

## Nanobest Photocatalyst Certificates:

---

- MEK 01, 03, HK
- ECO-C
- SN, ST, HM, CLEAR
- Miscellaneous Certificates



光でナクスル  
**nakusul**  
抗菌、消臭が続く光触媒。  
Titanium Dioxide Coated with Apatite



環境浄化の光触媒  
**NANOBEST**  
可視光型アパタイト被覆二酸化チタン

iNATURAL  
*Excellence in Healthcare  
..... from Nature*

# MEK 01 03 HK Certificates

光でナクスル  
**nakusul**  
抗菌、消臭が続く光触媒。  
Titanium Dioxide Coated with Apatite

**PIAJ**  
光触媒工業会

**FDA**

**AIST**





## CERTIFICATE OF REGISTRATION

*This certifies that:*


**Nanowave Co., Ltd.**  
**2-145 Nishimatuyama**  
**Seto City, Aichi**  
**Japan**

is registered with the U.S. Food and Drug Administration pursuant to section 305 of the United States Public Health Security and Bioterrorism Preparedness and Response Act of 2002, P.L. 107-188, such registration having been verified as currently effective on the date hereof by Registrar Corp.

U.S. FDA Registration No.: **14401403892**  
U.S. Registration Agent: **Registrar Corp**  
144 Research Drive, Hampton, Virginia, 23666, USA  
Telephone: +1-757-224-0177 • Fax: +1-757-224-0179

*This certificate affirms that the above stated facility is registered with the U.S. Food and Drug Administration pursuant to section 305 of the U.S. Public Health Security and Bioterrorism Preparedness and Response Act of 2002, P.L. 107-188, such registration having been verified as effective by Registrar Corp as of the date hereof, and Registrar Corp will confirm that such registration remains effective upon request and presentation of this certificate until the expiration of one year from the date hereof, unless terminated after issuance of this certificate. Registrar Corp makes no other representations or warranties, nor does this certificate make any representations or warranties to any person or entity other than the named certificate holder, for whose sole benefit it is issued. Registrar Corp assumes no liability to any person or entity in connection with the foregoing. The U.S. Food and Drug Administration does not issue a certificate of registration, nor does the U.S. Food and Drug Administration recognize a certificate of registration. Registrar Corp is not affiliated with the U.S. Food and Drug Administration.*

  
**Registrar Corp**  
144 Research Drive, Hampton, Virginia, 23666, USA  
Telephone: +1-757-224-0177 • Fax: +1-757-224-0179  
info@registrarcorp.com • www.registrarcorp.com

  
\_\_\_\_\_  
Russell K. Statman  
Executive Director  
Registrar Corp

Dated: January 26, 2011

© Copyright 2003-2011 Registrar Corp



# 檢 測 報 告

TEST REPORT

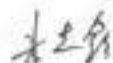
報告編號: 2015002732-2 a R1  
Report No.:

委托單位: 納米百事特日本有限公司/納米百事特國際有限公司  
Customer: NANOBEST JAPAN CO., LTD./ NANOBEST INTERNATIONAL LTD.

地 址: 香港九龍觀塘鴻圖道33號王氏大廈7樓717室  
Customer Add.:

收樣日期: 2015-4-9  
Sampled Date: 2015-4-9

檢 測 地 址: 廣東省廣州市先烈中路100號大院34號樓  
Address for Test: Building 34, No.100, Xianlie Middle Road,  
Guangzhou, Guangdong, China

編制:   
Organizer

批准:   
Authorized signatory

審核:  
Checker

簽發日期: 2015-5-4  
Date for Reporting: 2015-5-4





## 檢測報告

### TEST REPORT

樣品名稱: NANOBEST-HK

Sample Name

樣品批號: —

Sample Lot No./Batch No:

樣品外觀: 液體

Sample Appearance: Liquid

報告編號: 2015002732-2 a R1

Report No.

檢測日期: 2015-4-9 至 2015-5-4

Testing Period 9-Apr to 4-May

受檢樣品數量: 300mL

Quantity Received

### 分析檢測結果

#### Test Results

分析項目 Item	檢測結果 Result		試驗條件下的下降率 Rate of decline under the test condition(%)	檢測方法 Method
	放入樣品0h濃度 0 h after the sample was put in (mg/m <sup>3</sup> )	放入樣品6h濃度 6h after the sample was put in (mg/m <sup>3</sup> )		
甲醛 Formaldehyde	8.62	0.15	98.2	HPLC (US EPA TO-5-1984)
(以下空白) (End of Report)				
備注 Note	參照 JC/T 1074-2008, 在60L的密閉玻璃箱中注入一定量的甲醛和乙醛, 作用6h測定濃度變化。 With reference to JC/T 1074-2008, inject a certain number of formaldehyde and aldehyde in a sealed box(the volume of it is 60L), then determinate the concentration before and after treated by the sample 6h.			

行務  
告專  
(2)



## 檢測報告

### TEST REPORT

報告編號: 2015002732-2 a R1

Report No.:

檢測類型: <input checked="" type="checkbox"/> 送檢; <input type="checkbox"/> 抽樣; <input type="checkbox"/> 現場檢測;	氣溫: \ °C	濕度: \
Test Type: <input type="checkbox"/> Submitted by Customer <input type="checkbox"/> Sampling by Our Center <input type="checkbox"/> Insitu Testing	Air Temperature: °C	Humidity
注: 以下項目僅供抽樣檢測時填寫 Annotate: The Following Items Shall be Filled if Sampling by Our Center is Selected		
抽樣單編號: \	受檢批數量: \	
Recording Sheet No. for Sampling:	Batch Quantity Tested:	
抽樣日期: \ 年 \ 月 \ 日	抽取樣品數量:	
Sampling Date:	Quantity Sampled:	
抽樣地點: \	生產日期: \ 年 \ 日	
Sampling Place:	Manufacture Date:	

### 聲明

### Declaration

- 1) 報告無本中心檢驗/檢測業務專用章無效, 無編制人、審核人、批准人簽字無效。  
Test report is invalid without official seal and signatures.
- 2) 檢驗/檢測報告塗改增刪無效。  
Test report is invalid if being altered, supplemented or deleted.
- 3) 未經本中心書面批准不得部分複製本報告, 全部複製除外。  
Without the prior written approval of the laboratory, test report shall not be reproduced except in full.
- 4) 對送檢樣品, 樣品資訊由委託方聲稱, 本中心不對其真實性負責。  
For the sample(s) submitted by customer, the sample information in test report is declared by customer, and the laboratory is not responsible for its authenticity.
- 5) 對送檢樣品, 本報告僅對來樣負責。  
For the sample(s) submitted by customer, test report is responsible only for the sample(s) tested.
- 6) 未經本中心同意, 委託方不得擅自使用本報告中的結果進行不當宣傳。  
Without the consent of the laboratory, customer shall not presume to use the test result(s) in this report for improper propaganda.
- 7) 若對本報告有異議, 應於收到報告後15日內向本中心提出, 逾期將視為承認本報告。  
Any disagreements of the test report should be fed back to us within 15 days upon receiving the report. After 15 days, the test report is considered as accepted by the customer.





# Test Report

No.: HKHL1511047578JL

Date: NOV 23, 2015

Page 1 of 3

NANOBEST JAPAN COMPANY LIMITED / NANOBEST INTERNATIONAL LIMITED  
ROOM 908, 9/F, HOLLYWOOD PLAZA, 610 NATHAN ROAD, KOWLOON, Hong Kong

The following samples were submitted and identified on behalf of the client as:

## NANOBEST HK

SGS Case No. : HKHL151100036311  
 Manufacturer : NANOWAVE CO., LTD  
 Supplier : NANOBEST JAPAN COMPANY LIMITED / NANOBEST INTERNATIONAL LIMITED  
 Country of Origin : JAPAN  
 Sample Receiving Date : NOV 13, 2015  
 Last Information Date : NOV 18, 2015  
 Test Performing Date : NOV 13 - 23, 2015

Test Requested : Please refer to the result summary.

Test Method & Results : Please refer to next page(s).

Result Summary :

Test Requested	Conclusion
<b>1. European Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) Annex XVII and its amendments (As per client's request)</b>	--
a) Organostannic compounds content	PASS
<b>2. European Regulation (EC) No. 850/2004 and its amendments – Alkanes C10-C13, chloro (short-chain chlorinated paraffins) (SCCPs) (As per client's request)</b>	PASS

Signed for and on behalf of  
SGS Hong Kong Ltd.

Che Wai Leuk, Jerry  
Technical Manager

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions/Terms-e-Documents.aspx>. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.

Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested and such sample(s) are retained for 30 days only.



Test Results :

**1. European Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) Annex XVII and its amendments**

a) Organostannic compounds content

Method : Solvent extraction, followed by analysis using Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS).

Test Item	Result (%)	Reporting Limit (%)	Permissible Limit (%)
	1		
Tri-substituted Organostannic Compounds (as Tin)	ND	0.01	0.1
Dibutyltin (DBT) Compounds (as Tin)	ND	0.01	0.1
Di-octyltin (DOT) Compounds (as Tin)	ND	0.01	0.1
<b>Comment</b>	<b>PASS</b>	--	--

Sample Description :

1. Transparent Liquid

Note : 1. % = percentage by weight

2. \* = Tri-substituted Organostannic compounds include Tributyltin (TBT) compounds, Triphenyltin (TPHT) compounds, Tripropyltin (TPT) compounds, Tricyclohexyltin (TCyT) compounds and Trioctyltin (TOT) compounds.

3. ND = Not Detected

**2. European Regulation (EC) No. 850/2004 and its amendments – Alkanes C10-C13, chloro (short-chain chlorinated paraffins) (SCCPs)**

Method : With reference to ISO 18219: 2015. Analysis was performed by GC-NCI-MS / GC-ECD.

Substances or in mixtures :

Test Item	Result (%)	Reporting Limit (%)	Permissible Limit (%)
	1		
Alkanes C10-C13, chloro (short-chain chlorinated paraffins) (SCCPs)	ND	0.005	1
<b>Comment</b>	<b>PASS</b>	--	--

Sample Description :

1. Transparent Liquid

Note: 1. % = percentage by weight

2. ND = Not Detected

3. The limit is quoted from Regulation (EU) No. 2015/2030.

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions/Terms-e-Documents.aspx>. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.

Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested and such sample(s) are retained for 30 days only.





\*\*\* End of Report \*\*\*

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions/Terms-e-Documents.aspx>. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.

Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested and such sample(s) are retained for 30 days only.



# 广东省微生物分析检测中心

GUANGDONG DETECTION CENTER OF MICROBIOLOGY

## 分析检测报告

REPORT FOR ANALYSIS

样品名称 NANO BEST MEK

接样方式及数量 送检, 壹个样品

Name of Sample

Way and Quantity of Reception

样品规格及批号 .....

样品状态和特性 无色透明液体

Specification and Group Number of Sample

State and Characteristic

委托单位 纳米百事特日本合同会社/纳米百事特日本有限公司

接样日期 2009年5月6日

Customer

Date for Sample Supplying

检测项目 杀菌性能

检测日期 2009年5月14日

Item of Analysis

Date for Analysis

委托登记号 粤微检(2009)FM1032号

签发日期 2009年6月1日

Sample Receipt NO.

Date for Reporting

检验依据和分析方法 消毒技术规范(卫生部2002年版) 2.1.1.7.4

Standard and Methods

### 分析检测结果

#### Results

测试时间及浓度	测试微生物	序号	对照组菌落总数 (cfu/mL)	试验组菌落总数 (cfu/mL)	杀灭对数值	杀灭率 (%)
原液 6小时	大肠杆菌 8099 ( <i>Escherichia coli</i> )	1	$4.7 \times 10^7$	<10	>6.67	>99.99
		2	$4.8 \times 10^7$	<10	>6.68	>99.99
		3	$4.5 \times 10^7$	<10	>6.65	>99.99
原液 6小时	金黄色葡萄球菌 ( <i>Staphylococcus aureus</i> ) ATCC 6538	1	$1.6 \times 10^7$	<10	>6.20	>99.99
		2	$1.7 \times 10^7$	<10	>6.23	>99.99
		3	$1.5 \times 10^7$	<10	>6.17	>99.99
原液 6小时	肺炎克雷伯氏菌 ( <i>Klebsiella pneumoniae</i> ) ATCC 10031	1	$4.6 \times 10^7$	<10	>6.66	>99.99
		2	$4.6 \times 10^7$	<10	>6.66	>99.99
		3	$4.8 \times 10^7$	<10	>6.68	>99.99
(以下空白)						
备注 Remarks						

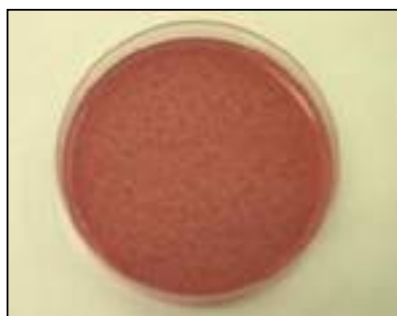
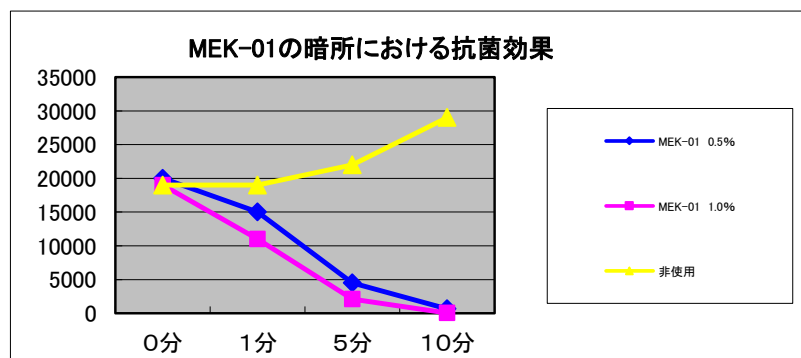
编审: 郭曦蓉  
Checker  
职务: 高级工程师  
Business: Senior engineer

批准: 干裕  
Technique Controller  
职务: 工程师  
Business: Engineer

盖章: 广东省微生物分析检测中心  
Official Seal  
检测专用章

試験名	MEK-01の暗所における「大腸菌」抗菌効果の検討
試験機関	愛知県薬剤師会(厚生労働省指定機関) 生活科学センター 第5696号
試験年月日	2014年12月1日
試験方法	<p>(1)試験菌株 Escherichia coli (IFO 3972) (大腸菌)</p> <p>(2)使用培地 MHB培地: Mueller Hinton broth (DIFCO) 普通寒天培地 デオキシコーレイト寒天培地</p> <p>(3)試験用菌液の調整 試験菌株を普通寒天培地で2代継体後、MHB培地に接種し35℃、24時間培養し、滅菌生理食塩水で適宜希釈し、接種用菌液とした。</p> <p>(4)試験操作 ① 滅菌生理食塩水にそれぞれMEK-01を、0.5%、1.0%となるように加え、試験用溶液とした。 ② 試験用溶液に接種用菌液を加え、35℃において攪拌しながら培養を行った。またブランクとして、MEK-01を加えないものについても同様に培養を行った。 ③ ②で培養を行っている試験溶液を1分、5分、10分後に採取し、デオキシコーレイト寒天培地を用いて混釈法により大腸菌の菌数を求めた。</p>

	0分	1分	5分	10分
MEK-01 0.5%	20000	15000	4500	650
MEK-01 1.0%	19000	11000	2100	30
非使用	19000	19000	22000	29000



試験結果	<p><b>MEK-01 1.0%溶液</b>においては、<b>19000個の大腸菌</b>が<b>10分後に30個</b>まで減少が認められた(10分以上経過すると菌が全滅の為、確認できる限界値で画像を表示)。</p>
------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------



## Test Report

No.: HKHL1511047573JL

Date: NOV 23, 2015

Page 1 of 3

NANOBEST JAPAN COMPANY LIMITED / NANOBEST INTERNATIONAL LIMITED  
ROOM 908, 9/F, HOLLYWOOD PLAZA, 610 NATHAN ROAD, KOWLOON, Hong Kong

The following samples were submitted and identified on behalf of the client as:

### NANOBEST MEK

SGS Case No. : HKHL151100036309  
Manufacturer : NANOWAVE CO., LTD  
Supplier : NANOBEST JAPAN COMPANY LIMITED / NANOBEST INTERNATIONAL LIMITED  
Country of Origin : JAPAN  
Sample Receiving Date : NOV 13, 2015  
Last Information Date : NOV 18, 2015  
Test Performing Date : NOV 13 - 23, 2015

Test Requested : Please refer to the result summary.

Test Method & Results : Please refer to next page(s).

Result Summary :

Test Requested	Conclusion
<b>1. European Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) Annex XVII and its amendments (As per client's request)</b>	--
a) Organostannic compounds content	PASS
<b>2. European Regulation (EC) No. 850/2004 and its amendments – Alkanes C10-C13, chloro (short-chain chlorinated paraffins) (SCCPs) (As per client's request)</b>	PASS

Signed for and on behalf of  
SGS Hong Kong Ltd.

Che Wai Leuk, Jerry  
Technical Manager

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions/Terms-e-Documents.aspx>. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.

Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested and such sample(s) are retained for 30 days only.



## Test Report

No.: HKHL1511047573JL

Date: NOV 23, 2015

Page 2 of 3

Test Results :

### 1. European Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) Annex XVII and its amendments

#### a) Organostannic compounds content

Method : Solvent extraction, followed by analysis using Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS).

Test Item	Result (%)	Reporting Limit (%)	Permissible Limit (%)
	1		
Tri-substituted Organostannic Compounds (as Tin)	ND	0.01	0.1
Dibutyltin (DBT) Compounds (as Tin)	ND	0.01	0.1
Di-octyltin (DOT) Compounds (as Tin)	ND	0.01	0.1
<b>Comment</b>	<b>PASS</b>	--	--

#### Sample Description :

1. Transparent Liquid

Note : 1. % = percentage by weight

2. \* = Tri-substituted Organostannic compounds include Tributyltin (TBT) compounds, Triphenyltin (TPHT) compounds, Tripropyltin (TPT) compounds, Tricyclohexyltin (TCyT) compounds and Trioctyltin (TOT) compounds.

3. ND = Not Detected

### 2. European Regulation (EC) No. 850/2004 and its amendments – Alkanes C10-C13, chloro (short-chain chlorinated paraffins) (SCCPs)

Method : With reference to ISO 18219: 2015. Analysis was performed by GC-NCI-MS / GC-ECD.

#### Substances or in mixtures :

Test Item	Result (%)	Reporting Limit (%)	Permissible Limit (%)
	1		
Alkanes C10-C13, chloro (short-chain chlorinated paraffins) (SCCPs)	ND	0.005	1
<b>Comment</b>	<b>PASS</b>	--	--

#### Sample Description :

1. Transparent Liquid

Note: 1. % = percentage by weight

2. ND = Not Detected

3. The limit is quoted from Regulation (EU) No. 2015/2030.

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions/Terms-e-Documents.aspx>. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.

Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested and such sample(s) are retained for 30 days only.



\*\*\* End of Report \*\*\*

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions/Terms-e-Documents.aspx>. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.

Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested and such sample(s) are retained for 30 days only.



广东省微生物分析检测中心  
GUANGDONG DETECTION CENTER OF MICROBIOLOGY

# 分析检测报告

REPORT FOR ANALYSIS

样品名称 NANO BEST MEK

Name of Sample

委托单位 纳米百事特日本合同会社/纳米百事特日本有限公司

Customer

委托登记号 粤微检(2009)FM1032号

Sample Receipt NO.

检测地点 广东省微生物分析检测中心

Place for Analysis

地址: 广州市先烈中路 100 号大院内  
Address: 100 Central Xian Lie Road, Guangzhou, China

邮政编码: 510070

Postcode:

电话及 (020)87688134 (020)37656328

传真号码: (020)87684587

Tel & Fax:



2006191236Q

# 广东省微生物分析检测中心

GUANGDONG DETECTION CENTER OF MICROBIOLOGY

## 分析检测报告

REPORT FOR ANALYSIS

样品名称 NANO BEST MEK

Name of Sample

样品规格及批号 .....

Specification and Group Number of Sample

委托单位 纳米百事特日本合同会社/纳米百事特日本有限公司

Customer

检测项目 杀菌性能

Item of Analysis

委托登记号 粤微检(2009)FM1032号

Sample Receipt NO.

检验依据和分析方法 消毒技术规范(卫生部 2002年版) 2.1.1.7.4

Standard and Methods

接样方式及数量 送检, 壹个样品

Way and Quantity of Reception

样品状态和特性 无色透明液体

State and Characteristic

接样日期 2009年5月6日

Date for Sample Supplying

检测日期 2009年5月14日

Date for Analysis

签发日期 2009年6月1日

Date for Reporting

### 分析检测结果

#### Results

测试时间 及浓度	测试微生物	序号	对照组菌 落总数 (cfu/nL)	试验组菌 落总数 (cfu/nL)	杀灭对 数值	杀灭率 (%)
原液 6小时	大肠杆菌 8099 ( <i>Escherichia coli</i> )	1	$4.7 \times 10^7$	<10	>6.67	>99.99
		2	$4.8 \times 10^7$	<10	>6.68	>99.99
		3	$4.5 \times 10^7$	<10	>6.65	>99.99
原液 6小时	金黄色葡萄球菌 ( <i>Staphylococcus aureus</i> ) ATCC 6538	1	$1.6 \times 10^7$	<10	>6.20	>99.99
		2	$1.7 \times 10^7$	<10	>6.23	>99.99
		3	$1.5 \times 10^7$	<10	>6.17	>99.99
原液 6小时	肺炎克雷伯氏菌 ( <i>Klebsiella pneumoniae</i> ) ATCC 10031	1	$4.6 \times 10^7$	<10	>6.66	>99.99
		2	$4.6 \times 10^7$	<10	>6.66	>99.99
		3	$4.8 \times 10^7$	<10	>6.68	>99.99
(以下空白)						
备注 Remarks						

编审: 郭熾蓉

Checker

职务: 高级工程师

Business: Senior engineer

批准: 干毅

Technique Controller

职务: 工程师

Business: Engineer

盖章: 广东省微生物分析检测中心

Official Seal

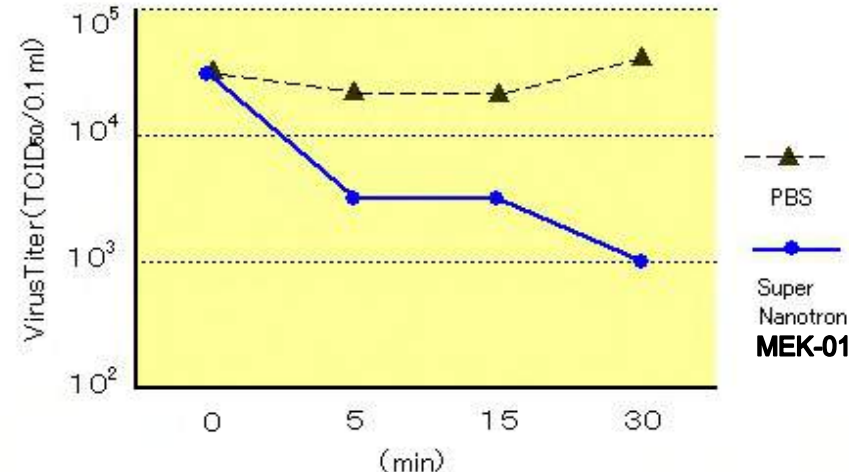
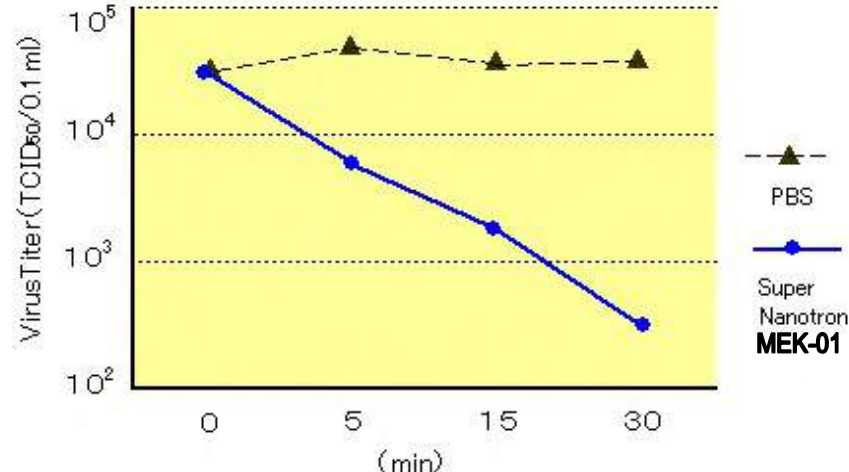
检测专用章



## 声 明

1. 分析检测报告无“检测专用章”无效。
2. 未经本检测中心书面批准不得部分复制（全部复制除外）本报告。
3. 分析检测报告涂改或补贴无效。
4. 如对分析检测结果有疑问，请向本中心业务处查询，来函来电请注明分析检测报告编号。
5. 本分析检测报告仅对来样负责。

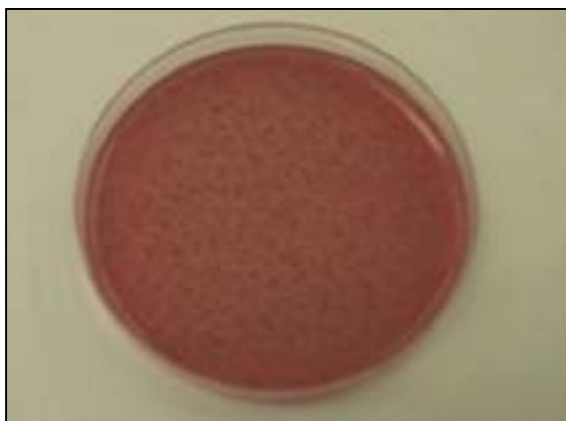
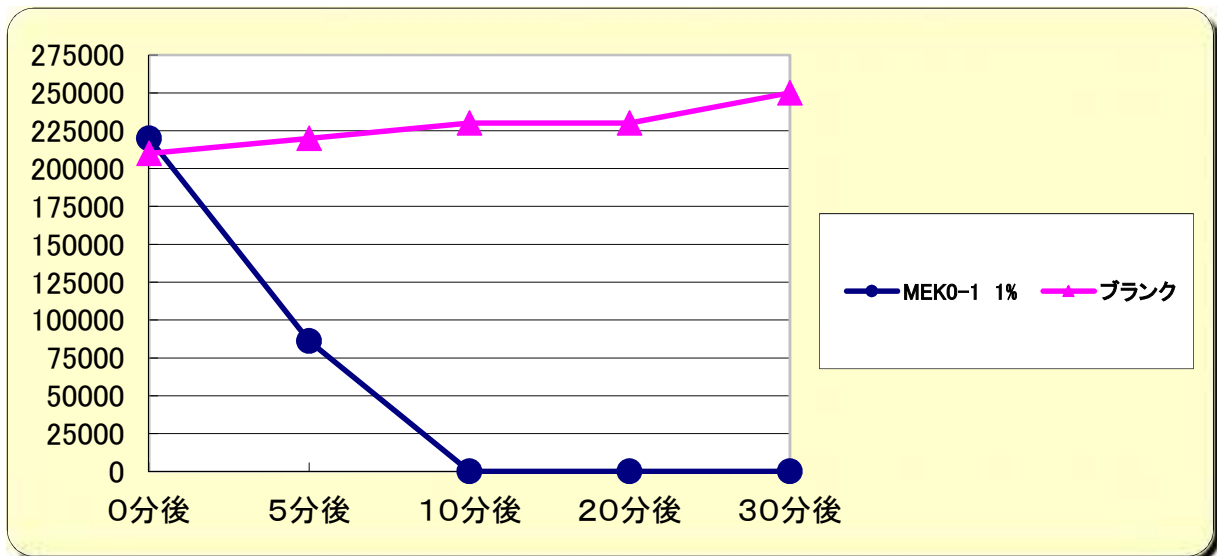
# 試験データシート (No. 13)

試験名	トリインフルエンザウイルス試験																														
試験方法	<p>使用ウイルス: A/Turkey/Ontario/7732/66(N5N9)(<math>10^{5.5}</math>TCID<sub>50</sub>/100 <math>\mu</math>l:約31万個/100 <math>\mu</math>l)</p> <p>トリインフルエンザウイルスと1%スーパーナトロン(MEK-01)PBS0.9ml混合し、ローテーターで混合した。0、5、15、30分後にサンプリングし、1万回転遠心分離5分後、上清のウイルス量を測定した。上清のウイルス量は、MDCK細胞を用い50%感染価(TCID<sub>50</sub>: Tissue Culture Infectious Dose 50%)をもって測定した。</p> <p>※ PBS ... 細菌類を殺さないように保持する溶液</p> <p><b>1回目</b></p>  <table border="1"> <caption>1回目 試験結果</caption> <thead> <tr> <th>時間 (min)</th> <th>PBS (TCID<sub>50</sub>/0.1 ml)</th> <th>Super Nanotron MEK-01 (TCID<sub>50</sub>/0.1 ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>~10<sup>4.5</sup></td> <td>~10<sup>4.5</sup></td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>~10<sup>4.5</sup></td> <td>~10<sup>3.5</sup></td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>~10<sup>4.5</sup></td> <td>~10<sup>3.5</sup></td> </tr> <tr> <td>30</td> <td>~10<sup>4.5</sup></td> <td>~10<sup>3.0</sup></td> </tr> </tbody> </table> <p><b>2回目</b></p>  <table border="1"> <caption>2回目 試験結果</caption> <thead> <tr> <th>時間 (min)</th> <th>PBS (TCID<sub>50</sub>/0.1 ml)</th> <th>Super Nanotron MEK-01 (TCID<sub>50</sub>/0.1 ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>~10<sup>4.5</sup></td> <td>~10<sup>4.5</sup></td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>~10<sup>4.5</sup></td> <td>~10<sup>3.5</sup></td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>~10<sup>4.5</sup></td> <td>~10<sup>3.0</sup></td> </tr> <tr> <td>30</td> <td>~10<sup>4.5</sup></td> <td>~10<sup>2.5</sup></td> </tr> </tbody> </table>	時間 (min)	PBS (TCID <sub>50</sub> /0.1 ml)	Super Nanotron MEK-01 (TCID <sub>50</sub> /0.1 ml)	0	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>4.5</sup>	5	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>3.5</sup>	15	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>3.5</sup>	30	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>3.0</sup>	時間 (min)	PBS (TCID <sub>50</sub> /0.1 ml)	Super Nanotron MEK-01 (TCID <sub>50</sub> /0.1 ml)	0	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>4.5</sup>	5	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>3.5</sup>	15	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>3.0</sup>	30	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>2.5</sup>
時間 (min)	PBS (TCID <sub>50</sub> /0.1 ml)	Super Nanotron MEK-01 (TCID <sub>50</sub> /0.1 ml)																													
0	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>4.5</sup>																													
5	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>3.5</sup>																													
15	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>3.5</sup>																													
30	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>3.0</sup>																													
時間 (min)	PBS (TCID <sub>50</sub> /0.1 ml)	Super Nanotron MEK-01 (TCID <sub>50</sub> /0.1 ml)																													
0	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>4.5</sup>																													
5	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>3.5</sup>																													
15	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>3.0</sup>																													
30	~10 <sup>4.5</sup>	~10 <sup>2.5</sup>																													
試験結果	<p>1回目は、スーパーナトロン(MEK-01)をPBSで1%懸濁液にしたが、十分PBSで懸濁できず1mm程度の沈殿物が存在したため、不活性率が低く出たと考えられる。2回目は、粒子を均一化するため、スーパーナトロン(MEK-01)を乳鉢で十分砕いた後、PBSで1%懸濁液を作製した。従って、2回目の結果をまとめると、約300,000個のウイルスが、30分間1%スーパーナトロン(MEK-01)懸濁液と混合することで、約297,000個のウイルスが不活性化された。</p> <p><b>30分で99.0%のウイルスが不活性化された。</b></p>																														

試験名	NONOBEST MEK0-1
試験機関	愛知県薬剤師会(厚生労働省指定機関) 生活科学センター 第 6088 号
試験年月日	2004 年 3 月 8 日
試験方法	<p>(1) 試験菌株 Escherichia coli (IFO 3972) (大腸菌)</p> <p>(2) 使用培地 MHB培地: Mueller Hinton broth (DIFCO) 普通寒天培地 デオキシコーレイト寒天培地</p> <p>(3) 試験用菌液の調整 試験菌株を普通寒天培地で2代継体後、MHB培地に接種し35℃、24時間培養し、滅菌生理食塩水で適宜希釈し、接種用菌液とした。</p> <p>(4) 試験操作</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>① 1. 0%NANOMIC (MEK-01)溶液を、1ml試験用溶液とした。</li> <li>② 試験用溶液に接種用菌液を加え、暗所において、35℃で攪拌しながら培養を行った。またブランクとして、滅菌生理食塩水にも同様に接種用菌液を加え培養を行った。</li> <li>③ ②で培養を行っている試験溶液を0、5分、10分、20及び30分後に採取し、デオキシコーレイト寒天培地を用いて混釈法により大腸菌の菌数を求めた。</li> </ol>

	0分後	5分後	10分後	20分後	30分後
NANOMIC 1%(MEK-01)	220000	86000	110	0	0
ブランク	210000	220000	230000	230000	250000

単位はcfu/mL



試験結果	NANOMIC 1. 0%(MEK-01)溶液においては、 <b>220000個の大腸菌が20分後に全滅した。</b>
------	----------------------------------------------------------------

# 試 験 デ ー タ シ ー ト

試験名	ウサギを用いた眼刺激性試験																																		
試験目的	スーパーMEK-INの眼刺激性を試験した。																																		
試験年月日	平成16年3月22日 - 平成16年4月8日																																		
試験機関	財団法人 日本食品分析センター <span style="float: right;">第 304030343-001号</span>																																		
試験方法	<p>1) 日本白色種雄ウサギ3匹を1週間以上予備飼育を行い、一般状態に異常がないことを確認。</p> <p>2) 試験開始当日に、各試験動物の両眼の前眼部を検査し、異常のないことを確かめた。</p> <p>3) 各試験動物の片眼結膜囊内に検体（スーパーナノトロンスプレー）を0.1ml点眼し、約1秒間上下眼瞼を穏やかに合わせ保持した。他眼は無処理の対照とした。点眼後1、24、48及び72時間に、スリットランプ（×10）[興和株式会社]を用いて角膜・虹彩・結膜などの観察を行い、Draize法の基準に従って眼刺激性を採点した。</p> <p>なお、必要に応じてフルオレセインナトリウムを用いて、角膜上皮障害の有無と程度を詳細に観察した。</p> <p>得られた採点値を用いて各試験動物の合計評点を計算し、各観察時間ごとに3匹の平均合計評点を求めた。観察期間中の平均合計評点の最高値から表1に示した基準に基づき検体の眼刺激性について評価を行った。</p> <p style="text-align: center;">表1 眼刺激性の評価</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>平均合計評点の最高値</th> <th>区 分</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0 ~ 50</td> <td>無刺激物</td> </tr> <tr> <td>51 ~ 150</td> <td>軽度刺激物</td> </tr> <tr> <td>151 ~ 300</td> <td>刺激物</td> </tr> <tr> <td>301 ~ 600</td> <td>中刺激物</td> </tr> <tr> <td>601 ~ 900</td> <td>中～強度刺激物</td> </tr> <tr> <td>901 ~ 1100</td> <td>強度刺激物</td> </tr> </tbody> </table>	平均合計評点の最高値	区 分	0 ~ 50	無刺激物	51 ~ 150	軽度刺激物	151 ~ 300	刺激物	301 ~ 600	中刺激物	601 ~ 900	中～強度刺激物	901 ~ 1100	強度刺激物																				
平均合計評点の最高値	区 分																																		
0 ~ 50	無刺激物																																		
51 ~ 150	軽度刺激物																																		
151 ~ 300	刺激物																																		
301 ~ 600	中刺激物																																		
601 ~ 900	中～強度刺激物																																		
901 ~ 1100	強度刺激物																																		
試験結果	<p style="text-align: center;">表2 合計評点の経過的推移及び眼刺激性の評価</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">試験動物</th> <th colspan="4">各観察時間における合計評点</th> </tr> <tr> <th>1時間</th> <th>24時間</th> <th>48時間</th> <th>72時間</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>①</td> <td>0(0)</td> <td>0(0)</td> <td>0(0)</td> <td>0(0)</td> </tr> <tr> <td>②</td> <td>2(0)</td> <td>2(0)</td> <td>0(0)</td> <td>0(0)</td> </tr> <tr> <td>③</td> <td>0(0)</td> <td>0(0)</td> <td>0(0)</td> <td>0(0)</td> </tr> <tr> <td>平均合計評点</td> <td>0.7(0)</td> <td>0.7(0)</td> <td>0(0)</td> <td>0(0)</td> </tr> <tr> <td>眼刺激性の評価</td> <td colspan="4" style="text-align: center;">無刺激物</td> </tr> </tbody> </table> <p>括弧内に対象眼の結果を示した。</p> <p>試験眼では、点眼後1時間に1例（試験動物②）で眼瞼結膜の発赤（点数1）が見られたが48時間後に消失した。残る2例の試験眼及び全例の対照眼では、観察期間を通して刺激反応は見られなかった。試験眼及び対照眼についてフルオレセインナトリウムによる検査を点眼後24及び72時間に行ったところ、いずれも染色は見られなかった。</p> <p>観察期間中の平均合計評点の最高値は、試験眼では0.7（点眼後1及び24時間）、対照眼では0であった。</p>	試験動物	各観察時間における合計評点				1時間	24時間	48時間	72時間	①	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	②	2(0)	2(0)	0(0)	0(0)	③	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	平均合計評点	0.7(0)	0.7(0)	0(0)	0(0)	眼刺激性の評価	無刺激物			
試験動物	各観察時間における合計評点																																		
	1時間	24時間	48時間	72時間																															
①	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)																															
②	2(0)	2(0)	0(0)	0(0)																															
③	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)																															
平均合計評点	0.7(0)	0.7(0)	0(0)	0(0)																															
眼刺激性の評価	無刺激物																																		
評 価	<p>検体（スーパーMEK-IN）について、OECD Guidelines for the Testing of Chemicals 405(1987)に準拠し、ウサギを用いた眼刺激性試験を行った。ウサギ3匹の片眼に検体を0.1ml点眼した結果、後1時間に1例で眼瞼結膜の発赤が見られたが48時間に消失した。Draize法に従って算出した観察期間中の平均合計評点の最高値は0.7（点眼後1及び24時間）であった。</p> <p>以上の結果から、ウサギを用いた眼刺激性試験において、検体は「無刺激物」の範囲にあるものと評価された。</p>																																		



Japan  
Food  
Research  
Laboratories

第 10051686001-01 号  
2010年(平成22年)07月20日

## 試験報告書

依頼者 株式会社 フォーティー科研  
株式会社 ナノウエイヴ



代表人  
日本食品分析センター  
東京都渋谷区元代田4-52-1

検 体 フォトクリーンAV(MEK-01)

表 題 ウイルス不活化試験

2010年(平成22年)06月15日当センターに提出された上記検体について試験した結果をご報告いたします。



## ウイルス不活化試験

## 1 依頼者

株式会社 フォーティイ科研  
株式会社 ナノウエイヴ

## 2 検体

フォトクリーンAV (MEK-01)

## 3 試験目的

検体のネコカリシウイルスに対する不活化試験を行う。

## 4 試験概要

検体にネコカリシウイルスのウイルス浮遊液を添加、混合し、作用液とした。室温で作用させ、30分及び6時間後に作用液のウイルス感染価を測定した。また、あらかじめ予備試験を行い、ウイルス感染価の測定方法について検討した。

なお、ネコカリシウイルスは、細胞培養が不可能なノロウイルスの代替ウイルスとして広く使用されている。

## 5 試験結果

結果を表-1に示した。

なお、細胞維持培地で作用液を10000倍に希釈することにより、検体の影響を受けずにウイルス感染価が測定できることを予備試験により確認した。

表-1 作用液のウイルス感染価測定結果

試験ウイルス	対象	log TCID <sub>50</sub> /ml*1		
		開始時	30分後	6時間後
ネコカリシウイルス*2	検体	8.0	<4.5	<4.5
	対照	8.0	7.7	7.3

