



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119031979 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 26

(21) 申请号 202380034701.4

(22) 申请日 2023.04.20

(30) 优先权数据

2022-070348 2022.04.21 JP

2022-112701 2022.07.13 JP

2022-163375 2022.10.11 JP

PCT/JP2022/037909 2022.10.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/015824 2023.04.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/204279 JA 2023.10.26

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 木村祐树 冈村一太郎 部田武志

小林雄祐 涌井广道 小豆岛健护

田村功一

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

专利代理师 韩聪

(51) Int.Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

A61K 9/14 (2006.01)

A61K 33/00 (2006.01)

A61M 1/16 (2006.01)

A61M 1/36 (2006.01)

A61P 7/00 (2006.01)

A61P 13/12 (2006.01)

A61P 39/02 (2006.01)

B01D 15/00 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页 附图3页

(54) 发明名称

吸附材料、吸附片、分离膜、人工透析机器及
制造方法

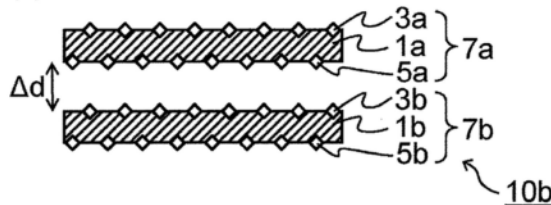
(57) 摘要

本公开的一个目的是提供用于吸附比非专利文献1广泛的吸附质的新型吸附材料。另外,本公开的目的还在于提供使用该吸附材料的吸附片、分离膜、人工透析机器及制造方法。本公开的吸附材料用于吸附致病物质,所述吸附材料包含具有一个或多个层的2维粒子,所述层包含由以下式: M_mX_n (式中,M是至少一种第3、4、5、6、7族金属,X是碳原子、氮原子或它们的组合,n是1以上且4以下,m是大于n且5以下)表示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或终端T(T是选自自由羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子组成的组中的至少一种)。

1(a)



1(b)



1. 用于吸附致病物质的吸附材料,其包含具有一个或多个层的2维粒子,所述层包含由以下式:



(式中,M是至少一种第3、4、5、6、7族金属,

X是碳原子、氮原子或它们的组合,

n是1以上且4以下,

m是大于n且5以下)

表示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或终端T(T是选自由羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子组成的组中的至少一种)。

2. 根据权利要求1所述的吸附材料,其中,所述致病物质包含蛋白质。

3. 根据权利要求1或2所述的吸附材料,其中,所述致病物质包含分子量为100以上的尿毒症性物质。

4. 根据权利要求3所述的吸附材料,其中,所述尿毒症性物质包含 β 2-微球蛋白。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的吸附材料,其中,所述致病物质包含细胞因子。

6. 根据权利要求5所述的吸附材料,其中,所述细胞因子包含选自由白细胞介素类、干扰素类、趋化因子、造血因子、细胞生长因子和肿瘤坏死因子组成的组中的至少一种。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的吸附材料,其中,所述致病物质包含电解质。

8. 根据权利要求7所述的吸附材料,其中,所述电解质包含选自由 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 组成的组中的至少一种。

9. 吸附片,其包含权利要求1-8中任一项所述的吸附材料。

10. 分离膜,其包含权利要求1-8中任一项所述的吸附材料。

11. 人工透析机器,其包含权利要求1-8中任一项所述的吸附材料。

12. 用于吸附致病物质的吸附材料的制造方法,其包括:

(a) 准备指定的前体;和

(b) 使用蚀刻液,从所述前体除去至少一部分A原子,由此得到蚀刻处理物;

(c) 清洗所述蚀刻处理物,得到蚀刻清洗处理物;

将所述蚀刻清洗处理物用作2维粒子,得到吸附材料。

吸附材料、吸附片、分离膜、人工透析机器及制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及吸附材料、吸附片、分离膜、人工透析机器及制造方法。

背景技术

[0002] 肾疾病的患者数有逐年增加的倾向,根据日本透析医学会的统计,慢性透析患者数从2010年到2020年之间增加了约17%。如果肾功能因肾疾病而降低,则致病物质在血液中蓄积,其结果可引起尿毒症、电解质代谢异常症、自身免疫疾病等。为了治疗伴随这种肾疾病的各种症状,使用将致病物质除去体外的血液透析型肾功能代用器等。

[0003] 在非专利文献1中,作为在血液透析型的肾功能代用器中使用的过滤器,记载了将固定了十六胺的纤维素珠作为吸附体的吸附型血液净化器。

[0004] 现有技术文献

[0005] 非专利文献

[0006] 非专利文献1:医疗机器附件《Lixelle》,Kaneka株式会社,2017年1月修订(第10版)

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 在非专利文献1所记载的吸附材料中,限定了吸附质的种类。

[0009] 本公开的一个目的是提供用于吸附比非专利文献1广泛的吸附质的新型吸附材料。另外,本公开的目的还在于提供使用该吸附材料的吸附片、分离膜、人工透析机器以及该吸附剂的制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本公开的吸附材料用于吸附致病物质,所述吸附材料包含具有一个或多个层的2维粒子,

[0012] 所述层包含由以下式:

[0013] $M_m X_n$

[0014] (式中,M是至少一种第3、4、5、6、7族金属,

[0015] X是碳原子、氮原子或它们的组合,

[0016] n是1以上且4以下,

[0017] m是大于n且5以下)

[0018] 表示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或终端T(T是选自由羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子组成的组中的至少一种)。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本公开,可以提供用于吸附比非专利文献1广泛的吸附质的新型吸附材料。另外,本公开也可以提供使用了用于吸附比非专利文献1广泛的吸附质的吸附材料的吸附片、分离膜、人工透析机器、以及该吸附材料的制造方法。

[0021] 附图简单说明

[0022] 图1是表示可用于本发明的吸附材料的作为层状材料的2维粒子的简略示意剖面图,其中(a)表示单层MXene, (b)表示多层(例示性地为双层)MXene。

[0023] 图2是示意性地例示了使用了本发明涉及的吸附材料的人工透析机器的一个实例的图。

[0024] 图3是示意性地例示了使用了本发明涉及的吸附材料的人工透析机器的另一个实例的图。

[0025] 发明的具体实施方式

[0026] (实施方式1:吸附材料)

[0027] 本公开的吸附材料用于吸附致病物质,

[0028] 其包含具有一个或多个层的2维粒子,

[0029] 所述层包含由以下组成式:

[0030] M_mX_n

[0031] (式中,M是至少一种第3、4、5、6、7族金属,

[0032] X是碳原子、氮原子或它们的组合,

[0033] n是1以上且4以下,

[0034] m是大于n且5以下)

[0035] 表示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或终端T(T是选自由羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子组成的组中的至少一种)。

[0036] 根据本公开,能够提供可吸附多种吸附质的吸附材料,特别是能够提供可吸附致病物质的吸附材料。虽然本公开不应限于特定的理论来解释,认为本公开的吸附材料可吸附多种吸附质的理由如下所述。

[0037] 即,本公开的吸附材料中所含的2维粒子是也被称为MXene的层状材料的粒子,在由 M_mX_n 表示的层主体的表面具有一个或多个修饰或终端T(T是选自由羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子组成的组中的至少一种)。根据该结构,在2维粒子所含的层中存在带电荷的位置,且2维粒子的层表面通常带负电荷。另外,2维粒子的端面(2维粒子的层的周边)通常带正电荷。因此,从2维粒子整体来看,有带正电荷的吸附质(例如阳离子等)被吸附在层之间,带负电荷的吸附质(例如阴离子等)被吸附在层的端面的倾向。

[0038] 本公开的发明人对上述2维粒子可吸附的吸附质进行了研究,发现2维粒子除了可吸附上述带正电荷或负电荷的吸附质之外,还可吸附蛋白质等较高分子量的化合物。

[0039] 上述2维粒子可以理解为层状材料或层状化合物,也表示为“ $M_mX_nT_s$ ”,其中,s为任意数,以往也可以使用x或z代替s。典型地,n可以是1、2、3或4,但不限于此。

[0040] 另外,在本公开中,有时将上述层称为MXene层,有时将上述2维粒子称为MXene 2维粒子或MXene粒子。

[0041] 在MXene的上述式中,优选M是选自由Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和Mn组成的组中的至少一种,至少包含Ti,更优选是选自由Ti、V、Cr和Mo组成的组中的至少一种,至少包含Ti。

[0042] Ti原子在M中的比例可以优选是50原子%以上且100原子%以下,更优选是70原子%以上且100原子%以下,进一步优选是90原子%以上且100原子%以下。

[0043] 对于MXene,已知上述式: M_mX_n 如下表示。 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 、 $Nb_{1.3}C$ 、 $Mo_{1.3}Y_{0.6}C$ (上述式中, “1.3”和“0.6”分别意味着约1.3(=4/3)和约0.6(=2/3))、

[0044] 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 、 $(Hf_2V)C_2$ 、 $(Hf_2Mn)C_2$ 、 $(V_2Ti)C_2$ 、 $(Cr_2Ti)C_2$ 、 $(Cr_2V)C_2$ 、 $(Cr_2Nb)C_2$ 、 $(Cr_2Ta)C_2$ 、 $(Mo_2Sc)C_2$ 、 $(Mo_2Ti)C_2$ 、 $(Mo_2Zr)C_2$ 、 $(Mo_2Hf)C_2$ 、 $(Mo_2V)C_2$ 、 $(Mo_2Nb)C_2$ 、 $(Mo_2Ta)C_2$ 、 $(W_2Ti)C_2$ 、 $(W_2Zr)C_2$ 、 $(W_2Hf)C_2$ 、

