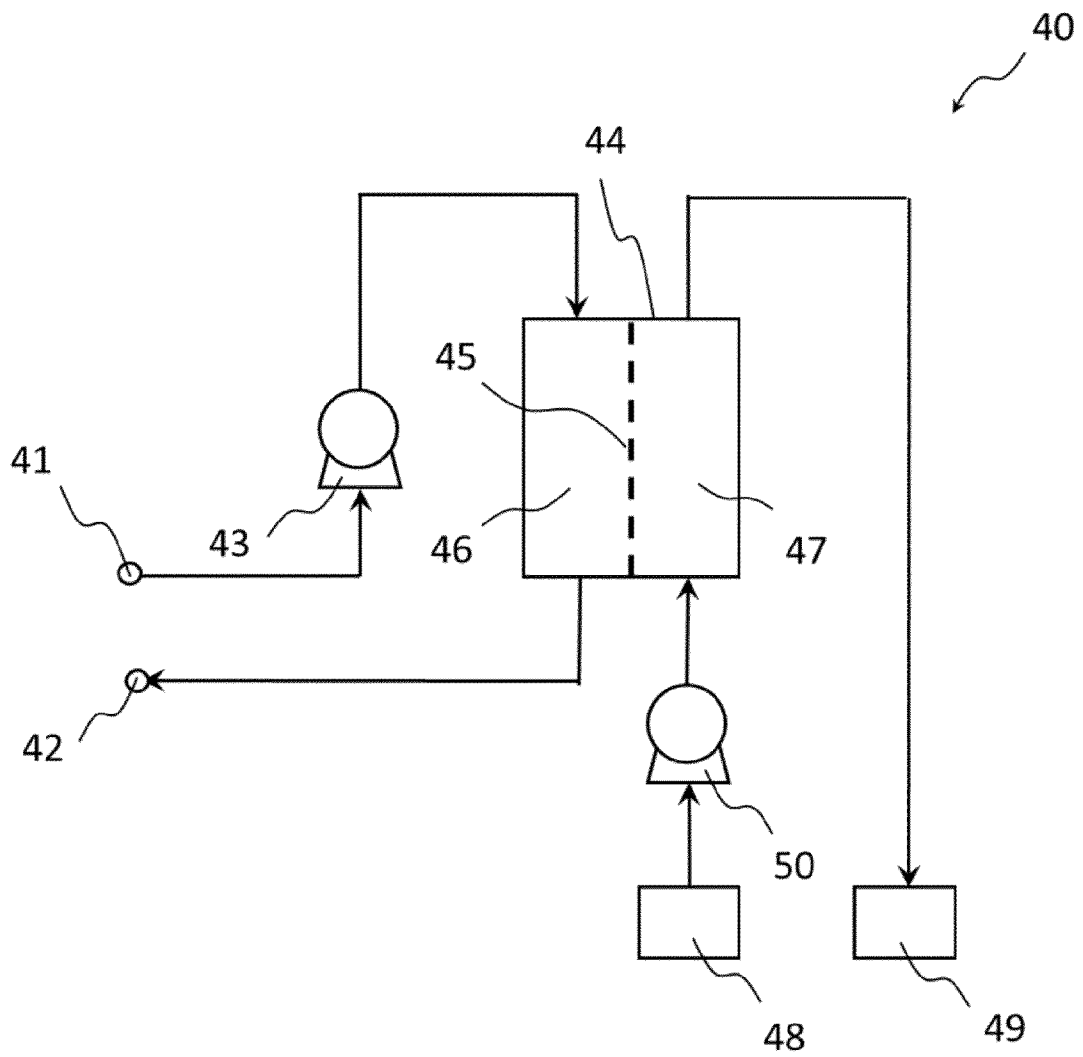
[図2]