TCID<sub>50</sub>: median tissue culture infectious dose, 50%組織培養感染量

\*1 作用液1 ml当たりのTCID<sub>50</sub>の対数值

\*2 ノロウイルスの代替ウイルス

開始時: 作用開始直後の対照のTCID<sub>50</sub>を測定し、開始時とした。

対照: 精製水

作用温度: 室温

<4.5: 検出せず



## 6 試験方法

### 1) 試験ウイルス

*Feline calicivirus* F-9 ATCC VR-782(ネコカリシウイルス)

### 2) 使用細胞

CRFK細胞[大日本製薬株式会社]

### 3) 使用培地

#### ① 細胞増殖培地

イーグルMEM培地「ニッスイ」①[日本製薬株式会社]に牛胎仔血清を10%加えたものを使用した。

#### ② 細胞維持培地

イーグルMEM培地「ニッスイ」①に牛胎仔血清を2%加えたものを使用した。

### 4) ウイルス浮遊液の調製

#### ① 細胞の培養

細胞増殖培地を用い、使用細胞を組織培養用フラスコ内に単層培養した。

#### ② ウイルスの接種

単層培養後にフラスコ内から細胞増殖培地を除き、試験ウイルスを接種した。次に、細胞維持培地を加えて37℃±1℃の炭酸ガスインキュベーター(CO<sub>2</sub>濃度:5%)内で1~5日間培養した。

#### ③ ウイルス浮遊液の調製

培養後、倒立位相差顕微鏡を用いて細胞の形態を観察し、細胞に形態変化(細胞変性効果)が起こっていることを確認した。次に、培養液を遠心分離(3000 r/min, 10分間)し、得られた上澄み液をウイルス浮遊液とした。

### 5) 試験操作

検体1 mlにウイルス浮遊液0.1 mlを添加、混合し、作用液とした。室温で作用させ、30分及び6時間後に細胞維持培地を用いて10000倍に希釈した。

なお、対照として精製水を用いて同様に試験し、開始時についても測定を行った。



6) ウイルス感染価の測定

細胞増殖培地を用い、使用細胞を組織培養用マイクロプレート(96穴)内で単層培養した後、細胞増殖培地を除き細胞維持培地を0.1 mlずつ加えた。次に、作用液の希釈液0.1 mlを4穴ずつに接種し、37℃±1℃の炭酸ガスインキュベーター(CO<sub>2</sub>濃度:5%)内で4~7日間培養した。培養後、倒立位相差顕微鏡を用いて細胞の形態変化(細胞変性効果)の有無を観察し、Reed-Muench法により50%組織培養感染量(TCID<sub>50</sub>)を算出して作用液1 ml当たりのウイルス感染価に換算した。

以 上



試験名	海水中におけるMEK-3の殺菌効果試験																																			
試験機関	三重大学 生物資源学部 海洋微生物学研究室																																			
試験年月日	2007年																																			
試験方法	<p>(1)試験菌株  <i>Escherichia coli</i> K-12 (大腸菌)  <i>Enterococcus asini</i> (腸球菌)</p> <p>(2)使用培地  普通培地(大腸菌の継体、培養用)  MRS培地(腸球菌の継体、培養用)  共に37°C、振盪培養</p> <p>(3)試験操作  ①前培養し洗浄した菌体100<math>\mu</math>lを10ml試験管に接種した。  10ml試験管には最初からMEK-3溶液を入れておき、接種した時点を0day、24時間後を1dayその後は2,3,5,7dayとし実験を進めた。  ②菌数の計数は、マイクロプレートに接種しMPN法により行った。  ③プレートを37°Cで48時間培養した後に、MPN表による菌数の算出を行った。</p>																																			
①大腸菌 水道水(コントロール) 人口海水(コントロール) MEK-3 1g/L濃度の水道水 MEK-3 1g/L濃度の人口海水	<table border="1"> <caption>①大腸菌の殺菌効果試験結果 (推定値)</caption> <thead> <tr> <th>incubation day</th> <th>Tap water</th> <th>ASW</th> <th>Titanic mixture in Tap water</th> <th>Titanic mixture in ASW</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>7.5</td><td>8.0</td><td>7.5</td><td>7.5</td></tr> <tr><td>1</td><td>8.0</td><td>7.0</td><td>2.5</td><td>0.0</td></tr> <tr><td>2</td><td>7.0</td><td>8.0</td><td>0.0</td><td>0.0</td></tr> <tr><td>3</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>0.0</td><td>0.0</td></tr> <tr><td>5</td><td>7.0</td><td>8.0</td><td>0.0</td><td>0.0</td></tr> <tr><td>7</td><td>7.5</td><td>7.0</td><td>0.0</td><td>0.0</td></tr> </tbody> </table>	incubation day	Tap water	ASW	Titanic mixture in Tap water	Titanic mixture in ASW	0	7.5	8.0	7.5	7.5	1	8.0	7.0	2.5	0.0	2	7.0	8.0	0.0	0.0	3	7.5	7.5	0.0	0.0	5	7.0	8.0	0.0	0.0	7	7.5	7.0	0.0	0.0
incubation day	Tap water	ASW	Titanic mixture in Tap water	Titanic mixture in ASW																																
0	7.5	8.0	7.5	7.5																																
1	8.0	7.0	2.5	0.0																																
2	7.0	8.0	0.0	0.0																																
3	7.5	7.5	0.0	0.0																																
5	7.0	8.0	0.0	0.0																																
7	7.5	7.0	0.0	0.0																																
②腸球菌 水道水(コントロール) 人口海水(コントロール) MEK-3 1g/L濃度の水道水 MEK-3 1g/L濃度の人口海水	<table border="1"> <caption>②腸球菌の殺菌効果試験結果 (推定値)</caption> <thead> <tr> <th>incubation day</th> <th>Tap water</th> <th>ASW</th> <th>Titanic mixture in Tap water</th> <th>Titanic mixture in ASW</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>8.0</td><td>8.0</td><td>7.0</td><td>7.0</td></tr> <tr><td>1</td><td>8.0</td><td>8.0</td><td>8.0</td><td>0.0</td></tr> <tr><td>2</td><td>8.0</td><td>8.0</td><td>5.0</td><td>0.0</td></tr> <tr><td>3</td><td>8.0</td><td>7.5</td><td>3.0</td><td>0.0</td></tr> <tr><td>5</td><td>8.0</td><td>7.5</td><td>0.0</td><td>0.0</td></tr> <tr><td>7</td><td>7.5</td><td>7.0</td><td>0.0</td><td>0.0</td></tr> </tbody> </table>	incubation day	Tap water	ASW	Titanic mixture in Tap water	Titanic mixture in ASW	0	8.0	8.0	7.0	7.0	1	8.0	8.0	8.0	0.0	2	8.0	8.0	5.0	0.0	3	8.0	7.5	3.0	0.0	5	8.0	7.5	0.0	0.0	7	7.5	7.0	0.0	0.0
incubation day	Tap water	ASW	Titanic mixture in Tap water	Titanic mixture in ASW																																
0	8.0	8.0	7.0	7.0																																
1	8.0	8.0	8.0	0.0																																
2	8.0	8.0	5.0	0.0																																
3	8.0	7.5	3.0	0.0																																
5	8.0	7.5	0.0	0.0																																
7	7.5	7.0	0.0	0.0																																
試験結果	<p><u>MEK-3(1g/L)を溶かした溶液</u>ではすべてにおいて菌数の減少が確認された。  人口海水では約10000000個の菌が早い段階(24時間以内)で殺菌された。</p>																																			

試験名	海水中におけるMEK-3の殺菌効果試験																																			
試験機関	三重大学 生物資源学部 海洋微生物学研究室																																			
試験年月日	2007年																																			
試験方法	<p>(1)試験菌株  <i>Escherichia coli</i> K-12 (大腸菌)  <i>Enterococcus asini</i> (腸球菌)</p> <p>(2)使用培地                  普通培地(大腸菌の継体、培養用)                  MRS培地(腸球菌の継体、培養用)                  共に37℃、振盪培養</p> <p>(3)試験操作                  ①前培養し洗浄した菌体100ulを10ml試験管に接種した。                  10ml試験管には最初からMEK-3溶液を入れておき、接種した時点を0day、                  24時間後を1dayその後は2,3,5,7dayとし実験を進めた。                  ②菌数の計数は、マイクロプレートに接種しMPN法により行った。                  ③プレートを37℃で48時間培養した後に、MPN表による菌数の算出を行った。</p>																																			
①大腸菌 水道水(コントロール) 人口海水(コントロール) MEK-3 1g/L濃度の水道水 MEK-3 1g/L濃度の人口海水	<table border="1"> <caption>①大腸菌 菌数変化 (log MPN/ml)</caption> <thead> <tr> <th>Incubation day</th> <th>Tap water</th> <th>ASW</th> <th>Titanic mixture in Tap water</th> <th>Titanic mixture in ASW</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>7.5</td></tr> <tr><td>1</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>2.5</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>3</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>5</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>7</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>0</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	Incubation day	Tap water	ASW	Titanic mixture in Tap water	Titanic mixture in ASW	0	7.5	7.5	7.5	7.5	1	7.5	7.5	2.5	0	2	7.5	7.5	0	0	3	7.5	7.5	0	0	5	7.5	7.5	0	0	7	7.5	7.5	0	0
Incubation day	Tap water	ASW	Titanic mixture in Tap water	Titanic mixture in ASW																																
0	7.5	7.5	7.5	7.5																																
1	7.5	7.5	2.5	0																																
2	7.5	7.5	0	0																																
3	7.5	7.5	0	0																																
5	7.5	7.5	0	0																																
7	7.5	7.5	0	0																																
②腸球菌 水道水(コントロール) 人口海水(コントロール) MEK-3 1g/L濃度の水道水 MEK-3 1g/L濃度の人口海水	<table border="1"> <caption>②腸球菌 菌数変化 (log MPN/ml)</caption> <thead> <tr> <th>Incubation day</th> <th>Tap water</th> <th>ASW</th> <th>Titanic mixture in Tap water</th> <th>Titanic mixture in ASW</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>7.5</td></tr> <tr><td>1</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>5.5</td><td>0</td></tr> <tr><td>3</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>3.5</td><td>0</td></tr> <tr><td>5</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>7</td><td>7.5</td><td>7.5</td><td>0</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	Incubation day	Tap water	ASW	Titanic mixture in Tap water	Titanic mixture in ASW	0	7.5	7.5	7.5	7.5	1	7.5	7.5	7.5	0	2	7.5	7.5	5.5	0	3	7.5	7.5	3.5	0	5	7.5	7.5	0	0	7	7.5	7.5	0	0
Incubation day	Tap water	ASW	Titanic mixture in Tap water	Titanic mixture in ASW																																
0	7.5	7.5	7.5	7.5																																
1	7.5	7.5	7.5	0																																
2	7.5	7.5	5.5	0																																
3	7.5	7.5	3.5	0																																
5	7.5	7.5	0	0																																
7	7.5	7.5	0	0																																
試験結果	MEK-3(1g/L)を溶かした溶液ではすべてにおいて菌数の減少が確認された。 人口海水では約10000000個の菌が早い段階(24時間以内)で殺菌された。																																			





光触媒有

光触媒無

中国 大連の川の水



光触媒有

光触媒無

## 光触媒含有浄化剤を用いた湖山池水質浄化と底泥減量化

光触媒充填水路の全景



水路1段目



水路2段目



水路3段目



### 充填ヘドロの減量化

これまでは水路の水質を調べてきたが、操作開始81日経過後から110日に入口から1段目と2段目に湖底のヘドロ50リットルを平均75mmの高さ(充填部分の高さ)で充填し、さらに追加の光触媒浄化剤20リットルを1段目と2段目に均一に分散させた。以後29日間それまでと同様に通水し、ヘドロの高さの変化を追跡することによって光触媒含有浄化剤がヘドロを分解するか調べた。その結果、1段目、2段目ともにヘドロの高さが減少していることが分かった。特に2段目の減少が顕著であった。これをヘドロ充填後28日目のヘドロ高さの減少率で見ると、1段目が13%、2段目が27%であった。このことから光触媒浄化剤は湖底ヘドロを分解することが分かった。

# 試験成績書

2020年6月17日

ナノベストジャパン株式会社 様

株式会社 第一岸本臨床検査センター  
〒007-0867 北海道札幌市東区伏古七条3丁目5-10  
株式会社 第一岸本臨床検査センター苫小牧本社  
計量証明事業登録(濃度) 北海道第643号  
登録衛生検査所 北海道132号  
〒053-0816 北海道苫小牧市日吉町2丁目3番9号  
TEL 0144-72-5712 FAX 0144-74-2171

2020年6月4日御依頼の試料について検査した結果を下記のようにご報告いたします。

試験試料名	nakusul(ナクスル)
-------	---------------

## 【 試験目的 】

液剤の菌に対する効果確認試験

## 【 試験方法 】

試験管内にて検体と供試菌液を一定時間反応させた時の供試菌に対する効果を確認する。

### ・使用菌株

*Escherichia coli* (大腸菌)(ATCC8739)

*Staphylococcus aureus* (黄色ブドウ球菌)(ATCC6538)

### ・菌液の調整

使用菌株をそれぞれトリプチケースソイII 5%羊血液寒天にて純培養を行った後、10%スキムミルク溶液に1白金耳分接種し35℃で24時間培養を行った。これをリン酸緩衝滅菌生理食塩水で希釈し、1mlあたりの菌数が $10^5 \sim 10^6$ となるように調整し供試菌液とした。

### ・試験操作

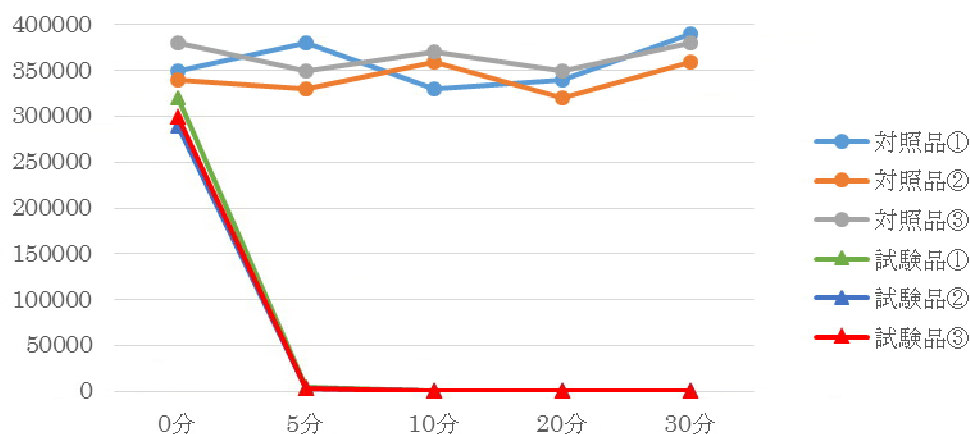
1. 試験品(nakusul)10ml、及び対照品としてリン酸緩衝滅菌生理食塩水 10ml をそれぞれ試験管に用意した。
2. 両試験管にそれぞれ供試菌液を1ml接種した。
3. 接種0、5、10、20、30分後についてそれぞれの試験管から1ml採取し、標準寒天培地にて35℃で48時間培養を行い菌数を計測した。

## 【 試験結果 】

*Escherichia coli* (大腸菌)に対する試験結果

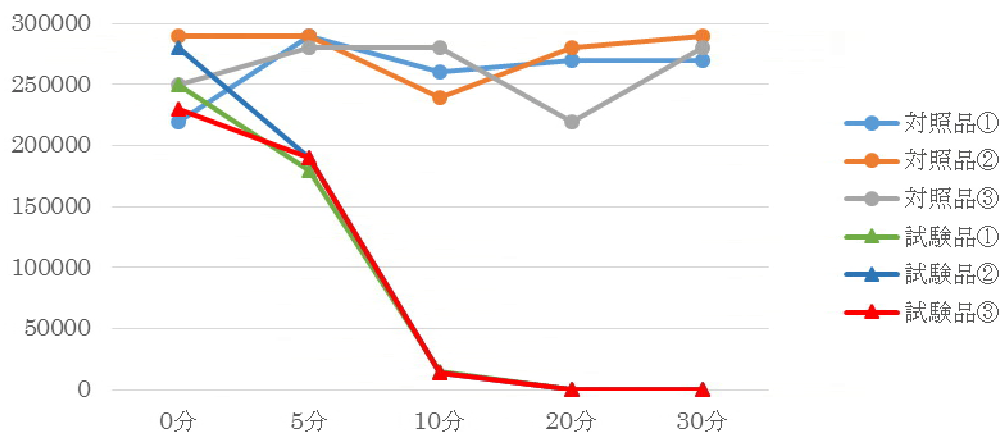
		0分	5分	10分	20分	30分
対照品 (リン酸緩衝滅菌生理食塩水 10ml +大腸菌液 1ml)	①	350000	380000	330000	340000	390000
	②	340000	330000	360000	320000	360000
	③	380000	350000	370000	350000	380000
試験品 (nakusul 10ml + 大腸菌液 1ml)	①	320000	4200	0	0	0
	②	290000	3300	0	0	0
	③	300000	3600	0	0	0

単位(cfu/ml)

*Staphylococcus aureus* (黄色ブドウ球菌)に対する試験結果

		0分	5分	10分	20分	30分
対照品 (リン酸緩衝滅菌生理食塩水 10ml +黄色ブドウ球菌液 1ml)	①	220000	290000	260000	270000	270000
	②	290000	290000	240000	280000	290000
	③	250000	280000	280000	220000	280000
試験品 (nakusul 10ml + 黄色ブドウ球菌液 1ml)	①	250000	180000	15000	0	0
	②	280000	190000	14000	0	0
	③	230000	190000	14000	0	0

単位(cfu/ml)



担当検査員

榎本 圭佑



## 試験成績書

2020年 7月 14日

ナノベストジャパン株式会社 殿

株式会社 第一岸本臨床検査センター  
 〒007-0867 北海道札幌市東区北七条7丁目1番10号  
 株式会社 第一岸本臨床検査センター 衛生検査部  
 計量院明事業登録(農産) 北海道第 643 号  
 登録衛生検査所 北海道第 132 号  
 〒063-0816 苫小牧市日吉町2丁目3-9  
 TEL.0144-72-5712 FAX.0144-74-2171



2020年6月23日に依頼のありました件について下記の通り試験成績を報告します。

試験試料名	nakusul		
<b>【試験結果】</b>			
試験項目 (単位)	結果	定量下限	試験方法
鉛 (ppm)	定量下限値未満	0.05 ppm	原子吸光光度法
カドミウム (ppm)	定量下限値未満	0.01 ppm	原子吸光光度法
ヒ素 (ppm)	定量下限値未満	0.1 ppm	原子吸光光度法
重金属(Pbとして) (ppm)	定量下限値未満	5 ppm	硫化ナトリウム比色法
食添許可合成タール系色素	検出せず	-	薄層クロマトグラフィー
食添許可外合成タール系色素	検出せず	-	薄層クロマトグラフィー
メタノール (ppm)	定量下限値未満	20 ppm	ガスクロマトグラフィー
総水銀 (ppm)	定量下限値未満	0.01 ppm	還元気化原子吸光光度法
-以下余白-			
備 考	試験員		
	泉浦 裕基		

## 試験成績書

2020年6月17日

ナノベストジャパン株式会社 様

株式会社 第一岸本臨床検査センター  
 〒007-0907 北海道札幌市東区伏古七条3  
 株式会社 第一岸本臨床検査センター古小  
 計量証明事業登録(濃度) 北海道第643号  
 登録衛生検査所 北海道132号  
 〒063-0816 北海道苫小牧市日吉町2丁目3番9号  
 TEL. 0144-72-5712 FAX 0144-74-2171



2020年6月4日御依頼の試料について検査した結果を下記のようにご報告いたします。

試験試料名	nakusu(ナクスル)
-------	--------------

## 【 試験目的 】

液剤の菌に対する効果確認試験

## 【 試験方法 】

試験管内にて検体と供試菌液を一定時間反応させた時の供試菌に対する効果を確認する。

## ・使用菌株

*Escherichia coli* (大腸菌)(ATCC8739)*Staphylococcus aureus* (黄色ブドウ球菌)(ATCC6538)

## ・菌液の調整

使用菌株をそれぞれトリプチケースソイⅡ5%羊血液寒天にて純培養を行った後、10%スキムミルク溶液に1白金耳分接種し35℃で24時間培養を行った。これをリン酸緩衝滅菌生理食塩水で希釈し、1mlあたりの菌数が $10^8 \sim 10^9$ となるように調整し供試菌液とした。

## ・試験操作

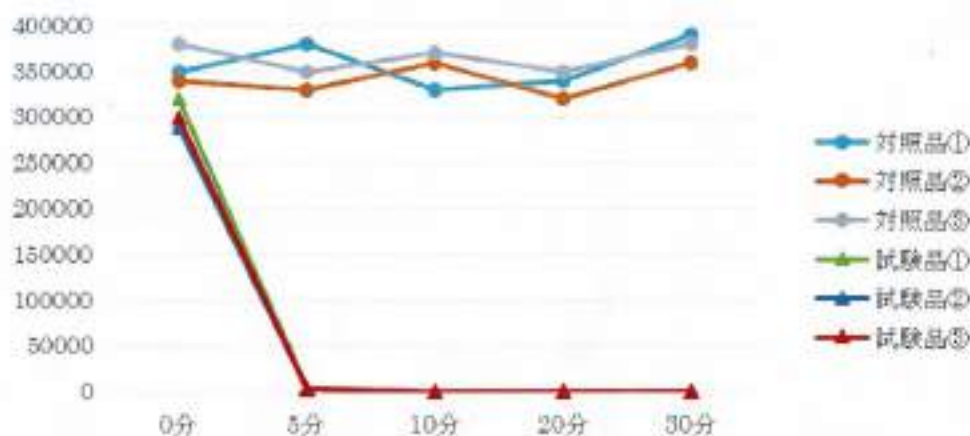
1. 試験品(nakusu)10ml、及び対照品としてリン酸緩衝滅菌生理食塩水 10ml をそれぞれ試験管に用意した。
2. 両試験管にそれぞれ供試菌液を1ml接種した。
3. 接種0、5、10、20、30分後についてそれぞれの試験管から1ml採取し、標準寒天培地にて35℃で48時間培養を行い菌数を計測した。

## 【 試験結果 】

*Escherichia coli* (大腸菌)に対する試験結果

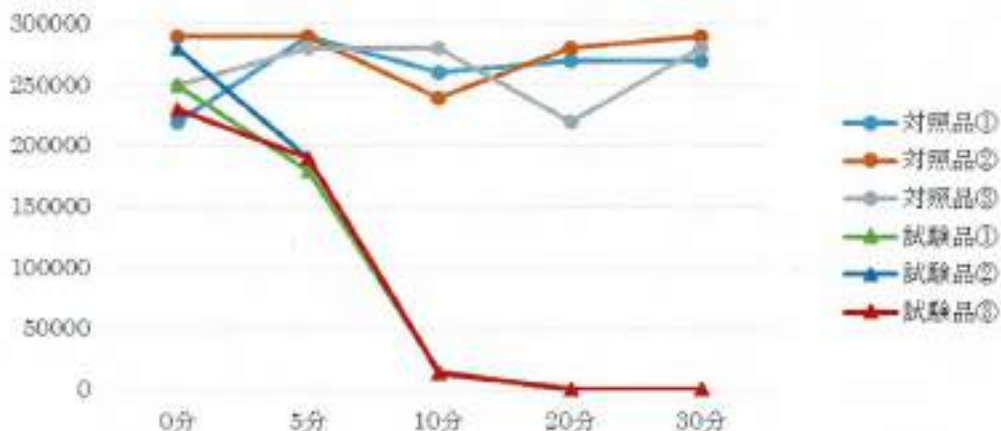
		0分	5分	10分	20分	30分
対照品 (リン酸緩衝滅菌生理食塩水 10ml +大腸菌液 1ml)	①	350000	380000	330000	340000	390000
	②	340000	330000	360000	320000	360000
	③	380000	350000	370000	350000	380000
試験品 (nakusul 10ml + 大腸菌液 1ml)	①	320000	4200	0	0	0
	②	290000	3300	0	0	0
	③	300000	3600	0	0	0

単位(cfu/ml)

*Staphylococcus aureus* (黄色ブドウ球菌)に対する試験結果

		0分	5分	10分	20分	30分
対照品 (リン酸緩衝滅菌生理食塩水 10ml +黄色ブドウ球菌液 1ml)	①	220000	290000	260000	270000	270000
	②	290000	290000	240000	280000	290000
	③	250000	280000	280000	220000	280000
試験品 (nakusul 10ml + 黄色ブドウ球菌液 1ml)	①	250000	180000	15000	0	0
	②	280000	190000	14000	0	0
	③	230000	190000	14000	0	0

単位(cfu/ml)



担当検査員

榎本 圭佑

# 試験成績書

2020年6月17日

ナノベストジャパン株式会社 様

株式会社 第一岸本臨床検査センター  
〒007-0867 北海道札幌市東区伏古七条3丁目5-10  
株式会社 第一岸本臨床検査センター苫小牧本社  
計量証明事業登録(濃度) 北海道第643号  
登録衛生検査所 北海道132号  
〒053-0816 北海道苫小牧市日吉町2丁目3番9号  
TEL 0144-72-5712 FAX 0144-74-2171

2020年6月4日御依頼の試料について検査した結果を下記のようにご報告いたします。

試験試料名	nakusul(ナクスル)
-------	---------------

**【 試験目的 】**

液剤の菌に対する効果確認試験

**【 試験方法 】**

試験管内にて検体と供試菌液を一定時間反応させた時の供試菌に対する効果を確認する。

## ・使用菌株

*Escherichia coli* (大腸菌)(ATCC8739)*Staphylococcus aureus* (黄色ブドウ球菌)(ATCC6538)

## ・菌液の調整

使用菌株をそれぞれトリプチケースソイII 5%羊血液寒天にて純培養を行った後、10%スキムミルク溶液に1白金耳分接種し35℃で24時間培養を行った。これをリン酸緩衝滅菌生理食塩水で希釈し、1mlあたりの菌数が $10^5 \sim 10^6$ となるように調整し供試菌液とした。

## ・試験操作

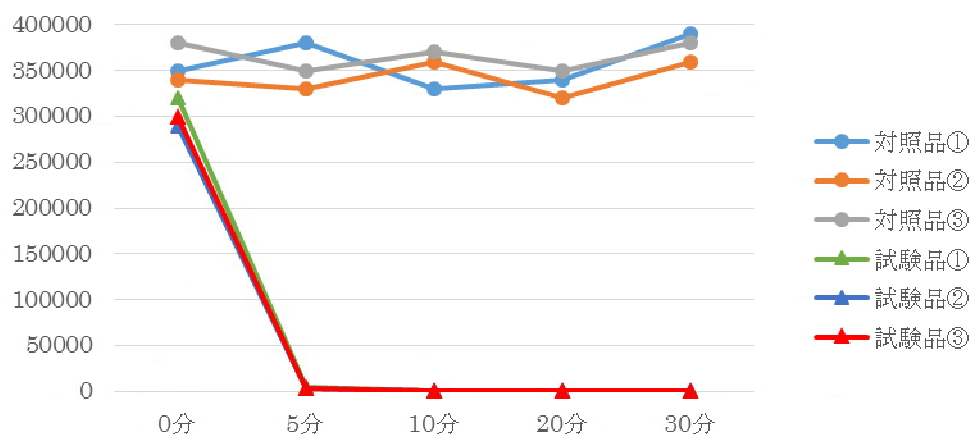
1. 試験品(nakusul)10ml、及び対照品としてリン酸緩衝滅菌生理食塩水 10ml をそれぞれ試験管に用意した。
2. 両試験管にそれぞれ供試菌液を1ml接種した。
3. 接種0、5、10、20、30分後についてそれぞれの試験管から1ml採取し、標準寒天培地にて35℃で48時間培養を行い菌数を計測した。

## 【 試験結果 】

*Escherichia coli* (大腸菌)に対する試験結果

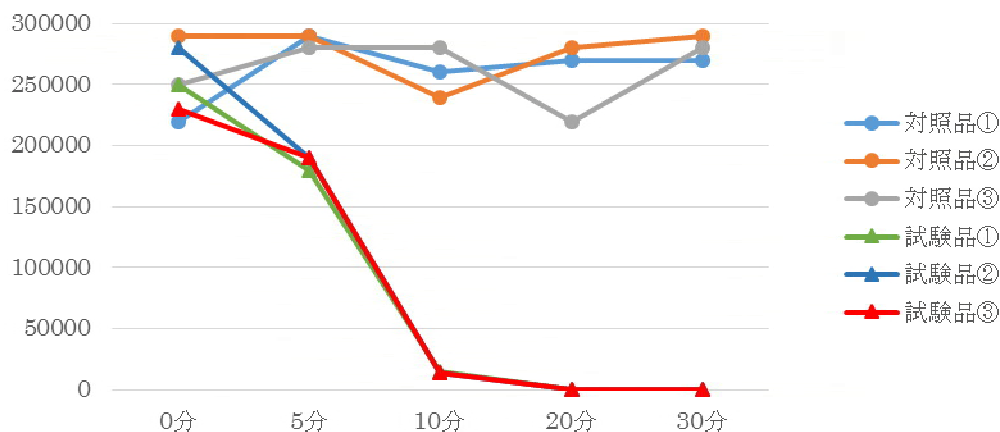
		0分	5分	10分	20分	30分
対照品 (リン酸緩衝滅菌生理食塩水 10ml +大腸菌液 1ml)	①	350000	380000	330000	340000	390000
	②	340000	330000	360000	320000	360000
	③	380000	350000	370000	350000	380000
試験品 (nakusul 10ml + 大腸菌液 1ml)	①	320000	4200	0	0	0
	②	290000	3300	0	0	0
	③	300000	3600	0	0	0

単位(cfu/ml)

*Staphylococcus aureus* (黄色ブドウ球菌)に対する試験結果

		0分	5分	10分	20分	30分
対照品 (リン酸緩衝滅菌生理食塩水 10ml +黄色ブドウ球菌液 1ml)	①	220000	290000	260000	270000	270000
	②	290000	290000	240000	280000	290000
	③	250000	280000	280000	220000	280000
試験品 (nakusul 10ml + 黄色ブドウ球菌液 1ml)	①	250000	180000	15000	0	0
	②	280000	190000	14000	0	0
	③	230000	190000	14000	0	0

単位(cfu/ml)



担当検査員

榎本 圭佑

# 試 験 デ ー タ シ ー ト

試験名	ウサギを用いた眼刺激性試験																																		
試験目的	スーパーMEK-INの眼刺激性を試験した。																																		
試験年月日	平成16年3月22日 - 平成16年4月8日																																		
試験機関	財団法人 日本食品分析センター <span style="float: right;">第 304030343-001号</span>																																		
試験方法	<p>1) 日本白色種雄ウサギ3匹を1週間以上予備飼育を行い、一般状態に異常がないことを確認。</p> <p>2) 試験開始当日に、各試験動物の両眼の前眼部を検査し、異常のないことを確かめた。</p> <p>3) 各試験動物の片眼結膜嚢内に検体（スーパーナノトロンスプレー）を0.1ml点眼し、約1秒間上下眼瞼を穏やかに合わせ保持した。他眼は無処理の対照とした。点眼後1、24、48及び72時間に、スリットランプ（×10）[興和株式会社]を用いて角膜・虹彩・結膜などの観察を行い、Draize法の基準に従って眼刺激性を採点した。</p> <p>なお、必要に応じてフルオレセインナトリウムを用いて、角膜上皮障害の有無と程度を詳細に観察した。</p> <p>得られた採点値を用いて各試験動物の合計評点を計算し、各観察時間ごとに3匹の平均合計評点を求めた。観察期間中の平均合計評点の最高値から表1に示した基準に基づき検体の眼刺激性について評価を行った。</p> <p style="text-align: center;">表1 眼刺激性の評価</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">平均合計評点の最高値</th> <th style="text-align: center;">区 分</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">0 ~ 50</td> <td style="text-align: center;">無刺激物</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">51 ~ 150</td> <td style="text-align: center;">軽度刺激物</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">151 ~ 300</td> <td style="text-align: center;">刺激物</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">301 ~ 600</td> <td style="text-align: center;">中刺激物</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">601 ~ 900</td> <td style="text-align: center;">中～強度刺激物</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">901 ~ 1100</td> <td style="text-align: center;">強度刺激物</td> </tr> </tbody> </table>	平均合計評点の最高値	区 分	0 ~ 50	無刺激物	51 ~ 150	軽度刺激物	151 ~ 300	刺激物	301 ~ 600	中刺激物	601 ~ 900	中～強度刺激物	901 ~ 1100	強度刺激物																				
平均合計評点の最高値	区 分																																		
0 ~ 50	無刺激物																																		
51 ~ 150	軽度刺激物																																		
151 ~ 300	刺激物																																		
301 ~ 600	中刺激物																																		
601 ~ 900	中～強度刺激物																																		
901 ~ 1100	強度刺激物																																		
試験結果	<p style="text-align: center;">表2 合計評点の経過的推移及び眼刺激性の評価</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2" style="text-align: center;">試験動物</th> <th colspan="4" style="text-align: center;">各観察時間における合計評点</th> </tr> <tr> <th style="text-align: center;">1時間</th> <th style="text-align: center;">24時間</th> <th style="text-align: center;">48時間</th> <th style="text-align: center;">72時間</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">①</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">②</td> <td style="text-align: center;">2(0)</td> <td style="text-align: center;">2(0)</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">③</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">平均合計評点</td> <td style="text-align: center;">0.7(0)</td> <td style="text-align: center;">0.7(0)</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> <td style="text-align: center;">0(0)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">眼刺激性の評価</td> <td colspan="4" style="text-align: center;">無刺激物</td> </tr> </tbody> </table> <p>括弧内に対象眼の結果を示した。</p> <p>試験眼では、点眼後1時間に1例（試験動物②）で眼瞼結膜の発赤（点数1）が見られたが48時間後に消失した。残る2例の試験眼及び全例の対照眼では、観察期間を通して刺激反応は見られなかった。試験眼及び対照眼についてフルオレセインナトリウムによる検査を点眼後24及び72時間に行ったところ、いずれも染色は見られなかった。</p> <p>観察期間中の平均合計評点の最高値は、試験眼では0.7（点眼後1及び24時間）、対照眼では0であった。</p>	試験動物	各観察時間における合計評点				1時間	24時間	48時間	72時間	①	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	②	2(0)	2(0)	0(0)	0(0)	③	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)	平均合計評点	0.7(0)	0.7(0)	0(0)	0(0)	眼刺激性の評価	無刺激物			
試験動物	各観察時間における合計評点																																		
	1時間	24時間	48時間	72時間																															
①	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)																															
②	2(0)	2(0)	0(0)	0(0)																															
③	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)																															
平均合計評点	0.7(0)	0.7(0)	0(0)	0(0)																															
眼刺激性の評価	無刺激物																																		
評 価	<p>検体（スーパーMEK-IN）について、OECD Guidelines for the Testing of Chemicals 405(1987)に準拠し、ウサギを用いた眼刺激性試験を行った。ウサギ3匹の片眼に検体を0.1ml点眼した結果、後1時間に1例で眼瞼結膜の発赤が見られたが48時間に消失した。Draize法に従って算出した観察期間中の平均合計評点の最高値は0.7（点眼後1及び24時間）であった。</p> <p>以上の結果から、ウサギを用いた眼刺激性試験において、検体は「無刺激物」の範囲にあるものと評価された。</p>																																		

環境浄化の光触媒  
**NANOBEST**  
可視光型アパタイト被覆二酸化チタン

iNATURAL  
*Excellence in Healthcare  
..... from Nature*

# ECO-C Certificates

光でナクスル  
**nakusul**  
抗菌、消臭が続く光触媒。  
Titanium Dioxide Coated with Apatite

**PIAJ**  
光触媒工業会

**FDA**

**AIST**



検体名 光触媒洗浄剤 コイトリ-1-

財団法人

日本食品分析センター

東京本部 〒150-0062 東京都渋谷区元代々木町52番1号  
 大阪支所 〒564-0051 大阪府吹田市豊津町3番1号  
 名古屋支所 〒460-0011 名古屋市中区大須4丁目5番13号  
 九州支所 〒812-0024 福岡市博多区下呉服町1番12号  
 多摩研究所 〒206-0025 東京都多摩市永山6丁目11番10号  
 千歳研究所 〒060-0052 北海道千歳市文京2丁目3番

2007年(平成19年)02月19日当センターに提出された上記検体について分析試験した結果は次のとおりです。

分析試験結果

分析試験項目	結果	検出限界	注	方法
食添許可合成タ-ル系色素	検出せず			薄層クロマトグラフ法
食添許可外合成タ-ル系色素	検出せず			薄層クロマトグラフ法
タ-ル	検出せず	5 ppm		ガスクロマトグラフ法
ヒ素(Asとして)	検出せず	0.1 ppm		原子吸光光度法
重金属(Pbとして)	検出せず	1 ppm		硫化ナトリウム比色法
鉛	検出せず	0.05 ppm		原子吸光光度法
カドミウム	検出せず	0.01 ppm		原子吸光光度法
総水銀	検出せず	0.01 ppm		還元気化原子吸光光度法

以上



# 光触媒・床カーペットクリーニング

その1: 汚れは分解しないと、取れません！

## ■一般的なカーペット洗浄剤

主な成分: 界面活性剤(シャンプー)

汚れを分解しない

シミが取れない

完全なニオイの消滅の場合、  
臭いのための換気に時間がかかる

## ■光触媒



汚れ・ニオイの分子

酸化チタン

汚れを分解する

シミが取れる

完全なニオイの消滅の場合、  
臭いのための換気に時間がかかる

その2: 洗浄後の乾燥のスピードがカギ

## ■一般的なカーペット洗浄剤

界面活性剤(シャンプー)を取り除くためには、

大量の水が必要

水を乾燥させるために時間がかかる

## ■光触媒

界面活性剤・洗剤を使用しないため、大量の水は不要

乾燥させるための時間は短くなる

その3: 無害・安全です！ 無添加・無香料です！

廃液処理が不要、再汚染がない



キレイで快適 になります！

日常作業がラク になります！

		従来の カーペット洗浄	弊社・光触媒 カーペット洗浄剤
使用停止期間		・乾燥: 1~2日 ・脱臭: 1~2日	・乾燥: 2~3時間 ・脱臭: なし(無臭)
効果	シミ取り	△分解しないため、取れないことが多い	○有機化合物を分解
	消臭・ 抗菌	×消臭効果はない	○有機化合物を分解し、 消臭抗菌効果がある
	持続力	・不明	○汚れがつきにくい
	再汚染	・廃液処理のため、汚れが残ったり、 広がったりする場合があります	○廃液処理は不要 ・再汚染なし
有害性		・界面活性剤(×合成は有害) ・洗剤	○中性、無害 ・無添加

○: 優れている    ▲: やや問題あり    ×: 問題あり

光触媒・アゾイト被覆二酸化チタン製造販売

株式会社 ナノウエーブ



## 推奨品認定書

商品名 エコライトクリーナー

貴社より申請のあった上記商品について  
社団法人 全国建築物飲料水管理協会  
推奨品として認定します

認定年月日 平成19年4月1日  
認定番号 C-001号  
有効期間 自 平成19年 4月 1日  
至 平成22年 3月31日

厚生労働大臣指定団体  
社団法人 全国建築物飲料水管理協会

会長 木村 晃久

推奨品審査委員会

委員長 和田 俊明



検体名 光触媒洗浄剤 コリトクリ-1-

財団法人

日本食品分析センター

東京本部 〒150-0062 東京都渋谷区元代々木町52番1号  
 大阪支所 〒564-0051 大阪府吹田市豊津町3番1号  
 名古屋支所 〒460-0011 名古屋市中区大須4丁目5番13号  
 九州支所 〒812-0024 福岡市博多区下呉服町1番12号  
 多摩研究所 〒206-0025 東京都多摩市永山6丁目11番10号  
 千歳研究所 〒060-0052 北海道千歳市文京2丁目3番

2007年(平成19年)02月19日当センターに提出された上記検体について分析試験した結果は次のとおりです。

分析試験結果

分析試験項目	結果	検出限界	注	方法
食添許可合成タ-ル系色素	検出せず			薄層クロマトグラフ法
食添許可外合成タ-ル系色素	検出せず			薄層クロマトグラフ法
タ-ル	検出せず	5 ppm		ガスクロマトグラフ法
ヒ素(Asとして)	検出せず	0.1 ppm		原子吸光光度法
重金属(Pbとして)	検出せず	1 ppm		硫化ナトリウム比色法
鉛	検出せず	0.05 ppm		原子吸光光度法
カドミウム	検出せず	0.01 ppm		原子吸光光度法
総水銀	検出せず	0.01 ppm		還元気化原子吸光光度法