[0045] Ti_4N_3 、 V_4C_3 、 Nb_4C_3 、 Ta_4C_3 、 $(Ti, Nb)_4C_3$ 、 $(Nb, Zr)_4C_3$ 、 $(Ti_2Nb_2)C_3$ 、 $(Ti_2Ta_2)C_3$ 、 $(V_2Ti_2)C_3$ 、 $(V_2Nb_2)C_3$ 、 $(V_2Ta_2)C_3$ 、 $(Nb_2Ta_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ti_2)C_3$ 、 $(Cr_2V_2)C_3$ 、 $(Cr_2Nb_2)C_3$ 、 $(Cr_2Ta_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ti_2)C_3$ 、 $(Mo_2Zr_2)C_3$ 、 $(Mo_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_2V_2)C_3$ 、 $(Mo_2Nb_2)C_3$ 、 $(Mo_2Ta_2)C_3$ 、 $(W_2Ti_2)C_3$ 、 $(W_2Zr_2)C_3$ 、 $(W_2Hf_2)C_3$ 、 $(Mo_{2.7}V_{1.3})C_3$ (上述式中, “2.7”和“1.3”分别意味着约2.7(=8/3)和约1.3(=4/3))。

[0046] 典型地, 在上述式中, 可以为M包含Ti、X是碳原子或氮原子的那种, 优选可以为M是Ti、X是碳原子的那种。例如, MAX相是 Ti_3AlC_2 , MXene是 $Ti_3C_2T_s$ (换言之, M是Ti, X是C, n是2, m是3)。

[0047] 另外, 在本公开中, MXene可以包含较少量、例如相对于原始A原子为10质量%以下的源自前体的MAX相的A原子。A原子的残留量优选可以是8质量%以下, 更优选可以是6质量%以下。但是, 即使A原子的残留量超过10质量%, 根据2维粒子的用途和使用条件, 也可以没有问题。

[0048] 上述2维粒子是包含图1(a)中示意性例示的一层MXene的粒子(以下简称为“MXene粒子”)10a(单层MXene粒子)的集合物。MXene粒子10a更具体是具有由 M_mX_n 表示的层主体(M_mX_n 层)1a和存在于层主体1a的表面(更具体地, 在各层中相互面向的两个表面的至少一方)的修饰或终端T3a、5a的MXene层7a。因此, MXene层7a也表示为“ $M_mX_nT_s$ ”, s是任意数。

[0049] 上述2维粒子可以包含一个或多个层。如图1(b)中示意性所示, 作为多个的层MXene粒子(多层MXene粒子)可举出双层MXene粒子10b, 但并不限于此。图1(b)中的1b、3b、5b、7b与上述图1(a)中的1a、3a、5a、7a相同。多层MXene粒子的相邻的2个MXene层(例如, 7a和7b)可以不必完全分离, 可以部分接触。上述MXene粒子10a是上述多层MXene粒子10b分别分离而以一个层存在的粒子, 有时是残留有未分离的多层MXene粒子10b的上述单层MXene粒子10a和多层MXene粒子10b的混合物。

[0050] 虽然不限定本实施方式, 但MXene粒子所含的各层(相当于上述MXene层7a、7b)的厚度例如可以是0.8nm以上且5nm以下, 特别是0.8nm以上且3nm以下(主要可根据各层所含的M原子层的数而不同)。对于可包含的多层MXene粒子的各个层叠体, 层间距离(或空隙尺寸, 图1(b)中用 Δd 表示)例如可以是0.8nm以上且10nm以下, 特别是0.8nm以上且5nm以下, 更特别是约1nm, 层的总数可以是2以上且20000以下。

[0051] 在一个方面中, (2维粒子的二维面的长径的平均值)/(2维粒子的厚度的平均值)的比率是1.2以上, 优选是1.5以上, 更优选是2以上。上述2维粒子的二维面的长径的平均值和上述2维粒子的厚度的平均值可以通过后述的方法求出。

[0052] 在一个方面中, 本实施方式中的2维粒子优选上述可包含的多层MXene粒子含有经过分层(delamination)处理得到的层数少的2维粒子。上述“层数少”是指例如MXene层的层叠数为6层以下。另外, 层数少的多层MXene粒子的层叠方向的厚度优选是15nm以下, 更优选是10nm以下。以下, 有时将该“层数少的多层MXene粒子”称为“少层MXene粒子”。另外, 有时

将单层MXene粒子和少层MXene粒子一起称为“单层·少层MXene粒子”。通过包含单层·少层MXene粒子,可以提高得到的膜的导电率。

[0053] 在层数少的多层MXene粒子中,(2维粒子的二维面的长径的平均值)/(2维粒子的厚度的平均值)的比率是1.2以上,优选是1.5以上且10以下,更优选是2以上且5以下。以下,有时将该“层数少的MXene粒子”称为“少层MXene粒子”。另外,有时将单层MXene粒子和少层MXene粒子一起称为“单层·少层MXene粒子”。由此,包含2维粒子的膜的成膜性可以变得良好。

[0054] 作为上述单层·少层MXene粒子,例如可举出经过分层处理得到的2维粒子等。

[0055] 在一个方面中,本实施方式的2维粒子优选包含单层MXene粒子和少层MXene粒子,即单层·少层MXene粒子。在本实施方式的2维粒子中,厚度为15nm以下的单层·少层MXene粒子的比例优选是90体积%以上,更优选是95体积%以上。由此,包含2维粒子的膜的成膜性可以变得良好。

[0056] (2维粒子的二维面的长径的平均值)

[0057] 本实施方式的2维粒子的二维面的长径的平均值是0.01 μ m以上且20 μ m以下。以下,二维面的长径的平均值有时称为“平均薄片尺寸(Flake Size)”。

[0058] 上述平均薄片尺寸越大,在包含2维粒子的材料中,2维粒子的取向性变得越良好。2维粒子的取向性例如可以通过包含2维粒子的材料的导电率来评价。

[0059] 二维面的长径的平均值优选是0.02 μ m以上,更优选是0.05 μ m以上。在通过对MXene实施超声波处理而进行MXene的分层处理的情况下,由于通过超声波处理使大部分的MXene以长径小径化至约数百nm,因此认为由通过超声波处理被分层的单层MXene形成的膜的2维粒子的取向性低。

[0060] 从分散介质中的分散性的观点出发,二维面的长径的平均值是20 μ m以下,优选是15 μ m以下,更优选是10 μ m以下。

[0061] 上述二维面的长径是指在电子显微镜照片中将各MXene粒子近似为椭圆形状时的长径,上述二维面的长径的平均值是指80粒子以上的上述长径的个数平均。作为电子显微镜,能够使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)照片。

[0062] 本实施方式的2维粒子的长径的平均值可以使包含该2维粒子的材料溶解于溶剂中,使上述2维粒子分散于该溶剂中来测定。或者,也可以根据上述材料的SEM图像来测定。

[0063] (2维粒子的厚度的平均值)

[0064] 本实施方式的2维粒子的厚度的平均值优选是1nm以上且15nm以下。上述厚度优选是10nm以下,更优选是7nm以下,进一步优选是5nm以下。另一方面,如果考虑单层MXene粒子的厚度,则2维粒子的厚度的下限可以是1nm。

[0065] 上述2维粒子的厚度的平均值可作为基于原子力显微镜(AFM)照片或透射型电子显微镜(TEM)照片的数均尺寸(例如,至少40个的数量平均)来求出。

[0066] 以下,对上述2维粒子的制造方法进行详细说明,但并不限定于该实施方式。

[0067] 上述2维粒子的制造方法,其包括:

[0068] (a) 准备指定的前体,

[0069] (b) 使用蚀刻液,从上述前体除去至少一部分A原子,由此得到蚀刻处理物,和

[0070] (c) 清洗上述蚀刻处理物,得到蚀刻清洗处理物;

[0071] 上述方法还可进一步包括：

[0072] (d) 将上述蚀刻清洗处理物和含有金属阳离子的金属化合物混合，得到在上述蚀刻清洗处理物中插层有上述金属阳离子的插层 (intercalation) 处理物，

[0073] (e) 搅拌上述插层处理物，得到上述插层处理物分层的分层处理物。

[0074] 在一个方面中，能够将上述蚀刻处理物、分层处理物作为上述2维粒子使用，优选将上述蚀刻清洗处理物作为上述2维粒子使用。

[0075] 以下，对各工序进行详细说明。

[0076] 工序 (a)

[0077] 首先，准备指定的前体。在本实施方式中可以使用的指定的前体是作为MXene的前体的MAX相，

[0078] 由以下的式表示：

[0079] M_mAX_n

[0080] (式中，M是至少一种第3、4、5、6、7族金属，至少包含Ti，X是碳原子、氮原子或它们的组合，

[0081] A是至少一种第12、13、14、15、16族金属，

[0082] n是1以上且4以下，

[0083] m是大于n且5以下)。

[0084] 上述M、X、n及m如上所述。

[0085] A是至少一种第12、13、14、15、16族元素，通常是A族元素，典型地，是IIIA族和IVA族，更具体地，可以包含选自由Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、S和Cd组成的组中的至少一种，优选是Al。

[0086] MAX相在由 M_mX_n 表示的双层 (各X可以具有位于M的八面体阵列中的晶格) 之间，具有由A原子构成的层所处的晶体结构。MAX相具有下述重复单元，但并不限于此，关于重复单元，典型地，在 $m=n+1$ 的情况下，在n+1层的M原子的层的每层之间配置一层X原子的层 (也统称为“ M_mX_n 层”)，并且A原子的层 (“A原子层”) 配置为第n+1的M原子的层的下一层。

[0087] 上述MAX相能够通过已知的方法制造。例如，将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末用球磨机混合，将得到的混合粉末在Ar气氛下烧成，得到烧成体 (块状的MAX相)。然后，将得到的烧成体用立铣刀粉碎，能够得到下一工序用的粉末状MAX相。

[0088] 工序 (b)

[0089] 在工序 (b) 中，使用蚀刻液，进行通过蚀刻从上述前体的 M_mAX_n 除去A原子的至少一部分的蚀刻处理。由此，可以得到前体中的由 M_mX_n 表示的层保持不变、除去了由A原子构成的层的至少一部分的处理物。