図2



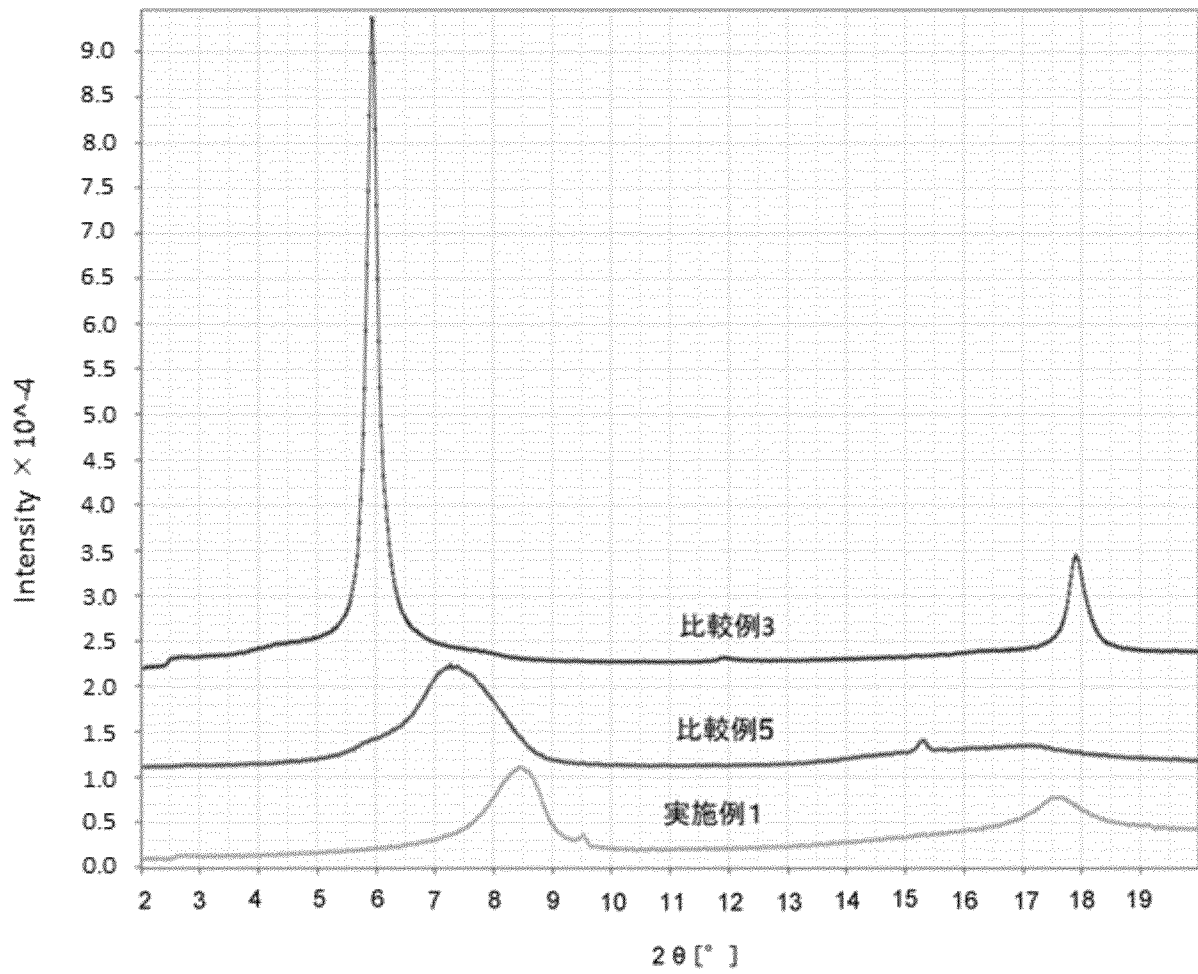
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01J 20/02</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/28</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/30</i> (2006.01)i; <i>C01B 32/921</i> (2017.01)i FI: B01J20/02 B; B01J20/02 C; B01J20/28 Z; B01J20/30; C01B32/921		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J20/02; B01J20/28; B01J20/30; C01B32/921		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111151304 A (WU, Xiaofeng) 15 May 2020 (2020-05-15) entire text, all drawings	1-14
A	CN 108793167 A (UNIV. SHAANXI SCIENCE & TECH.) 13 November 2018 (2018-11-13) entire text, all drawings	1-14
A	CN 111785534 A (UNIV. HUAZHONG SCIENCE TECH.) 16 October 2020 (2020-10-16) entire text, all drawings	1-14
A	CN 108245682 A (UNIV. PLA 2ND MILITARY MEDICAL) 06 July 2018 (2018-07-06) entire text, all drawings	1-14
A	JP 2017-076739 A (UNIV. OF TOKYO) 20 April 2017 (2017-04-20) entire text, all drawings	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 March 2022		Date of mailing of the international search report 05 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/002442

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 111151304 A	15 May 2020	(Family: none)	
CN 108793167 A	13 November 2018	(Family: none)	
CN 111785534 A	16 October 2020	(Family: none)	
CN 108245682 A	06 July 2018	(Family: none)	
JP 2017-076739 A	20 April 2017	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 20/02(2006.01)i; B01J 20/28(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; C01B 32/921(2017.01)i FI: B01J20/02 B; B01J20/02 C; B01J20/28 Z; B01J20/30; C01B32/921</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01J20/02; B01J20/28; B01J20/30; C01B32/921</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	CN 111151304 A (WU, Xiaofeng) 15.05.2020 (2020 - 05 - 15) 全文, 全図	1-14								
A	CN 108793167 A (UNIV SHAANXI SCIENCE & TECH) 13.11.2018 (2018 - 11 - 13) 全文, 全図	1-14								
A	CN 111785534 A (UNIV HUAZHONG SCIENCE TECH) 16.10.2020 (2020 - 10 - 16) 全文, 全図	1-14								
A	CN 108245682 A (UNIV PLA 2ND MILITARY MEDICAL) 06.07.2018 (2018 - 07 - 06) 全文, 全図	1-14								
A	JP 2017-076739 A (国立大学法人 東京大学) 20.04.2017 (2017 - 04 - 20) 全文, 全図	1-14								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p>	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
<p>国際調査を完了した日</p> <p>23.03.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>05.04.2022</p>									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>瀧 恭子 4Q 3559</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3468</p>									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/002442

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 111151304 A	15.05.2020	(ファミリーなし)	
CN 108793167 A	13.11.2018	(ファミリーなし)	
CN 111785534 A	16.10.2020	(ファミリーなし)	
CN 108245682 A	06.07.2018	(ファミリーなし)	
JP 2017-076739 A	20.04.2017	(ファミリーなし)	