以上

環境浄化の光触媒  
**NANOBEST**  
可視光型アパタイト被覆二酸化チタン

iNATURAL  
Excellence in Healthcare  
..... from Nature

# SN ST HM CLEAR Certificates

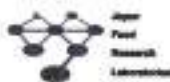
光でナクスル  
**nakusul**  
抗菌、消臭が続く光触媒。  
Titanium Dioxide Coated with Apatite

**PIAJ**  
光触媒工業会

**FDA**

**AIST**





## 抗ウイルス性試験

### 1 依頼者

株式会社 ナノウエイヴ

### 2 検体

アクリル樹脂面に塗布した HM-05/SN

### 3 試験概要

JIS R 1756 : 2013「ファインセラミックス-可視光応答形光触媒材料の抗ウイルス性試験方法-バクテリオファージQβを用いる方法」により、検体の抗ウイルス性試験を行った。

ただし、検体は清浄化を行わずに試験に供した。

### 4 試験結果

結果を表-1に、次式により算出した抗ウイルス活性値( $V_{t-1}$ )を表-2に、光照射による効果( $\Delta V$ )を表-3に示した。また、試験条件を表-4に示した。

$$V_{t-1} = \log[U_{t-1} / T_{t-1}]$$

$$\Delta V = \log[U_{t-1} / T_{t-1}] - \log[U_0 / T_0]$$

$U_{t-1}$  : 対照[ガラス板]の4時間光照射後のバクテリオファージ感染価(/個)の平均値

$T_{t-1}$  : 検体の4時間光照射後のバクテリオファージ感染価(/個)の平均値

$U_0$  : 対照[ガラス板]の4時間暗所保存後のバクテリオファージ感染価(/個)の平均値

$T_0$  : 検体の4時間暗所保存後のバクテリオファージ感染価(/個)の平均値



表-1 抗ウイルス性試験結果

試験ウイルス	測定	試験片	試験片のバクテリオファージ感染価(/個)							
			光照射 <sup>*1</sup>				暗所			
			測定-1	測定-2	測定-3	平均値	測定-1	測定-2	測定-3	平均値
バクテリオファージQβ	接種直後 <sup>*2</sup>	対照	1.5×10 <sup>8</sup>	1.3×10 <sup>8</sup>	1.5×10 <sup>8</sup>	1.4×10 <sup>8</sup>	1.5×10 <sup>8</sup>	1.3×10 <sup>8</sup>	1.5×10 <sup>8</sup>	1.4×10 <sup>8</sup>
	4時間後 <sup>*3</sup>	検体	<10	<10	20	13	<10	<10	<10	<10
		対照	2.8×10 <sup>8</sup>	2.2×10 <sup>8</sup>	3.0×10 <sup>8</sup>	2.7×10 <sup>8</sup>	4.9×10 <sup>8</sup>	5.0×10 <sup>8</sup>	4.9×10 <sup>8</sup>	4.9×10 <sup>8</sup>

バクテリオファージQβ : *Escherichia coli phage Qβ* NBRC 20012

対照 : ガラス板

<10 : 検出せず

\*1 光照射条件 : 1000 Lx, シャープカットフィルタ(タイプB)

\*2 光照射及び暗所共通

\*3 室温(25℃±3℃)保存

## 抗菌力試験

### 2 検 体

- 1) アルコール系の抗菌剤
- 2) セラミックス系の抗菌剤

### 3 試験目的

各種微生物に対する検体の抗菌力試験を行う。

### 4 試験概要

標準白布（約50mm×50mm）に検体を噴霧し、室温（20～25℃）で所定時間放置したものを試料とした。

各種微生物の菌液を試料に接種して、35℃あるいは25℃で保存し、保存開始時及び24時間後の生菌数を測定した。

### 5 試験結果

結果を表-1 に示した。

表-1-1 抗菌力試験結果

試験菌	対象	検体噴霧後の 放置時間	試料 1枚当たりの生菌数	
			開始時	24時間後
大腸菌	検体1)	30分間	$2.3 \times 10^5$	<10
		24時間	$2.3 \times 10^5$	<10
		14日間	$2.3 \times 10^5$	$8.5 \times 10^5$
	検体2)	30分間	$2.3 \times 10^5$	<10
		24時間	$2.3 \times 10^5$	<10
		14日間	$2.3 \times 10^5$	<10
対照*		$2.3 \times 10^5$	$1.7 \times 10^5$	
黄色ブドウ球菌	検体1)	30分間	$6.7 \times 10^5$	<10
		24時間	$6.7 \times 10^5$	<10
		14日間	$6.7 \times 10^5$	10
	検体2)	30分間	$6.7 \times 10^5$	<10
		24時間	$6.7 \times 10^5$	<10
		14日間	$6.7 \times 10^5$	<10
対照*		$6.7 \times 10^5$	$2.2 \times 10^4$	
緑膿菌	検体1)	30分間	$1.8 \times 10^5$	<10
		24時間	$1.8 \times 10^5$	<10
		14日間	$1.8 \times 10^5$	$6.3 \times 10^6$
	検体2)	30分間	$1.8 \times 10^5$	<10
		24時間	$1.8 \times 10^5$	<10
		14日間	$1.8 \times 10^5$	<10
対照*		$1.8 \times 10^5$	$9.1 \times 10^5$	
MRSA	検体1)	30分間	$9.7 \times 10^4$	<10
		24時間	$9.7 \times 10^4$	<10
		14日間	$9.7 \times 10^4$	10
	検体2)	30分間	$9.7 \times 10^4$	<10
		24時間	$9.7 \times 10^4$	<10
		14日間	$9.7 \times 10^4$	<10
対照*		$9.7 \times 10^4$	$4.5 \times 10^4$	

\* 試料に接種したものと同量の菌液をシャーレに分注した。



表-1-2 抗菌力試験結果

試験菌	対象	検体噴霧後の 放置時間	試料 1枚当たりの生菌数	
			開始時	24時間後
カンディダ	検体1)	30分間	$3.3 \times 10^4$	$8.5 \times 10^3$
		24時間	$3.3 \times 10^4$	$2.1 \times 10^3$
		14日間	$3.3 \times 10^4$	$4.0 \times 10^3$
	検体2)	30分間	$3.3 \times 10^4$	<10
		24時間	$3.3 \times 10^4$	<10
		14日間	$3.3 \times 10^4$	<10
	対 照*		$3.3 \times 10^4$	$3.4 \times 10^3$

\* 試料に接種したものと同量の菌液をシャーレに分注した。

## 6 試験方法

### 1) 試験菌株

*Escherichia coli* IFO 3301 (大腸菌)

*Staphylococcus aureus* IFO 12732 (黄色ブドウ球菌)

*Pseudomonas aeruginosa* IID P-1 (緑膿菌)

Methicillin Resistant *Staphylococcus aureus* NS 455 (MRSA)

*Candida albicans* IFO 1594 (カンディダ)

### 2) 菌数測定用培地

① 大腸菌、黄色ブドウ球菌、緑膿菌及びMRSA

SCDLP寒天培地 (日本製薬)

② カンディダ

GPLP寒天培地 (日本製薬)

### 3) 菌液の調製

#### ① 大腸菌及び緑膿菌

普通寒天斜面培地で35℃一夜培養した試験菌株の菌体を滅菌リン酸緩衝液に浮遊させ、1ml当たりの菌数が約 $10^6$ となるように調製した。

#### ② 黄色ブドウ球菌及びMRSA

普通寒天斜面培地で35℃一夜培養した試験菌株の菌体を滅菌 1/1,000濃度普通ブイヨンに浮遊させ、1ml当たりの菌数が約 $10^6$ となるように調製した。

#### ③ カンディダ

ポテトデキストロース寒天培地で25℃ 2日間培養した試験菌株の菌体を滅菌リン酸緩衝液に浮遊させ、1ml当たりの菌数が約 $10^6$ となるように調製した。

### 4) 試料の調製

標準白布(約50mm×50mm)に検体約0.5mlを噴霧し、室温(20~25℃)で30分間、24時間及び14日間放置したものを試料とした。

### 5) 試験操作

試料に菌液0.2mlを接種した後、大腸菌、黄色ブドウ球菌、緑膿菌及びMRSAは35℃、カンディダは25℃で保存し、保存開始時及び24時間後にSCDLP培地(日本製薬)で生菌数を洗い出した。この洗い出し液の生菌数を、菌数測定用培地を用いた寒天平板培養法(大腸菌、黄色ブドウ球菌、緑膿菌及びMRSA:35℃ 2日間、カンディダ:25℃ 2日間)により測定し、試料1枚当たりの生菌数に換算した。

また、試料に接種したものと同量の菌液をシャーレに分注して保存し、生菌数を測定して対照とした。

以 上



# 檢 測 報 告

## TEST REPORT

報告編號: 2015002732-1 a  
Report No.:

委托單位: 納米百事特日本有限公司/納米百事特國際有限公司  
Customer: NANOBEST JAPAN CO., LTD./ NANOBEST INTERNATIONAL LTD.

地 址: 香港九龍觀塘鴻圖道33號王氏大廈7樓717室  
Customer Add.:

收樣日期: 2015-4-9  
Sampled Date: 2015-4-9

檢 測 地 址: 廣東省廣州市先烈中路100號大院34號樓  
Address for Test: Building 34, No.100, Xianlie Middle Road, Guangzhou, Guangdong, China

編制:   
Organizer

批准:   
Authorized signatory

審核:   
Checker

簽發日期: 2015-5-4  
Date for Reporting: 2015-5-4



## 檢測報告

### TEST REPORT

樣品名稱:	NANOBEST-SN	報告編號:	2015002732-1 a
Sample Name		Report No.	
樣品批號:	—	檢測日期:	2015-4-9 至 2015-5-4
Sample Lot No./Batch No:		Testing Period	9-Apr to 4-May
樣品外觀:	液體	受檢樣品數量:	300mL
Sample Appearance:	Liquid	Quantity Received	

### 分析檢測結果

#### Test Results

分析項目 Item	檢測結果 Result		試驗條件下的 下降率 Rate of decline under the test condition(%)	檢測方法 Method
	放入樣品0h濃度 0 h after the sample was put in (mg/m <sup>3</sup> )	放入樣品6h濃度 6h after the sample was put in (mg/m <sup>3</sup> )		
甲醛 Formaldehyde	8.62	0.37	95.7	HPLC (US EPA TO-5-1984)
氨 Ammonia	8.66	0.52	94.0	分光光度法 Spectrophotography (GB/T18204.25-2000)
苯 Benzene	0.39	0.049	87.4	GC/MS(JY/T 003-1996)
甲苯 Toluene	0.48	0.051	89.4	
TVOC	2.31	0.26	88.7	
(以下空白) (End of Report)				
備注 Note	參照 JC/T 1074-2008, 在60L的密閉玻璃箱中注入一定量的甲醛、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯及十一烷 (TVOC以苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯及十一烷計), 作用6h測定濃度變化。 With reference to JC/T1074-2008, inject a certain number of formaldehyde, benzene, toluene, xylene, styrene and undecane (TVOC counted as total concentration of benzene, toluene, xylene, styrene and undecane)in a sealed box(the volume of it is 60L), then determinate the concentration before and after treated by the sample 6h.			

新鴻  
報告  
(1)



## 檢測報告

### TEST REPORT

報告編號: 2015002732-1 a

Report No.:

檢測類型: <input checked="" type="checkbox"/> 送檢; <input type="checkbox"/> 抽樣; <input type="checkbox"/> 現場檢測:	氣溫: \ ℃ 濕度: \
Test Type: <input type="checkbox"/> Submitted by Customer <input type="checkbox"/> Sampling by Our Center <input type="checkbox"/> Insitu Testing	Air Temperature: ℃ Humidity
注: 以下項目僅供抽樣檢測時填寫	
Annotate: The Following Items Shall be Filled if Sampling by Our Center is Selected	
抽樣單編號: \	受檢批數量: \
Recording Sheet No. for Sampling:	Batch Quantity Tested:
抽樣日期: \ 年 \ 月 \ 日	抽取樣品數量:
Sampling Date:	Quantity Sampled:
抽樣地點: \	生產日期: \ 年 \ 日
Sampling Place:	Manufacture Date:

### 聲明

### Declaration

- 1) 報告無本中心檢驗/檢測業務專用章無效, 無編制人、審核人、批准人簽字無效。  
Test report is invalid without official seal and signatures.
- 2) 檢驗/檢測報告塗改增刪無效。  
Test report is invalid if being altered, supplemented or deleted.
- 3) 未經本中心書面批准不得部分複製本報告, 全部複製除外。  
Without the prior written approval of the laboratory, test report shall not be reproduced except in full.
- 4) 對送檢樣品, 樣品資訊由委託方聲稱, 本中心不對其真實性負責。  
For the sample(s) submitted by customer, the sample information in test report is declared by customer, and the laboratory is not responsible for its authenticity.
- 5) 對送檢樣品, 本報告僅對來樣負責。  
For the sample(s) submitted by customer, test report is responsible only for the sample(s) tested.
- 6) 未經本中心同意, 委託方不得擅自使用本報告中的結果進行不當宣傳。  
Without the consent of the laboratory, customer shall not presume to use the test result(s) in this report for improper propaganda.
- 7) 若對本報告有異議, 應於收到報告後15日內向本中心提出, 逾期將視為承認本報告。  
Any disagreements of the test report should be fed back to us within 15 days upon receiving the report. After 15 days, the test report is considered as accepted by the customer.



## 試験分析結果報告書

愛知県瀬戸市西松山町2-145  
株式会社ナノウェイヴ 御中

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号  
かながわサイエンスパーク内

TEL. 044-819-2105

財団法人 神奈川科学技術アカデミー理事長



### 光触媒のアセトアルデヒド除去性能試験



-----注意事項-----

当該報告書は、書面による承認なしに一部分だけの複製を禁じます。  
当該報告書を元に、広告、カタログやインターネット等に、当財団および当センターの名義を使用することを希望する場合には、使用内容ごとに事前に相談して下さい。

## 1. 申込内容

ガラス板に塗装した光触媒のアセトアルデヒド除去性能を測定する。

## 2. 手法

JIS R 1701-2<sup>2008</sup>

ファインミックス-光触媒材料の空気浄化性能試験方法-第2部:アセトアルデヒドの除去性能

## 3. 試料内容

名称 HM-05 室内用

## 4. JIS 規定報告事項

a) この規格の規格番号、試験年月日、試験担当者名及び気温・湿度

JIS R 1701-2<sup>2008</sup>

平成 24 年 8 月 8 日 村松紀久 23.5℃・66%

平成 24 年 8 月 9 日 村松紀久 23.4℃・64%

平成 24 年 8 月 10 日 村松紀久 23.5℃・65%

b) 試験片の種類、材質、形状及び寸法

触媒粉塗布ガラス板、ガラス、平滑板状、50 mm×100mm×2mm

c) 試験装置の形状および仕様

・精密湿度発生装置	SRG-1R-1L (第一科学)	湿度 0~100%調整可、定格送風 1.0ℓ/min
・水素炎イオン化検出器	GC-2014AFF (島津製作所)	7t77777777、二酸化炭素検出下限 0.01ppm
・ガスブレンダー	GB-2C (コフロク)	ライン 1 ≤1.0ℓ/min、ライン 2 ≤50ml/min
・紫外線照射装置	特注品 (東邦酸素工業)	試験片表面にて 10W/m <sup>2</sup> の紫外線照射可能
・反応器	特注品 (江田商会)	JIS R 1701-2 <sup>2008</sup> 規定の反応器
・配管系	特注品 (東邦酸素工業)	ステンレスおよびテフロン

d) 試験条件 (アセトアルデヒドの供給濃度、前処理条件、水蒸気濃度、試験ガスの流量、

光源の種類、放射照度、試験片の枚数、用いた濃度測定装置・照度計の種類など)

・7t77777777 の供給濃度	5.0ppm
・前処理条件	試験片表面での紫外線照度 20W/m <sup>2</sup> で 24 時間照射
・水蒸気濃度	1.56 体積分率%
・試験用ガスの流量	1.0ℓ/min
・光源の種類	ブラックライト FL10BLB 2本 (東芝)
・放射照度	試験片表面で 10W/m <sup>2</sup>
・試験片の枚数	1 枚
・用いた濃度測定装置	メタン化装置付き水素炎イオン化検出器 (FID) 2 検出器仕様
・用いた照度計	光パワーメーター C9536-01, H9958-01 (浜松ホトニクス)

e) 試験片による1時間当たりのアセトアルデヒドの除去量及び二酸化炭素転化量

参考値として、アセトアルデヒド除去率及び二酸化炭素転化率

- ・1時間当たりのアセトアルデヒドの除去量  $Q_A$  ( $\mu\text{mol/h}$ )
- ・1時間当たりの二酸化炭素転化量  $Q_C$  ( $\mu\text{mol/h}$ )
- ・アセトアルデヒド除去率  $R_A$  (%)
- ・二酸化炭素転化率  $R_C$  (%)

試料名	$Q_A$ ( $\mu\text{mol/h}$ )	$Q_C$ ( $\mu\text{mol/h}$ )	$R_A$ (%)	$R_C$ (%)
HM-05 室内用	2.8	4.7	20.3	17.4

注) 除去率、転化率が5%未満または95%以上となるときは「5%未満」「95%以上」とし、除去量、添加量には5%または95%の場合の値に「未満」「以上」を付して表記する。

f) 試験状況及び試験後の試験片に関して特記すべき事項

特になし。

以上



# 质量检测报告书

2010年5月7日

对所提交试样的检测结果如下所示。

540-0005 大阪市中央区上町1丁目18区15号

受检日期 2010年4月19日

财团法人 日本纺织检查协会

近继事务所

Tel 大阪 (06) 6762-5887 (代表)

Fax 大阪 (06) 6762-5587

试样数量 2

检测项目

抗霉试验

试验方法:

依据 JIS 2911 湿式法 纤维制品的检测

将试样置于琼脂培养基上, 用下列菌株的孢子悬浮液喷雾。

28±2 °C, 培养 7 天后, 观察试样上霉菌的生长情况。

测试菌株:

*Trichophyton mentagrophytes* NBRC 5466

测试结果

试样	霉菌的生长				防霉性 表示
	4 天	7 天	10 天	14 天	
鞋垫 (经 HM-05 加工)	—	—	—	—	0
标准棉布	+++	+++	—	+++	2

(注) 在依赖者所要求的面上进行测试

\* 表示 (一) 没有观察到霉菌的生长  
(±) 观察到少量霉菌的生长  
(+ ~+++) 霉菌的生长依次显著

\* 表示 (0) 没有观察到菌丝的生长  
(1) 生长的霉菌占到试样面积的 1/3 以内  
(2) 生长的霉菌占到试样面积的 1/3 以上

## 抗ウイルス性試験

### 1 依頼者

ナノベストジャパン株式会社

### 2 検 体

アクリル樹脂面に塗布した HM-05/SN

### 3 試験概要

JIS R 1756 : 2013「ファインセラミックス-可視光応答形光触媒材料の抗ウイルス性試験方法-バクテリオファージQβを用いる方法」により、検体の抗ウイルス性試験を行った。

ただし、検体は清浄化を行わずに試験に供した。

### 4 試験結果

結果を表-1に、次式により算出した抗ウイルス活性値( $V_{T-1}$ )を表-2に、光照射による効果( $\Delta V$ )を表-3に示した。また、試験条件を表-4に示した。

$$V_{T-1} = \log[U_{T-1} / T_{T-1}]$$

$$\Delta V = \log[U_{T-1} / T_{T-1}] - \log[U_0 / T_0]$$

$U_{T-1}$  : 対照[ガラス板]の4時間光照射後のバクテリオファージ感染価(/個)の平均値

$T_{T-1}$  : 検体の4時間光照射後のバクテリオファージ感染価(/個)の平均値

$U_0$  : 対照[ガラス板]の4時間暗所保存後のバクテリオファージ感染価(/個)の平均値

$T_0$  : 検体の4時間暗所保存後のバクテリオファージ感染価(/個)の平均値

表-1 抗ウイルス性試験結果

試験ウイルス	測定	試験片	試験片のバクテリオファージ感染価(/個)									
			照射*			暗所			平均値	測定-3	測定-2	測定-1
			測定-1	測定-2	測定-3	測定-1	測定-2	測定-3				
バクテリオファージQβ	接種直後*2 4時間後*3	対照 検体 対照	1.5×10 <sup>6</sup> <10 2.8×10 <sup>6</sup>	1.3×10 <sup>6</sup> <10 2.2×10 <sup>6</sup>	1.5×10 <sup>6</sup> 20 3.0×10 <sup>6</sup>	1.4×10 <sup>6</sup> 13 2.7×10 <sup>6</sup>	1.5×10 <sup>6</sup> <10 4.9×10 <sup>6</sup>	1.3×10 <sup>6</sup> <10 5.0×10 <sup>6</sup>	1.5×10 <sup>6</sup> <10 4.9×10 <sup>6</sup>	1.4×10 <sup>6</sup> <10 4.9×10 <sup>6</sup>		

 バクテリオファージQβ: *Escherichia coli* phage Qβ NBRC 20012

 対照: ガラス板  
<10: 検出せず

\*1 照射条件: 1000 Lx, シャープカットフィルタ(タイプB)

\*2 照射及び暗所共通

\*3 室温(25℃±3℃)保存

## 抗菌力試験

### 1 依頼者

ナノベストジャパン株式会社

### 2 検 体

アクリル樹脂面に塗布した HM-05/SN

### 3 試験概要

JIS R 1752 : 2013「ファインセラミックス-可視光応答形光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果」9 フィルム密着法(以下「フィルム密着法」という。)により、検体の抗菌力試験を行った。

### 4 試験結果

結果を表-1に、次式により算出した抗菌活性値( $R_{F-1}$ )を表-2に、光照射による効果( $\Delta R$ )を表-3に示した。また、試験条件を表-4に示した。

$$R_{F-1} = \log[U_{F-1} / T_{F-1}]$$

$$\Delta R = \log[U_{F-1} / T_{F-1}] - \log[U_0 / T_0]$$

$U_{F-1}$  : 無加工試験片(ガラス板)の8時間光照射後の生菌数(/個)の平均値

$T_{F-1}$  : 検体の8時間光照射後の生菌数(/個)の平均値

$U_0$  : 無加工試験片(ガラス板)の8時間暗所保存後の生菌数(/個)の平均値

$T_0$  : 検体の8時間暗所保存後の生菌数(/個)の平均値

表-1 抗菌力試験結果-フィルム密着法

試験菌	測定	試験片	試験片1個当たりの生菌数									
			光照射*1			暗所			平均値	測定-3	測定-2	測定-1
			測定-1	測定-2	測定-3	測定-1	測定-2	測定-3				
黄色 ぶどう 球菌	接種直後*2	無加工	1.6×10 <sup>5</sup>	1.5×10 <sup>5</sup>	1.8×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>	1.5×10 <sup>5</sup>	1.8×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>
	8時間後*3	検体	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
		無加工	2.1×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>	1.7×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>	2.2×10 <sup>5</sup>	2.3×10 <sup>5</sup>	2.1×10 <sup>5</sup>	2.1×10 <sup>5</sup>
大腸菌	接種直後*2	無加工	2.0×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>	1.7×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>	2.0×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>	1.7×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>
	8時間後*3	検体	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
		無加工	5.7×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>6</sup>	5.5×10 <sup>5</sup>	7.1×10 <sup>5</sup>	7.1×10 <sup>5</sup>	6.9×10 <sup>5</sup>	4.5×10 <sup>5</sup>	6.8×10 <sup>5</sup>	6.1×10 <sup>5</sup>	6.1×10 <sup>5</sup>

無加工試験片：ガラス板

 黄色ぶどう球菌： *Staphylococcus aureus* subsp. *aureus* NBRC 12732

 大腸菌： *Escherichia coli* NBRC 3972

&lt;10：検出せず

\*1 光照射条件：1000 Lx, シャープカットフィルタ (TypeB)

\*2 光照射及び暗所共通

\*3 室温 (25 °C ± 3 °C) 保存



# 檢 測 報 告

## TEST REPORT

報告編號： 2015002732-1 a R1

Report No.:

委托單位:

Customer :

納米百事特日本有限公司/納米百事特國際有限公司  
NANOBEST JAPAN CO., LTD./ NANOBEST INTERNATIONAL LTD.

地 址:

Customer Add.:

香港九龍觀塘鴻圖道33號王氏大廈7樓717室

收樣日期:

Sampled Date:

2015-4-9

2015-4-9

檢 測 地 址:

Address for Test :

廣東省廣州市先烈中路100號大院34號樓  
Building 34, No.100, Xianlie Middle Road,  
Guangzhou, Guangdong, China

編制: 杜芳

Organizer

審核:

Checker

批准:

Authorized signatory

簽發日期:

Date for Reporting





## 檢 測 報 告

### TEST REPORT

樣品名稱:	NANOBEST-SN	報告編號:	2015002732-1 a R1
Sample Name		Report No.	
樣品批號:	—	檢測日期:	2015-4-9 至 2015-5-4
Sample Lot No./Batch No:		Testing Period	9-Apr to 4-May
樣品外觀:	液體	受檢樣品數量:	300mL
Sample Appearance:	Liquid	Quantity Received	

### 分析檢測結果

#### Test Results

分析項目 Item	檢測結果 Result		試驗條件下 的下降率 Rate of decline under the test condition(%)	檢測方法 Method
	放入樣品0h濃度 0 h after the sample was put in (mg/m <sup>3</sup> )	放入樣品6h濃度 6h after the sample was put in (mg/m <sup>3</sup> )		
甲醛 Formaldehyde	8.62	0.37	95.7	HPLC (US EPA TO-5-1984)
氨 Ammonia	8.66	0.52	94.0	分光光度法 Spectrophotography (GB/T18204.25-2000)
(以下空白) (End of Report)				
備 注 Note	參照 JC/T 1074-2008, 在60L的密閉玻璃箱中注入一定量的甲醛, 作用6h測定濃度變化。 With reference to JC/T1074-2008, inject a certain number of formaldehyde in a sealed box(the volume of it is 60L), then determinate the concentration before and after treated by the sample 6h.			

分析  
檢測  
報告



## 檢 測 報 告

### TEST REPORT

報告編號： 2015002732-1 a R1

Report No. :

檢測類型： <input checked="" type="checkbox"/> 送檢；	<input type="checkbox"/> 抽樣；	<input type="checkbox"/> 現場檢測：	氣溫： \ ℃	濕度： \
Test Type: <input type="checkbox"/> Submitted by Customer	<input type="checkbox"/> Sampling by Our Center	<input type="checkbox"/> Insitu Testing	Air Temperature: ℃	Humidity
注： 以下項目僅供抽樣檢測時填寫				
Annotate: The Following Items Shall be Filled if Sampling by Our Center is Selected				
抽樣單編號： \	Recording Sheet No. for Sampling:	受檢批數量： \	Batch Quantity Tested:	
抽樣日期： \ 年 \ 月 \ 日	Sampling Date:	抽取樣品數量：	Quantity Sampled:	
抽樣地點： \	Sampling Place:	生產日期： \ 年 \ 日	Manufacture Date:	

### 聲 明

### Declaration

1) 報告無本中心檢驗/檢測業務專用章無效，無編制人、審核人、批准人簽字無效。

Test report is invalid without official seal and signatures.

2) 檢驗/檢測報告塗改增刪無效。

Test report is invalid if being altered, supplemented or deleted.

3) 未經本中心書面批准不得部分複製本報告，全部複製除外。

Without the prior written approval of the laboratory, test report shall not be reproduced except in full.

4) 對送檢樣品，樣品資訊由委託方聲稱，本中心不對其真實性負責。

For the sample(s) submitted by customer, the sample information in test report is declared by customer, and the laboratory is not responsible for its authenticity.

5) 對送檢樣品，本報告僅對來樣負責。

For the sample(s) submitted by customer, test report is responsible only for the sample(s) tested.

6) 未經本中心同意，委託方不得擅自使用本報告中的結果進行不當宣傳。

Without the consent of the laboratory, customer shall not presume to use the test result(s) in this report for improper propaganda.

7) 若對本報告有異議，應於收到報告後15日內向本中心提出，逾期將視為承認本報告。

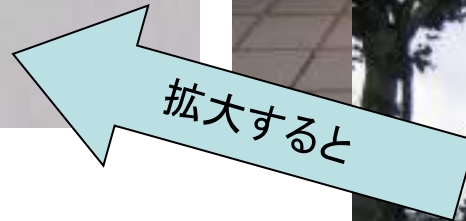
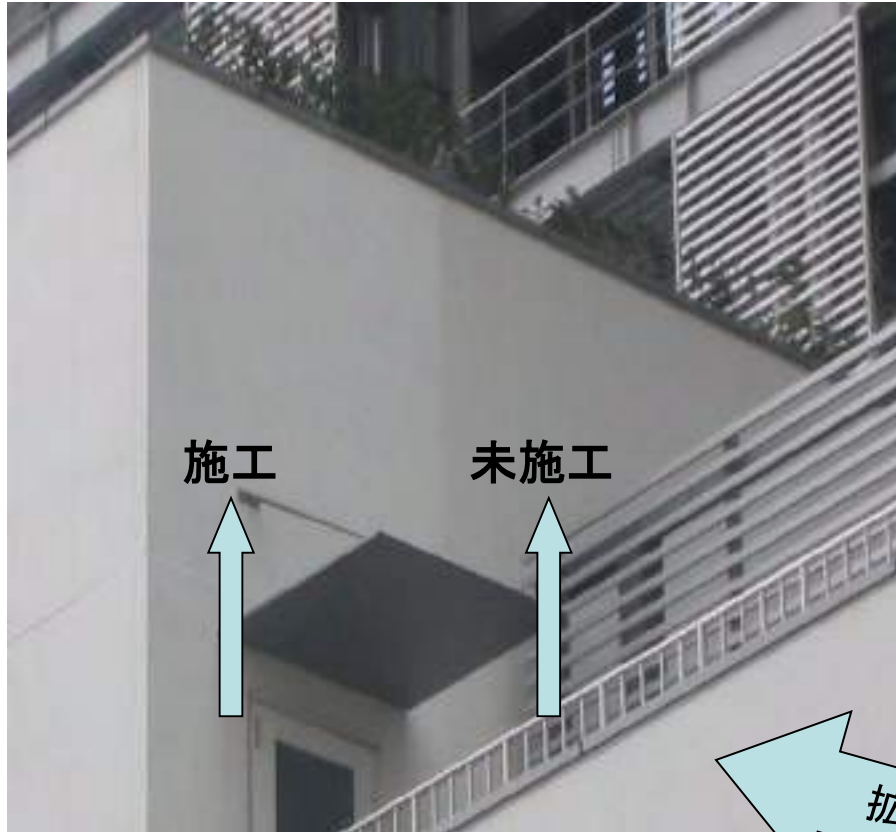
Any disagreements of the test report should be fed back to us within 15 days upon receiving the report. After 15 days, the test report is considered as accepted by the customer.





# 外装光触媒

4年経過



施工面

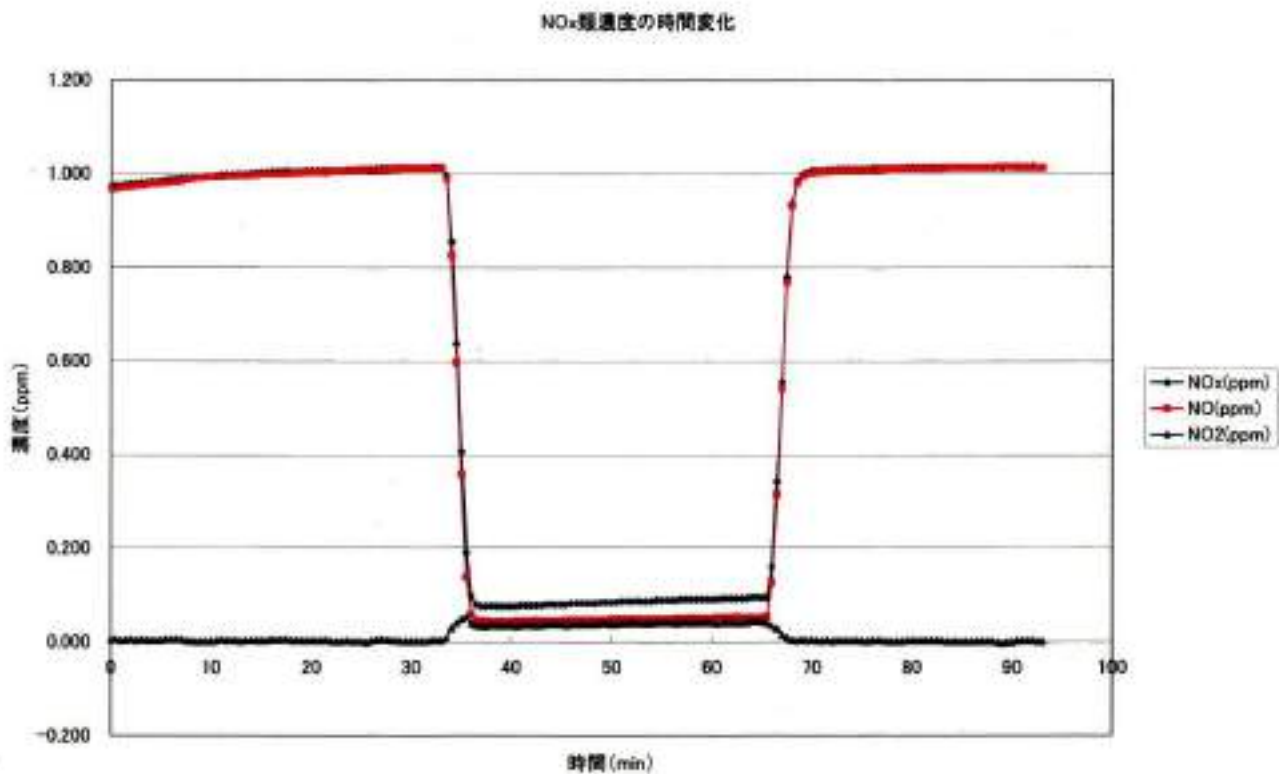
未施工面

バイオ・IT特定研究施設

比較面

# 光触媒による窒素酸化物の分解

NW-1をコンクリートブロックに塗布



愛知県産業技術研究所 測定



# Test Report

No.: HKHL1505019425JL-01

Date: MAY 12, 2015

Page 1 of 3

NANO BEST JAPAN COMPANY LIMITED/ NANOBEST INTERNATIONAL LIMITED  
RM 717, 7/F, WONG'S BLDG, 33 HUNG TO RD., KWUN TONG, KOWLOON, HONG KONG

This report supersedes all previous documents bearing the test report number HKHL1505019425JL.

The following samples were submitted and identified on behalf of the client as:

## NANOBEST BRAND PHOTOCATALYTIC COATING MATERIAL

SGS Case No. : HKHL150400011483  
 Style / Item No. : NANOBEST-SN  
 Manufacturer : NANOWAVE CO.,LTD  
 Supplier : NANO BEST JAPAN COMPANY LIMITED  
 Country of Origin : JAPAN  
 Sample Receiving Date : APR 23, 2015  
 Test Performing Date : APR 23 – MAY 05, 2015

Test Requested : Please refer to the result summary.

Test Method & Results : Please refer to next page(s).

Result Summary :

Test Requested	Conclusion
<b>1. European Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) Annex XVII and its amendments</b>	--
a) Cadmium content	PASS
b) Organostannic compounds content	PASS
<b>2. European Regulation (EC) No. 850/2004 and its amendments – Alkanes C10-C13, chloro (short-chain chlorinated paraffins) (SCCPs)</b>	PASS

Signed for and on behalf of  
SGS Hong Kong Ltd.

Che Wai Leuk, Jerry  
Section Manager

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions/Terms-e-Documents.aspx>. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.

Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested and such sample(s) are retained for 30 days only.



## Test Report

No.: HKHL1505019425JL-01

Date: MAY 12, 2015

Page 2 of 3

Test Results :

### European Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) Annex XVII and its amendments

a) Cadmium content

Method : With reference to EN 1122:2001, Method B

For Paint

Test Item	Result (%)	Reporting Limit (%)	Requirement
	1		
Cadmium (Cd)	ND	0.0005	Prohibited
<b>Comment</b>	PASS	--	--

#### Sample Description :

1. Milky Liquid

Note : 1. % = percentage by weight  
2. ND = Not Detected

b) Organostannic compounds content

Method : Solvent extraction, followed by analysis using Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS).

Test Item	Result (%)	Reporting Limit (%)	Permissible Limit (%)
	1		
Tri-substituted Organostannic Compounds (as Tin)	ND	0.01	0.1
Dibutyltin (DBT) Compounds (as Tin)	ND	0.01	0.1
<b>Comment</b>	PASS	--	--

#### Sample Description :

1. Milky Liquid

Note : 1. % = percentage by weight  
2. \* = Tri-substituted Organostannic compounds are represented by Tributyltin (TBT) compounds, Triphenyltin (TPT) compounds, Tricyclohexyltin (TCyT) compounds and Tri-n-octyltin (TOT) compounds.  
3. ND = Not Detected

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions/Terms-e-Documents.aspx>. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.

Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested and such sample(s) are retained for 30 days only.

## Test Report

No.: HKHL1505019425JL-01

Date: MAY 12, 2015

Page 3 of 3

Test Results (Cont'd) :

### 2. European Regulation (EC) No. 850/2004 and its amendments – Alkanes C10-C13, chloro (short-chain chlorinated paraffins) (SCCPs)

Method : Solvent extraction followed by analysis with by Gas Chromatography – Electron Capture Detector (GC/ECD).

Substances or in mixtures :

Test Item	Result (%)	Reporting Limit (%)	Recommended Limit (%)
	1		
Alkanes C10-C13, chloro (short-chain chlorinated paraffins) (SCCPs)	ND	0.005	1
<b>Comment</b>	PASS	--	--

Sample Description :

1. Milky Liquid

Note : 1. % = percentage by weight  
2. ND = Not Detected

### Photo Appendix



Sample as received

\*\*\* End of Report \*\*\*

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions/Terms-e-Document.aspx>. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law.

Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested and such sample(s) are retained for 30 days only.



様式第4(第2条関係)

27産総産技第1-4592号

# 成績書

依頼者	住所	愛知県瀬戸市西松山町2丁目145番地		
	氏名 <small>(名称及び代表者氏名)</small>	株式会社ナノウェイヴ		
依頼事項		付着性試験(クロスカット法)、鉛筆硬度試験、耐酸性試験(浸漬法)、耐アルカリ性試験(浸漬法)		
試料	品名	HM-05/SN	数量	10
成績	<p>1. 試験方法</p> <p>付着性試験(クロスカット法) 試験片:ステンレス版、メラミン化粧版、タイル カットの間隔:1mm 参考規格:JIS K 5600-5-6</p> <p>鉛筆硬度試験 試験片:ステンレス版、メラミン化粧版、タイル 参考規格:JIS K 5600-5-4</p> <p>耐酸性試験(浸漬法) 試験片:メラミン化粧版、タイル 試験液:尿石除去剤(依頼者からの支給品) 試験時間:12時間 試験温度:室温 参考規格:JIS K 5600-6-1</p> <p>耐アルカリ性試験(浸漬法) 試験片:メラミン化粧版、タイル 試験液:強アルカリイオン電解水 PH12.5(依頼者からの支給品) 試験時間:12時間 試験温度:室温 参考規格:JIS K 5600-6-1</p> <p>(以下次頁)</p>			
交付施設	産業技術センター			
<p>試料の成績は上記のとおりです。</p> <p>平成 28年 3月 18日</p> <p>あいち産業科学技術総合センター所長 山本昌治</p>				

(注) 試料品名は依頼者の申し出のとおり記載しています。

## 2. 試験結果

付着性試験（クロスカット法）

現品のとおり

鉛筆硬度試験

ステンレス版 鉛筆硬度9Hで、明確なきず跡を認めない。

メラミン化粧板 鉛筆硬度9Hで、明確なきず跡を認めない。

タイル 鉛筆硬度9Hで、明確なきず跡を認めない。

耐酸性試験（浸漬法）

現品のとおり

耐アルカリ性試験（浸漬法）

現品のとおり

（以下余白）

4a. JIS\_SN568\_Adhesive Strength &amp; Durability Test\_1



# 檢 測 報 告

## TEST REPORT

報告編號: 2015002732-1 a  
Report No.:

委託單位: 納米百事特日本有限公司/納米百事特國際有限公司  
Customer : NANOBEST JAPAN CO., LTD./ NANOBEST INTERNATIONAL LTD.