[0090] 上述蚀刻液可以含有HF、HCl、HBr、HI、硫酸、磷酸、硝酸等酸，典型地可以使用含有F原子的蚀刻液。作为该蚀刻液，可举出LiF与盐酸的混合液；氢氟酸与盐酸的混合液；含有氢氟酸的混合液等，这些混合液可以进一步含有磷酸等。上述蚀刻液典型地可以是水溶液。

[0091] 作为使用上述蚀刻液的蚀刻的操作及其他条件，可以采用以往实施的条件。

[0092] 工序 (c)

[0093] 在工序 (c) 中，对通过蚀刻处理得到的处理物进行清洗，得到蚀刻清洗处理物。通过进行清洗，能够充分除去蚀刻处理中使用的酸等。

[0094] 清洗可以使用清洗液来实施,典型地可以通过混合蚀刻处理物和清洗液来实施。该清洗液典型地含有水,优选纯水。另一方面,除了纯水之外,还可以进一步含有少量的盐酸等。与蚀刻处理物混合的清洗液的量、蚀刻处理物与清洗液的混合方法没有特别限定。例如,作为该混合方法,可举出使蚀刻处理物和清洗液共存,进行搅拌、离心分离等。作为搅拌方法,可举出使用手动振动(handshake)、自动振动器、共享混合器、罐磨机等搅拌方法。搅拌速度、搅拌时间等的搅拌程度可以根据成为处理对象的蚀刻处理物的量或浓度等进行调整。上述清洗液中的清洗可以进行1次以上,优选多次进行上述清洗液中的清洗。例如,具体而言,上述清洗液中的清洗可以通过依次进行工序(i)(在处理物或下述(iii)中得到的剩余沉淀物中)加入清洗液进行搅拌、工序(ii)离心分离搅拌物、工序(iii)离心分离后废弃上清液来实施,将工序(i)~(iii)在2次以上、例如15次以下的范围内反复进行。

[0095] 工序(d)

[0096] 在工序(d)中,使用含有金属阳离子的金属化合物,进行对上述蚀刻清洗处理物插层金属阳离子的插层处理,得到插层处理物。由此,可得到上述金属阳离子插层在两个相邻的 M_mX_n 层之间的插层处理物。该插层处理也可以在分散介质中进行。

[0097] 上述金属阳离子可以与上述2维粒子中所含的金属阳离子相同,包含Li阳离子,也可以包含其他金属阳离子。

[0098] 但是,上述金属阳离子的金属与上述M原子不同。另外,上述金属阳离子的金属与前体中所含的A原子不同。

[0099] 作为上述金属化合物,可举出上述金属阳离子和阴离子结合的离子化合物。例如可举出上述金属阳离子的碘化物、磷酸盐、包括硫酸盐的硫化物盐、硝酸盐、醋酸盐、羧酸盐。作为上述金属阳离子,优选锂离子,作为金属化合物,优选含有锂离子的金属化合物,更优选锂离子的离子化合物,进一步优选锂离子的碘化物、磷酸盐、硫化物盐中的1种以上。如果使用锂离子作为金属离子,则与锂离子水合的水具有最负的介电常数,因此认为变得容易单层化。

[0100] 插层处理的具体方法没有特别限定,例如可以将蚀刻清洗处理物和金属化合物混合,进行搅拌,也可以静置。例如可举出在室温下搅拌。上述搅拌的方法例如可举出使用搅拌棒等搅拌器的方法、使用搅拌叶片的方法、使用混合器的方法、以及使用离心装置的方法等,搅拌时间能够根据单层·少层MXene粒子的制造规模来设定,例如能够设定在12~24小时之间。

[0101] 插层处理可以在分散介质的存在下实施。作为分散介质,例如可举出水;N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、二甲基亚砷、乙二醇、醋酸等有机介质等。

[0102] 分散介质、蚀刻清洗处理物和金属化合物的混合顺序没有特别限定,在一个方面中,可以将分散介质和蚀刻清洗处理物混合后,混合金属化合物。典型地,可以将进行蚀刻处理后的蚀刻液作为分散介质。

[0103] 插层处理典型地可以对蚀刻清洗处理物实施,但在另一个方面中,也可以与蚀刻处理同时对上述前体实施。具体而言,该蚀刻和插层处理包括将前体、蚀刻液和含有金属阳离子的金属化合物混合,从上述前体除去至少一部分A原子,并将金属阳离子插层到除去了A原子的前体中,从而得到插层处理物。由此,可以得到从前体(MAX)除去A原子的至少一部

分的同时前体中的 M_mX_n 层残留着、在相邻的多个 M_mX_n 层之间插层有金属阳离子的插层处理物。

[0104] 作为在上述蚀刻和插层处理中使用的蚀刻液和金属化合物,可以分别使用与在工序(b)中使用的蚀刻液和上述金属化合物同样的物质。

[0105] 工序(e)

[0106] 在工序(e)中,搅拌上述插层处理物,进行将上述插层处理物分层的分层处理,得到分层处理物。通过该搅拌,对插层处理物施加剪切应力,可以剥离相邻的两个 M_mX_n 层之间的至少一部分,可以使MXene粒子单层·少层化。

[0107] 分层处理的条件没有特别限定,能够用已知的方法进行。例如,作为对插层处理物施加剪切应力的方法,可举出在分散介质中使插层处理物分散而搅拌的方法。作为搅拌方法,可举出使用机械式振动器、涡流混合器、均化器、超声波处理、手动振动、自动振动器等搅拌。搅拌速度、搅拌时间等的搅拌程度可以根据成为处理对象的处理物的量或浓度等进行调整。例如可举出,将上述插层后的浆料离心分离而废弃上清液后,向剩余的沉淀物中添加纯水,进行通过例如手动振动或自动振动器的搅拌,进行层分离。关于未剥离物的除去,可举出离心分离而废弃上清液后,用水清洗剩余的沉淀物的工序。例如,(i)在上清液废弃后的剩余沉淀物中追加纯水,搅拌,(ii)离心分离,(iii)回收上清液。将该(i)~(iii)的操作反复进行1次以上、优选2次以上且10次以下,作为分层处理物,可以得到包含单层·少层MXene粒子的上清液。或者,也可以对该上清液进行离心分离,废弃离心分离后的上清液,作为分层处理物,得到单层·少层MXene粒子的粘土。

[0108] 上述分层处理物还可以进一步清洗。通过该清洗,可以除去杂质等的至少一部分。以下,将清洗分层处理物而得到的处理物也称为分层清洗处理物,该分层清洗处理物包含在分层处理物的技术范围内。

[0109] 在一个方面中,上述清洗可以使用清洗液来实施,典型地,可以通过混合分层处理物和清洗液来实施。在另一个方面中,上述清洗可以通过在对上述分层处理物进行酸处理后,混合该酸处理物和清洗液来实施。作为该酸,可以适当使用盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、高氯酸、氢碘酸、氢溴酸、氢氟酸等无机酸;醋酸、柠檬酸、草酸、苯甲酸、山梨酸等有机酸,酸溶液中的酸的浓度能够根据分层处理物适当调整。另外,上述清洗液中的清洗可以通过依次进行工序(i)(在处理物或下述(iii)中得到的剩余沉淀物中)加入清洗液进行搅拌、工序(ii)离心分离搅拌物、工序(iii)离心分离后废弃上清液来实施,将工序(i)~(iii)在2次以上、例如15次以下的范围内反复进行。上述搅拌可以使用手动振动、自动振动器、共享混合器、罐磨机等实施。酸处理只要进行1次以上即可,根据需要,可以在2次以上、例如10次以下的范围内进行与新鲜的酸溶液(未用于酸处理的酸溶液)混合、搅拌的操作。作为上述清洗液,能够使用与工序(c)中的清洗液同样的清洗液,例如具体而言,作为清洗液,可以使用水,优选纯水。上述混合可以通过与工序(c)中的混合方法同样的方法实施,例如具体而言,可举出进行搅拌、离心分离等。作为搅拌方法,可举出使用手动振动、自动振动器、共享混合器、罐磨机等搅拌方法。

[0110] 上述说明的制造方法中的中间体和目的物,例如上述插层处理物和分层处理物可以通过吸引过滤、加热干燥、冷冻干燥、真空干燥等进行干燥。

[0111] 本公开的膜中的2维粒子的比例优选是20体积%以上且100体积%以下,更优选是

50体积%以上且100体积%以下,进一步优选是70体积%以上且100体积%以下,更进一步优选是90体积%以上且100体积%以下,再进一步优选为95体积%以上且100体积%以下。

[0112] 本公开的吸附材料,除了2维粒子之外,还可以进一步包含选自陶瓷、金属和树脂的一种以上材料。例如,在本实施方式的吸附材料包含陶瓷、金属、树脂等材料的情况下,可容易稳定发挥吸附性能。

[0113] 作为上述陶瓷,可举出二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化镁、氧化铈、氧化锌、钛酸钡系、六铁氧体、莫来石等金属氧化物、氮化硅、氮化钛、氮化铝、碳化硅、碳化钛、碳化钨、碳化硼、硼化钛等非氧化物陶瓷。

[0114] 作为上述金属,可举出铁、钛、镁、铝等第2族~第13族金属;以上述第2族~第13族的金属为基础的合金。

[0115] 上述树脂可以是天然树脂和合成树脂中的任一种,可举出亲水性树脂和疏水性树脂。该亲水性树脂可以包含在疏水性树脂中配合表面活性剂等亲水性助剂而呈亲水性的树脂和用亲水基团修饰疏水树脂一部分的树脂。

[0116] 作为上述亲水性树脂,可举出具有极性基团(例如羟基、取代或未取代的氨基、羧基、磺酸基、羰基、酯键、酰胺键等)的树脂,具体而言,可举出纤维素、醋酸纤维素、再生纤维素等纤维素系树脂;聚砜、聚醚砜等聚砜系树脂;亲水性聚氨酯;聚乙烯醇及其共聚物;海藻酸钠;丙烯酸树脂;取代或未取代的聚丙烯酰胺;丙烯腈;聚苯胺磺酸;尼龙等聚酰胺树脂。