地 址: 香港九龍觀塘鴻圖道33號王氏大廈7樓717室  
Customer Add.:

收樣日期: 2015-4-9  
Sampled Date: 2015-4-9

檢 測 地 址: 廣東省廣州市先烈中路100號大院34號樓  
Address for Test : Building 34, No.100, Xianlie Middle Road,  
Guangzhou, Guangdong, China

編制:   
Organizer

批准:   
Authorized signatory

審核:   
Checker

簽發日期: 2015-5-4  
Date for Reporting 2015-5-4





## 檢測報告

### TEST REPORT

樣品名稱:	NANOBEST-SN	報告編號:	2015002732-1 a
Sample Name		Report No.	
樣品批號:	—	檢測日期:	2015-4-9 至 2015-5-4
Sample Lot No./Batch No:		Testing Period	9-Apr to 4-May
樣品外觀:	液體	受檢樣品數量:	300mL
Sample Appearance:	Liquid	Quantity Received	

### 分析檢測結果

#### Test Results

分析項目 Item	檢測結果 Result		試驗條件下的 下降率 Rate of decline under the test condition(%)	檢測方法 Method
	放入樣品0h濃度 0 h after the sample was put in (mg/m <sup>3</sup> )	放入樣品6h濃度 6h after the sample was put in (mg/m <sup>3</sup> )		
甲醛 Formaldehyde	8.62	0.37	95.7	HPLC (US EPA TO-5-1984)
氨 Ammonia	8.66	0.52	94.0	分光光度法 Spectrophotography (GB/T18204.25-2000)
苯 Benzene	0.39	0.049	87.4	GC/MS(JY/T 003-1996)
甲苯 Toluene	0.48	0.051	89.4	
TVOC	2.31	0.26	88.7	
(以下空白) (End of Report)				
備注 Note	參照 JC/T 1074-2008, 在60L的密閉玻璃箱中注入一定量的甲醛、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯及十一烷 (TVOC以苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯及十一烷計), 作用6h測定濃度變化。 With reference to JC/T1074-2008, inject a certain number of formaldehyde, benzene, toluene, xylene, styrene and undecane (TVOC counted as total concentration of benzene, toluene, xylene, styrene and undecane)in a sealed box(the volume of it is 60L), then determinate the concentration before and after treated by the sample 6h.			

新  
星  
報告  
(1)



# 檢測報告

## TEST REPORT

報告編號: 2015002732-1 a

Report No.:

檢測類型: <input checked="" type="checkbox"/> 送檢; <input type="checkbox"/> 抽樣; <input type="checkbox"/> 現場檢測:	氣溫: \ °C 濕度: \
Test Type: <input type="checkbox"/> Submitted by Customer <input type="checkbox"/> Sampling by Our Center <input type="checkbox"/> Insitu Testing	Air Temperature: °C Humidity
注: 以下項目僅供抽樣檢測時填寫 Annotate: The Following Items Shall be Filled if Sampling by Our Center is Selected	
抽樣單編號: \	受檢批數量: \
Recording Sheet No. for Sampling:	Batch Quantity Tested:
抽樣日期: \ 年 \ 月 \ 日	抽取樣品數量:
Sampling Date:	Quantity Sampled:
抽樣地點: \	生產日期: \ 年 \ 日
Sampling Place:	Manufacture Date:

### 聲明

### Declaration

- 1) 報告無本中心檢驗/檢測業務專用章無效, 無編制人、審核人、批准人簽字無效。  
Test report is invalid without official seal and signatures.
- 2) 檢驗/檢測報告塗改增刪無效。  
Test report is invalid if being altered, supplemented or deleted.
- 3) 未經本中心書面批准不得部分複製本報告, 全部複製除外。  
Without the prior written approval of the laboratory, test report shall not be reproduced except in full.
- 4) 對送檢樣品, 樣品資訊由委託方聲稱, 本中心不對其真實性負責。  
For the sample(s) submitted by customer, the sample information in test report is declared by customer, and the laboratory is not responsible for its authenticity.
- 5) 對送檢樣品, 本報告僅對來樣負責。  
For the sample(s) submitted by customer, test report is responsible only for the sample(s) tested.
- 6) 未經本中心同意, 委託方不得擅自使用本報告中的結果進行不當宣傳。  
Without the consent of the laboratory, customer shall not presume to use the test result(s) in this report for improper propaganda.
- 7) 若對本報告有異議, 應於收到報告後15日內向本中心提出, 逾期將視為承認本報告。  
Any disagreements of the test report should be fed back to us within 15 days upon receiving the report. After 15 days, the test report is considered as accepted by the customer.



## 1. 申込内容

壁紙上に固定した光触媒のホルムアルデヒド除去性能を測定する。

## 2. 手法

JIS R 1751-4<sup>2013</sup>

ファインセラミックス-可視光応答形光触媒材料の空気浄化性能試験方法-  
第4部：ホルムアルデヒドの除去性能

## 3. 試料内容

名称 HM-SNAPP

## 4. JIS 規定報告事項

## a) 一般事項

－ この規格の規格番号

JIS R 1751-4<sup>2013</sup>

－ 試験年月日

平成 26 年 2 月 24 日～平成 26 年 2 月 26 日

## b) 試験機関

－ 試験期間の名称及び所在地

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー

神奈川県川崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号 かながわサイエンスパーク内

－ 試験責任者名

村松紀久

－ 気温・湿度

平成 26 年 2 月 24 日 23.5℃・65%

平成 26 年 2 月 25 日 23.5℃・65%

平成 26 年 2 月 26 日 23.6℃・65%

## c) 試験片に関する情報

－ 試験片の種類、製造番号、バッチ番号など

壁紙、－、－

－ 材質、形状及び寸法

光触媒塗布壁紙、板状、5mm×100mm×1mm (テクスチャー有り)

－ 試験片の選択プロセス (取り出し方法など)

梱包されて受領した物を開封。

## d) 結果

－ 試験片による 1 時間あたりのホルムアルデヒドの除去量

－ 参考値として、ホルムアルデヒド除去率

試料記号	Q ( $\mu\text{mol/h}$ )	R (%)
HM-SNAPF	1.52	18.6

注) 除去率、転化率が5%未満または95%以上となるときは「5%未満」「95%以上」とし、除去量、添加量には5%または95%の場合の値に「未満」「以上」を付して表記する。

#### e) 試験条件

- ホルムアルデヒドの供給方法      標準ガスを空気とガスブレンダーで希釈して供給
- ホルムアルデヒド供給濃度、試験ガス流量及び水蒸気濃度
 

ホルムアルデヒド供給濃度	1.0ppm
試験ガス流量	3.0l/min
水蒸気濃度	1.56 体積分率%
- 箇条8の適用の有無 (試験用ガス流量及び試験片枚数の変更)  
なし
- 光照射条件 (光源の種類、選択した屋内照明環境条件、紫外線カットフィルタの種類及び照度)
 

光源の種類	昼光色蛍光灯 FL10D (東芝)
選択した屋内証明環境条件	400nm 以下の紫外光をカット
紫外線カットフィルタの種類	日東樹脂工業製 UV カットフィルター N190
照度	試験片表面で 6000Lx
- 前処理条件 (水洗及び乾燥の条件、紫外線照度・照射時間)
 

エタノールで表面洗浄後室温で自然乾燥
試験片表面での紫外線照度 20W/m <sup>2</sup> ・24 時間照射

#### f) 試験装置の形状および仕様

- |           |                   |                                            |
|-----------|-------------------|--------------------------------------------|
| ・精密湿度発生装置 | SRG-1R-3L (第一科学)  | 湿度 0~100%調整可、定格送風 3.0l/min                 |
| ・水素炎付化検出器 | GC-2014AF (島津製作所) | ホルムアルデヒド検出下限 0.01ppm                       |
| ・ガスブレンダー  | GB-2C (コフロック)     | ライン1 $\leq$ 3.0l/min、ライン2 $\leq$ 200ml/min |
| ・紫外線照射装置  | 特注品 (東邦酸素工業)      | 試験片表面にて 10W/m <sup>2</sup> の紫外線照射可能        |
| ・反応器      | 特注品 (江田商会)        | JIS R 1751-4 <sup>2013</sup> 規定の反応器        |
| ・配管系      | 特注品 (東邦酸素工業)      | ステンレスおよびテフロン                               |

#### g) その他

- 試験状況及び試験後の試験片に関する特記事項  
特になし。

以上

環境浄化の光触媒  
**NANOBEST**  
可視光型アパタイト被覆二酸化チタン

iNATURAL  
*Excellence in Healthcare  
..... from Nature*

# Nanobest Photocatalyst Generic Certificates

光でナクスル  
**nakusul**  
抗菌、消臭が続く光触媒。  
Titanium Dioxide Coated with Apatite

**PIAJ**  
光触媒工業会

**FDA**

**AIST**



# 試験検査結果報告書

K150102

株式会社 ナノウエイヴ 殿

平成 15 年 6 月 19 日



## 報告書

平素は格別のご高配を賜り、厚く御礼申し上げます。ご依頼頂きました事項に対して、下記のように結果をご報告申しあげます。

## 記

### 1. ご依頼事項

ナノミック使用による酢酸エチルの吸着、濃度低下試験。  
ガラス板寸法 約 13 cm × 13 cm、 厚さ 約 3 mm

### 2. 試験方法

酢酸エチルのガスを調整 (50 リットル)。  
2 袋のテトラバックを準備し、その袋に調整したガスで充填、吸引を繰り返し、飽和させる。  
ナノミックをテトラバックの中に入れ、粘着テープを用いて密封。  
酢酸エチルの調整ガス 3 リットルをテトラバックの中に充填。  
1 つの袋については、対象として調整ガスのみ充填する。  
経過時間 (0、5、30、60、120、180 分) ごとに酢酸エチルの濃度測定。  
最初から 1 時間は暗室に放置、その後紫外線照射。  
紫外線 ブラックライト ナショナル殺菌灯 G L-10 を使用。

### 3. 分析方法

ガス検知管法

### 4. 試験結果

別紙 (試験結果) の通り。

以上

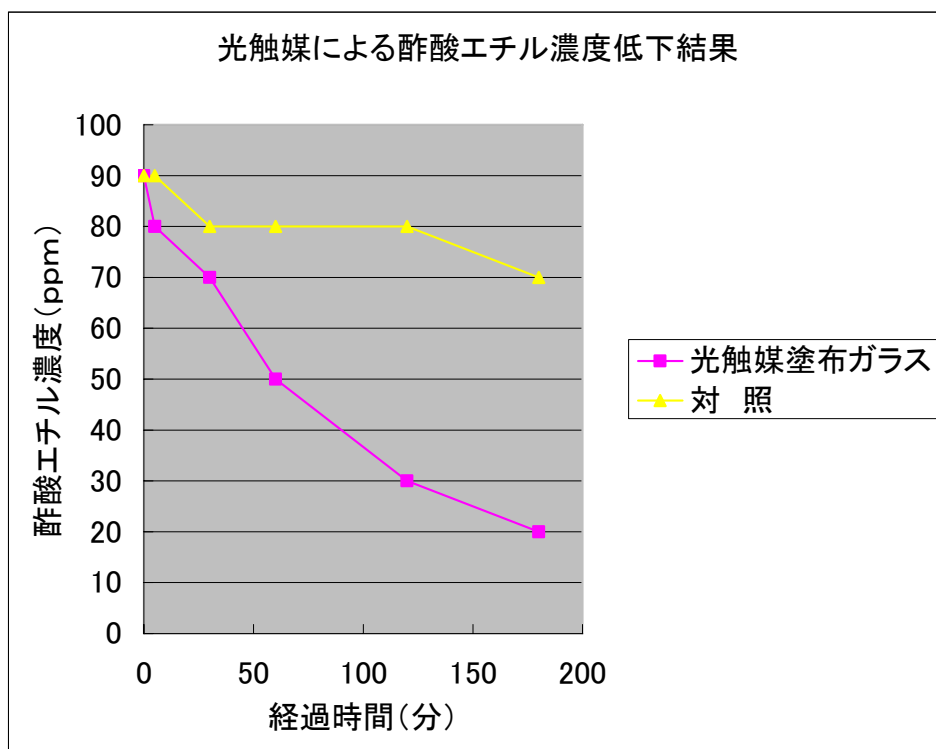
## 光触媒による酢酸エチルの濃度低下試験

No. K150102

サンプル \ 経過時間(分)	0	5	30	60	120	180
光触媒塗布ガラス	90	80	70	50	30	20
対 照	90	90	80	80	80	70

0～60分までは暗室放置、以後紫外線照射

単位 ppm

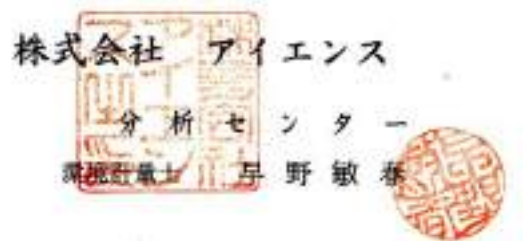


# 試験検査結果報告書

K150105

株式会社 ナノウエイヴ 殿

平成 15 年 6 月 19 日



## 報告書

平素は格別のご高配を賜り、厚く御礼申し上げます。ご依頼頂きました事項に対して、下記のよう  
に結果をご報告申し上げます。

## 記

### 1. ご依頼事項

ナノミック使用によるスチレンの吸着、濃度低下試験。  
ガラス板寸法 約 13 cm × 13 cm、 厚さ 約 3 mm

### 2. 試験方法

スチレンのガスを調整 (20 リットル)。  
2 袋のテトラバックを準備し、その袋に調整したガスで充填、吸引を繰り返し、飽和  
させる。  
ナノミックをテトラバックの中に入れ、粘着テープを用いて密封。  
スチレンの調整ガス 3 リットルをテトラバックの中に充填。  
1 つの袋については、対象として調整ガスのみ充填する。  
経過時間 (0、5、30、60、120、180 分) ごとにスチレンの濃度測定。  
最初から 1 時間は暗室に放置、その後紫外線照射。  
紫外線 ブラックライト ナショナル殺菌灯 GL-10 を使用。

### 3. 分析方法

ガス検知管法

### 4. 試験結果

別紙 (試験結果) の通り。

以上



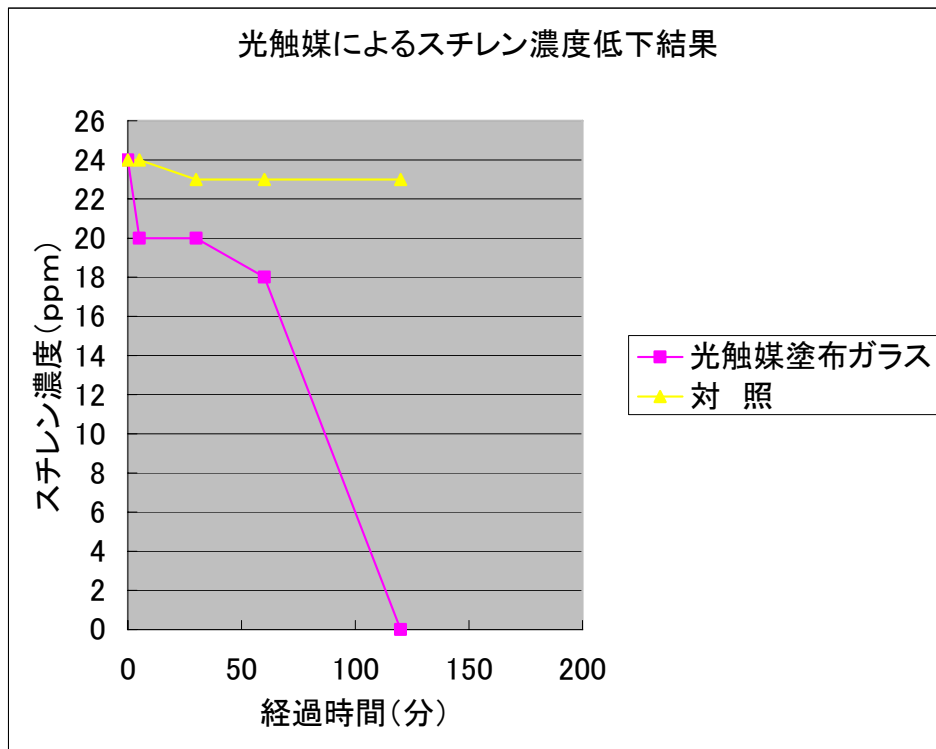
## 光触媒によるスチレンの濃度低下試験

No. K150105

サンプル \ 経過時間(分)	0	5	30	60	120	180
光触媒塗布ガラス	24	20	20	18	1未満	
対 照	24	24	23	23	23	

0～60分までは暗室放置、以後紫外線照射

単位 ppm



## 繊維やプラスチックなどに使用可能な低コストの可視光応答型光触媒を開発

一色が黄ばんで見えず、アセトアルデヒド分解性能や抗菌効果も大幅に向上

平成 21 年 3 月 30 日

独立行政法人 産業技術総合研究所

### ■ ポイント ■

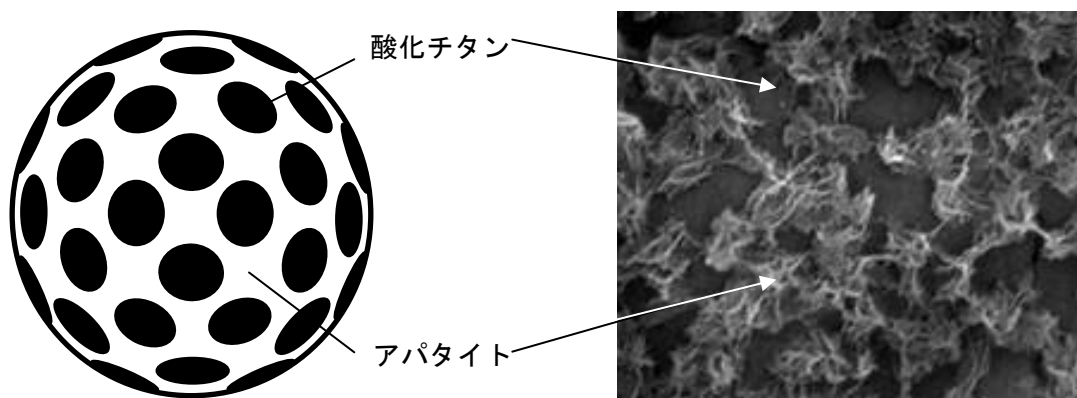
- ・ 蛍光灯下で働き、これまで効果の出にくかった紫外線の少ない室内や車内で使用可能。
- ・ 酸化チタン、アパタイト、鉄を組み合わせ、低コストを実現。
- ・ 抗菌防かび、脱臭、大気浄化、水質浄化、防汚などへの応用で、光触媒市場の拡大に期待。

### ■ 概 要 ■

独立行政法人 産業技術総合研究所【理事長 吉川 弘之】（以下「産総研」という）サステナブルマテリアル研究部門【研究部門長 中村 守】環境セラミックス研究グループ 埜田 博史 研究グループ長は、脱臭や抗菌効果に優れ、繊維やプラスチック、紙等に使用可能で色が黄ばんで見えない汎用性の高い高性能かつ実用的な可視光応答型光触媒を開発した。これは従来の可視光応答型光触媒と異なり、貴金属や希少金属などを使用せず、安価で安全な酸化チタン、アパタイト、鉄を効果的に組み合わせたもので、光触媒スラリー1kg 当たり数千円レベルという低価格で供給できる見通しである。

酸化チタン、アパタイト、鉄の比率を最適化することにより、人体に有害なアセトアルデヒドの分解性能が、可視光応答化していない従来品に比べ、蛍光灯下で 5.9 倍向上した。また、アセトアルデヒドが二酸化炭素と水にまで完全に酸化分解していることを確認した。車内、喫煙室、トイレなど、紫外線の少ない場所での実際の脱臭効果のほか、黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果と NOx 浄化効果も確認した。これまで効果の出にくかった室内などでの光触媒の用途が拡がり、光触媒市場が大きく伸びるものと期待される。

\_\_\_\_\_は別紙【用語の説明】参照



新型光触媒の模式図（左）と表面の電子顕微鏡写真（右）

## ■ 開発の社会的背景 ■

光触媒は光の照射によって有害化学物質を水や二酸化炭素にまで分解することが可能で、抗菌防かび、脱臭、大気浄化、水質浄化、防汚などさまざまな応用できることから、環境技術の切り札の一つといわれている。しかし、従来から使用されている酸化チタンを中心とする光触媒は紫外線が必要なため、紫外線の少ない室内では機能が十分に発揮できず、室内用途への応用はなかなか進まなかった。

そこで、窒素を導入した酸化チタン光触媒粒子や酸化タングステンおよび貴金属などを用いて可視光で働く光触媒が開発された。ところが、窒素を導入した酸化チタン光触媒粒子は空気中で長く使用すると窒素が空気中の酸素と置き換わって従来の酸化チタン光触媒に戻るため、可視光活性が低下するという問題があった。また、タングstenは希少金属で高価なため、実用化には経済的な問題が伴い、光触媒の性能が良くても広く普及させることが困難であった。さらに、これらの可視光で働く光触媒は黄色で、壁紙などに使用した場合、黄ばんで見えるという難点があり、しかも光触媒は接触するほぼすべての有機物を分解するため、繊維やプラスチック、紙等を基材に使用すると、基材自体が分解されるという問題があった。

## ■ 研究の経緯 ■

産総研 サステナブルマテリアル研究部門は、1983 年から化石燃料や有害な化学薬品を使わずに環境を浄化できる光触媒の研究を進めてきており、これまで用途に応じた高性能の光触媒の開発とさまざまな応用展開を行ってきた。

今回、室内環境浄化機能を有する住宅部材を開発して光触媒の普及を進めるため、独立行政法人 科学技術振興機構（JST）の研究成果活用プラザ「プラザ東海」における実用化のための育成研究「可視光応答高機能マスクメロン型光触媒とその応用住宅部材の開発に関する研究（平成 18～20 年度）」による支援を受けて、繊維やプラスチックなどの有機材料にも使用可能な可視光で働く光触媒の開発を行った。

## ■ 研究の内容 ■

これまでの可視光で働く光触媒と異なり、高価な貴金属や希少金属などを使用する代わりに、酸化チタン、アパタイト、鉄という安価かつ資源的に豊富で安全な物質を常温でかつ低コストの湿式法で複合化することにより、可視光で働く経済的な光触媒を開発した。

この新型光触媒は、図 1 に示すように、揮発性有機化合物（VOC）の一種であるアセトアルデヒドの分解性能が、可視光応答化していない従来型光触媒に比べ、蛍光灯の光に対して 5.9 倍向上した。しかも、可視光だけではなく、紫外線に対する分解性能も大きく向上した。

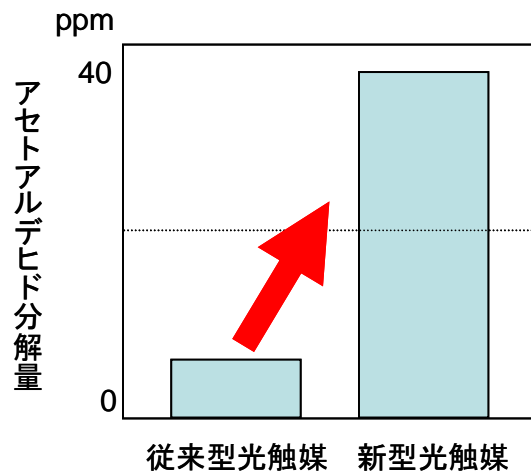


図 1 白色蛍光灯による従来型光触媒と今回開発の新型光触媒によるアセトアルデヒドの分解量

また、アセトアルデヒドが完全に酸化分解されて二酸化炭素（図 2）と水になっていることが確認された。

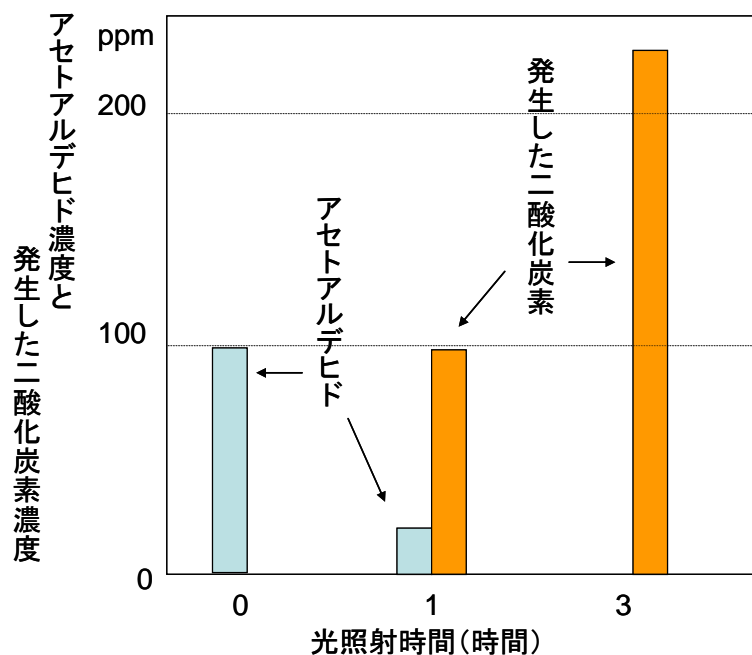


図 2 白色蛍光灯による新型光触媒によるアセトアルデヒドの完全酸化  
照射時間の経過とともに、アセトアルデヒド量が減少、二酸化炭素が増加している。

通常、光触媒は繊維やプラスチックなどの有機系基材に使用すると基材自体を分解してしまうため、これまで適用が難しかった。一方、新型光触媒は表面が光触媒活性を持たないアパタイトで部分的に覆われているため、有機系基材の分解が抑えられ、繊維やプラスチック、紙などにも

適用可能である。実際に、新型光触媒を樹脂に混ぜ、カーボンアークランプ照射による樹脂の耐久性（劣化）試験を行った。その結果、表 1 に示すように、従来型光触媒を混ぜた場合に比べ、樹脂の重量減少率は小さく、樹脂劣化が 5 分の 1 以下に抑えられた。

表 1 光触媒を混ぜた樹脂の耐久性試験

	80 時間後の重量減少率
従来型光触媒	33.0 %
新型光触媒	6.5 %

アパタイトは、細菌や悪臭、NOx などを吸着するため、抗菌や脱臭、大気浄化などに対しても優れた効果が得られる。この新型光触媒をアクリルバインダーでガラス板に塗布した試料を用いて、JIS 試験法に準拠し NO ガス（1ppm）を常時流し、NOx 浄化効果を調べた結果を図 3 に示す。紫外線の光照射により NO 濃度が急激に減少して約 90%という高い除去率が得られた。そして、光照射を停止することにより光触媒の反応が止まり、NO ガス濃度が上昇して元の濃度に戻ることも確認できた。

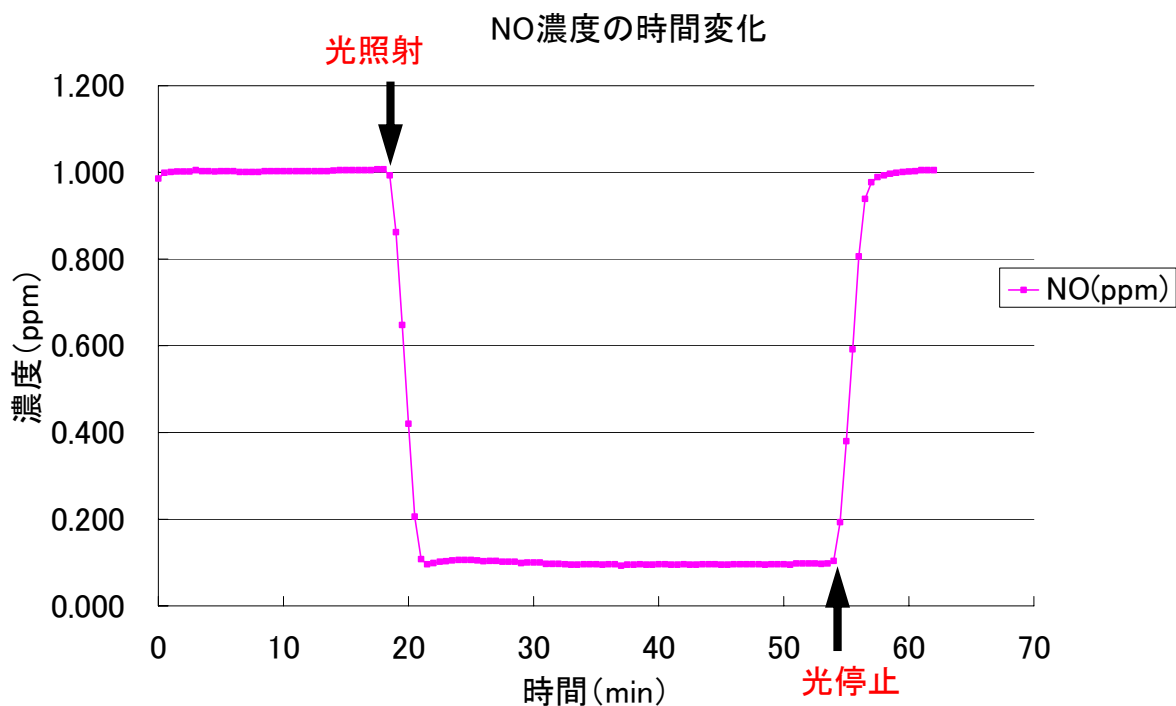


図 3 新型光触媒による NOx 除去効果

続いて黄色ブドウ球菌に対する新型光触媒の抗菌効果を試験した結果を表 2 に示す。表 2 に示すように、白色蛍光灯の光照射により黄色ブドウ球菌の菌数が 8 時間後に 10 万分の 1 近くに減少し、この測定値からの計算により抗菌活性値が 4.8 となった。抗菌活性値が 2.0 以上（99%以上の

死滅率)で抗菌効果があると定義されているので、今回の数値 4.8 は新型光触媒が優れた抗菌効果を有していることを示した。

以上のように、可視光で働く光触媒が開発されたことにより、抗菌防かび、脱臭、大気浄化、水質浄化、防汚などへの応用が今後大きく進展することが期待される。

表 2 新型光触媒の抗菌効果

対象菌	黄色ブドウ球菌
光照射下 8 時間培養後の生菌数	<10
暗条件下 8 時間培養後の生菌数	$1.8 \times 10^5$
抗菌活性値	4.8

#### ■ 今後の予定 ■

光触媒スラリー1kg 当たり数千円レベルという低価格で供給できる見通しであり（従来型の光触媒では酸化タングステンの可視光型光触媒でスラリー1kg 当たり 10 万円以上のコストがかかる）、今後の幅広い普及が期待される。特許を実施している企業を通じて、製造販売を進め、普及を図りたい。

#### ■ 本件問い合わせ先 ■

独立行政法人 産業技術総合研究所（中部センター 瀬戸サイト）

サステナブルマテリアル研究部門 環境セラミックス研究グループ

研究グループ長 埜田 博史（たおだ ひろし） 〒489-0884 愛知県瀬戸市西茨町 110

TEL : 0561-82-2141 FAX : 0561-82-2946

E-mail: h-taoda@aist.go.jp

#### 【プレス発表／取材に関する窓口】

独立行政法人 産業技術総合研究所

中部産学官連携センター 成果普及担当 澤田真和、花木欣之

〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98

TEL : 052-736-7064、7063 FAX : 052-736-7403

E-mail : chubu-kouhou@m.aist.go.jp

## 【用語の説明】

### ◆ 可視光応答型光触媒

可視光は 400nm(380nm) から 800nm までの波長領域の光である。代表的な光触媒である二酸化チタンはちょうど可視光領域の短波長側より短い波長の光を利用する紫外線応答型光触媒であるので、一般には二酸化チタンの吸収より長い波長の光を利用できる光触媒が可視光応答型光触媒とされる。

### ◆ アパタイト

リンとカルシウムを主成分とする鉱物で燐灰石ともいう。歯や骨にも多く含まれている。

### ◆ 光触媒スラリー

光触媒を水などの溶媒に分散した液。光触媒塗料などの原料として使われる。

### ◆ アセトアルデヒド

揮発性有機化合物（VOC）の一種。タバコの悪臭成分で接着剤や防腐剤にも含まれ、有毒で刺激臭をもつ。シックハウス症候群の原因物質として問題視されており、室内濃度指針値は 30ppb。

### ◆ 抗菌活性値

JIS Z 2801 抗菌性試験方法で定められている抗菌性能を示す値。24 時間培養後の菌数を B、抗菌性能試験物を加えた場合の 24 時間培養後の菌数を C とすると、B/C の対数値を抗菌活性値という。数値が大きいほど抗菌効果が大きく、抗菌活性値 2.0 以上（99%以上の死滅率）で抗菌効果があると定義される。

# 試験検査結果報告書

K150102

株式会社 ナノウエイヴ 殿

平成 15 年 6 月 19 日



## 報告書

平素は格別のご高配を賜り、厚く御礼申し上げます。ご依頼頂きました事項に対して、下記のように結果をご報告申しあげます。

## 記

### 1. ご依頼事項

ナノミック使用による酢酸エチルの吸着、濃度低下試験。  
ガラス板寸法 約 13 cm × 13 cm、 厚さ 約 3 mm

### 2. 試験方法

酢酸エチルのガスを調整 (50 リットル)。  
2 袋のテトラバックを準備し、その袋に調整したガスで充填、吸引を繰り返し、飽和させる。  
ナノミックをテトラバックの中に入れ、粘着テープを用いて密封。  
酢酸エチルの調整ガス 3 リットルをテトラバックの中に充填。  
1 つの袋については、対象として調整ガスのみ充填する。  
経過時間 (0、5、30、60、120、180 分) ごとに酢酸エチルの濃度測定。  
最初から 1 時間は暗室に放置、その後紫外線照射。  
紫外線 ブラックライト ナショナル殺菌灯 G L-10 を使用。

### 3. 分析方法

ガス検知管法

### 4. 試験結果

別紙 (試験結果) の通り。

以上



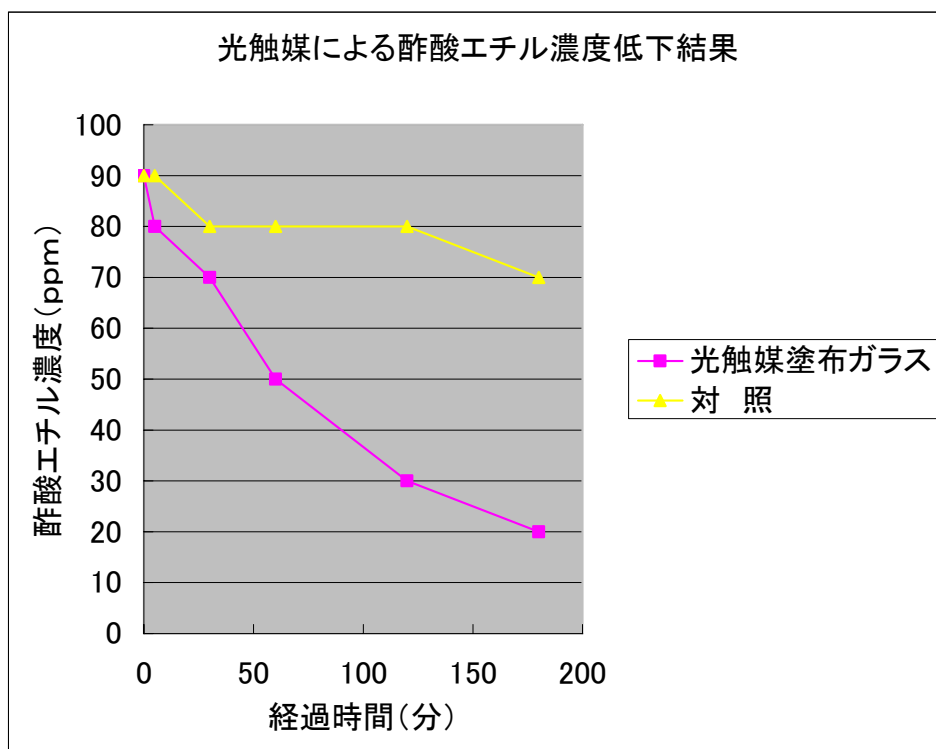
# 光触媒による酢酸エチルの濃度低下試験

No. K150102

サンプル \ 経過時間(分)	0	5	30	60	120	180
光触媒塗布ガラス	90	80	70	50	30	20
対 照	90	90	80	80	80	70

0～60分までは暗室放置、以後紫外線照射

単位 ppm



# 試験検査結果報告書

K150105

株式会社 ナノウエイヴ 殿

平成 15 年 6 月 19 日



## 報告書

平素は格別のご高配を賜り、厚く御礼申し上げます。ご依頼頂きました事項に対して、下記のよう  
に結果をご報告申し上げます。

## 記

### 1. ご依頼事項

ナノミック使用によるスチレンの吸着、濃度低下試験。  
ガラス板寸法 約 13 cm × 13 cm、 厚さ 約 3 mm

### 2. 試験方法

スチレンのガスを調整 (20 リットル)。  
2 袋のテトラバックを準備し、その袋に調整したガスで充填、吸引を繰り返し、飽和  
させる。  
ナノミックをテトラバックの中に入れ、粘着テープを用いて密封。  
スチレンの調整ガス 3 リットルをテトラバックの中に充填。  
1 つの袋については、対象として調整ガスのみ充填する。  
経過時間 (0、5、30、60、120、180 分) ごとにスチレンの濃度測定。  
最初から 1 時間は暗室に放置、その後紫外線照射。  
紫外線 ブラックライト ナショナル殺菌灯 G L-10 を使用。

### 3. 分析方法

ガス検知管法

### 4. 試験結果

別紙 (試験結果) の通り。

以上

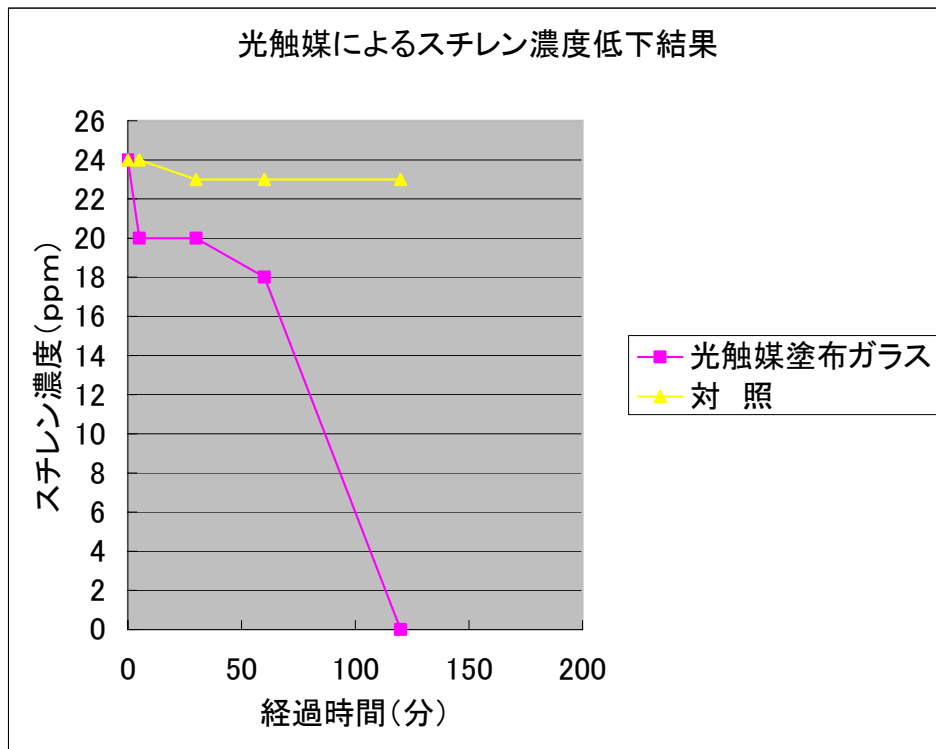
## 光触媒によるスチレンの濃度低下試験

No. K150105

サンプル \ 経過時間(分)	0	5	30	60	120	180
光触媒塗布ガラス	24	20	20	18	1未満	
対 照	24	24	23	23	23	

0～60分までは暗室放置、以後紫外線照射

単位 ppm



## 繊維やプラスチックなどに使用可能な低コストの可視光応答型光触媒を開発

一色が黄ばんで見えず、アセトアルデヒド分解性能や抗菌効果も大幅に向上

平成 21 年 3 月 30 日

独立行政法人 産業技術総合研究所

### ■ ポイント ■

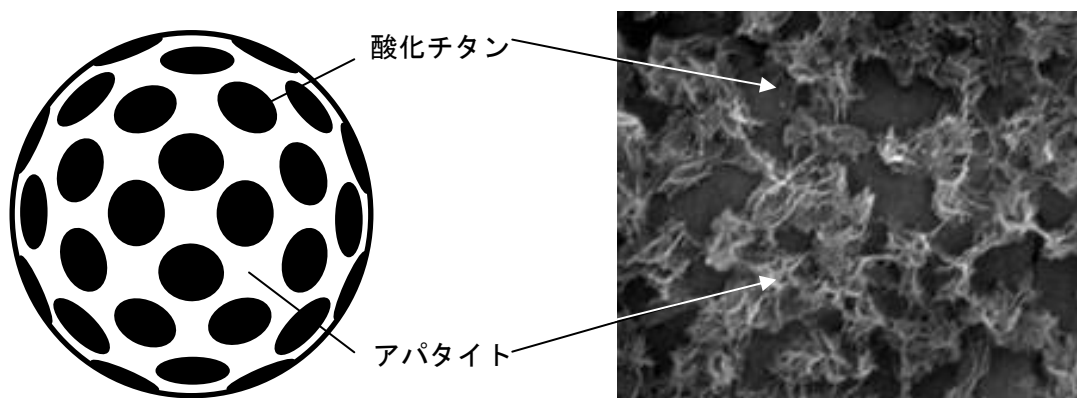
- ・ 蛍光灯下で働き、これまで効果の出にくかった紫外線の少ない室内や車内で使用可能。
- ・ 酸化チタン、アパタイト、鉄を組み合わせ、低コストを実現。
- ・ 抗菌防かび、脱臭、大気浄化、水質浄化、防汚などへの応用で、光触媒市場の拡大に期待。

### ■ 概 要 ■

独立行政法人 産業技術総合研究所【理事長 吉川 弘之】（以下「産総研」という）サステナブルマテリアル研究部門【研究部門長 中村 守】環境セラミックス研究グループ 埜田 博史 研究グループ長は、脱臭や抗菌効果に優れ、繊維やプラスチック、紙等に使用可能で色が黄ばんで見えない汎用性の高い高性能かつ実用的な可視光応答型光触媒を開発した。これは従来の可視光応答型光触媒と異なり、貴金属や希少金属などを使用せず、安価で安全な酸化チタン、アパタイト、鉄を効果的に組み合わせたもので、光触媒スラリー1kg 当たり数千円レベルという低価格で供給できる見通しである。

酸化チタン、アパタイト、鉄の比率を最適化することにより、人体に有害なアセトアルデヒドの分解性能が、可視光応答化していない従来品に比べ、蛍光灯下で 5.9 倍向上した。また、アセトアルデヒドが二酸化炭素と水にまで完全に酸化分解していることを確認した。車内、喫煙室、トイレなど、紫外線の少ない場所での実際の脱臭効果のほか、黄色ブドウ球菌に対する抗菌効果と NOx 浄化効果も確認した。これまで効果の出にくかった室内などでの光触媒の用途が拡がり、光触媒市場が大きく伸びるものと期待される。

\_\_\_\_\_は別紙【用語の説明】参照



新型光触媒の模式図（左）と表面の電子顕微鏡写真（右）

## ■ 開発の社会的背景 ■

光触媒は光の照射によって有害化学物質を水や二酸化炭素にまで分解することが可能で、抗菌防かび、脱臭、大気浄化、水質浄化、防汚などさまざまな応用できることから、環境技術の切り札の一つといわれている。しかし、従来から使用されている酸化チタンを中心とする光触媒は紫外線が必要なため、紫外線の少ない室内では機能が十分に発揮できず、室内用途への応用はなかなか進まなかった。

そこで、窒素を導入した酸化チタン光触媒粒子や酸化タングステンおよび貴金属などを用いて可視光で働く光触媒が開発された。ところが、窒素を導入した酸化チタン光触媒粒子は空気中で長く使用すると窒素が空気中の酸素と置き換わって従来の酸化チタン光触媒に戻るため、可視光活性が低下するという問題があった。また、タングstenは希少金属で高価なため、実用化には経済的な問題が伴い、光触媒の性能が良くても広く普及させることが困難であった。さらに、これらの可視光で働く光触媒は黄色で、壁紙などに使用した場合、黄ばんで見えるという難点があり、しかも光触媒は接触するほぼすべての有機物を分解するため、繊維やプラスチック、紙等を基材に使用すると、基材自体が分解されるという問題があった。

## ■ 研究の経緯 ■

産総研 サステナブルマテリアル研究部門は、1983 年から化石燃料や有害な化学薬品を使わずに環境を浄化できる光触媒の研究を進めてきており、これまで用途に応じた高性能の光触媒の開発とさまざまな応用展開を行ってきた。

今回、室内環境浄化機能を有する住宅部材を開発して光触媒の普及を進めるため、独立行政法人 科学技術振興機構（JST）の研究成果活用プラザ「プラザ東海」における実用化のための育成研究「可視光応答高機能マスクメロン型光触媒とその応用住宅部材の開発に関する研究（平成 18～20 年度）」による支援を受けて、繊維やプラスチックなどの有機材料にも使用可能な可視光で働く光触媒の開発を行った。

## ■ 研究の内容 ■

これまでの可視光で働く光触媒と異なり、高価な貴金属や希少金属などを使用する代わりに、酸化チタン、アパタイト、鉄という安価かつ資源的に豊富で安全な物質を常温でかつ低コストの湿式法で複合化することにより、可視光で働く経済的な光触媒を開発した。

この新型光触媒は、図 1 に示すように、揮発性有機化合物（VOC）の一種であるアセトアルデヒドの分解性能が、可視光応答化していない従来型光触媒に比べ、蛍光灯の光に対して 5.9 倍向上した。しかも、可視光だけではなく、紫外線に対する分解性能も大きく向上した。

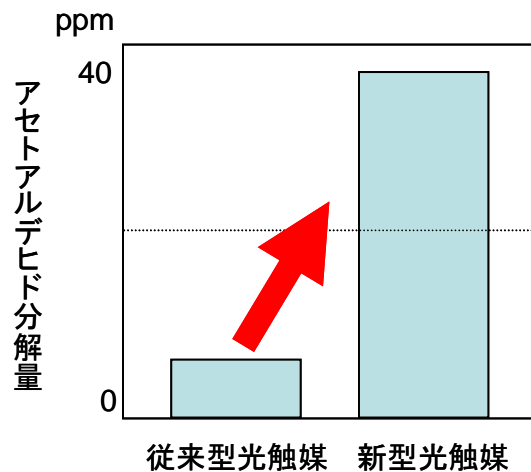


図 1 白色蛍光灯による従来型光触媒と今回開発の新型光触媒によるアセトアルデヒドの分解量

また、アセトアルデヒドが完全に酸化分解されて二酸化炭素（図 2）と水になっていることが確認された。

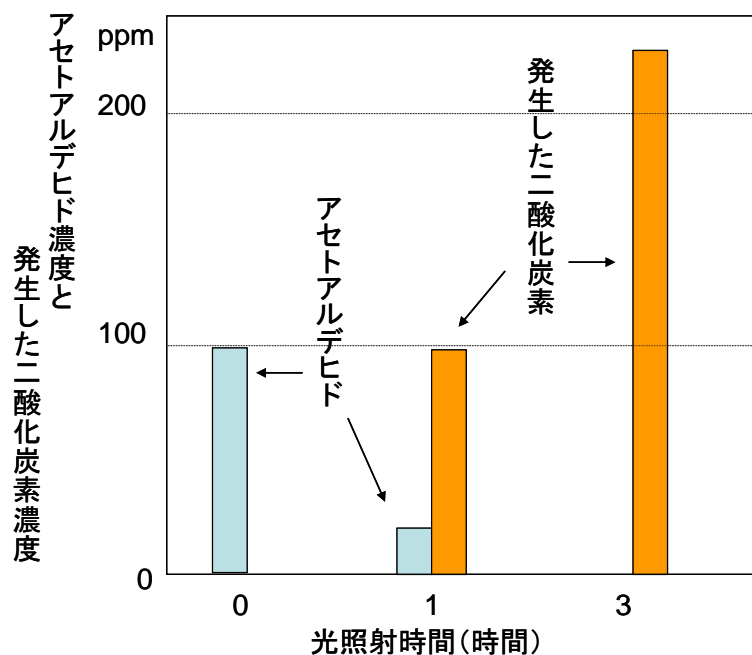


図 2 白色蛍光灯による新型光触媒によるアセトアルデヒドの完全酸化  
照射時間の経過とともに、アセトアルデヒド量が減少、二酸化炭素が増加している。

通常、光触媒は繊維やプラスチックなどの有機系基材に使用すると基材自体を分解してしまうため、これまで適用が難しかった。一方、新型光触媒は表面が光触媒活性を持たないアパタイトで部分的に覆われているため、有機系基材の分解が抑えられ、繊維やプラスチック、紙などにも

適用可能である。実際に、新型光触媒を樹脂に混ぜ、カーボンアークランプ照射による樹脂の耐久性（劣化）試験を行った。その結果、表 1 に示すように、従来型光触媒を混ぜた場合に比べ、樹脂の重量減少率は小さく、樹脂劣化が 5 分の 1 以下に抑えられた。

表 1 光触媒を混ぜた樹脂の耐久性試験

	80 時間後の重量減少率
従来型光触媒	33.0 %
新型光触媒	6.5 %

アパタイトは、細菌や悪臭、NOx などを吸着するため、抗菌や脱臭、大気浄化などに対しても優れた効果が得られる。この新型光触媒をアクリルバインダーでガラス板に塗布した試料を用いて、JIS 試験法に準拠し NO ガス（1ppm）を常時流し、NOx 浄化効果を調べた結果を図 3 に示す。紫外線の光照射により NO 濃度が急激に減少して約 90%という高い除去率が得られた。そして、光照射を停止することにより光触媒の反応が止まり、NO ガス濃度が上昇して元の濃度に戻ることも確認できた。

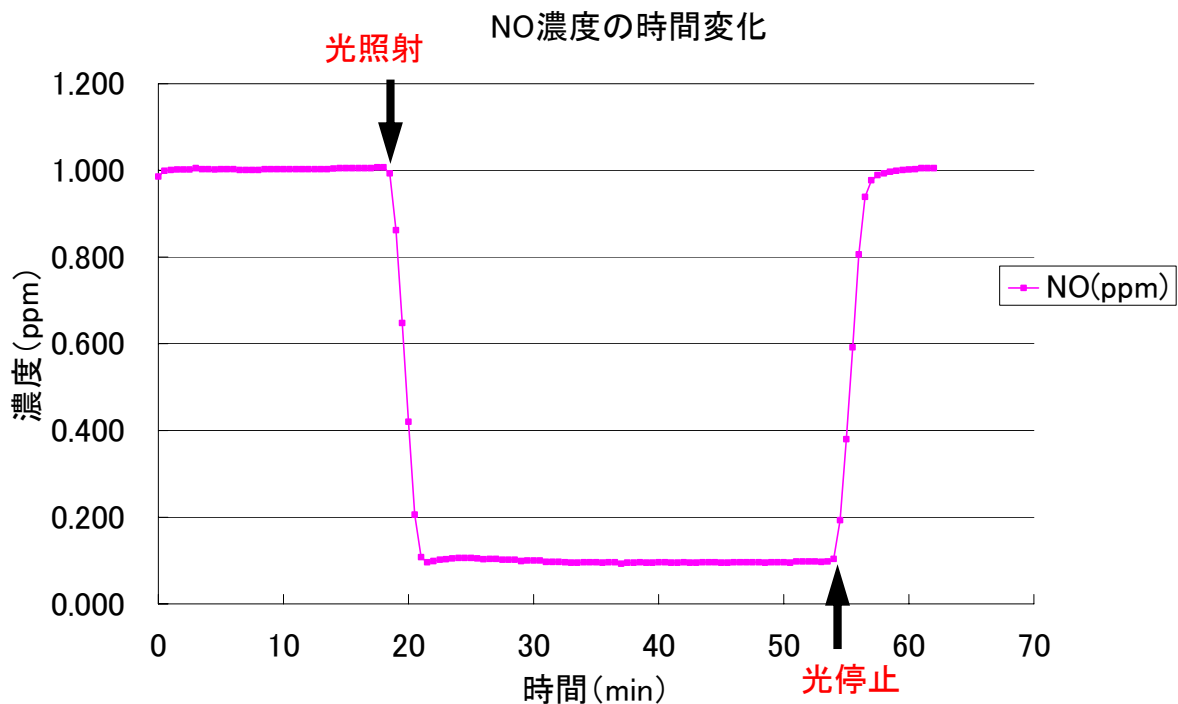


図 3 新型光触媒による NOx 除去効果

続いて黄色ブドウ球菌に対する新型光触媒の抗菌効果を試験した結果を表 2 に示す。表 2 に示すように、白色蛍光灯の光照射により黄色ブドウ球菌の菌数が 8 時間後に 10 万分の 1 近くに減少し、この測定値からの計算により抗菌活性値が 4.8 となった。抗菌活性値が 2.0 以上（99%以上の

死滅率)で抗菌効果があると定義されているので、今回の数値 4.8 は新型光触媒が優れた抗菌効果を有していることを示した。

以上のように、可視光で働く光触媒が開発されたことにより、抗菌防かび、脱臭、大気浄化、水質浄化、防汚などへの応用が今後大きく進展することが期待される。

表 2 新型光触媒の抗菌効果

対象菌	黄色ブドウ球菌
光照射下 8 時間培養後の生菌数	<10
暗条件下 8 時間培養後の生菌数	$1.8 \times 10^5$
抗菌活性値	4.8

#### ■ 今後の予定 ■

光触媒スラリー1kg 当たり数千円レベルという低価格で供給できる見通しであり（従来型の光触媒では酸化タングステンの可視光型光触媒でスラリー1kg 当たり 10 万円以上のコストがかかる）、今後の幅広い普及が期待される。特許を実施している企業を通じて、製造販売を進め、普及を図りたい。

#### ■ 本件問い合わせ先 ■

独立行政法人 産業技術総合研究所（中部センター 瀬戸サイト）

サステナブルマテリアル研究部門 環境セラミックス研究グループ

研究グループ長 埜田 博史（たおだ ひろし） 〒489-0884 愛知県瀬戸市西茨町 110

TEL : 0561-82-2141 FAX : 0561-82-2946

E-mail: h-taoda@aist.go.jp

#### 【プレス発表／取材に関する窓口】

独立行政法人 産業技術総合研究所

中部産学官連携センター 成果普及担当 澤田真和、花木欣之

〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98

TEL : 052-736-7064、7063 FAX : 052-736-7403

E-mail : chubu-kouhou@m.aist.go.jp



## 【用語の説明】

### ◆ 可視光応答型光触媒

可視光は 400nm(380nm) から 800nm までの波長領域の光である。代表的な光触媒である二酸化チタンはちょうど可視光領域の短波長側より短い波長の光を利用する紫外線応答型光触媒であるので、一般には二酸化チタンの吸収より長い波長の光を利用できる光触媒が可視光応答型光触媒とされる。

### ◆ アパタイト

リンとカルシウムを主成分とする鉱物で燐灰石ともいう。歯や骨にも多く含まれている。

### ◆ 光触媒スラリー

光触媒を水などの溶媒に分散した液。光触媒塗料などの原料として使われる。

### ◆ アセトアルデヒド

揮発性有機化合物（VOC）の一種。タバコの悪臭成分で接着剤や防腐剤にも含まれ、有毒で刺激臭をもつ。シックハウス症候群の原因物質として問題視されており、室内濃度指針値は 30ppb。

### ◆ 抗菌活性値

JIS Z 2801 抗菌性試験方法で定められている抗菌性能を示す値。24 時間培養後の菌数を B、抗菌性能試験物を加えた場合の 24 時間培養後の菌数を C とすると、B/C の対数値を抗菌活性値という。数値が大きいほど抗菌効果が大きく、抗菌活性値 2.0 以上（99%以上の死滅率）で抗菌効果があると定義される。

Review

# Antiviral Effect of Visible Light-Sensitive $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ Photocatalyst

Masahiro Miyauchi <sup>1,\*</sup> , Kayano Sunada <sup>2</sup> and Kazuhito Hashimoto <sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

<sup>2</sup> Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology (KISTEC), 3-25-13, Tonomachi, Kawasaki, Kanagawa 210-0821, Japan; pg-sunada@newkast.or.jp

<sup>3</sup> National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

\* Correspondence: mmiyauchi@ceram.titech.ac.jp (M.M.); HASHIMOTO.Kazuhito@nims.go.jp (K.H.); Tel.: +81-3-5734-2527 (M.M.); +81-29-859-2856 (K.H.)

Received: 1 September 2020; Accepted: 18 September 2020; Published: 21 September 2020



**Abstract:** Photocatalysis is an effective technology for preventing the spread of pandemic-scale viruses. This review paper presents an overview of the recent progress in the development of an efficient visible light-sensitive photocatalyst, i.e., a copper oxide nanoclusters grafted titanium dioxide ( $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ ). The antiviral  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst is functionalised by a different mechanism in addition to the photocatalytic oxidation process. The  $\text{Cu}_x\text{O}$  nanocluster consists of the valence states of Cu(I) and Cu(II); herein, the Cu(I) species denaturalizes the protein of the virus, thereby resulting in significant antiviral properties even under dark conditions. Moreover, the Cu(II) species in the  $\text{Cu}_x\text{O}$  nanocluster serves as an electron acceptor through photo-induced interfacial charge transfer, which leads to the formation of an anti-virus Cu(I) species and holes with strong oxidation power in the valence band of  $\text{TiO}_2$  under visible-light irradiation. The antiviral function of the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst is maintained under indoor conditions, where light illumination is enabled during the day but not during the night; this is because the remaining active Cu(I) species works under dark conditions. The  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst can thus be used to reduce the risk of virus infection by acting as an antiviral coating material.

**Keywords:** photocatalysis; antiviral; visible light; copper oxide; titanium dioxide; interfacial charge transfer; SARS-CoV-2

## 1. Introduction

Human beings have suffered from numerous kinds of pandemic viruses, such as SARS [1], Ebola virus [2], H1N2/2009 influenza [3], and COVID-19 (SARS-CoV-2) [4]. These viruses spread through direct person-to-person contact and/or indirect contact via virus-containing airborne droplets or contaminated surfaces of objects such as floors, handrails, touch panel/buttons, or furniture [5]. Therefore, antiviral chemicals and/or materials are useful for protecting against the spread of pandemic-scale viruses. For example, alcohol [6], hydrogen peroxide [7], and hypochlorous acid [8] have been widely used to disinfect various objects against bacteria or viruses. These chemicals deactivate viruses by denaturising their proteins [9]. However, the antiviral effect of these chemicals is not sustainable over the long term because of their evaporation and/or dissipation. Conversely, solid-state antiviral metal compounds could be useful because of their robustness and feasibility for use as coating materials. Although the biocidal properties of copper and silver have been reported previously [10], their antiviral effects are insufficient and do not last over the long term. Once their

surfaces become contaminated by organic molecules, contact between the active metal and the viruses is inhibited.

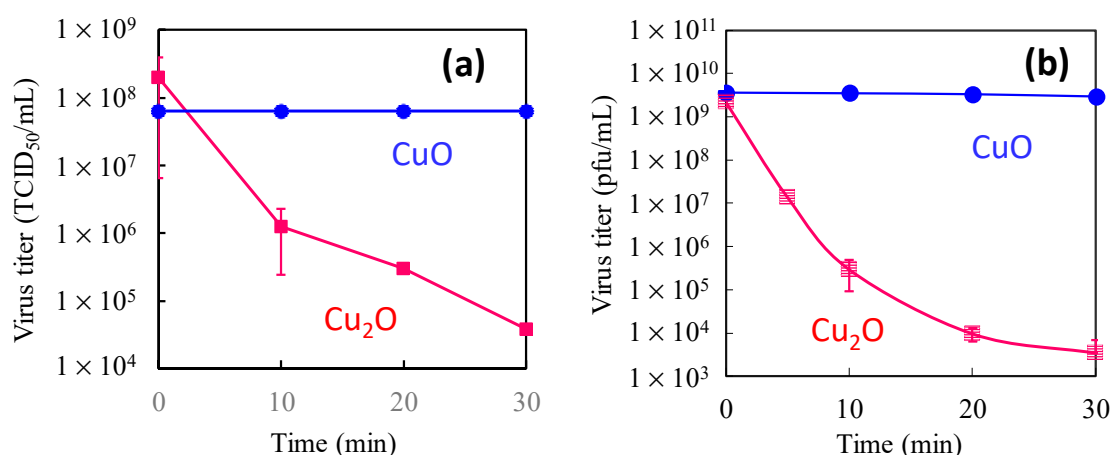
Among various antiviral materials, the titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ )-based photocatalysts are promising [11–14], because their antiviral effect is functioned under ultraviolet (UV) light irradiation [15,16]. Photogenerated holes in the valence band of  $\text{TiO}_2$  exhibit strong oxidation power for decomposing organic molecules [17–19]; thus, virus components such as surface proteins are oxidized under UV irradiation, resulting in virus disinfection [12]. Furthermore, a  $\text{TiO}_2$  photocatalyst film has a self-cleaning function by the strong oxidation power of holes [20] and its super-hydrophilic function [21–25], which helps the film retain its clean surface under UV light. Thus, surface contaminants are removed to expose antiviral active sites. However,  $\text{TiO}_2$  can only be activated by UV light, which is hardly contained in normal room light. Because viral infections mainly occur in indoor environments, it is necessary to use a visible light-sensitive antiviral photocatalyst. It is also noted that lighting is usually turned off during the night; thus, the sustained antiviral properties of photocatalysts under dark conditions are also important for their practical use.

Recently, we developed an efficient visible light-sensitive photocatalyst based on Cu(II) oxide nanoclusters grafted onto  $\text{TiO}_2$  [Cu(II)/ $\text{TiO}_2$ ] by using the concept of interfacial charge transfer (IFCT) [26–32]. Although the Cu(II)/ $\text{TiO}_2$  photocatalyst exhibited efficient photocatalytic oxidation activity and antiviral properties under visible light irradiation, its antiviral activity under dark conditions was limited. To improve the antiviral activity in the dark, we further developed  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $1 < x < 2$ ) nanoclusters, which consisted of Cu(I) and Cu(II) species, and grafted them onto the  $\text{TiO}_2$  surface (denoted as  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ ) [33]. While the Cu(II) species in  $\text{Cu}_x\text{O}$  nanoclusters is indispensable for the photocatalysis process, the Cu(I) species plays a crucial role in denaturing virus proteins, thereby causing their disinfection under dark conditions [33–35].

This review paper explains the role of the Cu(I) and Cu(II) species on  $\text{TiO}_2$  in terms of efficient antiviral activity. We first introduce the antiviral properties of pristine copper oxides (CuO and  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) under dark conditions in the next section on the basis of our previous reports [34,35] and discuss the role of the Cu(I) species in  $\text{Cu}_2\text{O}$  in terms of its antiviral properties. We then show the disadvantage of  $\text{Cu}_2\text{O}$  for practical use because its surface can easily be oxidized into the inactive Cu(II) state in ambient humid air. Subsequently, we introduce our recent studies regarding Cu(II)/ $\text{TiO}_2$  as a visible light-sensitive photocatalyst [26,27,32], and  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  as a visible light-sensitive as well as an efficient antiviral catalyst even under dark conditions [33]. The characterization, photocatalytic working principle, and sustained antiviral mechanism of these materials have been presented in this paper. We also show the results of the antiviral tests using a pseudo splash-containing bacteriophage Q $\beta$  on  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ -coated sheet fabric. This review paper comprehensively introduces the practical advantage of using  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  as an antiviral coating material to protect against the spread of pandemic-scale viruses.

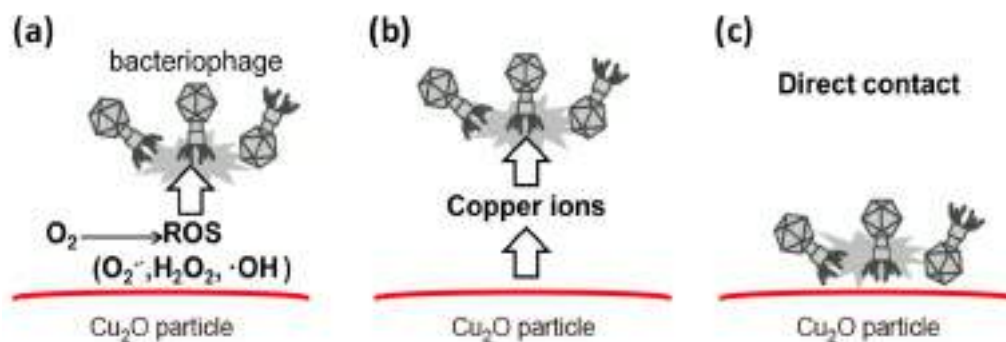
## 2. Antiviral Effect of Pristine Copper Oxides (CuO and $\text{Cu}_2\text{O}$ ) Under Dark Conditions

While copper-based compounds are used as a catalyst [36,37], copper oxides have been previously reported to have antimicrobial activity [38–40]. In our previous studies, the antiviral effects of CuO and  $\text{Cu}_2\text{O}$  coated on glass substrates were reported [34,35]. Figure 1 shows the antiviral properties of CuO and  $\text{Cu}_2\text{O}$  films under dark conditions. In this experiment, two types of viruses with different surface structures, the H1N1 influenza A virus (A/PR8/H1N1) and bacteriophage Q $\beta$  were examined. The influenza A virus possesses a viral envelope, a cell membrane-like structure that encases its central core, whereas bacteriophages lack an envelope; instead, their surface is composed of protein capsids. As shown in Figure 1, the titers of influenza A and bacteriophage Q $\beta$  drastically decreased upon contact with  $\text{Cu}_2\text{O}$  by several orders of magnitude even after 30 min, whereas the CuO was not active against either influenza A or bacteriophage Q $\beta$ . We also compared the antiviral properties of CuS and  $\text{Cu}_2\text{S}$  and found that those of  $\text{Cu}_2\text{S}$  were significantly superior to those of CuS [34]. These results strongly indicate that the Cu(I) species plays an important role for efficient antiviral properties.



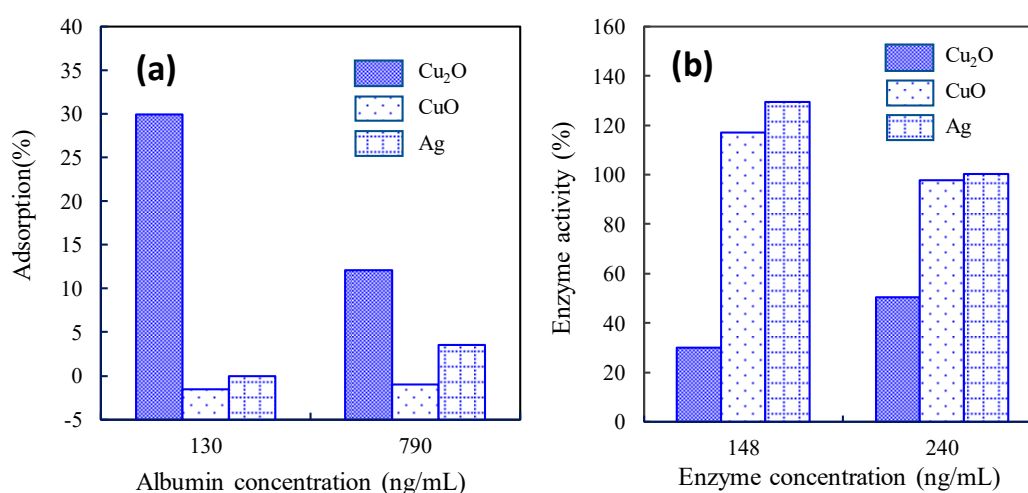
**Figure 1.** (a) Titer of influenza A virus and (b) bacteriophage Q $\beta$  as a function of exposure time to Cu<sub>2</sub>O (red squares) and CuO films (blue circles) [35]. Error bars indicate standard deviations of two or three replicate experiments. CuO and Cu<sub>2</sub>O powder were coated on glass substrates and their antiviral test was examined under room temperature. These experimental methods are based on the protocols (ISO 18184:2014 Textiles—Determination of antiviral activity of textile products, and ISO 18071:2016 Fine ceramics—Determination of antiviral activity of semiconducting photocatalytic materials under indoor lighting environment—Test method using bacteriophage Q-beta).

We anticipated three plausible reasons for the efficient antiviral properties of Cu<sub>2</sub>O, as shown in Figure 2: (a) reactive oxygen species (ROS) [41], (b) leached copper ions [10], and (c) the solid-state compound itself [34,35]. Based on our careful investigation, we excluded ROS by evaluating the antiviral properties under nitrogen atmosphere. The antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O under nitrogen was consistent with that under oxygen atmosphere, indicating that ROS did not contribute to the antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O. It was also found that leached copper ions did not influence the antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O according to a control experiment using a copper ion solution [34]. Therefore, the most plausible reason for the efficient antiviral properties of Cu<sub>2</sub>O is the solid-state Cu<sub>2</sub>O compound itself involving Cu(I) species. There are several experimental results that support the importance of direct physical contact between Cu<sub>2</sub>O and viruses [34]. For example, we inserted a 105  $\mu$ m thickness of filter paper (pore size = 30 nm) between the Cu<sub>2</sub>O-coated glass substrate and the viral suspension, which inhibited the antiviral properties of the Cu<sub>2</sub>O [34]. Furthermore, we chemically modified the Cu<sub>2</sub>O surface with 1H-benzotriazole (BTA), which strongly coordinates with surface copper atoms via the nitrogen atoms of its triazole ring [42], and the results showed that the antiviral properties of Cu<sub>2</sub>O treated with BTA were significantly worse than those of untreated Cu<sub>2</sub>O [34]. These results strongly imply that the surface of Cu<sub>2</sub>O causes the denaturation or degradation of biomolecules in viruses, which results in their inactivation.



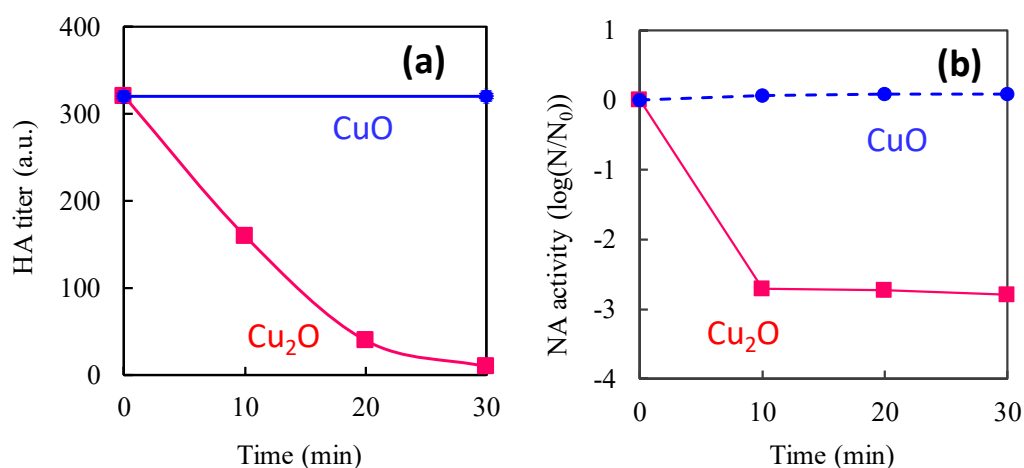
**Figure 2.** Possible mechanisms of the antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O: (a) reactive oxygen species (ROS), (b) leached copper ions, and (c) direct contact with the surface [34].

To verify the distinctive antiviral mechanism of  $\text{Cu}_2\text{O}$ , we investigated the adsorption properties of model protein molecules [bovine serum albumin (BSA)] on the surface of  $\text{Cu}_2\text{O}$ , because the outer capsids of bacteriophage Q $\beta$  are composed of protein molecules. Figure 3a shows the adsorption properties of  $\text{Cu}_2\text{O}$  in comparison with those of  $\text{CuO}$  and silver (Ag) as control groups. We used Ag for comparison because metallic Ag compounds have also been reported as effective anti-bacterial materials [43–46]. As shown in Figure 3a, the incubation of a 130 ng/mL solution of BSA with  $\text{Cu}_2\text{O}$  for 8 h resulted in a 30% decrease in the supernatant concentration, revealing strong protein adsorption onto the solid-state  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Conversely, BSA adsorption onto  $\text{CuO}$  and Ag was limited. Furthermore, we investigated the protein denaturation by measuring the enzyme activity of alkaline phosphatase as a model enzyme, and the results are shown in Figure 3b. After exposure of the enzyme to  $\text{Cu}_2\text{O}$  for 1 h, the enzyme activity decreased to 30% and 50% of the original activity at enzyme concentrations of 148 and 240 ng/mL, respectively. However, after exposure to  $\text{CuO}$  or Ag, the active enzyme concentration did not decrease from that of its original state. These results strongly imply that the protein adsorption and denaturation abilities of solid-state  $\text{Cu}_2\text{O}$  are significantly higher than those of  $\text{CuO}$  and Ag, resulting in strong deactivation of bacteriophage Q $\beta$ .



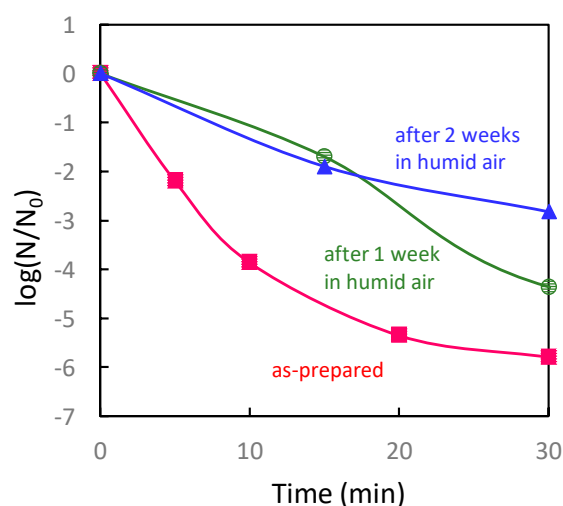
**Figure 3.** (a) Adsorption properties of bovine serum albumin (BSA) onto  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , and Ag after 8 h exposure. Panel (b) shows enzyme activities of these materials after 1 h exposure [34]. These data are based on average of triplicate measurements.

To further verify the disinfection of influenza viruses by  $\text{Cu}_2\text{O}$ , we focused on the viral surface proteins that are highly involved in the infection process. Influenza viruses consist of hundreds of haemagglutinin (HA) and neuraminidase (NA) protein groups on the envelope surface. HA is a glycosylated lectin protein that recognizes sialic acid residues on the receptor proteins of the host cells [47]. Once influenza viruses bind through the HA-sialic acid interaction, they can enter the host cells through endocytosis. NA is an endoglycosidase that is necessary for the release of viruses from the surfaces of host cells; it is also involved in the initiation of influenza infection [48]. Both proteins play important roles in the spread of influenza infection. To determine HA activity after exposure to copper oxides, the HA protein was incubated and mixed with chicken red blood cells [49]. To determine NA activity, the 1,2-dioxetane derivative of sialic acid (NA-STAR) was used as a chemiluminescence substrate for highly sensitive detection [50]. Figure 4a,b show the changes in HA and NA activity. After exposure to  $\text{Cu}_2\text{O}$ , the HA titer drastically decreased and fell below the detection limit within 30 min. Conversely, the HA titer after exposure to  $\text{CuO}$  did not change over 30 min. Similarly, NA activity decreased after exposure to  $\text{Cu}_2\text{O}$  after 10 min, whereas NA activity was not influenced by exposure to  $\text{CuO}$ . These results reveal that both the haemagglutination ability of HA and the enzymatic activity of NA are disrupted by exposure to  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Based on these results, we can conclude that the protein denaturation property of  $\text{Cu}_2\text{O}$  yields efficient antiviral function, even under dark conditions.



**Figure 4.** Hemagglutinin (HA) titer and neuraminidase (NA) activity exposed to Cu<sub>2</sub>O and CuO suspensions. Effect on (a) HA titer and (b) NA activity of Cu<sub>2</sub>O (red squares) and CuO (blue circles) as determined by a hemagglutination test and chemiluminescence using the NA-Star method, respectively.  $N_0$  in panel (b) is the initial NA amount [35]. These data are based on an average of triplicate measurements.

Although Cu<sub>2</sub>O exhibits strong antiviral properties, Cu(I) is easily oxidized to Cu(II) states under ambient humid atmosphere. In fact, the antiviral properties of Cu<sub>2</sub>O exposed to humid air (relative humidity 90% at 25 °C) for one week or two weeks significantly worsened compared to those of fresh Cu<sub>2</sub>O (Figure 5). These results indicate that the antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O is decreased by its self-oxidation [51]. Platzman et al. reported that the Cu<sub>2</sub>O surface transformed to a copper hydroxide [Cu(OH)<sub>2</sub>] metastable state with several nanometres in thickness, due to the interactions of Cu ions with hydroxyl groups present at the surface [52]. Further, the metastable Cu(OH)<sub>2</sub> phase transformed into a stable CuO layer [51,52]. Therefore, keeping Cu(I) species on the surface of Cu<sub>2</sub>O under ambient conditions is important for achieving the sustained antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O.

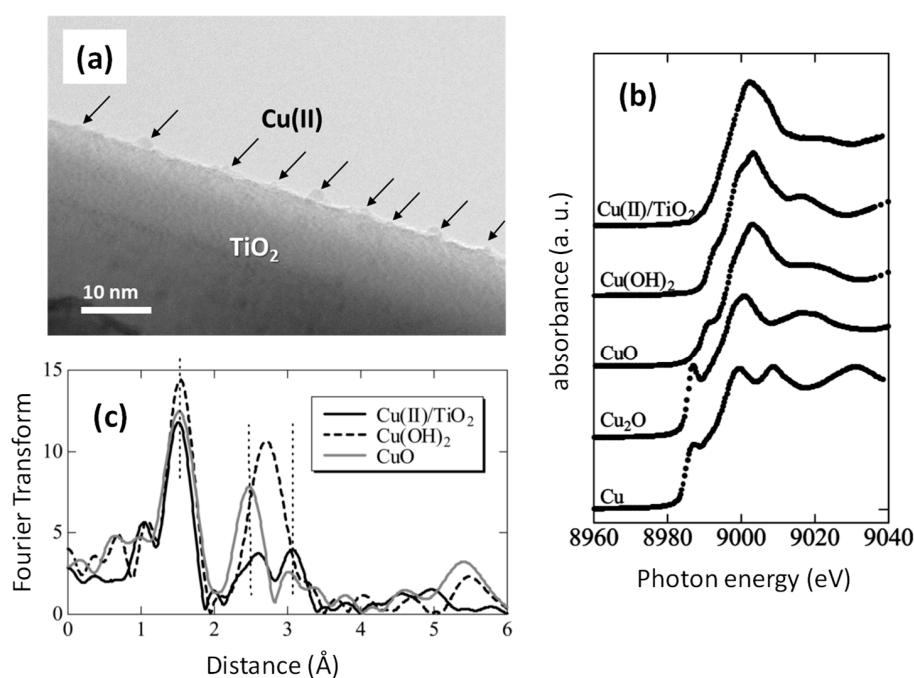


**Figure 5.** Antiviral properties of Cu<sub>2</sub>O after a week storage in 90% humid air atmosphere (green circles), those after two weeks storage in 90% humid air (blue triangles), and those of as-prepared sample using fresh Cu<sub>2</sub>O powder (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation) taken from a commercial bottle (red squares). The data were based on averages of triplicate measurements for as-prepared sample, while duplicate measurements for 1 and 2 weeks after samples.