[0117] 在一个方面中,作为上述亲水性树脂优选具有可与上述层的修饰或终端T形成氢键的基团作为极性基团的树脂。作为该基团,可举出羟基、羧基、磺酸基、羰基、酰胺键等。作为具有这些基团的树脂,例如可举出水溶性聚氨酯、聚乙烯醇、海藻酸钠、丙烯酸系水溶性聚合物、聚丙烯酰胺、聚苯胺磺酸和尼龙,其中优选水溶性聚氨酯、聚乙烯醇、海藻酸钠,更优选水溶性聚氨酯。

[0118] 在另一个方面中,作为上述亲水性树脂,优选丙烯酸树脂;聚丙烯腈;纤维素系树脂;聚砜系树脂;聚乙烯醇及其共聚物,更优选聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、纤维素、醋酸纤维素、聚砜、聚乙烯醇、聚乙烯醇与聚乙烯的共聚物,进一步优选聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、醋酸纤维素,更进一步优选聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯。这些树脂是可以供于透析或血液过滤等的树脂,将本公开的吸附材料应用于透析装置的情况下,可以是优选的。

[0119] 作为上述疏水性树脂,例如可举出不含上述极性基团的树脂等。

[0120] 本公开的吸附材料可以使用上述2维粒子制造。可以将上述2维粒子直接作为本公开的吸附材料,也可以将上述2维粒子和根据需要使用的选自陶瓷、金属和树脂中的1种以上材料混合,成形为指定的形状而作为吸附材料。

[0121] 在一个方面中,在上述吸附材料包含树脂的情况下,通过将上述2维粒子和树脂混合而形成混合物,对该混合物进行成形,从而能够制造吸附材料。

[0122] 上述2维粒子和树脂的混合可以在无溶剂下或分散介质的存在下实施。该分散介质典型为水,根据情况,除了水以外,还可以包含较少量(以整体基准计例如为30质量%以下,优选为20质量%以下)的其他液状物质。

[0123] 上述2维粒子和树脂的搅拌可以使用均化器、螺旋桨搅拌机、薄膜旋转型搅拌机、行星式搅拌机、机械式振动机、涡流混合器等分散装置进行。

[0124] 上述成形的方法没有特别限定,例如可以将上述2维粒子和树脂的混合物直接成

形为指定的形状,也可以将上述2维粒子、树脂和分散介质混合而得到混合物,将该混合物涂布在基材(例如基板),得到含有分散介质的前体膜,干燥该前体膜而除去前体膜中所含的分散介质的至少一部分,形成膜。作为上述涂布方法,例如可举出使用1流体喷嘴、2流体喷嘴、空气刷等喷嘴进行喷涂的方法,使用工作台涂布机、逗号涂布机、棒涂机的狭缝涂布,丝网印刷、金属掩模印刷等方法,通过旋涂、浸渍、滴加的涂布方法。

[0125] 上述涂布和干燥可以根据需要反复进行多次,直至得到所需厚度的膜为止。上述干燥例如可以使用常压烘箱或真空烘箱在400度以下的温度进行。

[0126] 在另一个方面中,在上述吸附材料包含陶瓷或金属的情况下,将上述2维粒子与例如粒状的陶瓷或金属混合,在2维粒子的组成能够维持的低温下加热,由此能够制造吸附材料。

[0127] 上述吸附材料用于吸附致病物质,例如可以用于吸附除去或吸附减少血液中的致病物质。上述吸附材料能够吸附致病物质这一点例如可以在使用人血浆的吸附试验中确认。

[0128] 致病物质优选包含蛋白质。作为该蛋白质,例如可举出:甲状旁腺激素、 $\beta 2$ -微球蛋白、肿瘤坏死因子(TNF)- α 等尿毒症性蛋白质(具体而言,中分子型尿毒症性物质);白细胞介素类、干扰素类、趋化因子、造血因子、细胞生长因子、肿瘤坏死因子等细胞因子(在一个方面中,白细胞介素18等炎症细胞因子);白蛋白、M蛋白等其他蛋白质。上述尿毒症性蛋白质(具体而言,中分子型尿毒症性物质)相当于尿毒症性物质,通过吸附它们,可以期待尿毒症的预防效果。上述炎症性细胞因子在生物体内可引起各种炎症症状,通过吸附它们,可期待炎症的预防效果。

[0129] 在本公开中,“尿毒症性”是指伴随肾脏功能的降低,血液中的浓度上升,可成为伴随急性肾损伤(包含急性肾衰竭)、慢性肾病(包含慢性肾衰竭、晚期肾衰竭)等肾疾病的各种症状,特别是伴随肾损伤的各种症状的原因。

[0130] 另外,通过吸附作为致病物质的炎症性物质,可期待对伴随炎症性疾病的各种症状的预防效果。作为伴随炎症性疾病的各种症状,可举出血管性痴呆、炎症性肠病、肝炎、心肌炎。

[0131] 上述致病物质优选包含电解质(离子性物质)。即,上述吸附材料也可以用于吸附电解质。作为该电解质,可举出阳离子、阴离子。作为该阳离子,可举出能在肾脏中排泄的阳离子,具体而言,可举出 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。在本公开中,作为阴离子,可举出能在肾脏中排泄的阴离子,具体而言,可举出含有P的阴离子(例如 PO_4^{3-})。

[0132] 肾功能降低时,上述电解质(特别是可在肾脏中排泄的电解质)在血中的浓度有时会变高,可引起高钠血症、高钾血症、高镁血症及高磷血症等电解质代谢异常症。通过用上述吸附材料吸附这些电解质,可期待电解质代谢异常症的预防效果。

[0133] 上述致病物质优选进一步包含肌酸酐、同型半胱氨酸或吲哚酚硫酸、对甲苯基硫酸等蛋白结合型尿毒症性物质;致癌物质等。即,上述吸附剂也可以用于吸附蛋白结合型尿毒症性物质和致癌性物质。因此,通过使用包含上述2维粒子的吸附材料作为透析装置中的分离膜,可期待上述各种疾病的治疗或预防效果。

[0134] 本公开的吸附材料可吸附上述吸附质,从而可期待预防或治疗伴随急性肾损伤(包含急性肾功能衰竭)、慢性肾病(包含慢性肾功能衰竭、晚期肾功能衰竭)等肾疾病的各

种症状,伴随炎症性疾病的各种症状,特别是伴随肾损伤和/或炎症性疾病的各种症状。具体地,可期待预防或治疗尿毒症;高钠血症、高钾血症、高镁血症及高磷血症等电解质代谢异常症;自身免疫疾病;感染性疾病;炎症性疾病;内分泌、代谢性疾病;循环系统疾病;血液疾病;消化系统疾病;神经疾病;恶性肿瘤;药物中毒;血管性痴呆、炎症性肠病、肝炎、心肌炎等炎症性疾病。

[0135] 吸附方法也包含在本发明的技术范围内,上述吸附方法包括使用上述吸附材料吸附上述致病物质。该吸附方法优选包括使用上述吸附材料吸附作为致病物质的蛋白质。上述吸附方法可以进一步包括吸附作为致病物质的电解质。即,上述吸附方法可以包括使用上述吸附材料吸附作为上述致病物质的上述蛋白质和电解质。该吸附方法还可以进一步包括使用上述吸附材料吸附其他吸附质。在一个方面中,该致病物质的吸附可以通过使包含作为致病物质的蛋白质、电解质等吸附质的液体与吸附材料接触来实施。包含该吸附质的液体可以含有蛋白质、电解质以外的物质作为致病物质。作为包含上述吸附质的液体的具体例,可举出血液、透析液等。

[0136] (实施方式2:吸附片)

[0137] 本实施方式中的吸附片包含上述吸附材料。该吸附片通过包含上述吸附材料,可吸附多种吸附质,特别是致病物质,并且吸附材料能够被物理固定,因此可稳定发挥吸附性能。

[0138] 本实施方式中的吸附片可以由上述吸附材料组成,除了上述吸附材料之外,还可以包含选自上述陶瓷、金属和树脂中的1种以上材料。作为该陶瓷、金属和树脂,能够分别使用与上述吸附材料中可含有的陶瓷、金属和树脂同样的材料。

[0139] 在本实施方式的吸附片还包含选自上述陶瓷、金属和树脂中的1种以上材料的情况下,上述吸附片可以具备上述吸附材料和该材料均匀混合的部件,也可以分别具备包含上述吸附材料的部件和包含该材料的部件。

[0140] 在一个方面中,本实施方式中的吸附片可以具备:包含选自上述陶瓷、金属和树脂中的1种的基材;以及包含上述吸附材料,配置在该基材上的膜。包含该吸附材料的膜可以覆盖基材表面的至少一部分,也可以覆盖基材表面的全部。

[0141] 上述吸附片可以通过在上述基材的表面形成包含吸附材料的膜来制造。制造包含该吸附材料的膜的方法没有特别限定,例如可以包括:将上述2维粒子、分散介质和根据需要的2维粒子混合,得到混合物,将该混合物涂布在上述基材上,得到包含分散介质的前体膜,通过干燥该前体膜,除去前体膜中所含的分散介质的至少一部分而形成膜。作为向上述基材涂布混合物的方法,例如能够使用浸渍、刷毛、辊、辊涂机、空气喷雾、真空喷雾、帘式流动涂布机、辊帘式涂布机、模涂机、静电涂装等通常使用的涂装方法。该吸附片的厚度和上述基板的厚度可以根据用途适当设定。

[0142] (实施方式3:分离膜)

[0143] 本实施方式中的分离膜包含上述吸附材料。该分离膜通过包含上述吸附材料,可吸附多种吸附质,特别是致病物质,并且吸附材料能够被物理固定,因此可稳定发挥吸附性能。本实施方式中的分离膜特别适合用于上述血液透析等的人工透析用分离膜。