### 3. Visible Light-Sensitive Cu(II)/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst

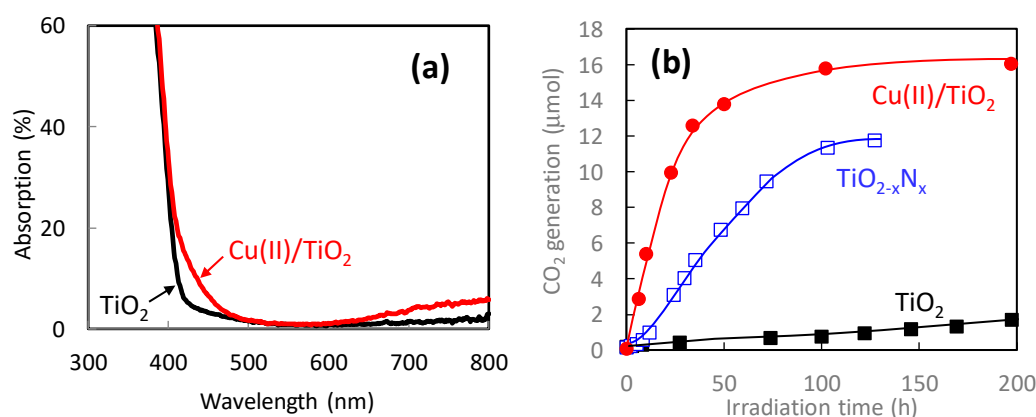
The previous section suggests that maintaining the Cu(I) species is critical for sustaining antiviral properties over the long term. The main goal of this paper is to introduce the combination of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst with Cu<sub>x</sub>O nanoclusters containing Cu(I) and Cu(II) species to achieve sustained antiviral properties. Before providing a detailed explanation of the Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> system, we describe the role of the Cu(II) species attached to the TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

We previously reported Cu(II) nanoclusters grafted onto TiO<sub>2</sub> [Cu(II)/TiO<sub>2</sub>] as an efficient visible light-sensitive photocatalyst for the oxidation of organic molecules [26,27]. Cu(II) nanoclusters could be grafted onto TiO<sub>2</sub> (rutile, MT-150A, TAYCA Corporation) by wet chemical impregnation method using copper chloride dissolved aqueous media (0.1 wt % versus TiO<sub>2</sub>) as reported in our previous studies [26,27]. Figure 6a shows a transmission electron microscope (TEM) image of Cu(II)/TiO<sub>2</sub>, where Cu(II) clusters a few nanometres in size were grafted onto the TiO<sub>2</sub> surface. Although the size of the Cu(II) nanocluster was too small to detect its X-ray diffraction, a previous study determined the local chemical structure of the Cu(II) nanoclusters by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) [27]. Figure 6b shows the XANES spectra of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> and commercial reference powders. The spectrum of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> resembles that of Cu(OH)<sub>2</sub>, indicating that the valence number of the nanoclusters is in the 2+ state and that the Cu(II) species are likely to be in the five-coordinate square pyramidal form [53–55]. Figure 6c shows the EXAFS results of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> and commercial powder references of Cu(OH)<sub>2</sub> and CuO. In contrast to the XANES results, the local chemical environment of the Cu(II) nanoclusters resembles that of CuO. The EXAFS data were carefully analysed using the REX2000 (Rigaku Corporation) and the FEFF program [56], and a one-coordinate Cu–O bond length (2.1–2.2 Å) was observed in Cu(OH)<sub>2</sub> and Cu(II)/TiO<sub>2</sub>. Thus, the grafted Cu(II) nanoclusters are in the five-coordinate environment, which is consistent with the XANES results. In addition, one four-coordinate Cu–Cu and three types of two-coordinate Cu–Cu were observed, and the Cu–Cu bond lengths were similar to those in CuO, and so it can be considered that the grafted Cu(II) nanoclusters resemble the chemical environment of Cu(II) in CuO. That is, the local structure of the Cu(II) nanoclusters is distorted CuO, wherein the apical oxygen approaches Cu(II), forming a five-coordinate square pyramid attached to the TiO<sub>2</sub> surface [27].



**Figure 6.** (a) TEM image, (b) XANES analyses, and (c) Fourier transforms of EXAFS for Cu(II)/TiO<sub>2</sub> [27]. Commercial powder of Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, and Cu(OH)<sub>2</sub> (Wako Ltd.) were used as references.

Figure 7a shows the UV-vis absorption spectra of pristine TiO<sub>2</sub> and Cu(II)/TiO<sub>2</sub>. The pristine TiO<sub>2</sub> exhibited strong UV light absorption shorter than 400 nm owing to its bandgap excitation. Meanwhile, Cu(II)/TiO<sub>2</sub> exhibited additional visible-light absorption around 400–480 nm and over 650 nm. The former absorption is owing to the interfacial charge transfer (IFCT) excitation from the valence band of TiO<sub>2</sub> to the Cu(II) nanocluster [26,27], whereas the latter originates in the d–d transition in the Cu(II) species [57]. The IFCT process is theoretically feasible between a semiconductor and ligand under photon irradiation [58], and visible-light absorption through IFCT was experimentally observed in previous studies [59–61]. The IFCT transition was also observed in the iron oxide-based Fe(III) nanocluster-grafted TiO<sub>2</sub> [31,62].



**Figure 7.** (a) Optical absorption spectra of TiO<sub>2</sub> (black line) and Cu(II)/TiO<sub>2</sub> (red line). Amount of Cu(II) was 0.1 wt% versus TiO<sub>2</sub> particles. (b) Photocatalytic oxidation activities of 2-propanol under visible-light irradiation for bare TiO<sub>2</sub> (black), TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> (blue), and Cu(II)/TiO<sub>2</sub> (red). Visible-light irradiation was conducted using a xenon lamp passed through optical filters to set the wavelength at 400–530 nm with an illuminance of 1 mW/cm<sup>2</sup>.

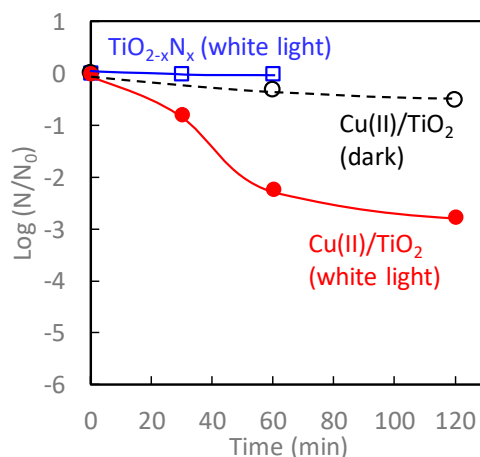
Figure 7b shows the photocatalytic oxidation activities of gaseous 2-propanol to carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) under visible-light irradiation. As control groups, we also evaluated the photocatalytic activities of bare TiO<sub>2</sub> and nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>). The TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> photocatalyst, which is recognized as an efficient visible-light photocatalyst [63], was prepared by a wet chemical method using titanium tetrachloride and ammonia, similar to a previous report [64]. The activity of pristine TiO<sub>2</sub> was limited because of the lack of its visible-light absorption. In the case of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> molecules were generated by the oxidation of 2-propanol; however, its activity was worse than that of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> because of the lower oxidation power of the holes excited in the nitrogen orbital [65–67]. It is noted that the Cu(II)/TiO<sub>2</sub> photocatalyst decomposed 2-propanol with an initial amount of 5 μmol, producing approximately 15 μmol of CO<sub>2</sub>, showing that complete decomposition was achieved under visible-light irradiation. The quantum efficiency of the Cu(II)/TiO<sub>2</sub> system reached over 80% by the optimization of the fabrication process [29], and thus it was significantly superior to that of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> [65,66].

The mechanism of the photocatalytic reaction by Cu(II)/TiO<sub>2</sub> was previously investigated by various spectroscopic analyses. For example, Nosaka et al. examined the in situ electron spin resonance (ESR) of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under visible-light irradiation [68]. Cu(II) species involve unpaired electrons, thus exhibiting an ESR signal, whereas Cu(I) is ESR-inactive. Furthermore, the photogenerated electrons and holes in TiO<sub>2</sub> can be detected by ESR. When the Cu(II)/TiO<sub>2</sub> sample was irradiated by visible light under vacuum conditions, the ESR signal of the Cu(II) species decreased and that of photogenerated holes in the valence band of TiO<sub>2</sub> appeared. These results strongly suggest that the electron transition occurs from the valence band of TiO<sub>2</sub> to the Cu(II) species through their interface under visible-light irradiation to generate Cu(I) species and holes in TiO<sub>2</sub>. The signal of the photogenerated holes decreased by the introduction of gaseous 2-propanol into the ESR chamber, whereas that of Cu(II) recovered by exposure to oxygen [68]. These results also indicate that the photogenerated holes



oxidize 2-propanol, whereas excited electrons in the copper ion species react with oxygen molecules. Formation of Cu(I) species on TiO<sub>2</sub> under light irradiation was also reported in the other previous literature [69]. The redox potential of Cu(II)/Cu(I) is approximately 0.16 V [versus a normal hydrogen electrode (NHE)] [26,27], which is more negative than that of the multi-electron reduction reaction of oxygen molecules to hydrogen peroxide (0.68 V vs. NHE) [70–72]. Therefore, excited electrons in the Cu(I) species react with oxygen molecules through a multi-electron reduction process under an oxygen-abundant atmosphere. A similar electron transition trend was seen in the XANES results [27]. Furthermore, Osako et al. visualized the reduction and oxidation sites in a Cu(II)/TiO<sub>2</sub> system by using an ultrathin CuO film with a well-defined pattern coated onto a TiO<sub>2</sub> single crystal prepared by pulsed laser deposition and photolithography [73]. Using an atomic force microscope (AFM), the authors observed the formation of metal Ag particles on the film resulting from the photoreduction of Ag<sup>+</sup> ions, and Ag particles were selectively deposited on the edge of a CuO film under visible-light irradiation [74]. These results also suggest that the IFCT transition occurs by visible light and that the Cu(II) species acts as reduction sites. The concept of an IFCT transition for the development of visible light-sensitive photocatalysts has been extended to semiconductor systems other than TiO<sub>2</sub>, such as ZnO [75,76], SrTiO<sub>3</sub> [77,78], SnO<sub>2</sub> [79], Nb<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> [80], Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [81], BiOCl [82], BiVO<sub>4</sub> [83], and Ag-based compounds [84]. The concept of an IFCT transition was also adopted for impurity-doped TiO<sub>2</sub>, such as Ti(III) self-doped TiO<sub>2</sub> [28], Nb(IV)-doped TiO<sub>2</sub> [85], and W(IV) and Ga(III)-codoped TiO<sub>2</sub> [86].

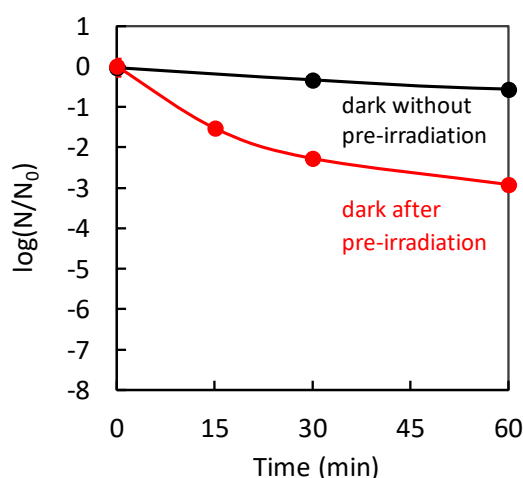
Figure 8 shows the antiviral bacteriophage Q $\beta$  activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> and Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under white-light irradiation and dark conditions. Among these samples, the antiviral activity of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under white-light irradiation was the most significant. Even though TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> exhibited photocatalytic oxidation activity for 2-propanol [Figure 7b], its antiviral activity was negligible, attributed to its limited oxidation power [65–67]. In contrast, the number of bacteriophage Q $\beta$  on contact with Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under white-light irradiation decreased more than two orders of magnitude after 60 min of exposure. The antiviral properties of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under dark conditions, however, were limited because the Cu(II) species was not as effective for the disinfection of viruses, as described in the previous section.



**Figure 8.** Antiviral bacteriophage Q $\beta$  for Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under dark (black), TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> under white-light irradiation (blue), and Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under white-light irradiation (red). Light irradiation was conducted using a commercial 10 W cylindrical white fluorescent lightbulb (FL-10, Mitsubishi) with a UV cut-off film shorter than 400 nm at an illuminance of 800 lux, which was measured by photometer (Topcon IM-5).

Through the IFCT transition in Cu(II)/TiO<sub>2</sub>, the Cu(I) species are created, in addition to the generation of holes in the valence band of TiO<sub>2</sub>. The produced Cu(I) species are effective for protein denaturation, and the holes, which have strong oxidation power, causing protein decomposition, and leading to virus disinfection. The contribution of the Cu(I) species generated by an IFCT transition to the antiviral properties was suggested by a previously reported “pre-irradiation” experiment [32].

Figure 9 shows the antiviral activities of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under dark conditions without/with pre-irradiation. As a pre-irradiation treatment, the Cu(II)/TiO<sub>2</sub> sample was placed under a white fluorescence lightbulb passed through a UV cut-off film below 400 nm before the evaluation of the antiviral effect. After the pre-irradiation treatment, the Cu(II)/TiO<sub>2</sub> film was subjected to antiviral activity testing using bacteriophage Q $\beta$  under dark conditions. As shown in Figure 9, the pre-irradiation treatment improved the antiviral activity of Cu(II)/TiO<sub>2</sub>. This result suggests that pre-irradiation produced the Cu(I) species through the IFCT process, and some of them reacted with oxygen molecules in air, but the others remained even in the dark for a while, causing an antiviral effect. The previous study also showed that pre-irradiation with UV light improved the antiviral activity of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> [32], indicating that the excited electrons in the conduction band of TiO<sub>2</sub> would also be injected into Cu(II) nanoclusters to form Cu(I) species.

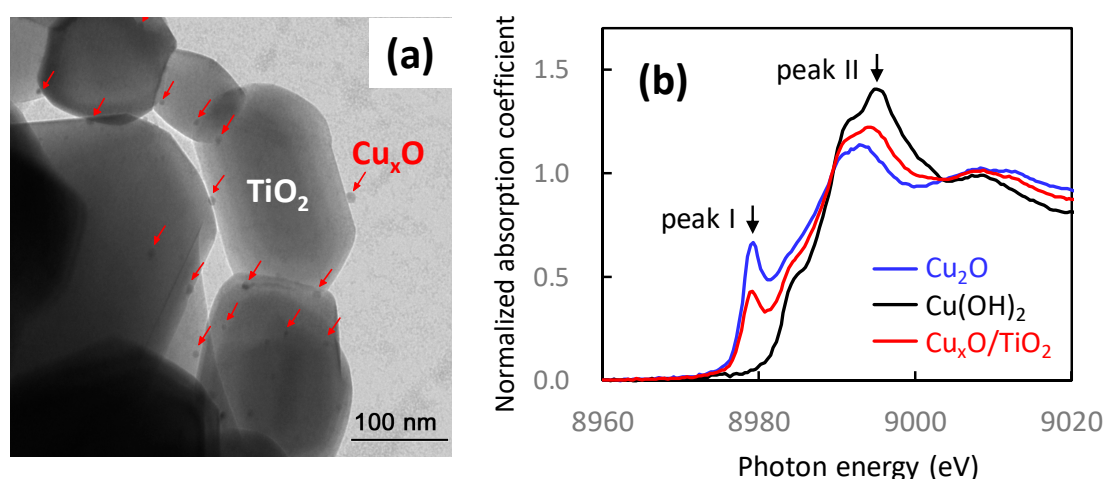


**Figure 9.** Inactivation of bacteriophage Q $\beta$  by Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under dark conditions without pre-irradiation (black) and after pre-irradiation treatment (red) [32]. The pre-irradiation treatment was conducted using a white fluorescence lightbulb passed through a UV cut-off film below 400 nm.

#### 4. Antiviral Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst

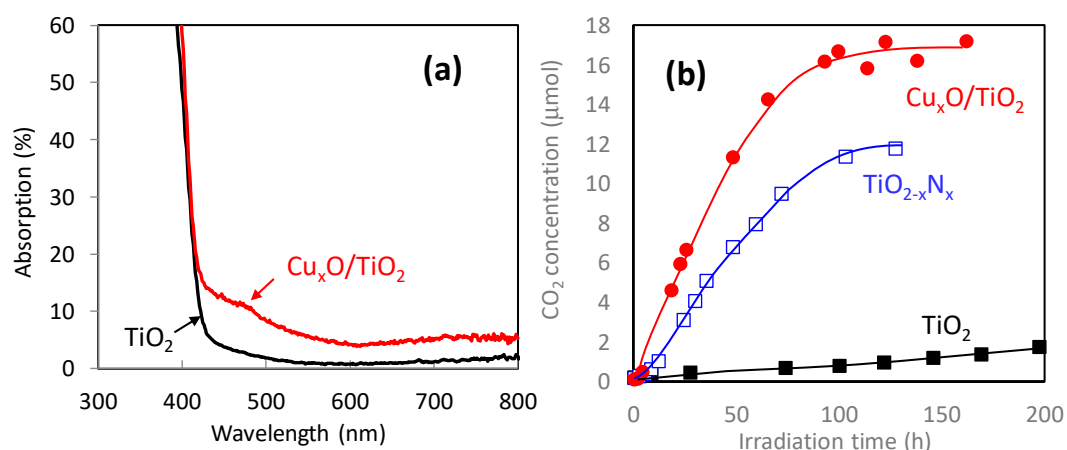
Although Cu(II)/TiO<sub>2</sub> exhibited efficient antiviral properties under visible-light irradiation, its antiviral function under dark conditions was limited as shown in Figure 8. Here, we introduce the Cu<sub>x</sub>O (1 < x < 2) nanoclusters grafted TiO<sub>2</sub> for efficient antiviral properties even under dark conditions. Cu<sub>x</sub>O nanoclusters were facilely grafted onto TiO<sub>2</sub> powder by a method similar to that used for the fabrication of Cu(II)/TiO<sub>2</sub>. Different from the case of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> synthesis, we added sodium hydroxide and glucose to the aqueous solution of copper chloride for the grafting process [33]. Glucose dissolved in an alkaline solution acts as a reducing agent of Cu(II) into Cu(I) species; thus, we could control the ratio of Cu(II)/Cu(I) in the Cu<sub>x</sub>O nanoclusters by the concentration of glucose and sodium hydroxide in the aqueous solution [33].

Figure 10a shows the TEM image of Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub>. Nanoclusters of Cu<sub>x</sub>O were well dispersed on the surfaces of TiO<sub>2</sub>. In the X-ray diffraction (XRD) pattern of Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> [33], no additional peaks other than those of TiO<sub>2</sub> were observed, indicating the amorphous nature of the Cu<sub>x</sub>O nanoclusters. Figure 10b shows the XANES spectra of Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> with the reference data of commercial Cu<sub>2</sub>O and Cu(OH)<sub>2</sub> powders. Peaks I and II are assigned to Cu(I) and Cu(II) species, respectively. The Cu<sub>x</sub>O nanoclusters contained both Cu(I) and Cu(II) species. The ratio of Cu(I)/Cu(II) was estimated by their peak intensities in XANES, and the Cu(I)/Cu(II) ratio of the sample was 1.3, which is the optimum ratio to maintain efficient photocatalytic visible-light activity and sustain antiviral properties, which will be discussed later.



**Figure 10.** (a) TEM image of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  and (b) XANES spectra of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , and  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  [33].

Figure 11a shows the optical absorption spectrum of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ . In addition to the intrinsic inter-band absorption below 400 nm of  $\text{TiO}_2$ , the absorption band assigned to the IFCT in the range of 400–500 nm [26,27], and the absorption over 650 nm attributable to the d-d transition of the Cu(II) species [57], all of which were observed with Cu(II)/ $\text{TiO}_2$ , as described in the previous section. The  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  nanocomposites showed an additional absorption band in the range of 500–600 nm, owing to the inter-band transition of  $\text{Cu}_2\text{O}$  [87].

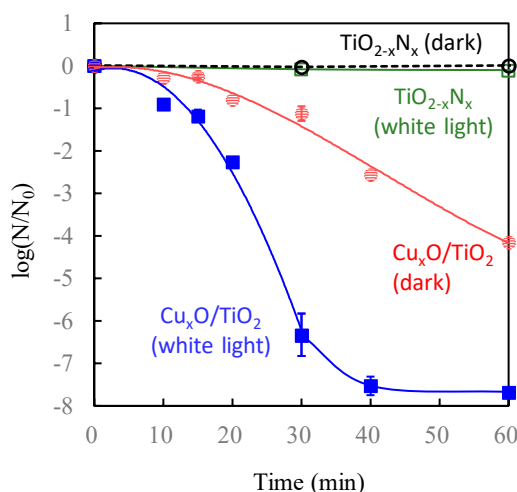


**Figure 11.** (a) Optical absorption spectra of  $\text{TiO}_2$  (black line) and  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  (red line). (b) Photocatalytic oxidation activities of 2-propanol under visible-light irradiation for bare  $\text{TiO}_2$  (black),  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  (blue), and  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  (red) [33]. Visible-light irradiation was conducted using a xenon lamp passed through optical filters to set the wavelength at 400–530 nm with an illuminance of  $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . The ratio of Cu(I)/Cu(II) in  $\text{Cu}_x\text{O}$  was 1.3.

Figure 11b shows the photocatalytic oxidation activities of gaseous 2-propanol to carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) under visible-light irradiation. In addition to the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  composite, we evaluated the photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$  and nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ) as control groups. The photocatalytic oxidation activity of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  was superior to those of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  and comparable to the Cu(II)/ $\text{TiO}_2$  result [Figure 7b]. It is noted that the photocatalytic oxidation activity depends on the ratio of Cu(I)/Cu(II) [33]. A higher content of Cu(II) is better for photocatalytic oxidation activity. The ratio of Cu(I)/Cu(II) in the study sample was 1.3 [33], which optimized to exhibit high photocatalytic activity as well as antiviral activity under dark conditions, which is discussed below.

Figure 12 shows the antiviral properties of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  under white-light irradiation and dark conditions in comparison with  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ . The  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  displayed a 4-log reduction (i.e., a 99.99%)

reduction of bacteriophage Q $\beta$ ) after 1 h of contact time under dark conditions, which was significantly superior to the antiviral activity of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under dark conditions (Figure 8, black circles). The antiviral activity of Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> was further improved under visible-light irradiation as a 7.5-log reduction of bacteriophage was achieved after 40 min. The Cu(I) species in Cu<sub>x</sub>O nanoclusters can denature proteins and lose virus activity under dark conditions. Also, the Cu(II) species in the Cu<sub>x</sub>O nanocluster accepts electrons from the valence band of TiO<sub>2</sub> to form a Cu(I) species through photo-induced IFCT transition. Therefore, both antiviral active species, i.e., the Cu(I) species and holes in the valence band of TiO<sub>2</sub>, are simultaneously created in the Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> system under visible-light irradiation, exhibiting efficient antiviral function under both visible-light irradiation and dark conditions.



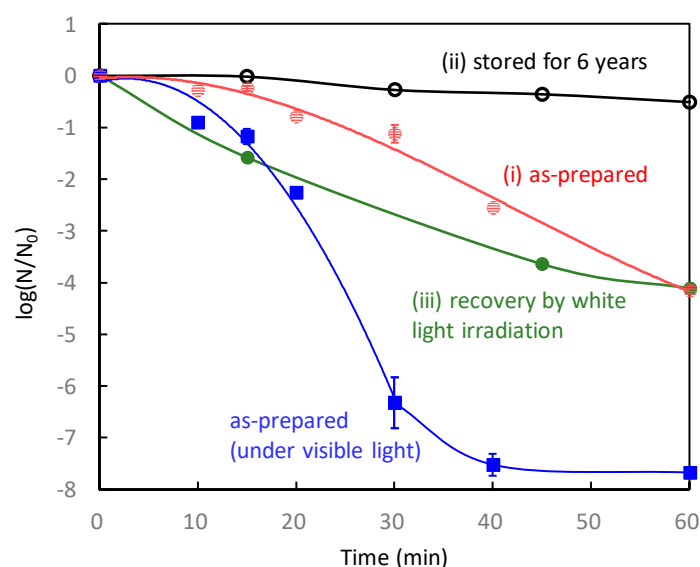
**Figure 12.** Inactivation of bacteriophage Q $\beta$  for various samples. Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> under white light (blue), Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> under dark conditions (red), TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> under white light (green), and TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> under dark conditions (black) [33]. Light irradiation was conducted using a commercial 10 W cylindrical white fluorescent lightbulb with a UV cut-off film at an illuminance of 800 lux.

Here, we discuss the optimum ratio of Cu(I)/Cu(II) for both photocatalytic visible light-activity and antiviral properties under dark conditions. We previously evaluated the visible-light activities of Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> samples with Cu(I)/Cu(II) ratios of 0.13, 0.2, and 1.3 [33], and those activities were comparable to that of Cu(II)/TiO<sub>2</sub>. We also investigated the degradation activity of DNA, which is an essential component of viruses, for the various Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> samples with different Cu(I)/Cu(II) ratios and pristine TiO<sub>2</sub> as a control group [33]. Figure 13 shows the resulting agarose gel electrophoresis patterns after the exposure of supercoiled plasmid pBR322 DNA to various samples for 2 h under dark conditions. Among the examined samples, bare TiO<sub>2</sub> did not cleave the plasmid DNA; however, conversion of the plasmid DNA from the supercoiled to the open circular form was clearly observed in the systems of the hybrid Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. Notably, the degradation activity was enhanced as the ratio of Cu(I)/Cu(II) in the hybrid Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposites increased. The complete conversion of supercoiled DNA was achieved using a Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> [Cu(I)/Cu(II) = 1.3] sample. These results suggest that the hybrid Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposites can destroy the critical biomolecules of viruses, leading to their death and inactivation, even under dark conditions.



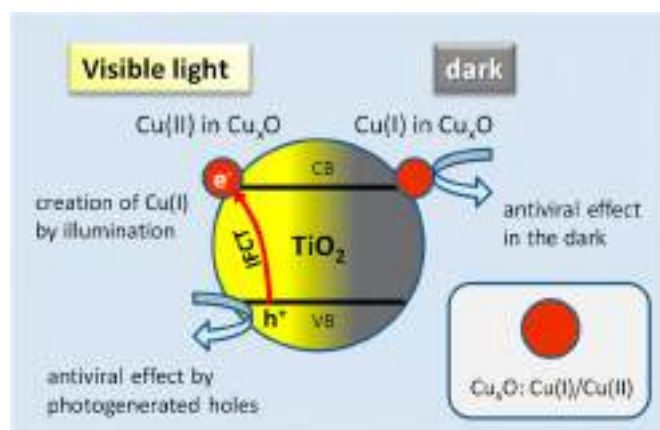
**Figure 13.** The cleavage of supercoiled plasmid pBR322 DNA by different samples under dark conditions for 2 h [33]. Lanes I, II, III, and IV correspond to  $\text{Cu(I)/Cu(II)} = 1.3, 0.2, 0.13$  and  $\text{Cu(II)/TiO}_2$ , respectively.

Next, we investigated the long-term antiviral properties of  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  [ $\text{Cu(I)/Cu(II)} = 1.3$ ] according to the following procedure using bacteriophage Q $\beta$ . First, the as-prepared  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  sample was initially examined under dark conditions [label (i) in Figure 14]. Second, the sample stored under ambient air conditions for more than 6 years was examined [label (ii) in Figure 14]. Third, the stored sample was irradiated with white light for 4 days, and its antiviral properties were evaluated under dark conditions [label (iii) in Figure 14]. The initial activity of  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  decreased under ambient air exposure by self-oxidation [(i)→(ii)], similar to the results for bare  $\text{Cu}_2\text{O}$  shown in Figure 5. However, the deteriorated activity after air exposure was significantly recovered by light irradiation for 4 days. These results imply that the oxidized Cu(II) species in  $\text{Cu}_x\text{O}$  can be recovered to Cu(I) species by light irradiation. Such a recovery function has never been observed in a pristine  $\text{Cu}_2\text{O}$  sample or other solid-state antiviral materials. In contrast to conventional antiviral solid materials, our  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  maintains its efficient antiviral function, even when light illumination is turned on during the day and off during the night.



**Figure 14.** Inactivation of bacteriophage Q $\beta$  by  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  [ $\text{Cu(I)/Cu(II)} = 1.3$ ] under the following sequential conditions: (i) as-prepared sample in the dark (red), (ii) the sample stored under ambient air for more than 6 years (black), (iii) after light irradiation onto the 6-year stored sample for 4 days (green). The antiviral tests of (i)–(iii) were performed under dark conditions. The results of the as-prepared  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  sample under visible-light irradiation are also shown (blue).

Figure 15 shows a schematic illustration of the working principle of the present antiviral  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst. Cu(I) species disinfect viruses by denaturalizing their protein under dark conditions. Under light irradiation, photogenerated holes oxidize the organic components of the viruses. Further, light irradiation continuously produces Cu(I) species to suppress the self-oxidation of  $\text{Cu}_x\text{O}$ , resulting in sustained antiviral properties.



**Figure 15.** Schematic illustration of the working principle of the antiviral  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst.

Table 1 summarizes the comparison of the antiviral properties of various copper-based compounds. The antiviral activity of pristine CuO is negligible. Conversely, pristine  $\text{Cu}_2\text{O}$  exhibits efficient antiviral properties at its initial use; however, its initial red colour turns black by self-oxidation to change into Cu(II) inactive species [51,52]. Further, Cu(II)/ $\text{TiO}_2$  shows photocatalytic oxidation activity under visible light because of the IFCT transition, but its antiviral activity is limited because of the lack of Cu(I) species. Among these samples, the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  composite exhibited good antiviral activity under both light irradiation and dark conditions.

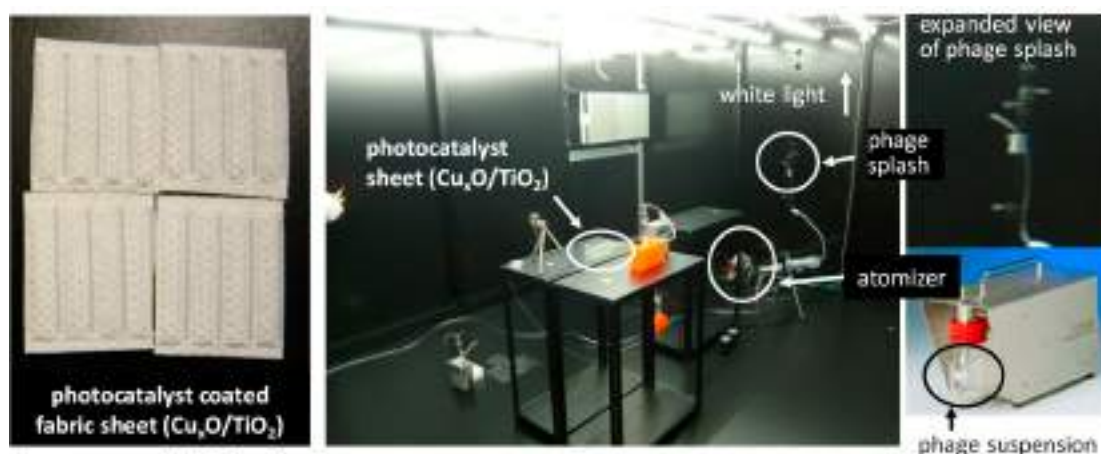
**Table 1.** The comparison of antiviral properties of various copper based compounds.

Material	Antiviral Activity Under Dark Condition	Photocatalytic Activity	Antiviral Activity for Long Term in Indoor Condition
CuO	×	×	×
$\text{Cu}_2\text{O}$	○	×	△
Cu(II)/ $\text{TiO}_2$	×	○	△
$\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$	○	○	○

(○: good, △: fair, ×: poor).

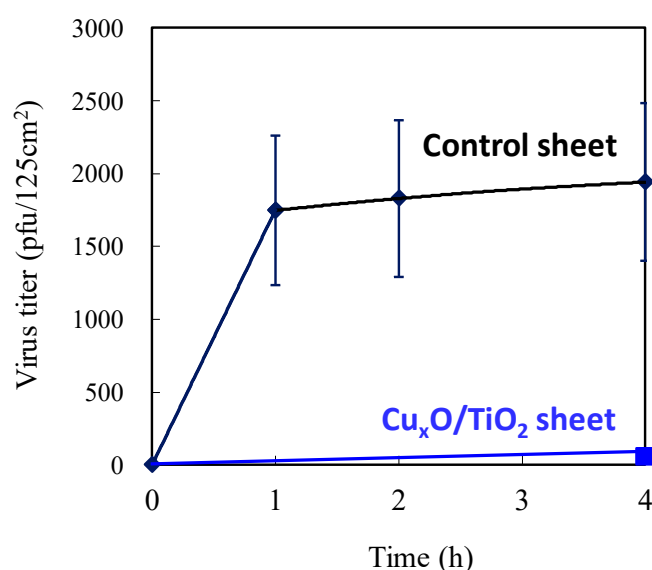
## 5. Viruses Droplet Splash Test of $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ Photocatalyst

Considering the practical application of the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst, we conducted antiviral tests on the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ -coated sheet fabrics using the pseudo splash-containing bacteriophage Q $\beta$ . Figure 16 shows a photograph of the experimental setup for the antiviral splash test. An atomizer generated an aerosol that contained  $6 \times 10^7$  pfu/h of bacteriophage Q $\beta$ , and the particle size of the aerosol was approximately 0.3  $\mu\text{m}$ . The virus aerosol from the atomizer attached to the photocatalyst sheets on a desk of 1 m high from the floor under white fluorescence light at an illuminance of 1000 lux. After 4 h, the number of bacteriophages was counted using the same procedure with the previous studies [33–35]. Bacteriophages on a control sheet without  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  coating were also sampled at 1 h and 2 h.



**Figure 16.** Procedure for evaluating an antiviral  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ -coated fabric sheet using pseudo splash-containing bacteriophage  $\text{Q}\beta$ . Room volume was  $(4 \text{ m} \times 3 \text{ m} \times 2 \text{ m})$  and the ventilation frequency was 1.8 time/h. White light was irradiated by fluorescent lightbulbs at an illuminance of 1000 lux. Bacteriophage  $\text{Q}\beta$  containing  $6 \times 10^7$  pfu/h was sprayed for 4 h by an atomizer (ATM-226, KANOMAX JAPAN INC.) to attach it on the sheet surfaces.

Figure 17 shows the changes in the number of bacteriophages on the photocatalyst sheet and control sheet. It is noteworthy that the number of bacteriophages on the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  sheet was negligible, indicating its strong antiviral function against the virus attached to the surface. A  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ -coated material can thus potentially disinfect viruses on any surface derived from droplets and aerosol to protect against viral disease spread by contact infection.



**Figure 17.** Antiviral properties of the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ -coated sheet and the control sheet without the photocatalyst using splash-containing bacteriophage  $\text{Q}\beta$ . In the case of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  to avoid the overestimation of its antiviral property, the number of experiments was set to 1 time (after 4h) in order to exclude the influence of air flow due to human's entering into the room for measurement.

## 6. Conclusions

This review paper introduces the recent progress in the development of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  as an efficient visible light-sensitive photocatalyst for antiviral applications. The  $\text{Cu}_x\text{O}$  nanocluster consists of the valence states of Cu(I) and Cu(II). Cu(I) species in  $\text{Cu}_x\text{O}$  nanoclusters can denature viral proteins, resulting in significant antiviral properties even under dark conditions. Unfortunately, the Cu(I) species

in  $\text{Cu}_x\text{O}$  are easily oxidized to inactive Cu(II) in ambient air. However, the combination of  $\text{Cu}_x\text{O}$  with the  $\text{TiO}_2$  photocatalyst maintained its antiviral function by visible-light irradiation. In the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst, electron transition occurs by visible-light irradiation through the IFCT process; this results in the generation of antiviral Cu(I) species and holes in the valence band of  $\text{TiO}_2$ , which are effective in disinfecting viruses. Once the Cu(I) species in  $\text{Cu}_x\text{O}$  turn into Cu(II) by self-oxidation, antiviral active Cu(I) species can be regenerated by visible light like a white fluorescence bulb. Therefore, the antiviral function of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  can be maintained, even under indoor conditions, where light illumination is turned on during the day and off during the night. It is also noted that the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  composite samples have been commercialized (NAKA CORPORATION, Tokyo Japan). We expect the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  material to be applied to various antiviral industrial items in indoor circumstances, such as hospitals, airports, metro stations, and schools, as coating materials for air filters, respiratory face masks, and antifungal fabrics to prevent the COVID-19 spread. Furthermore, the present concept contributes to the design of various antiviral materials, such as bimetallic catalysts [88–90].

**Author Contributions:** Conceptualization, K.H.; antiviral investigation, K.S.; photocatalysis investigation, M.M.; writing—original draft preparation, M.M.; writing—review and editing, K.H.; project leader, K.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by New Energy and Industrial Technology Development Organisation (NEDO) in Japan, project name: Project to Create Photocatalyst Industry for Recycling-Oriented Society. This research was also funded by JSPS Kakenhi, grant No. 18H02055.

**Acknowledgments:** We appreciate the project members of NEDO, including H. Irie at Yamanashi University, Japan, M. Minoshima at Osaka University, Japan, Y. Kuroda at Showa Denko K.K., Japan, H. Yu at Wuhan University of Technology, China, X. Qiu and M. Liu at Central South University, China, and other collaborators for their great help in the development of the present photocatalyst. Nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ) was provided by Showa Denko K.K. (HP-N08).