[0144] 上述分离膜可以由上述吸附材料组成,除了上述吸附材料之外,还可以包含选自上述陶瓷、金属和树脂中的1种以上材料。在一个方面中,可以具备:基材;包含选自上述陶

瓷、金属和树脂中的1种的基材；以及包含上述吸附材料，配置在该基材上的膜。包含该吸附材料的膜可以覆盖基材表面的至少一部分，也可以覆盖基材表面的全部。该基材的形状没有特别限定，可以是薄膜状、片状、板状、多孔质状、中空丝状、珠状等。

[0145] 作为该陶瓷、金属和树脂，能够分别使用与上述吸附材料中可含有的陶瓷、金属和树脂同样的材料。其中，优选供于血液透析等的纤维素系、合成高分子系的材料，具体而言，可以优选使用聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、纤维素、醋酸纤维素、聚砒、聚乙烯醇、聚乙烯醇与乙烯的共聚物等乙烯醇共聚物等，更优选使用聚砒、聚甲基丙烯酸甲酯、醋酸纤维素，进一步优选使用聚砒、聚甲基丙烯酸甲酯。上述人工透析用分离膜的形态没有特别限定，例如可举出多孔质型、中空纤维型、平膜层叠型。

[0146] (实施方式4:人工透析机器)

[0147] 本实施方式中的人工透析机器包含上述吸附材料。该人工透析机器通过包含上述吸附材料，可以吸附多种吸附质，特别是致病物质，在血液透析、血液过滤、血液透析过滤、腹膜透析等中，可以用于各种废弃物的吸附除去。换言之，本实施方式的吸附材料能够用于进行上述血液透析、血液过滤、血液透析过滤、腹膜透析等的人工透析机器。

[0148] 上述人工透析机器被分类为例如血液透析机器、腹膜透析机器，血液透析机器被分为一通式(单通式)和循环式。进而，循环式包括REDY系统(再循环透析液系统)和其他系统。上述人工透析机器也可以通过从患者的血液和透析液的交叉流(cross flow)而不与血液接触的状态下除去尿素的方法、直接过滤血液的方法来分。另外，腹膜透析机器的主流是一通式。本实施方式的吸附材料能够用于这些血液透析、腹膜透析中的任一种，能够作为血液透析机器、腹膜透析机器等人工透析机器中的吸附膜、分离膜、吸附材料盒等使用。例如可举出，在使用于REDY系统(再循环透析液系统)时，在吸附材料盒中使用本实施方式的吸附材料。

[0149] 在图2中，作为使用本公开的吸附材料的人工透析机器的一个实例，示意性地示出一通式的血液透析机器。在图2的血液透析机器40中，从血液导入口41导入的处理前的血液通过血液用泵43输送到血液净化机器44。另一方面，从未使用的透析液箱48将透析液通过透析液用泵50输送到血液净化机器44。在血液净化机器44中，通过分离膜45对血液净化机器的血液通过区域46的血液实施血液透析、血液过滤透析或血液过滤，想要除去的物质通过分离膜45而移动到血液净化机器的透析液通过区域47。净化后的血液被输送到血液导出口42。另一方面，含有想要除去的物质的透析液通过区域47的透析液在使用后被输送到透析液箱49。虽然图2中未示出，但是可以具备如下装置，该装置包含在处理前和/或处理后的血液输送途中根据需要向血液补充药剂、蛋白质等的途径。另外，也可以设置用于测定血液流量、透析液流量、根据需要测定血液中的蛋白质浓度的传感器。另外，也可以设置在血液和/或透析液的流路的途中，根据需要能够开闭流路的开闭阀。

[0150] 在图3中，作为使用本公开的吸附剂的人工透析机器的另一个实例，示意性地示出一通式的血液透析机器。图2的血液透析机器40A与图2中的血液透析机器40的不同点在于，在血液用泵43A与血液净化机器44A之间配置有分离膜45A，以及在血液净化机器中作为将血液和透析液分开的膜配置半透膜51A。其他结构与图2中的血液透析机器40相同，标注相同的符号并省略说明。

[0151] 在图3的血液透析机器40A中，在使血液通过血液净化机器44A之前，与分离膜45A

接触,可吸附致病物质等吸附质,因此能够提高透析效率。

[0152] 分离膜45A可以被树脂等覆盖,以柱的形式配置。另外,在该柱中,也可以在该柱的血液流入侧和流出侧分别配置过滤器,以使血液分布在分离膜45A中。

[0153] 在图3的血液透析机器40A中,将血液和透析液分开的膜是半透膜51A,但也可以使用本公开的分离膜来代替该半透膜51A。

[0154] 通过以下的实施例更具体地说明本发明,但本发明并不限于此。

[0155] 实施例1

[0156] [MXene的制作]

[0157] 在实施例1、2中,依次实施以下详细说明的(1)前体(MAX)的准备、(2)前体的蚀刻、(3)清洗和干燥,制作2维粒子。

[0158] (1)前体(MAX)的准备

[0159] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(均为株式会社高纯度化学研究所制)以2:1:1的摩尔比投入到放入氧化锆球的球磨机中,混合24小时。将得到的混合粉末在Ar气氛下并在1350℃下烧成2小时。将由此得到的烧成体(块)用立铣刀粉碎至最大尺寸为40μm以下。从而,得到Ti₃AlC₂粒子作为前体(MAX)。

[0160] (2)前体的蚀刻

[0161] 使用上述方法制备的Ti₃AlC₂粒子(粉末),在下述蚀刻条件下进行蚀刻,得到包含来自Ti₃AlC₂粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0162] (蚀刻条件)

[0163] 前体:Ti₃AlC₂(网孔45μm过筛)

[0164] 蚀刻液组成:50质量%HF 6mL

[0165] H₂O 18mL

[0166] HCl(12M) 36mL

[0167] 前体投入量:3.0g

[0168] 蚀刻容器:100mL Iboy

[0169] 蚀刻温度:35℃

[0170] 蚀刻时间:24h

[0171] 搅拌棒转速:400rpm

[0172] 3)清洗及干燥

[0173] 将上述浆料分成2份,分别放入到2个50mL离心管中,使用离心分离机在3500G的条件下进行离心分离后,废弃上清液。向各离心管中添加纯水40mL,再次以3500G进行离心分离,分离除去上清液,将该操作反复进行11次。最终离心分离后,废弃上清液,得到Ti₃C₂T_s-水介质粘土。将得到的粘土用冷冻干燥制成干粉,得到2维粒子的干粉。

[0174] 实施例2

[0175] 在实施例2中,与实施例1同样地进行(1)前体(MAX)的准备之后,实施下述(2)的工序,与实施例1同样地进行(3)清洗和干燥,制作2维粒子。

[0176] (1)前体的准备:与实施例1相同

[0177] (2)前体的蚀刻

[0178] 前体:Ti₃AlC₂(网孔45μm过筛)

- [0179] 蚀刻液组成:50质量%HF 5mL
- [0180] H_2O 45mL
- [0181] 前体投入量:3.0g
- [0182] 蚀刻容器:100mL Iboy
- [0183] 蚀刻温度:35°C
- [0184] 蚀刻时间:24h
- [0185] 搅拌棒转速:400rpm
- [0186] (3) 清洗:与实施例1相同
- [0187] 实施例3
- [0188] 在实施例3中,与实施例1同样地进行(1)前体(MAX)的准备之后,实施下述(2)的工序,与实施例1同样地进行(3)清洗和干燥,制作2维粒子。
- [0189] (1) 前体的准备:与实施例1相同
- [0190] (2) 前体的蚀刻
- [0191] 前体: Ti_3AlC_2 (网孔45 μm 过筛)
- [0192] 蚀刻液组成:49质量%HF水溶液6mL
- [0193] H_2O 9mL
- [0194] 85质量% H_3PO_4 水溶液45mL
- [0195] 前体投入量:3.0g
- [0196] 蚀刻容器:100mL Iboy
- [0197] 蚀刻温度:35°C
- [0198] 蚀刻时间:24h
- [0199] 搅拌棒转速:400rpm
- [0200] (3) 清洗:与实施例1相同
- [0201] 实施例4
- [0202] 在实施例4中,与实施例1同样地进行(1)前体(MAX)的准备之后,实施下述(2)的工序,与实施例1同样地进行(3)清洗和干燥,制作2维粒子。
- [0203] (1) 前体的准备:与实施例1相同
- [0204] (2) 前体的蚀刻
- [0205] 前体: Ti_3AlC_2 (网孔45 μm 过筛)
- [0206] 蚀刻液组成:LiF 4.8g
- [0207] HCl (9M) 60mL
- [0208] 前体投入量:3.0g
- [0209] 蚀刻容器:100mL Iboy
- [0210] 蚀刻温度:35°C
- [0211] 蚀刻时间:24h
- [0212] 搅拌棒转速:400rpm
- [0213] (3) 清洗:与实施例1相同
- [0214] 实施例5
- [0215] 在实施例5中,依次实施以下详细说明书的(1)前体(MAX)的准备、(2)前体的蚀刻、

(3) 清洗和干燥, 制作2维粒子。

[0216] (1) 前体 (MAX) 的准备

[0217] 将Ti粉末73g、TiN粉末47.2g、Al粉末20.6g和C粉末9.2g (均为株式会社高纯度化学研究所制) 投入到放入氧化锆球的球磨机中, 混合24小时。将得到的混合粉末在Ar气氛下并在1400°C下烧成2小时。将由此得到的烧成体 (块) 用立铣刀粉碎至最大尺寸为40μm以下。从而, 得到Ti₃AlCN粒子作为前体 (MAX)。

[0218] (2) 前体的蚀刻

[0219] 使用上述方法制备的Ti₃AlCN粒子 (粉末), 在下述蚀刻条件下进行蚀刻, 得到包含来自Ti₃AlCN粉末的固体成分的固液混合物 (浆料)。

[0220] (蚀刻条件)