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Morens, D.M.; Folkers, G.K.; Fauci, A.S. The challenge of emerging and re-emerging infectious diseases. *Nature* **2004**, *430*, 242–249. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Leroy, E.M.; Kumulungui, B.; Pourrut, X.; Rouquet, P.; Hassanin, A.; Yaba, P.; Délicat, A.; Paweska, J.T.; Gonzalez, J.P.J.; Swanepoel, R. Fruit bats as reservoirs of Ebola virus. *Nature* **2005**, *438*, 575–576. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Vijaykrishna, D.; Poon, L.L.M.; Zhu, H.C.; Ma, S.K.; Li, O.T.W.; Cheung, C.L.; Smith, G.J.D.; Peiris, J.S.M.; Guan, Y. Reassortment of pandemic h1n1/2009 influenza A virus in swine. *Science* **2010**, *328*, 1529. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Wölfel, R.; Corman, V.M.; Guggemos, W.; Seilmaier, M.; Zange, S.; Müller, M.A.; Niemeyer, D.; Jones, T.C.; Vollmar, P.; Rothe, C.; et al. Virological assessment of hospitalized patients with COVID-2019. *Nature* **2020**, *581*, 465–469. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Brankston, G.; Gitterman, L.; Hirji, Z.; Lemieux, C.; Gardam, M. Transmission of influenza A in human beings. *Lancet Infect. Dis.* **2007**, *7*, 257–265. [[CrossRef](#)]
6. Kampf, G.; Grotheer, D.; Steinmann, J. Efficacy of three ethanol-based hand rubs against feline calicivirus, a surrogate virus for norovirus. *J. Hosp. Infect.* **2005**, *60*, 144–149. [[CrossRef](#)]
7. Tuladhar, E.; Terpstra, P.; Koopmans, M.; Duizer, E. Virucidal efficacy of hydrogen peroxide vapour disinfection. *J. Hosp. Infect.* **2012**, *80*, 110–115. [[CrossRef](#)]
8. Barclay, L.; Park, G.W.; Vega, E.; Hall, A.; Parashar, U.; Vinjé, J.; Lopman, B. Infection control for norovirus. *Clin. Microbiol. Infect.* **2014**, *20*, 731–740. [[CrossRef](#)]
9. Anson, M. Protein denaturation and the properties of protein groups. In *Advances in Protein Chemistry*; Anson, M.L., Edsall, J.T., Eds.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 1945; Volume 2, pp. 361–386.
10. Thurman, R.B.; Gerba, C.P.; Bitton, G. The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses. *Crit. Rev. Environ. Control.* **1989**, *18*, 295–315. [[CrossRef](#)]
11. Sunada, K.; Kikuchi, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Bactericidal and detoxification effects of  $\text{TiO}_2$  thin film Photocatalysts. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 726–728. [[CrossRef](#)]



12. Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Studies on photokilling of bacteria on TiO<sub>2</sub> thin film. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2003**, *156*, 227–233. [[CrossRef](#)]
13. Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Bactericidal activity of copper-deposited TiO<sub>2</sub> thin film under weak UV light illumination. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4785–4789. [[CrossRef](#)]
14. Hajkova, P.; Spatenka, P.; Horsky, J.; Horska, I.; Kolouch, A. Photocatalytic effect of TiO<sub>2</sub> films on viruses and bacteria. *Plasma Process. Polym.* **2007**, *4*, S397–S401. [[CrossRef](#)]
15. Ishiguro, H.; Nakano, R.; Yao, Y.; Kajioka, J.; Fujishima, A.; Sunada, K.; Minoshima, A.M.; Hashimoto, K.; Kubota, Y. Photocatalytic inactivation of bacteriophages by TiO<sub>2</sub>-coated glass plates under low-intensity, long-wavelength UV irradiation. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 1825–1829. [[CrossRef](#)]
16. Nakano, R.; Ishiguro, H.; Yao, Y.; Kajioka, J.; Fujishima, A.; Sunada, K.; Minoshima, A.M.; Hashimoto, K.; Kubota, Y. Photocatalytic inactivation of influenza virus by titanium dioxide thin film. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 1293–1298. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1–21. [[CrossRef](#)]
18. Mills, A.; Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *108*, 1–35. [[CrossRef](#)]
19. Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96. [[CrossRef](#)]
20. Paz, Y.; Luo, Z.; Rabenberg, L.; Heller, A. Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 2842–2848. [[CrossRef](#)]
21. Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* **1997**, *388*, 431–432. [[CrossRef](#)]
22. Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> surfaces. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 135–138. [[CrossRef](#)]
23. Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. A highly hydrophilic thin film under 1 μW/cm<sup>2</sup> UV illumination. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1923–1927. [[CrossRef](#)]
24. Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2812–2816. [[CrossRef](#)]
25. Miyauchi, M.; Tokudome, H. Highly hydrophilic conversion on oriented TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by a facile spin-coating method. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 43111. [[CrossRef](#)]
26. Irie, H.; Miura, S.; Kamiya, K.; Hashimoto, K. Efficient visible light-sensitive photocatalysts: Grafting Cu(II) ions onto TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457*, 202–205. [[CrossRef](#)]
27. Irie, H.; Kamiya, K.; Shibamura, T.; Miura, S.; Tryk, D.A.; Yokoyama, T.; Hashimoto, K. Visible light-sensitive Cu(II)-grafted TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Activities and X-ray absorption fine structure analyses. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10761–10766. [[CrossRef](#)]
28. Liu, M.; Qiu, X.; Miyauchi, M.; Hashimoto, K. Cu(II) oxide amorphous nanoclusters grafted Ti<sub>3+</sub>/self-doped TiO<sub>2</sub>: An efficient visible light photocatalyst. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5282–5286. [[CrossRef](#)]
29. Liu, M.; Inde, R.; Nishikawa, M.; Qiu, X.; Atarashi, D.; Sakai, E.; Nosaka, Y.; Hashimoto, K.; Miyauchi, M. Enhanced photoactivity with nanocluster-grafted titanium dioxide photocatalysts. *ACS Nano* **2014**, *8*, 7229–7238. [[CrossRef](#)]
30. Miyauchi, M.; Liu, Z.; Zhao, Z.-G.; Anandan, S.; Tokudome, H. Visible-light-driven superhydrophilicity by interfacial charge transfer between metal ions and metal oxide nanostructures. *Langmuir* **2010**, *26*, 796–801. [[CrossRef](#)]
31. Miyauchi, M.; Irie, H.; Liu, M.; Qiu, X.; Yu, H.; Sunada, K.; Hashimoto, K. Visible-light-sensitive photocatalysts: Nanocluster-grafted titanium dioxide for indoor environmental remediation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 75–84. [[CrossRef](#)]
32. Liu, M.; Sunada, K.; Hashimoto, K.; Miyauchi, M. Visible-light sensitive Cu(II)-TiO<sub>2</sub> with sustained anti-viral activity for efficient indoor environmental remediation. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17312–17319. [[CrossRef](#)]
33. Qiu, X.; Miyauchi, M.; Sunada, K.; Minoshima, A.M.; Liu, M.; Lu, Y.; Li, D.; Shimodaira, Y.; Hosogi, Y.; Kuroda, Y.; et al. Hybrid Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposites as risk-reduction materials in indoor environments. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1609–1618. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Sunada, K.; Minoshima, A.M.; Hashimoto, K. Highly efficient antiviral and antibacterial activities of solid-state cuprous compounds. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *235–236*, 265–270. [[CrossRef](#)]

35. Minoshima, A.M.; Lü, Y.; Kimura, T.; Nakano, R.; Ishiguro, H.; Kubota, Y.; Hashimoto, K.; Sunada, K. Comparison of the antiviral effect of solid-state copper and silver compounds. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *312*, 1–7. [[CrossRef](#)]
36. Deka, P.; Borah, B.J.; Saikia, H.; Bharali, P. Cu-based nanoparticles as emerging environmental catalysts. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 462–473. [[CrossRef](#)]
37. Scotti, N.; Monticelli, D.; Zaccheria, F. Dispersed copper oxide: A multifaceted tool in catalysis. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, *380*, 194–200. [[CrossRef](#)]
38. Ren, G.; Hu, D.; Cheng, E.W.; Vargas-Reus, M.A.; Reip, P.; Allaker, R.P. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *Int. J. Antimicrob. Agents* **2009**, *33*, 587–590. [[CrossRef](#)]
39. Pang, H.; Gao, F.; Lu, Q. Morphology effect on antibacterial activity of cuprous oxide. *Chem. Commun.* **2009**, *9*, 1076–1078. [[CrossRef](#)]
40. Borkow, G.; Zhou, S.S.; Page, T.; Gabbay, J. A Novel anti-influenza copper oxide containing respiratory face mask. *PLoS ONE* **2010**, *5*, e11295. [[CrossRef](#)]
41. Imlay, J.A. Pathways of oxidative damage. *Annu. Rev. Microbiol.* **2003**, *57*, 395–418. [[CrossRef](#)]
42. Nilsson, J.O.; Tornkvist, C.; Liedberg, B. Photoelectron and infrared reflection absorption spectroscopy of benzotriazole adsorbed on copper and cuprous oxide surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *37*, 306–326. [[CrossRef](#)]
43. Chernousova, S.; Epple, M. ChemInform abstract: Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal. *Angew. Chem. Int.* **2013**, *52*, 1636–1653. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Glover, R.D.; Miller, J.M.; Hutchison, J.E. Generation of metal nanoparticles from silver and copper objects: Nanoparticle dynamics on surfaces and potential sources of nanoparticles in the environment. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8950–8957. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Alexander, J.W. History of the medical use of silver. *Surg. Infect.* **2009**, *10*, 289–292. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Panáček, A.; Kvítek, L.; Prucek, R.; Kolář, M.; Večeřová, R.; Pizúrová, N.; Sharma, V.K.; Nevěčná, T.; Zbořil, R. Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16248–16253. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Das, K.; Aramini, J.M.; Ma, L.C.; Krug, R.M.; Arnold, E. Structures of influenza A proteins and insights into antiviral drug targets. *Nat. Struct. Mol. Biol.* **2010**, *17*, 530–538. [[CrossRef](#)]
48. Matrosovich, M.N.; Matrosovich, T.Y.; Gray, T.; Roberts, N.A.; Klenk, H.D. Neuraminidase is important for the initiation of influenza virus infection in human airway epithelium. *J. Virol.* **2004**, *78*, 12665–12667. [[CrossRef](#)]
49. Donald, H.B.; Isaacs, A. Counts of influenza virus particles. *J. Gen. Microbiol.* **1954**, *10*, 457–464. [[CrossRef](#)]
50. Buxton, R.C.; Edwards, B.; Juo, R.R.; Voyta, J.C.; Tisdale, M.; Bethell, R.C. Development of a sensitive chemiluminescent neuraminidase assay for the determination of influenza virus susceptibility to zanamivir. *Anal. Biochem.* **2000**, *280*, 291–300. [[CrossRef](#)]
51. Gattinoni, C.; Michaelides, A. Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: The example of copper and its oxides. *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 424–447. [[CrossRef](#)]
52. Platzman, I.; Brener, R.; Haick, H.; Tannenbaum, R. Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1101–1108. [[CrossRef](#)]
53. Nian, J.N.; Chen, S.A.; Tsai, C.C.; Teng, H. Structural feature and catalytic performance of Cu species distributed over TiO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25817–25824. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
54. Hsiung, T.L.; Wang, H.P.; Lu, Y.M.; Hsiao, M.C. In situ XANES studies of CuO/TiO<sub>2</sub> thin films during photocatalytic degradation of CHCl<sub>3</sub>. *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, *75*, 2054–2057. [[CrossRef](#)]
55. Okamoto, Y.; Kubota, T.; Gotoh, H.; Ohto, Y.; Aritani, H.; Tanaka, T.; Yoshida, S. XAFS study of zirconia-supported copper catalysts for the NO–CO reaction: Deactivation, rejuvenation and stabilization of Cu species. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3743–3752. [[CrossRef](#)]
56. Stern, E.A.; Newville, M.; Ravel, B.; Yacoby, Y.; Haskel, D. The UWXAFS analysis package: Philosophy and details. *Phys. B Condens. Matter* **1995**, *208*, 117–120. [[CrossRef](#)]
57. Choudhury, B.; Dey, M.; Choudhury, A. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Int. Nano Lett.* **2013**, *3*, 25. [[CrossRef](#)]
58. Hush, N. Homogeneous and heterogeneous optical and thermal electron transfer. *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005–1023. [[CrossRef](#)]
59. Creutz, C.; Brunschwig, B.S.; Sutin, N. Interfacial charge-transfer absorption: Semiclassical treatment. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10251–10260. [[CrossRef](#)]

60. Creutz, C.; Brunschwig, B.S.; Sutin, N. Interfacial charge-transfer absorption: 3. Application to semiconductor–molecule assemblies. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25181–25190. [[CrossRef](#)]
61. Nakamura, R.; Okamoto, A.; Osawa, H.; Irie, H.; Hashimoto, K. Design of all-inorganic molecular-based photocatalysts sensitive to visible light: Ti(IV)–O–Ce(III) bimetallic assemblies on mesoporous silica. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9596–9597. [[CrossRef](#)]
62. Yu, H.; Irie, H.; Shimodaira, Y.; Hosogi, Y.; Kuroda, Y.; Miyauchi, M.; Hashimoto, K. An efficient visible-light-sensitive Fe(III)-grafted TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16481–16487. [[CrossRef](#)]
63. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* **2001**, *293*, 269–271. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
64. Sakthivel, S.; Kisch, H. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 487–490. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
65. Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-xN<sub>x</sub> powders. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5483–5486. [[CrossRef](#)]
66. Miyauchi, M.; Ikezawa, A.; Tobimatsu, H.; Irie, H.; Hashimoto, K. Zeta potential and photocatalytic activity of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 865–870. [[CrossRef](#)]
67. Nakamura, R.; Tanaka, T.; Nakato, Y. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO<sub>2</sub> film electrodes. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10617–10620. [[CrossRef](#)]
68. Nosaka, Y.; Takahashi, S.; Sakamoto, H.; Nosaka, A.Y. Reaction mechanism of Cu(II)-grafted visible-light responsive TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts studied by means of ESR spectroscopy and chemiluminescence photometry. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21283–21290. [[CrossRef](#)]
69. Jung, M.; Hart, J.N.; Scott, J.A.; Ng, Y.H.; Jiang, Y.; Amal, R. Exploring Cu oxidation state on TiO<sub>2</sub> and its transformation during photocatalytic hydrogen evolution. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *521*, 190–201. [[CrossRef](#)]
70. Yeager, E. Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction. *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1527–1537. [[CrossRef](#)]
71. Wang, Y.; Balbuena, P.B. Ab initio molecular dynamics simulations of the oxygen reduction reaction on a Pt(111) surface in the presence of hydrated hydronium (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>: Direct or series pathway? *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14896–14907. [[CrossRef](#)]
72. Mustain, W.E.; Prakash, J. A model for the electroreduction of molecular oxygen. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A668–A676. [[CrossRef](#)]
73. Osako, K.; Matsuzaki, K.; Hosono, H.; Yin, G.; Atarashi, D.; Sakai, E.; Susaki, T.; Miyauchi, M. Examination of interfacial charge transfer in photocatalysis using patterned CuO thin film deposited on TiO<sub>2</sub>. *APL Mater.* **2015**, *3*, 104409. [[CrossRef](#)]
74. Osako, K.; Matsuzaki, K.; Susaki, T.; Ueda, S.; Yin, G.; Yamaguchi, A.; Hosono, H.; Miyauchi, M. Direct observation of interfacial charge transfer between rutile TiO<sub>2</sub> and ultrathin CuO film by visible-light illumination and its application for efficient photocatalysis. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3666–3670. [[CrossRef](#)]
75. Anandan, S.; Ohashi, N.; Miyauchi, M. ZnO-based visible-light photocatalyst: Band-gap engineering and multi-electron reduction by co-catalyst. *Appl. Catal. B* **2010**, *100*, 502–509. [[CrossRef](#)]
76. Anandan, S.; Miyauchi, M. Ce-doped ZnO (Ce<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O) becomes an efficient visible-light-sensitive photocatalyst by co-catalyst (Cu<sup>2+</sup>) grafting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14937–14945. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
77. Qiu, X.; Miyauchi, M.; Yu, H.; Irie, H.; Hashimoto, K. Visible-light-driven Cu(II)–(Sr<sub>1-y</sub>Ny)(Ti<sub>1-x</sub>Mox)O<sub>3</sub> photocatalysts based on conduction band control and surface ion modification. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15259–15267. [[CrossRef](#)]
78. Nosaka, Y.; Takahashi, S.; Mitani, Y.; Qiu, X.; Miyauchi, M. Reaction mechanism of visible-light responsive Cu(II)-grafted Mo-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst studied by means of ESR spectroscopy and chemiluminescence photometry. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *111–112*, 636–640. [[CrossRef](#)]
79. Pan, S.; Wang, S.; Zhang, Y.; Xu, S.; Kong, F.; Luo, Y.; Tian, Y.; Teng, X.; Li, G. Surface Fe<sup>3+</sup>-decorated pristine SnO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced ·OH radical generation performance. *Catal. Commun.* **2012**, *24*, 96–99. [[CrossRef](#)]
80. Yin, G.; Nishikawa, M.; Nosaka, Y.; Srinivasan, N.; Atarashi, D.; Sakai, E.; Miyauchi, M. Photocatalytic carbon dioxide reduction by copper oxide nanocluster-grafted niobate nanosheets. *ACS Nano* **2015**, *9*, 2111–2119. [[CrossRef](#)]
81. Hu, J.; Li, H.; Huang, C.; Liu, M.; Qiu, X. Enhanced photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible light irradiation by Cu(II) clusters modification. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *142–143*, 598–603. [[CrossRef](#)]

82. Huang, C.; Hu, J.; Cong, S.; Zhao, Z.; Qiu, X. Hierarchical BiOCl microflowers with improved visible-light-driven photocatalytic activity by Fe(III) modification. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *174*, 105–112. [[CrossRef](#)]
83. Yang, Y.; Yamaguchi, A.; Jiang, H.; Van Der Kooy, A.; Okunaka, S.; Hosogai, M.; Tokudome, H.; Miyauchi, M. Green light active photocatalyst for complete oxidation of organic molecules. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9210–9213. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
84. Wang, P.; Xia, Y.; Wu, P.; Wang, X.; Yu, H.; Yu, J. Cu(II) as a general cocatalyst for improved visible-light photocatalytic performance of photosensitive ag-based compounds. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8891–8898. [[CrossRef](#)]
85. Liu, M.; Qiu, X.; Hashimoto, K.; Miyauchi, M. Cu(ii) nanocluster-grafted, Nb-doped TiO<sub>2</sub> as an efficient visible-light-sensitive photocatalyst based on energy-level matching between surface and bulk states. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13571–13579. [[CrossRef](#)]
86. Yu, H.; Irie, H.; Hashimoto, K. Conduction band energy level control of titanium dioxide: Toward an efficient visible-light-sensitive photocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6898–6899. [[CrossRef](#)]
87. Banerjee, S.; Chakravorty, D. Optical absorption by nanoparticles of Cu<sub>2</sub>O. *EPL Europhys. Lett.* **2000**, *52*, 468–473. [[CrossRef](#)]
88. Han, Y.; Wang, Y.; Ma, T.; Li, W.; Zhang, J.; Zhang, M. Mechanistic understanding of Cu-based bimetallic catalysts. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2020**, *14*, 689–748. [[CrossRef](#)]
89. Spanu, D.; Recchia, S.; Mohajernia, S.; Tomanec, O.; Kment, S.; Zbořil, R.; Schmuki, P.; Altomare, M. Templated dewetting–Alloying of NiCu bilayers on TiO<sub>2</sub> nanotubes enables efficient noble-metal-free photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5298–5305. [[CrossRef](#)]
90. Wysocka, I.; Kowalska, E.; Ryl, J.; Nowaczyk, G.; Zielińska-Jurek, A. Morphology, photocatalytic and antimicrobial properties of TiO<sub>2</sub> modified with mono- and bimetallic copper, platinum and silver nanoparticles. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1129. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

このプレスリリースは、奈良県政・経済記者クラブ、奈良県文化教育記者クラブ、  
橿原記者クラブ、大阪科学・大学記者クラブへ配布しております。

令和2年9月25日

報道関係各位

公立大学法人奈良県立医科大学  
研究推進課 担当：阪田、澤井  
TEL:0744-22-3051（内線:2552）

(世界初)可視光応答形光触媒による新型コロナウイルス不活化を確認  
(世界初)可視光応答形光触媒による新型コロナウイルス不活化の条件を明らかにした。

#### 概要

奈良県立医科大学(微生物感染症学講座 中野竜一准教授)、東京工業大学(物質理工学院材料系 宮内雅浩教授)、神奈川県立産業技術総合研究所(研究開発部 抗菌・抗ウイルス研究グループ)の研究グループは世界で初めて可視光応答形光触媒材料( $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ )による新型コロナウイルスの不活化を確認しました。その不活化条件を実験的に明示することにより、光触媒による抗ウイルス効果を学問的に示しました。

#### 実験内容

可視光応答形光触媒による抗ウイルス性能評価試験として、JIS R 1756 が制定されています。今回はその試験方法を参考にした試験を行いました。

新型コロナウイルス株を培養し、安全キャビネット内に設置した試験片( $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  粉体をガラスに担持)に対して、実験対象の新型コロナウイルスを接種します。その後、1000 luxの可視光照射(400nm 以下の紫外光をカットした白色蛍光灯を照射)を行いました。また、光触媒としての効果を確認するため、光の当たらない暗所条件での試験も行いました。一定時間経過後にウイルスを回収し、宿主細胞に接種、ウイルスが細胞に感染しているかを判定して、ウイルス量を算出しました。

#### 研究成果

本光触媒材料に光照射をすることで、1時間で2.5桁のウイルス量の減少(99.7%の減少)、2時間で検出限界以下である99.99%以上のウイルス量が減少しました。また、暗所においても4時間で検出限界以下に減少させることを明らかにしました。このことから、本光触媒材料を利用することで、新型コロナウイルスを不活化できることがわかりました。本研究成果をもとに、学校、病院やその他多くの人が利用する公共施設等における飛沫の付着や人が触れる場所に対して、持続的な抗ウイルス効果を付与させることが可能になると考えられます。

## 用語説明

- [用語 1] **可視光応答形光触媒**：可視光を吸収して表面に強い酸化力が生じ、接触するニオイ成分や有害物質などを酸化分解する物質。
- [用語 2]  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ ：酸化銅と二酸化チタンの複合体で、 $\text{Cu}_x\text{O}$  のナノ粒子が  $\text{TiO}_2$  の表面に担持されている。 $\text{Cu}_x\text{O}$  の  $x$  は、 $1 < x < 2$  の範囲をとり、銅の 1 価と 2 価の混合状態で存在する。

## 光触媒材料に関する参考文献

1. Masahiro Miyauchi, Kayano Sunada, Kazuhito Hashimoto, “Antiviral Effect of Visible Light-Sensitive  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  Photocatalyst”, *Catalysts* 10 (9), 1093, 2020. (DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10091093>)
2. Masahiro Miyauchi, Hiroshi Irie, Min Liu, Xiaoqing Qiu, Huogen Yu, Kayano Sunada, Kazuhito Hashimoto, “Visible-light-sensitive Photocatalysts: Nanocluster-grafted Titanium Dioxide for Indoor Environmental Remediation. *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 75–84, 2016 (DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b02041).

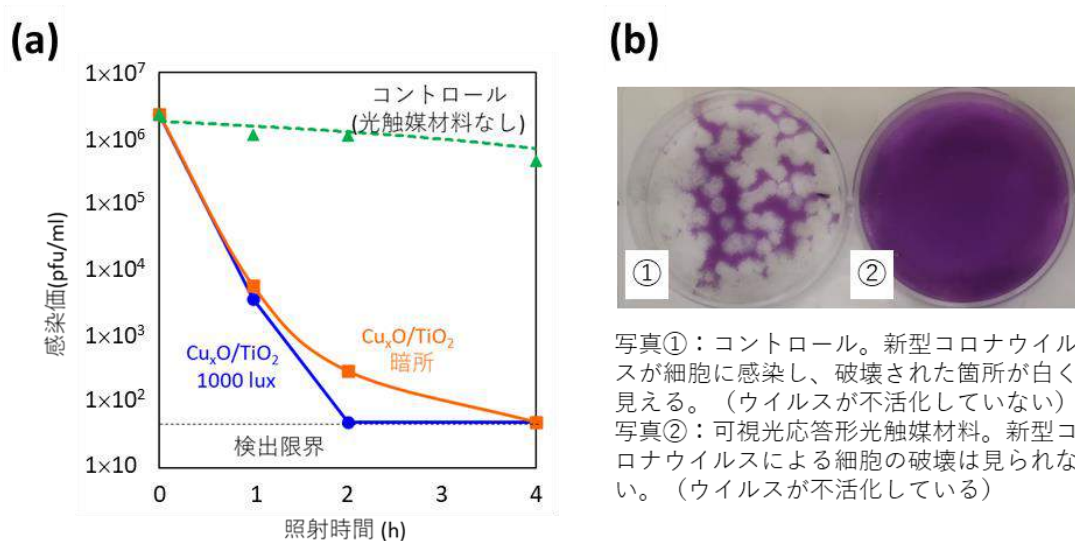


図 ウイルス量の変化 (a) とウイルス感染評価結果の一例 (b)。

## Photocatalyst Coating Products Durability Certificate 光触媒コーティング製品耐久性証明書

---

We certify that without any physical or chemical damage the following photocatalyst coating products can effectively sterilize and deodorize for at least 3 years.

下記記載の光触媒コーティング製品は、物理的または化学的損傷がなければ、3年以上除菌消臭効果が継続できる事を証明致します。

- Nanobest SN (酸性型光触媒塗料)
- Nanobest ST (中性型光触媒塗料)
- Nanobest Clear (ガラス外装用光触媒塗料)

Name: Mr Takashi Umeki  
Title: Chief Executive Officer  
Company: Nanobest Japan Co. Ltd.

ナノベストジャパン株式会社  
代表取締役 梅木 多加志

## Photocatalyst Coating Products Durability Certificate 光触媒コーティング製品耐久性証明書

---

We certify that without any physical or chemical damage the following photocatalyst coating products can effectively sterilize and deodorize for at least 3 years.

下記記載の光触媒コーティング製品は、物理的または化学的損傷がなければ、3年以上除菌消臭効果が継続できる事を証明致します。

- Nanobest SN (酸性型光触媒塗料)
- Nanobest ST (中性型光触媒塗料)
- Nanobest Clear (ガラス外装用光触媒塗料)

Name: Mr Takashi Umeki  
Title: Chief Executive Officer  
Company: Nanobest Japan Co. Ltd.

ナノベストジャパン株式会社  
代表取締役 梅木 多加志

Date: 8 April 2020



令和 2 年 7 月 / 日

製造製品証明書

製造会社受託社  
株式会社ナノウエイブ  
代表取締役 稲垣 ひろみ



製造委託社  
ナノベストジャパン株式会社  
代表取締役 梅木 多加志




記

下記記載光触媒製品について、株式会社ナノウエイブにて、製造している事を、  
証明致します。

- 1) NANOBEST-MEK-01(除菌消臭剤)
- 2) NANOBEST-MEK-03(除菌消臭剤)
- 3) NANOBEST-ECO-C(除菌消臭洗浄剤)
- 4) NANOBEST-ECO-5 (除菌消臭洗浄剤)
- 5) NANOBEST-SN-10(酸性型光触媒塗料)
- 6) NANOBEST-ST-10(中性型光触媒塗料)
- 7) NANOBEST-CLEAR-10(ガラス外装用光触媒塗料)
- 8) NANOBEST-HK(ホルムアルデヒド処理補助剤)
- 9) NANOBEST-GA(外壁用光触媒塗料)
- 10) NANOBEST-SE(繊維用光触媒剤)



## 成 績 書

依頼者	住所	愛知県常滑市唐崎町 2-88													
	氏名 (名称及び 代表者氏名)	ジャニス工業株式会社 代表取締役 井上 光弘													
依頼事項		窒素酸化物の除去性能試験													
試料	品名	タイル (白)	数 量	2 種類											
		タイル (クリーム)													
成 績 (結 果)	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">試料</th> <th colspan="2">窒素酸化物濃度 (ppm)</th> </tr> <tr> <th>紫外線照射なし</th> <th>紫外線照射</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>タイル (白)</td> <td>1.07</td> <td>0.82</td> </tr> <tr> <td>タイル (クリーム)</td> <td>1.03</td> <td>0.76</td> </tr> </tbody> </table>		試料	窒素酸化物濃度 (ppm)		紫外線照射なし	紫外線照射	タイル (白)	1.07	0.82	タイル (クリーム)	1.03	0.76		
	試料	窒素酸化物濃度 (ppm)													
		紫外線照射なし	紫外線照射												
	タイル (白)	1.07	0.82												
タイル (クリーム)	1.03	0.76													
<p>試験条件は以下の通り。</p> <p>試験温度：20℃</p> <p>試験ガス：窒素酸化物 (NO+NO<sub>2</sub>)</p> <p>相対湿度：50%</p> <p>流量：毎分0.5リットル</p> <p>紫外線照射条件：</p> <p>ブラックライト20W×2本</p> <p>紫外線強度：1mW/cm<sup>2</sup></p>															
受付施設	産業技術研究所 (常滑窯業技術センター)														
<p>試料の成績 (結果) は上記のとおりです。</p> <p>平成19年 3月28日</p> <p>愛知県産業技術研究所長 大西 保志</p>															
															

Review

# Antiviral Effect of Visible Light-Sensitive $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ Photocatalyst

Masahiro Miyauchi <sup>1,\*</sup> , Kayano Sunada <sup>2</sup> and Kazuhito Hashimoto <sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

<sup>2</sup> Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology (KISTEC), 3-25-13, Tonomachi, Kawasaki, Kanagawa 210-0821, Japan; pg-sunada@newkast.or.jp

<sup>3</sup> National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

\* Correspondence: mmiyauchi@ceram.titech.ac.jp (M.M.); HASHIMOTO.Kazuhito@nims.go.jp (K.H.); Tel.: +81-3-5734-2527 (M.M.); +81-29-859-2856 (K.H.)

Received: 1 September 2020; Accepted: 18 September 2020; Published: 21 September 2020



**Abstract:** Photocatalysis is an effective technology for preventing the spread of pandemic-scale viruses. This review paper presents an overview of the recent progress in the development of an efficient visible light-sensitive photocatalyst, i.e., a copper oxide nanoclusters grafted titanium dioxide ( $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ ). The antiviral  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst is functionalised by a different mechanism in addition to the photocatalytic oxidation process. The  $\text{Cu}_x\text{O}$  nanocluster consists of the valence states of Cu(I) and Cu(II); herein, the Cu(I) species denaturalizes the protein of the virus, thereby resulting in significant antiviral properties even under dark conditions. Moreover, the Cu(II) species in the  $\text{Cu}_x\text{O}$  nanocluster serves as an electron acceptor through photo-induced interfacial charge transfer, which leads to the formation of an anti-virus Cu(I) species and holes with strong oxidation power in the valence band of  $\text{TiO}_2$  under visible-light irradiation. The antiviral function of the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst is maintained under indoor conditions, where light illumination is enabled during the day but not during the night; this is because the remaining active Cu(I) species works under dark conditions. The  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst can thus be used to reduce the risk of virus infection by acting as an antiviral coating material.

**Keywords:** photocatalysis; antiviral; visible light; copper oxide; titanium dioxide; interfacial charge transfer; SARS-CoV-2

## 1. Introduction

Human beings have suffered from numerous kinds of pandemic viruses, such as SARS [1], Ebola virus [2], H1N2/2009 influenza [3], and COVID-19 (SARS-CoV-2) [4]. These viruses spread through direct person-to-person contact and/or indirect contact via virus-containing airborne droplets or contaminated surfaces of objects such as floors, handrails, touch panel/buttons, or furniture [5]. Therefore, antiviral chemicals and/or materials are useful for protecting against the spread of pandemic-scale viruses. For example, alcohol [6], hydrogen peroxide [7], and hypochlorous acid [8] have been widely used to disinfect various objects against bacteria or viruses. These chemicals deactivate viruses by denaturising their proteins [9]. However, the antiviral effect of these chemicals is not sustainable over the long term because of their evaporation and/or dissipation. Conversely, solid-state antiviral metal compounds could be useful because of their robustness and feasibility for use as coating materials. Although the biocidal properties of copper and silver have been reported previously [10], their antiviral effects are insufficient and do not last over the long term. Once their

surfaces become contaminated by organic molecules, contact between the active metal and the viruses is inhibited.

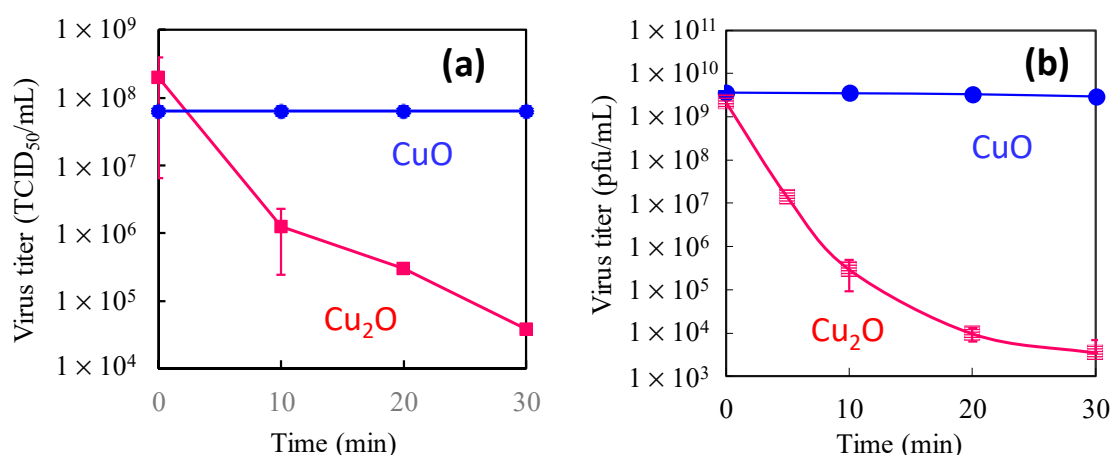
Among various antiviral materials, the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)-based photocatalysts are promising [11–14], because their antiviral effect is functioned under ultraviolet (UV) light irradiation [15,16]. Photogenerated holes in the valence band of TiO<sub>2</sub> exhibit strong oxidation power for decomposing organic molecules [17–19]; thus, virus components such as surface proteins are oxidized under UV irradiation, resulting in virus disinfection [12]. Furthermore, a TiO<sub>2</sub> photocatalyst film has a self-cleaning function by the strong oxidation power of holes [20] and its super-hydrophilic function [21–25], which helps the film retain its clean surface under UV light. Thus, surface contaminants are removed to expose antiviral active sites. However, TiO<sub>2</sub> can only be activated by UV light, which is hardly contained in normal room light. Because viral infections mainly occur in indoor environments, it is necessary to use a visible light-sensitive antiviral photocatalyst. It is also noted that lighting is usually turned off during the night; thus, the sustained antiviral properties of photocatalysts under dark conditions are also important for their practical use.

Recently, we developed an efficient visible light-sensitive photocatalyst based on Cu(II) oxide nanoclusters grafted onto TiO<sub>2</sub> [Cu(II)/TiO<sub>2</sub>] by using the concept of interfacial charge transfer (IFCT) [26–32]. Although the Cu(II)/TiO<sub>2</sub> photocatalyst exhibited efficient photocatalytic oxidation activity and antiviral properties under visible light irradiation, its antiviral activity under dark conditions was limited. To improve the antiviral activity in the dark, we further developed Cu<sub>x</sub>O (1 < x < 2) nanoclusters, which consisted of Cu(I) and Cu(II) species, and grafted them onto the TiO<sub>2</sub> surface (denoted as Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub>) [33]. While the Cu(II) species in Cu<sub>x</sub>O nanoclusters is indispensable for the photocatalysis process, the Cu(I) species plays a crucial role in denaturing virus proteins, thereby causing their disinfection under dark conditions [33–35].

This review paper explains the role of the Cu(I) and Cu(II) species on TiO<sub>2</sub> in terms of efficient antiviral activity. We first introduce the antiviral properties of pristine copper oxides (CuO and Cu<sub>2</sub>O) under dark conditions in the next section on the basis of our previous reports [34,35] and discuss the role of the Cu(I) species in Cu<sub>2</sub>O in terms of its antiviral properties. We then show the disadvantage of Cu<sub>2</sub>O for practical use because its surface can easily be oxidized into the inactive Cu(II) state in ambient humid air. Subsequently, we introduce our recent studies regarding Cu(II)/TiO<sub>2</sub> as a visible light-sensitive photocatalyst [26,27,32], and Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> as a visible light-sensitive as well as an efficient antiviral catalyst even under dark conditions [33]. The characterization, photocatalytic working principle, and sustained antiviral mechanism of these materials have been presented in this paper. We also show the results of the antiviral tests using a pseudo splash-containing bacteriophage Qβ on Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub>-coated sheet fabric. This review paper comprehensively introduces the practical advantage of using Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> as an antiviral coating material to protect against the spread of pandemic-scale viruses.

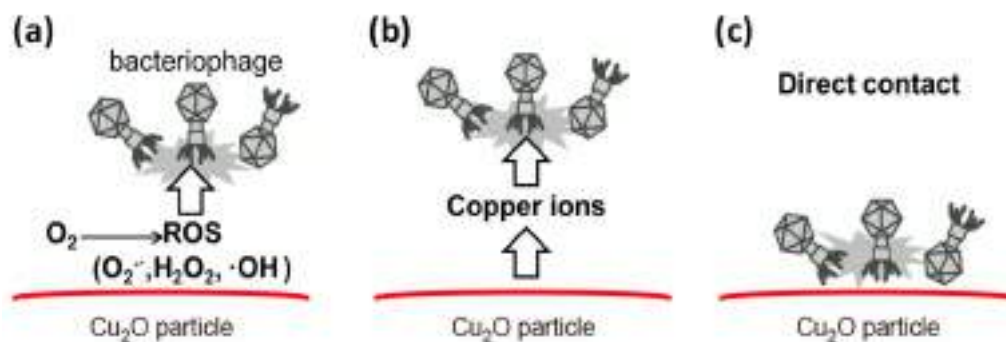
## 2. Antiviral Effect of Pristine Copper Oxides (CuO and Cu<sub>2</sub>O) Under Dark Conditions

While copper-based compounds are used as a catalyst [36,37], copper oxides have been previously reported to have antimicrobial activity [38–40]. In our previous studies, the antiviral effects of CuO and Cu<sub>2</sub>O coated on glass substrates were reported [34,35]. Figure 1 shows the antiviral properties of CuO and Cu<sub>2</sub>O films under dark conditions. In this experiment, two types of viruses with different surface structures, the H1N1 influenza A virus (A/PR8/H1N1) and bacteriophage Qβ were examined. The influenza A virus possesses a viral envelope, a cell membrane-like structure that encases its central core, whereas bacteriophages lack an envelope; instead, their surface is composed of protein capsids. As shown in Figure 1, the titers of influenza A and bacteriophage Qβ drastically decreased upon contact with Cu<sub>2</sub>O by several orders of magnitude even after 30 min, whereas the CuO was not active against either influenza A or bacteriophage Qβ. We also compared the antiviral properties of CuS and Cu<sub>2</sub>S and found that those of Cu<sub>2</sub>S were significantly superior to those of CuS [34]. These results strongly indicate that the Cu(I) species plays an important role for efficient antiviral properties.



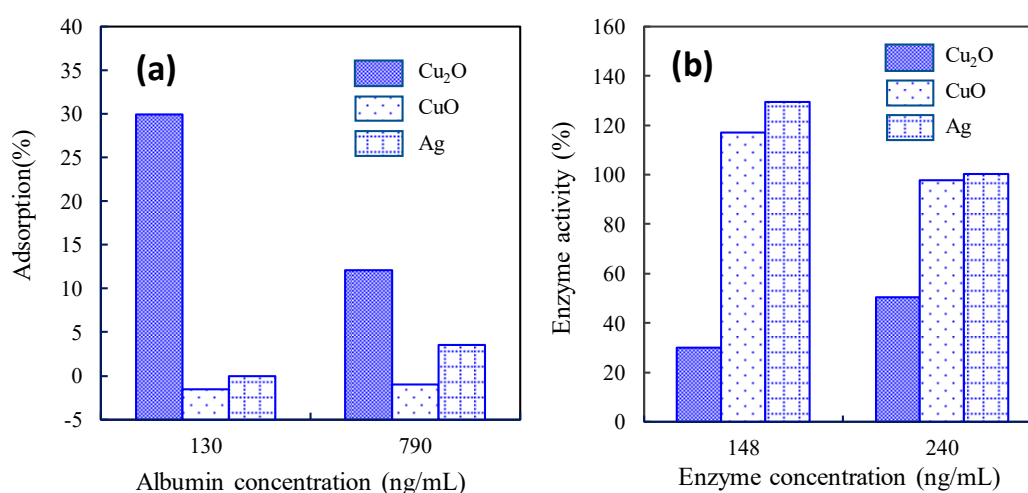
**Figure 1.** (a) Titer of influenza A virus and (b) bacteriophage Q $\beta$  as a function of exposure time to Cu<sub>2</sub>O (red squares) and CuO films (blue circles) [35]. Error bars indicate standard deviations of two or three replicate experiments. CuO and Cu<sub>2</sub>O powder were coated on glass substrates and their antiviral test was examined under room temperature. These experimental methods are based on the protocols (ISO 18184:2014 Textiles—Determination of antiviral activity of textile products, and ISO 18071:2016 Fine ceramics—Determination of antiviral activity of semiconducting photocatalytic materials under indoor lighting environment—Test method using bacteriophage Q-beta).

We anticipated three plausible reasons for the efficient antiviral properties of Cu<sub>2</sub>O, as shown in Figure 2: (a) reactive oxygen species (ROS) [41], (b) leached copper ions [10], and (c) the solid-state compound itself [34,35]. Based on our careful investigation, we excluded ROS by evaluating the antiviral properties under nitrogen atmosphere. The antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O under nitrogen was consistent with that under oxygen atmosphere, indicating that ROS did not contribute to the antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O. It was also found that leached copper ions did not influence the antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O according to a control experiment using a copper ion solution [34]. Therefore, the most plausible reason for the efficient antiviral properties of Cu<sub>2</sub>O is the solid-state Cu<sub>2</sub>O compound itself involving Cu(I) species. There are several experimental results that support the importance of direct physical contact between Cu<sub>2</sub>O and viruses [34]. For example, we inserted a 105  $\mu$ m thickness of filter paper (pore size = 30 nm) between the Cu<sub>2</sub>O-coated glass substrate and the viral suspension, which inhibited the antiviral properties of the Cu<sub>2</sub>O [34]. Furthermore, we chemically modified the Cu<sub>2</sub>O surface with 1H-benzotriazole (BTA), which strongly coordinates with surface copper atoms via the nitrogen atoms of its triazole ring [42], and the results showed that the antiviral properties of Cu<sub>2</sub>O treated with BTA were significantly worse than those of untreated Cu<sub>2</sub>O [34]. These results strongly imply that the surface of Cu<sub>2</sub>O causes the denaturation or degradation of biomolecules in viruses, which results in their inactivation.