[0221] 前体: Ti₃AlCN (网孔45μm过筛)

[0222] 蚀刻液组成: 48质量% HF 6mL

[0223] 38.8质量% HCl 36mL

[0224] H₂O 18mL

[0225] 前体投入量: 3.0g

[0226] 蚀刻容器: 100mL Iboy

[0227] 蚀刻温度: 25°C

[0228] 蚀刻时间: 24h

[0229] 搅拌棒转速: 400rpm

[0230] (3) 清洗及干燥

[0231] 将上述浆料分成2份, 分别放入到2个50mL离心管中, 使用离心分离机在3500G的条件下进行离心分离后, 废弃上清液。向各离心管中添加纯水40mL, 再次以3500G进行离心分离, 分离除去上清液, 将该操作反复进行11次。最终离心分离后, 废弃上清液, 得到Ti₃CNT_s-水介质粘土。将得到的粘土用冷冻干燥制成干粉, 得到2维粒子的干粉。

[0232] 实施例6

[0233] 在实施例6中, 依次实施以下详细说明的 (1) 前体 (MAX) 的准备、(2) 前体的蚀刻、(3) 清洗和干燥, 制作2维粒子。

[0234] (1) 前体 (MAX) 的准备

[0235] 将V粉末21.5g、Al粉末6.3g和C粉末2.3g (均为株式会社高纯度化学研究所制) 投入到放入氧化锆球的球磨机中, 混合24小时。将得到的混合粉末在Ar气氛下并在1550°C下烧成2小时。将由此得到的烧成体 (块) 用颚式破碎机粉碎至最大尺寸为45μm以下。从而, 得到V₂AlC粒子作为前体 (MAX)。

[0236] (2) 前体的蚀刻

[0237] 使用上述方法制备的V₂AlC粒子 (粉末), 在下述蚀刻条件下进行蚀刻, 得到包含来自V₂AlC粉末的固体成分的固液混合物 (浆料)。

[0238] (蚀刻条件)

[0239] 前体: V₂AlC (网孔45μm过筛)

[0240] 蚀刻液组成: 48质量% HF 6mL

[0241] 38.8质量% HCl 24mL

[0242] 前体投入量:3.0g

[0243] 蚀刻容器:100mL Iboy

[0244] 蚀刻温度:50°C

[0245] 蚀刻时间:48h

[0246] 搅拌棒转速:400rpm

[0247] (3) 清洗及干燥

[0248] 将上述浆料分成2份,分别放入到2个50mL离心管中,使用离心分离机在3500G的条件下进行离心分离后,废弃上清液。向各离心管中添加纯水40mL,再次以3500G进行离心分离,分离除去上清液,将该操作反复进行11次。最终离心分离后,废弃上清液,得到 V_2CT_s -水介质粘土。将得到的粘土用冷冻干燥制成干粉,得到2维粒子的干粉。

[0249] 实施例7

[0250] 在实施例7中,依次实施以下详细说明书的(1)前体(MAX)的准备、(2)前体的蚀刻、(3)清洗和干燥,制作2维粒子。

[0251] (1) 前体(MAX)的准备

[0252] 将Ti粉末105.4g、Al粉末32.7g和C粉末11.9g(均为株式会社高纯度化学研究所制)投入到放入氧化锆球的球磨机中,混合24小时。将得到的混合粉末在Ar气氛下并在1550°C下烧成2小时。将由此得到的烧成体(块)用立铣刀粉碎至最大尺寸为40 μ m以下。从而,得到 Ti_2AlC 粒子作为前体(MAX)。

[0253] (2) 前体的蚀刻

[0254] 使用上述方法制备的 Ti_2AlC 粒子(粉末),在下述蚀刻条件下进行蚀刻,得到包含来自 Ti_2AlC 粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0255] (蚀刻条件)

[0256] 前体: Ti_2AlC (网孔45 μ m过筛)

[0257] 蚀刻液组成:48质量%HF 2mL

[0258] 38.8质量% HCl 12mL

[0259] H_2O 6mL

[0260] 前体投入量:1.0g

[0261] 蚀刻容器:100mL Iboy

[0262] 蚀刻温度:35°C

[0263] 蚀刻时间:24h

[0264] 搅拌棒转速:400rpm

[0265] (3) 清洗及干燥

[0266] 将上述浆料分成2份,分别放入到2个50mL离心管中,使用离心分离机在3500G的条件下进行离心分离后,废弃上清液。向各离心管中添加纯水40mL,再次以3500G进行离心分离,分离除去上清液,将该操作反复进行11次。最终离心分离后,废弃上清液,得到 Ti_2CT_s -水介质粘土。将得到的粘土用冷冻干燥制成干粉,得到2维粒子的干粉。

[0267] 实施例8

[0268] 在实施例8中,依次实施以下详细说明书的(1)前体(MAX)的准备、(2)前体的蚀刻、(3)清洗和干燥,制作2维粒子。

[0269] (1) 前体 (MAX) 的准备

[0270] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(均为株式会社高纯度化学研究所制)以2:1:1的摩尔比投入到放入氧化锆球的球磨机中,混合24小时。将得到的混合粉末在Ar气氛下并在1350℃下烧成2小时。将由此得到的烧成体(块)用立铣刀粉碎至最大尺寸为40μm以下。从而,得到Ti₃AlC₂粒子作为MAX粒子。

[0271] (2) 前体的蚀刻

[0272] 使用上述方法制备的Ti₃AlC₂粒子(粉末),在下述蚀刻条件下进行蚀刻,得到包含来自Ti₃AlC₂粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0273] (蚀刻条件)

[0274] 前体:Ti₃AlC₂(网孔45μm过筛)

[0275] 蚀刻液组成:48%HF 6mL

[0276] H₂O 54mL

[0277] 前体投入量:3.0g

[0278] 蚀刻容器:100mL Iboy

[0279] 蚀刻温度:50℃

[0280] 蚀刻时间:24h

[0281] 搅拌棒转速:400rpm

[0282] (3) 清洗及干燥

[0283] 将上述浆料分成2份,分别放入到2个50mL离心管中,使用离心分离机在3500G的条件下进行离心分离后,废弃上清液。向各离心管中的剩余沉淀物添加纯水40mL,再次以3500G进行离心分离,分离除去上清液,将该操作反复进行11次。最终离心分离后,废弃上清液,得到Ti₃C₂T_x-水介质粘土。

[0284] 将得到的粘土用冷冻干燥制成干粉,得到2维粒子的干粉。

[0285] 实施例9

[0286] 在实施例9中,依次实施以下详细说明的(1)前体(MAX)的准备、(2)前体的蚀刻、(3)清洗和干燥,制作2维粒子。

[0287] (1) 前体 (MAX) 的准备

[0288] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(均为株式会社高纯度化学研究所制)以2:1:1的摩尔比投入到放入氧化锆球的球磨机中,混合24小时。将得到的混合粉末在Ar气氛下并在1350℃下烧成2小时。将由此得到的烧成体(块)用立铣刀粉碎至最大尺寸为40μm以下。从而,得到Ti₃AlC₂粒子作为MAX粒子。

[0289] (2) 前体的蚀刻

[0290] 使用上述方法制备的Ti₃AlC₂粒子(粉末),在下述蚀刻条件下进行蚀刻,得到包含来自Ti₃AlC₂粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0291] (蚀刻条件)

[0292] 前体:Ti₃AlC₂(网孔45μm过筛)

[0293] 蚀刻液组成:48质量%HF 6mL

[0294] 38.8质量%HCl 38mL

[0295] H₂O 16mL

[0296] 前体投入量:3.0g

[0297] 蚀刻容器:100mL Iboy

[0298] 蚀刻温度:50°C

[0299] 蚀刻时间:24h

[0300] 搅拌棒转速:400rpm

[0301] (3) 清洗及干燥

[0302] 将上述浆料分成2份,分别放入到2个50mL离心管中,使用离心分离机在3500G的条件下进行离心分离后,废弃上清液。向各离心管中的剩余沉淀物添加纯水40mL,再次以3500G进行离心分离,分离除去上清液,将该操作反复进行11次。最终离心分离后,废弃上清液,得到 $Ti_3C_2T_x$ -水介质粘土。

[0303] 将得到的粘土用冷冻干燥制成干粉,得到2维粒子的干粉。

[0304] 实施例10

[0305] 在实施例10中,依次实施以下详细说明书的(1)前体(MAX)的准备、(2)前体的蚀刻、(3)清洗、(4)Li插层、(5)分层、(6)利用氨基的修饰及干燥,制作2维粒子。

[0306] (1) 前体(MAX)的准备

[0307] 将TiC粉末、Ti粉末和Al粉末(均为株式会社高纯度化学研究所制)以2:1:1的摩尔比投入到放入氧化锆球的球磨机中,混合24小时。将得到的混合粉末在Ar气氛下并在1350°C下烧成2小时。将由此得到的烧成体(块)用立铣刀粉碎至最大尺寸为40 μ m以下。从而,得到 Ti_3AlC_2 粒子作为MAX粒子。

[0308] (2) 前体的蚀刻

[0309] 使用上述方法制备的 Ti_3AlC_2 粒子(粉末),在下述蚀刻条件下进行蚀刻,得到包含来自 Ti_3AlC_2 粉末的固体成分的固液混合物(浆料)。

[0310] (蚀刻条件)

[0311] 前体: Ti_3AlC_2 (网孔45 μ m过筛)

[0312] 蚀刻液组成:48质量%HF 2mL

[0313] 38.8质量%HCl 38mL

[0314] H_2O 16mL

[0315] 前体投入量:3.0g

[0316] 蚀刻容器:100mL Iboy

[0317] 蚀刻温度:50°C

[0318] 蚀刻时间:24h

[0319] 搅拌棒转速:400rpm

[0320] (3) 清洗及干燥

[0321] 将上述浆料分成2份,分别放入到2个50mL离心管中,使用离心分离机在3500G的条件下进行离心分离后,废弃上清液。向各离心管中的剩余沉淀物添加纯水40mL,再次以3500G进行离心分离,分离除去上清液,将该操作反复进行11次。最终离心分离后,废弃上清液,得到 $Ti_3C_2T_x$ -水介质粘土。

[0322] (4) Li插层

[0323] 对于通过上述方法制备的 $Ti_3C_2T_x$ -水介质粘土,按照下述条件,使用LiCl作为含Li

化合物,在20℃以上且25℃以下的条件下搅拌12小时,由此进行Li插层。

[0324] (Li的插层条件)

[0325] $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -水介质粘土(清洗后MXene):固体成分0.75g

[0326] LiCl:0.75g

[0327] 插层容器:100mL Iboy

[0328] 温度:20℃以上且25℃以下(室温)

[0329] 时间:10h

[0330] 搅拌棒转速:800rpm

[0331] (5) 分层(delamination)

[0332] 在上述 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -水介质粘土中(i)追加纯水40mL后、用振动器搅拌15分钟后,(ii)以3500G离心分离,(iii)将上清液作为含单层MXene的液来回收。将该(i)~(iii)的操作合计反复进行4次,得到含单层MXene的上清液。进而,将该上清液使用离心分离机在4300G、2小时的条件下进行离心分离后,废弃上清液,作为含单层·少层MXene的试样,得到含单层·少层MXene的粘土。

[0333] (6) 利用氨基的修饰及干燥

[0334] 在含单层·少层MXene的粘土0.34g中添加6-氨基己基磷酸盐酸盐20mg和纯水5mL,在室温下,以800rpm的搅拌棒转速搅拌2小时。将得到的浆料以8000rpm的转速离心分离8分钟,废弃上清液。加入与废弃的上清液相同体积的纯水,以8000rpm的转速离心分离8分钟。将上清液的废弃、与废弃的上清液相同体积的纯水的加入、以及以8000rpm的转速离心分离8分钟的操作反复实施1次。然后,将上清液废弃,加入与废弃的上清液相同体积的乙醇,使其分散,然后自然干燥,从而得到用氨基修饰的 Ti_3C_2 粒子(粉末)。

[0335] 比较例1

[0336] 使用研钵将球形吸附炭(“KREMEZIN Tablets 500mg”、Kureha株式会社制)制成粉末,供于吸附评价。

[0337] 比较例2

[0338] 分解吸附型血液净化器(“Lixelle”,Kaneka株式会社制),将取出的吸附体供于吸附评价。

[0339] 比较例3

[0340] 将药用炭(日医工株式会社制)供于吸附评价。

[0341] 吸附评价方法

[0342] 将从健康者采集的人血浆和实施例的2维粒子及比较例的球形吸附炭、吸附型血液净化器或药用炭(以下,将它们统称为“吸附材料”)计量到50mL的离心管中,使用设定为37℃的恒温振动机(TAITEC BR-33FL)进行振动搅拌60分钟。然后,将混合液取样数mL,用孔径0.45μm的注射式过滤器(Merck Millipore灭菌用Millex:直径33mm、孔径0.45μm)分离吸附材料后,进行成分分析。在实施例1~4及比较例1~3中,将人血浆量设为10mL、将吸附材料量设为0.6g,在实施例5~8及实施例10中,将人血浆量设为4mL,将吸附材料量设为0.2g,在实施例9中,将人血浆量设为4mL,将吸附材料量设为0.2g。

[0343] 在实施例1-4及比较例1-3中,成分分析是针对Na、P、K、尿素(Urea)、肌酸酐(Creatinine)、同型半胱氨酸(Homocysteine)、叶酸(Folic acid)、甲状旁腺激素

(Prathyroid hormone)、 β 2-微球蛋白(β 2-microglobulin)、白细胞介素-18(interleukin-18)、胰蛋白酶(Trypsin)、TNF- α (Tumor necrosis factor- α)、 α -淀粉酶(α -amylase)、白蛋白(Albumin)实施的。

[0344] 在实施例5~10中,成分分析是针对白蛋白(Albumin)、氯(Cl)、血清尿素氮(BUN)、 α -淀粉酶(AMY)、脂肪酶、Na、K、无机磷(IP)、 β 2-微球蛋白(β 2-microglobulin)实施的。

[0345] Na、K、Cl的测定通过电极法实施;P、无机磷、 α -淀粉酶、脂肪酶、肌酸酐的测定通过酶法实施;尿素、血清尿素氮的测定通过尿素酶·GLDH·UV法实施;同型半胱氨酸的测定通过HPLC法实施;叶酸的测定通过CLIA法实施;甲状旁腺激素的测定通过ECLIA法实施; β 2-微球蛋白的测定通过胶乳凝集法实施;白细胞介素-18、胰蛋白酶、TNF- α 的测定通过EIA法实施;白蛋白的测定通过比色法(BGC法)实施。

[0346] 另外,对不含吸附材料、仅将人血浆放入离心管的那种也进行同样的处理,作为成分浓度的基线使用。将实施吸附试验后的人血浆中所含的A成分的浓度设为 C_{A1} ,将基线中的A成分的浓度设为 C_{A0} ,根据以下的式计算吸附除去率。吸附除去率小于0质量%时,设为0质量%。

[0347] 吸附除去率(质量%) = $(C_{A0} - C_{A1}) / C_{A0} \times 100$

[0348] 将结果示于表1和表2。

[0349] 表1

[0350]

成分	分子量	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3
Na	23	21	22	21	20	0	0	0
P	31	44	46	40	42	0	0	0
K	39	29	29	29	28	0	0	0
尿素	60	0	0	2	1	13	0	9
肌酸酐	113	92	91	90	90	91	0	90
同型半胱氨酸	135	70	72	68	70	0	0	86
叶酸	441	87	80	81	75	68	0	42
甲状旁腺激素	9,500	73	75	70	70	0	0	35
β 2-微球蛋白	11,818	50	55	46	52	0	99	5
白细胞介素-18	18,000	29	33	28	27	0	0	0
胰蛋白酶	24,000	26	25	22	24	0	0	0
TNF- α	25,000	50	39	28	32	0	0	0
α -淀粉酶	54,000	26	22	22	18	0	0	0
白蛋白	66,000	11	10	8	11	0	0	0

[0351] 表2

[0352]

成分	分子量	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
白蛋白	66,000	3	3	0	0	3	0
Cl	35	95	13	95	55	30	0
BUN	60	0	0	0	0	0	0
AMY	54,000	0	0	16	0	0	0
脂肪酶	45,000	0	0	0	0	0	0
Na	23	19	6	26	6	8	1

K	39	32	21	46	10	11	3
IP	31	56	0	58	7	42	33
$\beta 2$ -微球蛋白	11,818	8	0	75	0	0	25

[0353] 确认到实施例1~4的吸附材料显示出吸附作为致病物质的甲状旁腺激素、 $\beta 2$ -微球蛋白、肿瘤坏死因子(TNF)- α 等中分子型尿毒症性物质；白细胞介素-18等炎性细胞因子；白蛋白等蛋白质，进而吸附 Na^+ 、 K^+ 、P等电解质；肌酸酐、同型半胱氨酸等蛋白结合型尿毒症性物质等的作用。因此，包含上述2维粒子的吸附材料能够吸附多种吸附质，可期待在使用该吸附材料的吸附片、分离膜及人工透析机器中的应用。

[0354] 另外，确认到实施例5~10的2维粒子显示出吸附致病物质，特别是电解质(离子性物质)、尿毒症性物质、其他蛋白质的作用。因此，包含上述2维粒子的吸附材料能够吸附多种吸附质，可期待在使用该吸附材料的吸附片、分离膜及人工透析机器中的应用。

[0355] 比较例1~3不包含指定的2维粒子，吸附试验的结果确认到吸附质受限制。特别是，在比较例1~3的任一种吸附材料中，均未确认到吸附 Na^+ 、 K^+ 、P等电解质。

[0356] 本公开包含以下：

[0357] <1>

[0358] 用于吸附致病物质的吸附材料，其包含具有一个或多个层的2维粒子，

[0359] 所述层包含由以下式：

[0360] M_mX_n

[0361] (式中，M是至少一种第3、4、5、6、7族金属，

[0362] X是碳原子、氮原子或它们的组合，

[0363] n是1以上且4以下，

[0364] m是大于n且5以下)

[0365] 表示的层主体和存在于该层主体的表面的修饰或终端T(T是选自由羟基、氟原子、氯原子、氧原子和氢原子组成的组中的至少一种)。

[0366] <2>

[0367] 根据<1>所述的吸附材料，其中，所述致病物质包含蛋白质。

[0368] <3>

[0369] 根据<1>或<2>所述的吸附材料，其中，所述致病物质包含尿毒症性蛋白质。

[0370] <4>

[0371] 根据<3>所述的吸附材料，其中，所述尿毒症性物质包含 $\beta 2$ -微球蛋白。

[0372] <5>

[0373] 根据<1>~<4>中任一项所述的吸附材料，其中，所述致病物质包含细胞因子。

[0374] <6>

[0375] 根据<5>所述的吸附材料，其中，所述细胞因子包含选自由白细胞介素类、干扰素类、趋化因子、造血因子、细胞生长因子和肿瘤坏死因子组成的组中的至少一种。

[0376] <7>

[0377] 根据<1>~<6>中任一项所述的吸附材料，其中，所述致病物质包含电解质。

[0378] <8>

[0379] 根据<7>所述的吸附材料，其中，所述电解质包含选自由 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 组

成的组中的至少一种。

[0380] <9>

[0381] 吸附片,其包含<1>~<8>中任一项所述的吸附材料。

[0382] <10>

[0383] 分离膜,其包含<1>~<8>中任一项所述的吸附材料。

[0384] <11>

[0385] 人工透析机器,其包含<1>~<8>中任一项所述的吸附材料。

[0386] <12>

[0387] 用于吸附致病物质的吸附材料的制造方法,其包括:

[0388] (a) 准备指定的前体;和

[0389] (b) 使用蚀刻液,从所述前体除去至少一部分A原子,由此得到蚀刻处理物;

[0390] (c) 清洗所述蚀刻处理物,得到蚀刻清洗处理物;

[0391] 将所述蚀刻清洗处理物用作2维粒子,得到吸附材料。

[0392] 符号说明

[0393] 1a、1b:层主体 (M_nX_n 层)

[0394] 3a、5a、3b、5b:修饰或终端T

[0395] 7a、7b:MXene层

[0396] 10a、10b:MXene粒子(层状材料的粒子)

[0397] 40:血液透析机器

[0398] 41、41A:血液导入口

[0399] 42、42A:血液导出口

[0400] 43、43A:血液用泵

[0401] 44、44A:血液净化机器

[0402] 45、45A:分离膜

[0403] 46、46A:血液净化机器的血液通过区域

[0404] 47、47A:血液净化机器的透析液通过区域

[0405] 48、48A:未使用的透析液箱

[0406] 49、49A:使用后的透析液箱

[0407] 50、50A:透析液用泵

[0408] 51:半透膜

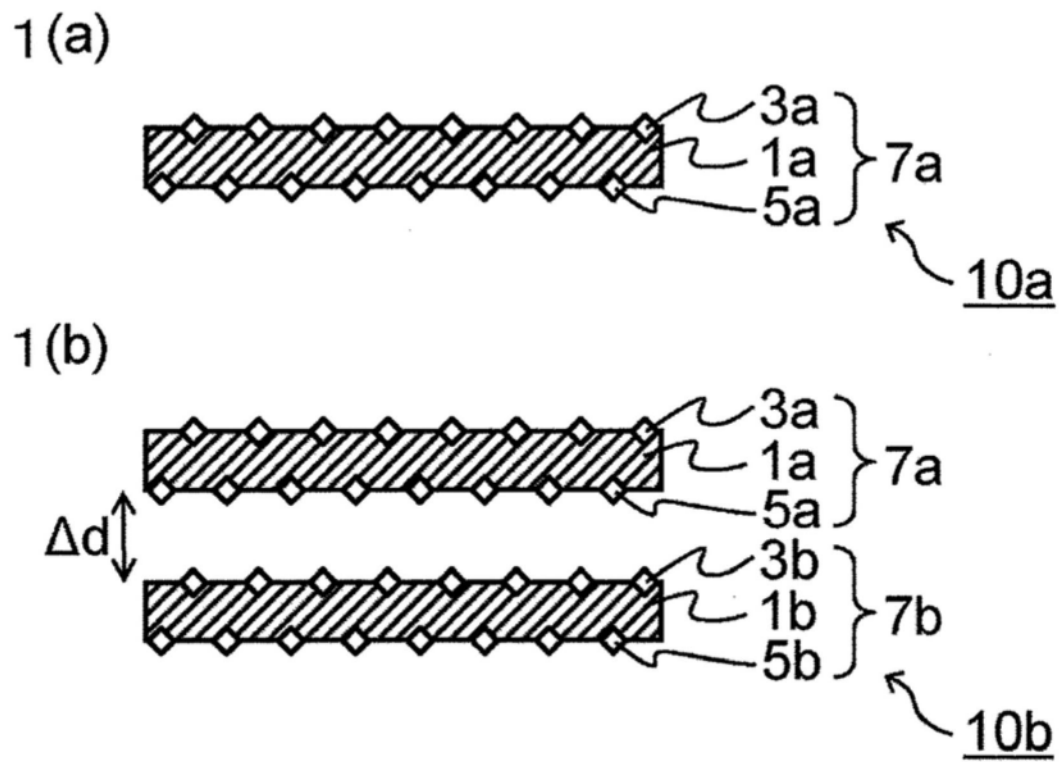


图1

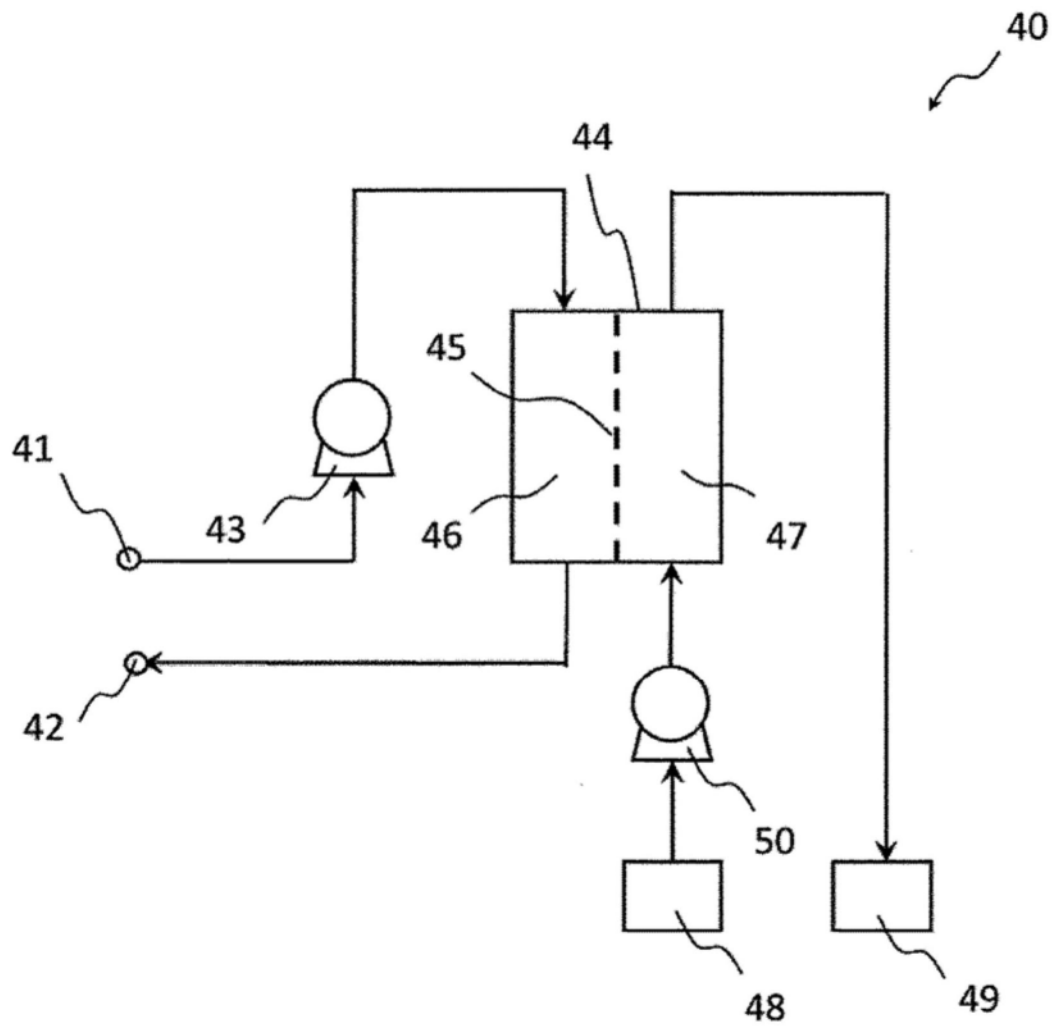


图2

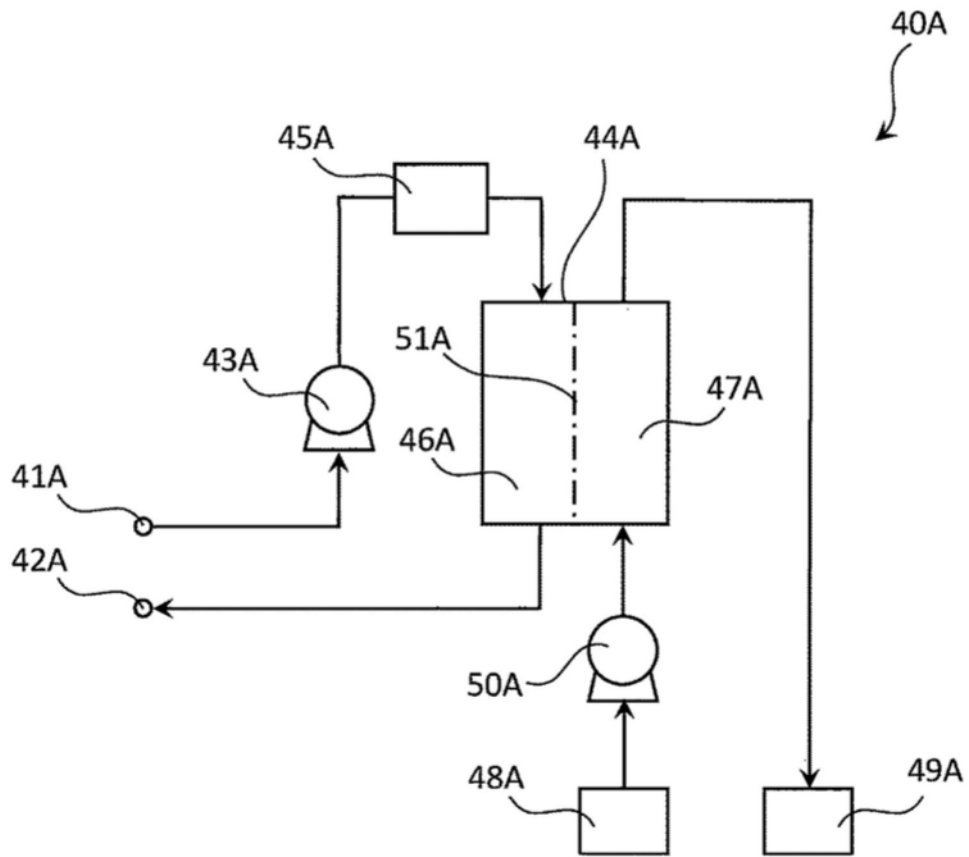


图3