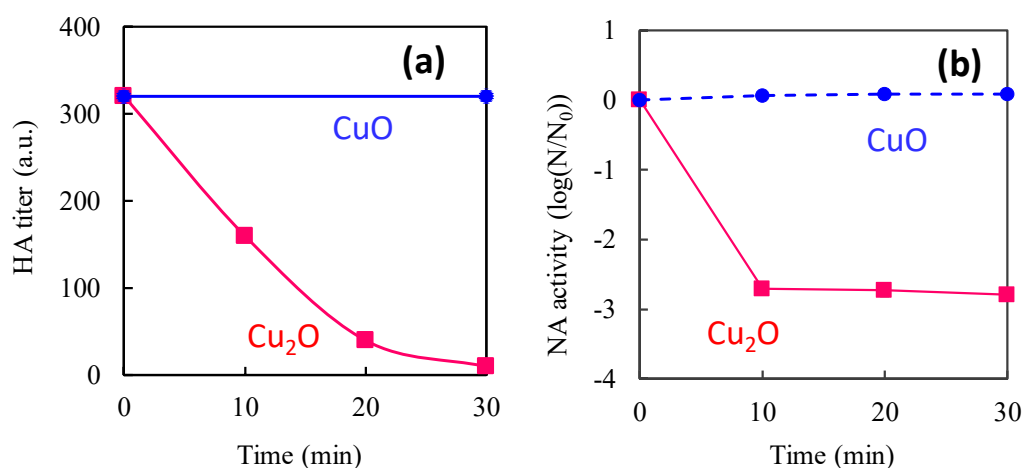
**Figure 2.** Possible mechanisms of the antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O: (a) reactive oxygen species (ROS), (b) leached copper ions, and (c) direct contact with the surface [34].

To verify the distinctive antiviral mechanism of  $\text{Cu}_2\text{O}$ , we investigated the adsorption properties of model protein molecules [bovine serum albumin (BSA)] on the surface of  $\text{Cu}_2\text{O}$ , because the outer capsids of bacteriophage Q $\beta$  are composed of protein molecules. Figure 3a shows the adsorption properties of  $\text{Cu}_2\text{O}$  in comparison with those of  $\text{CuO}$  and silver (Ag) as control groups. We used Ag for comparison because metallic Ag compounds have also been reported as effective anti-bacterial materials [43–46]. As shown in Figure 3a, the incubation of a 130 ng/mL solution of BSA with  $\text{Cu}_2\text{O}$  for 8 h resulted in a 30% decrease in the supernatant concentration, revealing strong protein adsorption onto the solid-state  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Conversely, BSA adsorption onto  $\text{CuO}$  and Ag was limited. Furthermore, we investigated the protein denaturation by measuring the enzyme activity of alkaline phosphatase as a model enzyme, and the results are shown in Figure 3b. After exposure of the enzyme to  $\text{Cu}_2\text{O}$  for 1 h, the enzyme activity decreased to 30% and 50% of the original activity at enzyme concentrations of 148 and 240 ng/mL, respectively. However, after exposure to  $\text{CuO}$  or Ag, the active enzyme concentration did not decrease from that of its original state. These results strongly imply that the protein adsorption and denaturation abilities of solid-state  $\text{Cu}_2\text{O}$  are significantly higher than those of  $\text{CuO}$  and Ag, resulting in strong deactivation of bacteriophage Q $\beta$ .



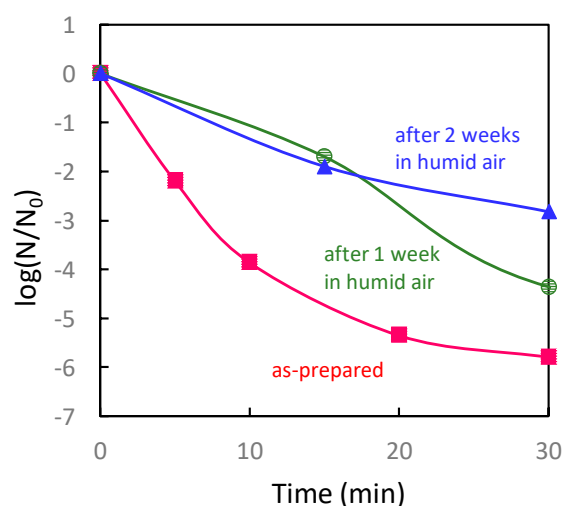
**Figure 3.** (a) Adsorption properties of bovine serum albumin (BSA) onto  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , and Ag after 8 h exposure. Panel (b) shows enzyme activities of these materials after 1 h exposure [34]. These data are based on average of triplicate measurements.

To further verify the disinfection of influenza viruses by  $\text{Cu}_2\text{O}$ , we focused on the viral surface proteins that are highly involved in the infection process. Influenza viruses consist of hundreds of haemagglutinin (HA) and neuraminidase (NA) protein groups on the envelope surface. HA is a glycosylated lectin protein that recognizes sialic acid residues on the receptor proteins of the host cells [47]. Once influenza viruses bind through the HA-sialic acid interaction, they can enter the host cells through endocytosis. NA is an endoglycosidase that is necessary for the release of viruses from the surfaces of host cells; it is also involved in the initiation of influenza infection [48]. Both proteins play important roles in the spread of influenza infection. To determine HA activity after exposure to copper oxides, the HA protein was incubated and mixed with chicken red blood cells [49]. To determine NA activity, the 1,2-dioxetane derivative of sialic acid (NA-STAR) was used as a chemiluminescence substrate for highly sensitive detection [50]. Figure 4a,b show the changes in HA and NA activity. After exposure to  $\text{Cu}_2\text{O}$ , the HA titer drastically decreased and fell below the detection limit within 30 min. Conversely, the HA titer after exposure to  $\text{CuO}$  did not change over 30 min. Similarly, NA activity decreased after exposure to  $\text{Cu}_2\text{O}$  after 10 min, whereas NA activity was not influenced by exposure to  $\text{CuO}$ . These results reveal that both the haemagglutination ability of HA and the enzymatic activity of NA are disrupted by exposure to  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Based on these results, we can conclude that the protein denaturation property of  $\text{Cu}_2\text{O}$  yields efficient antiviral function, even under dark conditions.



**Figure 4.** Hemagglutinin (HA) titer and neuraminidase (NA) activity exposed to Cu<sub>2</sub>O and CuO suspensions. Effect on (a) HA titer and (b) NA activity of Cu<sub>2</sub>O (red squares) and CuO (blue circles) as determined by a hemagglutination test and chemiluminescence using the NA-Star method, respectively.  $N_0$  in panel (b) is the initial NA amount [35]. These data are based on an average of triplicate measurements.

Although Cu<sub>2</sub>O exhibits strong antiviral properties, Cu(I) is easily oxidized to Cu(II) states under ambient humid atmosphere. In fact, the antiviral properties of Cu<sub>2</sub>O exposed to humid air (relative humidity 90% at 25 °C) for one week or two weeks significantly worsened compared to those of fresh Cu<sub>2</sub>O (Figure 5). These results indicate that the antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O is decreased by its self-oxidation [51]. Platzman et al. reported that the Cu<sub>2</sub>O surface transformed to a copper hydroxide [Cu(OH)<sub>2</sub>] metastable state with several nanometres in thickness, due to the interactions of Cu ions with hydroxyl groups present at the surface [52]. Further, the metastable Cu(OH)<sub>2</sub> phase transformed into a stable CuO layer [51,52]. Therefore, keeping Cu(I) species on the surface of Cu<sub>2</sub>O under ambient conditions is important for achieving the sustained antiviral activity of Cu<sub>2</sub>O.

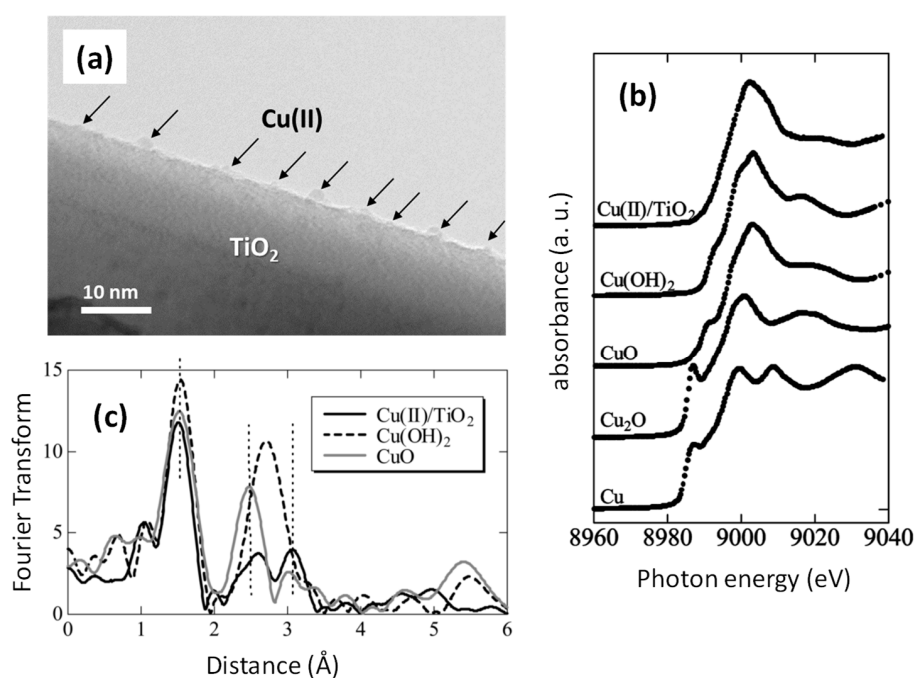


**Figure 5.** Antiviral properties of Cu<sub>2</sub>O after a week storage in 90% humid air atmosphere (green circles), those after two weeks storage in 90% humid air (blue triangles), and those of as-prepared sample using fresh Cu<sub>2</sub>O powder (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation) taken from a commercial bottle (red squares). The data were based on averages of triplicate measurements for as-prepared sample, while duplicate measurements for 1 and 2 weeks after samples.

### 3. Visible Light-Sensitive Cu(II)/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst

The previous section suggests that maintaining the Cu(I) species is critical for sustaining antiviral properties over the long term. The main goal of this paper is to introduce the combination of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst with Cu<sub>x</sub>O nanoclusters containing Cu(I) and Cu(II) species to achieve sustained antiviral properties. Before providing a detailed explanation of the Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> system, we describe the role of the Cu(II) species attached to the TiO<sub>2</sub> photocatalyst.

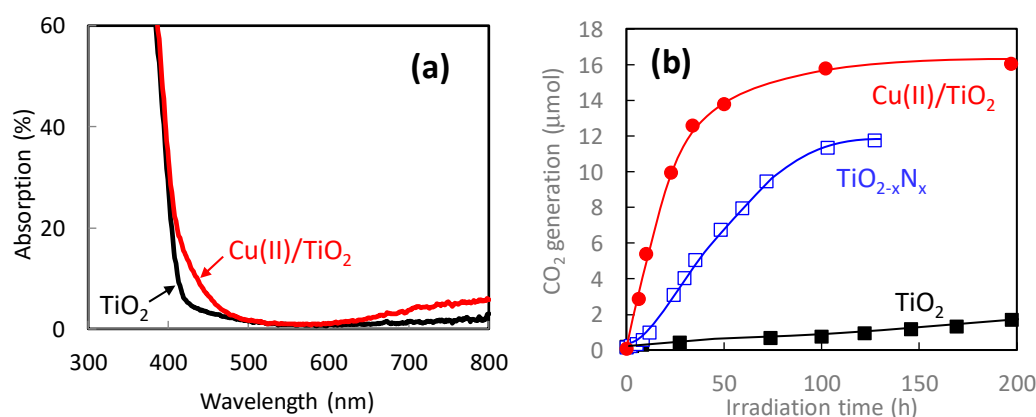
We previously reported Cu(II) nanoclusters grafted onto TiO<sub>2</sub> [Cu(II)/TiO<sub>2</sub>] as an efficient visible light-sensitive photocatalyst for the oxidation of organic molecules [26,27]. Cu(II) nanoclusters could be grafted onto TiO<sub>2</sub> (rutile, MT-150A, TAYCA Corporation) by wet chemical impregnation method using copper chloride dissolved aqueous media (0.1 wt % versus TiO<sub>2</sub>) as reported in our previous studies [26,27]. Figure 6a shows a transmission electron microscope (TEM) image of Cu(II)/TiO<sub>2</sub>, where Cu(II) clusters a few nanometres in size were grafted onto the TiO<sub>2</sub> surface. Although the size of the Cu(II) nanocluster was too small to detect its X-ray diffraction, a previous study determined the local chemical structure of the Cu(II) nanoclusters by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) [27]. Figure 6b shows the XANES spectra of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> and commercial reference powders. The spectrum of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> resembles that of Cu(OH)<sub>2</sub>, indicating that the valence number of the nanoclusters is in the 2+ state and that the Cu(II) species are likely to be in the five-coordinate square pyramidal form [53–55]. Figure 6c shows the EXAFS results of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> and commercial powder references of Cu(OH)<sub>2</sub> and CuO. In contrast to the XANES results, the local chemical environment of the Cu(II) nanoclusters resembles that of CuO. The EXAFS data were carefully analysed using the REX2000 (Rigaku Corporation) and the FEFF program [56], and a one-coordinate Cu–O bond length (2.1–2.2 Å) was observed in Cu(OH)<sub>2</sub> and Cu(II)/TiO<sub>2</sub>. Thus, the grafted Cu(II) nanoclusters are in the five-coordinate environment, which is consistent with the XANES results. In addition, one four-coordinate Cu–Cu and three types of two-coordinate Cu–Cu were observed, and the Cu–Cu bond lengths were similar to those in CuO, and so it can be considered that the grafted Cu(II) nanoclusters resemble the chemical environment of Cu(II) in CuO. That is, the local structure of the Cu(II) nanoclusters is distorted CuO, wherein the apical oxygen approaches Cu(II), forming a five-coordinate square pyramid attached to the TiO<sub>2</sub> surface [27].



**Figure 6.** (a) TEM image, (b) XANES analyses, and (c) Fourier transforms of EXAFS for Cu(II)/TiO<sub>2</sub> [27]. Commercial powder of Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, and Cu(OH)<sub>2</sub> (Wako Ltd.) were used as references.



Figure 7a shows the UV-vis absorption spectra of pristine  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cu(II)/TiO}_2$ . The pristine  $\text{TiO}_2$  exhibited strong UV light absorption shorter than 400 nm owing to its bandgap excitation. Meanwhile,  $\text{Cu(II)/TiO}_2$  exhibited additional visible-light absorption around 400–480 nm and over 650 nm. The former absorption is owing to the interfacial charge transfer (IFCT) excitation from the valence band of  $\text{TiO}_2$  to the  $\text{Cu(II)}$  nanocluster [26,27], whereas the latter originates in the d–d transition in the  $\text{Cu(II)}$  species [57]. The IFCT process is theoretically feasible between a semiconductor and ligand under photon irradiation [58], and visible-light absorption through IFCT was experimentally observed in previous studies [59–61]. The IFCT transition was also observed in the iron oxide-based  $\text{Fe(III)}$  nanocluster-grafted  $\text{TiO}_2$  [31,62].



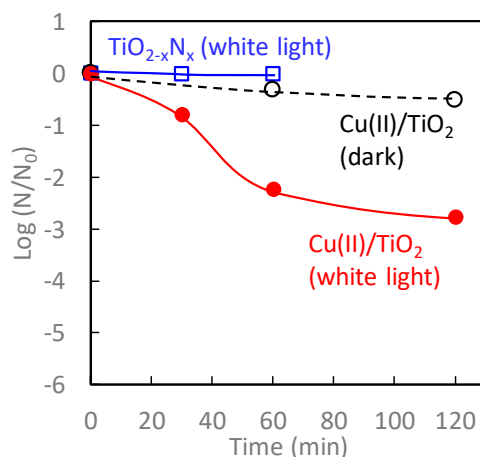
**Figure 7.** (a) Optical absorption spectra of  $\text{TiO}_2$  (black line) and  $\text{Cu(II)/TiO}_2$  (red line). Amount of  $\text{Cu(II)}$  was 0.1 wt% versus  $\text{TiO}_2$  particles. (b) Photocatalytic oxidation activities of 2-propanol under visible-light irradiation for bare  $\text{TiO}_2$  (black),  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  (blue), and  $\text{Cu(II)/TiO}_2$  (red). Visible-light irradiation was conducted using a xenon lamp passed through optical filters to set the wavelength at 400–530 nm with an illuminance of  $1 \text{ mW/cm}^2$ .

Figure 7b shows the photocatalytic oxidation activities of gaseous 2-propanol to carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) under visible-light irradiation. As control groups, we also evaluated the photocatalytic activities of bare  $\text{TiO}_2$  and nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ). The  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  photocatalyst, which is recognized as an efficient visible-light photocatalyst [63], was prepared by a wet chemical method using titanium tetrachloride and ammonia, similar to a previous report [64]. The activity of pristine  $\text{TiO}_2$  was limited because of the lack of its visible-light absorption. In the case of  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ,  $\text{CO}_2$  molecules were generated by the oxidation of 2-propanol; however, its activity was worse than that of  $\text{Cu(II)/TiO}_2$  because of the lower oxidation power of the holes excited in the nitrogen orbital [65–67]. It is noted that the  $\text{Cu(II)/TiO}_2$  photocatalyst decomposed 2-propanol with an initial amount of 5  $\mu\text{mol}$ , producing approximately 15  $\mu\text{mol}$  of  $\text{CO}_2$ , showing that complete decomposition was achieved under visible-light irradiation. The quantum efficiency of the  $\text{Cu(II)/TiO}_2$  system reached over 80% by the optimization of the fabrication process [29], and thus it was significantly superior to that of  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  [65,66].

The mechanism of the photocatalytic reaction by  $\text{Cu(II)/TiO}_2$  was previously investigated by various spectroscopic analyses. For example, Nosaka et al. examined the in situ electron spin resonance (ESR) of  $\text{Cu(II)/TiO}_2$  under visible-light irradiation [68].  $\text{Cu(II)}$  species involve unpaired electrons, thus exhibiting an ESR signal, whereas  $\text{Cu(I)}$  is ESR-inactive. Furthermore, the photogenerated electrons and holes in  $\text{TiO}_2$  can be detected by ESR. When the  $\text{Cu(II)/TiO}_2$  sample was irradiated by visible light under vacuum conditions, the ESR signal of the  $\text{Cu(II)}$  species decreased and that of photogenerated holes in the valence band of  $\text{TiO}_2$  appeared. These results strongly suggest that the electron transition occurs from the valence band of  $\text{TiO}_2$  to the  $\text{Cu(II)}$  species through their interface under visible-light irradiation to generate  $\text{Cu(I)}$  species and holes in  $\text{TiO}_2$ . The signal of the photogenerated holes decreased by the introduction of gaseous 2-propanol into the ESR chamber, whereas that of  $\text{Cu(II)}$  recovered by exposure to oxygen [68]. These results also indicate that the photogenerated holes

oxidize 2-propanol, whereas excited electrons in the copper ion species react with oxygen molecules. Formation of Cu(I) species on TiO<sub>2</sub> under light irradiation was also reported in the other previous literature [69]. The redox potential of Cu(II)/Cu(I) is approximately 0.16 V [versus a normal hydrogen electrode (NHE)] [26,27], which is more negative than that of the multi-electron reduction reaction of oxygen molecules to hydrogen peroxide (0.68 V vs. NHE) [70–72]. Therefore, excited electrons in the Cu(I) species react with oxygen molecules through a multi-electron reduction process under an oxygen-abundant atmosphere. A similar electron transition trend was seen in the XANES results [27]. Furthermore, Osako et al. visualized the reduction and oxidation sites in a Cu(II)/TiO<sub>2</sub> system by using an ultrathin CuO film with a well-defined pattern coated onto a TiO<sub>2</sub> single crystal prepared by pulsed laser deposition and photolithography [73]. Using an atomic force microscope (AFM), the authors observed the formation of metal Ag particles on the film resulting from the photoreduction of Ag<sup>+</sup> ions, and Ag particles were selectively deposited on the edge of a CuO film under visible-light irradiation [74]. These results also suggest that the IFCT transition occurs by visible light and that the Cu(II) species acts as reduction sites. The concept of an IFCT transition for the development of visible light-sensitive photocatalysts has been extended to semiconductor systems other than TiO<sub>2</sub>, such as ZnO [75,76], SrTiO<sub>3</sub> [77,78], SnO<sub>2</sub> [79], Nb<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> [80], Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [81], BiOCl [82], BiVO<sub>4</sub> [83], and Ag-based compounds [84]. The concept of an IFCT transition was also adopted for impurity-doped TiO<sub>2</sub>, such as Ti(III) self-doped TiO<sub>2</sub> [28], Nb(IV)-doped TiO<sub>2</sub> [85], and W(IV) and Ga(III)-codoped TiO<sub>2</sub> [86].

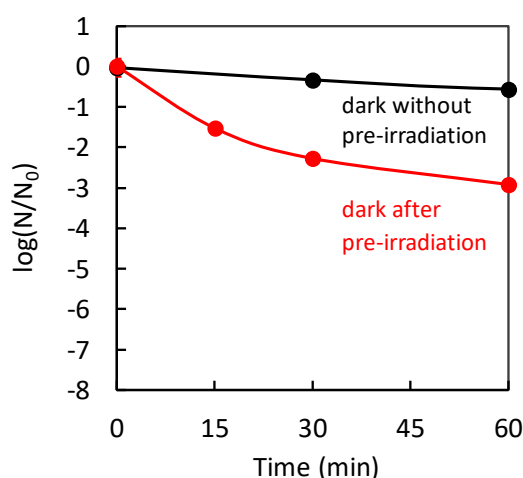
Figure 8 shows the antiviral bacteriophage Q $\beta$  activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> and Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under white-light irradiation and dark conditions. Among these samples, the antiviral activity of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under white-light irradiation was the most significant. Even though TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> exhibited photocatalytic oxidation activity for 2-propanol [Figure 7b], its antiviral activity was negligible, attributed to its limited oxidation power [65–67]. In contrast, the number of bacteriophage Q $\beta$  on contact with Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under white-light irradiation decreased more than two orders of magnitude after 60 min of exposure. The antiviral properties of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under dark conditions, however, were limited because the Cu(II) species was not as effective for the disinfection of viruses, as described in the previous section.



**Figure 8.** Antiviral bacteriophage Q $\beta$  for Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under dark (black), TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> under white-light irradiation (blue), and Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under white-light irradiation (red). Light irradiation was conducted using a commercial 10 W cylindrical white fluorescent lightbulb (FL-10, Mitsubishi) with a UV cut-off film shorter than 400 nm at an illuminance of 800 lux, which was measured by photometer (Topcon IM-5).

Through the IFCT transition in Cu(II)/TiO<sub>2</sub>, the Cu(I) species are created, in addition to the generation of holes in the valence band of TiO<sub>2</sub>. The produced Cu(I) species are effective for protein denaturation, and the holes, which have strong oxidation power, causing protein decomposition, and leading to virus disinfection. The contribution of the Cu(I) species generated by an IFCT transition to the antiviral properties was suggested by a previously reported “pre-irradiation” experiment [32].

Figure 9 shows the antiviral activities of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under dark conditions without/with pre-irradiation. As a pre-irradiation treatment, the Cu(II)/TiO<sub>2</sub> sample was placed under a white fluorescence lightbulb passed through a UV cut-off film below 400 nm before the evaluation of the antiviral effect. After the pre-irradiation treatment, the Cu(II)/TiO<sub>2</sub> film was subjected to antiviral activity testing using bacteriophage Q $\beta$  under dark conditions. As shown in Figure 9, the pre-irradiation treatment improved the antiviral activity of Cu(II)/TiO<sub>2</sub>. This result suggests that pre-irradiation produced the Cu(I) species through the IFCT process, and some of them reacted with oxygen molecules in air, but the others remained even in the dark for a while, causing an antiviral effect. The previous study also showed that pre-irradiation with UV light improved the antiviral activity of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> [32], indicating that the excited electrons in the conduction band of TiO<sub>2</sub> would also be injected into Cu(II) nanoclusters to form Cu(I) species.

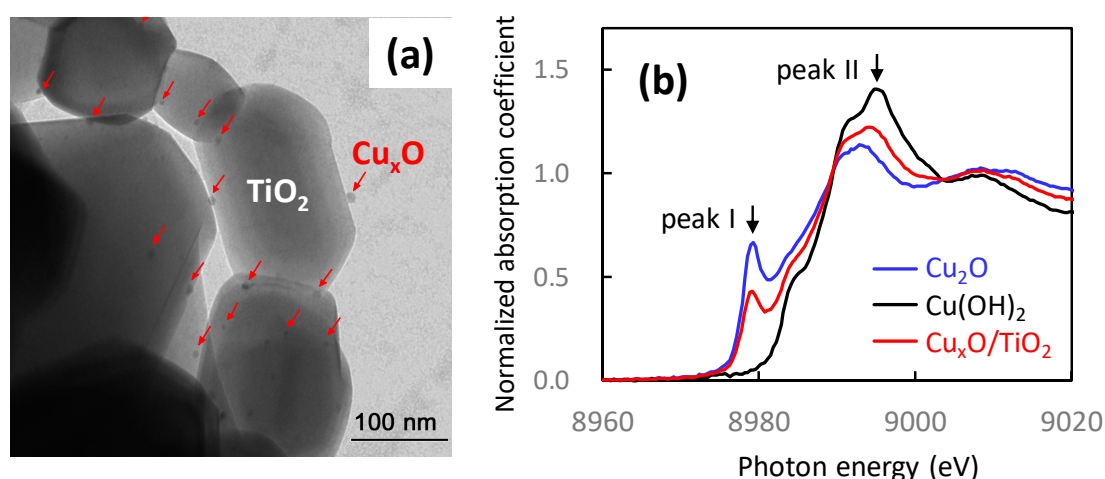


**Figure 9.** Inactivation of bacteriophage Q $\beta$  by Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under dark conditions without pre-irradiation (black) and after pre-irradiation treatment (red) [32]. The pre-irradiation treatment was conducted using a white fluorescence lightbulb passed through a UV cut-off film below 400 nm.

#### 4. Antiviral Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst

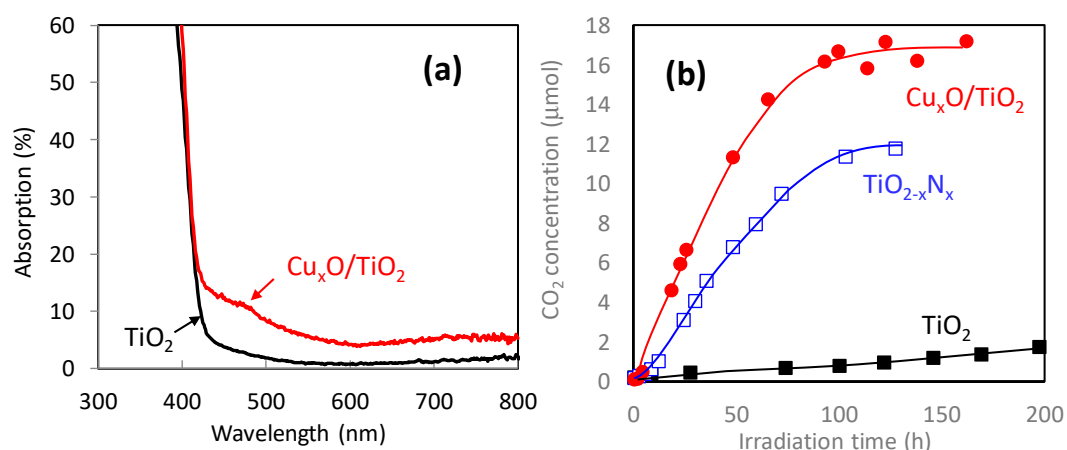
Although Cu(II)/TiO<sub>2</sub> exhibited efficient antiviral properties under visible-light irradiation, its antiviral function under dark conditions was limited as shown in Figure 8. Here, we introduce the Cu<sub>x</sub>O (1 < x < 2) nanoclusters grafted TiO<sub>2</sub> for efficient antiviral properties even under dark conditions. Cu<sub>x</sub>O nanoclusters were facilely grafted onto TiO<sub>2</sub> powder by a method similar to that used for the fabrication of Cu(II)/TiO<sub>2</sub>. Different from the case of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> synthesis, we added sodium hydroxide and glucose to the aqueous solution of copper chloride for the grafting process [33]. Glucose dissolved in an alkaline solution acts as a reducing agent of Cu(II) into Cu(I) species; thus, we could control the ratio of Cu(II)/Cu(I) in the Cu<sub>x</sub>O nanoclusters by the concentration of glucose and sodium hydroxide in the aqueous solution [33].

Figure 10a shows the TEM image of Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub>. Nanoclusters of Cu<sub>x</sub>O were well dispersed on the surfaces of TiO<sub>2</sub>. In the X-ray diffraction (XRD) pattern of Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> [33], no additional peaks other than those of TiO<sub>2</sub> were observed, indicating the amorphous nature of the Cu<sub>x</sub>O nanoclusters. Figure 10b shows the XANES spectra of Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> with the reference data of commercial Cu<sub>2</sub>O and Cu(OH)<sub>2</sub> powders. Peaks I and II are assigned to Cu(I) and Cu(II) species, respectively. The Cu<sub>x</sub>O nanoclusters contained both Cu(I) and Cu(II) species. The ratio of Cu(I)/Cu(II) was estimated by their peak intensities in XANES, and the Cu(I)/Cu(II) ratio of the sample was 1.3, which is the optimum ratio to maintain efficient photocatalytic visible-light activity and sustain antiviral properties, which will be discussed later.



**Figure 10.** (a) TEM image of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  and (b) XANES spectra of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , and  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  [33].

Figure 11a shows the optical absorption spectrum of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ . In addition to the intrinsic inter-band absorption below 400 nm of  $\text{TiO}_2$ , the absorption band assigned to the IFCT in the range of 400–500 nm [26,27], and the absorption over 650 nm attributable to the d-d transition of the Cu(II) species [57], all of which were observed with Cu(II)/ $\text{TiO}_2$ , as described in the previous section. The  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  nanocomposites showed an additional absorption band in the range of 500–600 nm, owing to the inter-band transition of  $\text{Cu}_2\text{O}$  [87].

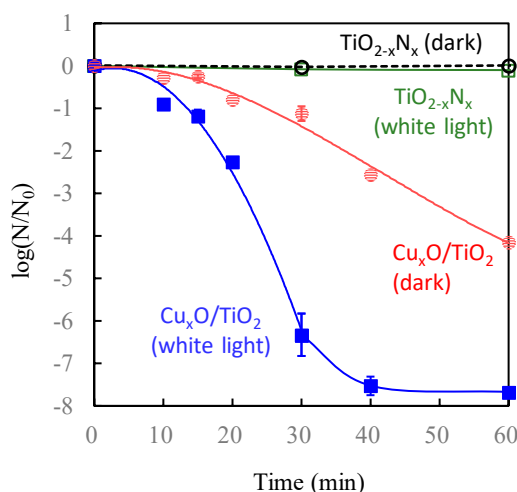


**Figure 11.** (a) Optical absorption spectra of  $\text{TiO}_2$  (black line) and  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  (red line). (b) Photocatalytic oxidation activities of 2-propanol under visible-light irradiation for bare  $\text{TiO}_2$  (black),  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  (blue), and  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  (red) [33]. Visible-light irradiation was conducted using a xenon lamp passed through optical filters to set the wavelength at 400–530 nm with an illuminance of  $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . The ratio of Cu(I)/Cu(II) in  $\text{Cu}_x\text{O}$  was 1.3.

Figure 11b shows the photocatalytic oxidation activities of gaseous 2-propanol to carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) under visible-light irradiation. In addition to the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  composite, we evaluated the photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$  and nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ) as control groups. The photocatalytic oxidation activity of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  was superior to those of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  and comparable to the Cu(II)/ $\text{TiO}_2$  result [Figure 7b]. It is noted that the photocatalytic oxidation activity depends on the ratio of Cu(I)/Cu(II) [33]. A higher content of Cu(II) is better for photocatalytic oxidation activity. The ratio of Cu(I)/Cu(II) in the study sample was 1.3 [33], which optimized to exhibit high photocatalytic activity as well as antiviral activity under dark conditions, which is discussed below.

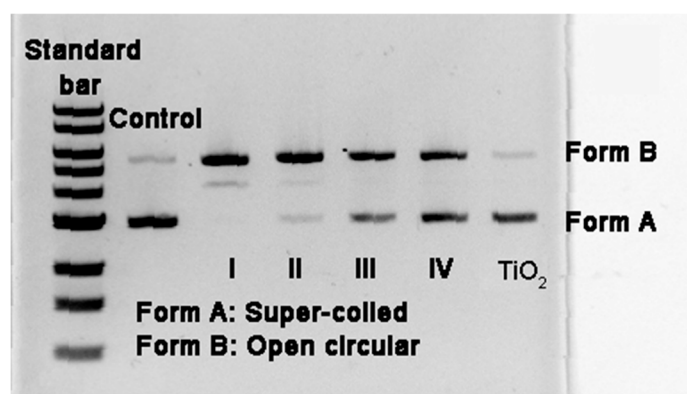
Figure 12 shows the antiviral properties of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  under white-light irradiation and dark conditions in comparison with  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ . The  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  displayed a 4-log reduction (i.e., a 99.99%)

reduction of bacteriophage Q $\beta$ ) after 1 h of contact time under dark conditions, which was significantly superior to the antiviral activity of Cu(II)/TiO<sub>2</sub> under dark conditions (Figure 8, black circles). The antiviral activity of Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> was further improved under visible-light irradiation as a 7.5-log reduction of bacteriophage was achieved after 40 min. The Cu(I) species in Cu<sub>x</sub>O nanoclusters can denature proteins and lose virus activity under dark conditions. Also, the Cu(II) species in the Cu<sub>x</sub>O nanocluster accepts electrons from the valence band of TiO<sub>2</sub> to form a Cu(I) species through photo-induced IFCT transition. Therefore, both antiviral active species, i.e., the Cu(I) species and holes in the valence band of TiO<sub>2</sub>, are simultaneously created in the Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> system under visible-light irradiation, exhibiting efficient antiviral function under both visible-light irradiation and dark conditions.



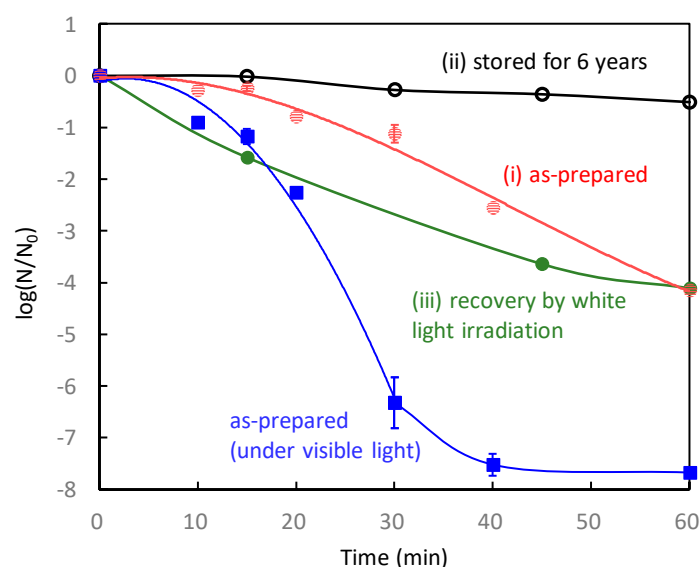
**Figure 12.** Inactivation of bacteriophage Q $\beta$  for various samples. Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> under white light (blue), Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> under dark conditions (red), TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> under white light (green), and TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> under dark conditions (black) [33]. Light irradiation was conducted using a commercial 10 W cylindrical white fluorescent lightbulb with a UV cut-off film at an illuminance of 800 lux.

Here, we discuss the optimum ratio of Cu(I)/Cu(II) for both photocatalytic visible light-activity and antiviral properties under dark conditions. We previously evaluated the visible-light activities of Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> samples with Cu(I)/Cu(II) ratios of 0.13, 0.2, and 1.3 [33], and those activities were comparable to that of Cu(II)/TiO<sub>2</sub>. We also investigated the degradation activity of DNA, which is an essential component of viruses, for the various Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> samples with different Cu(I)/Cu(II) ratios and pristine TiO<sub>2</sub> as a control group [33]. Figure 13 shows the resulting agarose gel electrophoresis patterns after the exposure of supercoiled plasmid pBR322 DNA to various samples for 2 h under dark conditions. Among the examined samples, bare TiO<sub>2</sub> did not cleave the plasmid DNA; however, conversion of the plasmid DNA from the supercoiled to the open circular form was clearly observed in the systems of the hybrid Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. Notably, the degradation activity was enhanced as the ratio of Cu(I)/Cu(II) in the hybrid Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposites increased. The complete conversion of supercoiled DNA was achieved using a Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> [Cu(I)/Cu(II) = 1.3] sample. These results suggest that the hybrid Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposites can destroy the critical biomolecules of viruses, leading to their death and inactivation, even under dark conditions.



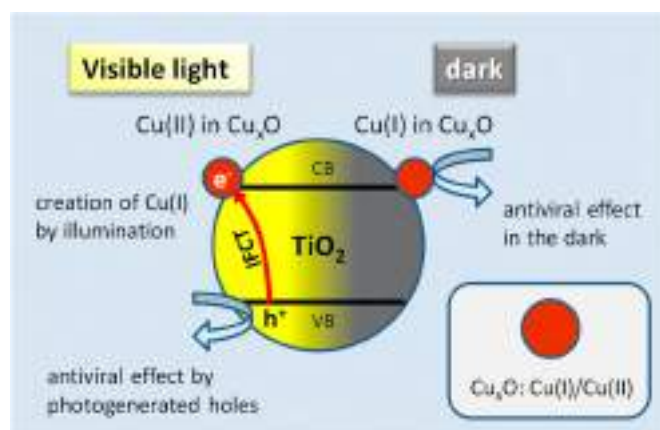
**Figure 13.** The cleavage of supercoiled plasmid pBR322 DNA by different samples under dark conditions for 2 h [33]. Lanes I, II, III, and IV correspond to  $\text{Cu(I)/Cu(II)} = 1.3, 0.2, 0.13$  and  $\text{Cu(II)/TiO}_2$ , respectively.

Next, we investigated the long-term antiviral properties of  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  [ $\text{Cu(I)/Cu(II)} = 1.3$ ] according to the following procedure using bacteriophage Q $\beta$ . First, the as-prepared  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  sample was initially examined under dark conditions [label (i) in Figure 14]. Second, the sample stored under ambient air conditions for more than 6 years was examined [label (ii) in Figure 14]. Third, the stored sample was irradiated with white light for 4 days, and its antiviral properties were evaluated under dark conditions [label (iii) in Figure 14]. The initial activity of  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  decreased under ambient air exposure by self-oxidation [(i)→(ii)], similar to the results for bare  $\text{Cu}_2\text{O}$  shown in Figure 5. However, the deteriorated activity after air exposure was significantly recovered by light irradiation for 4 days. These results imply that the oxidized Cu(II) species in  $\text{Cu}_x\text{O}$  can be recovered to Cu(I) species by light irradiation. Such a recovery function has never been observed in a pristine  $\text{Cu}_2\text{O}$  sample or other solid-state antiviral materials. In contrast to conventional antiviral solid materials, our  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  maintains its efficient antiviral function, even when light illumination is turned on during the day and off during the night.



**Figure 14.** Inactivation of bacteriophage Q $\beta$  by  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  [ $\text{Cu(I)/Cu(II)} = 1.3$ ] under the following sequential conditions: (i) as-prepared sample in the dark (red), (ii) the sample stored under ambient air for more than 6 years (black), (iii) after light irradiation onto the 6-year stored sample for 4 days (green). The antiviral tests of (i)–(iii) were performed under dark conditions. The results of the as-prepared  $\text{Cu}_x\text{O/TiO}_2$  sample under visible-light irradiation are also shown (blue).

Figure 15 shows a schematic illustration of the working principle of the present antiviral  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst. Cu(I) species disinfect viruses by denaturalizing their protein under dark conditions. Under light irradiation, photogenerated holes oxidize the organic components of the viruses. Further, light irradiation continuously produces Cu(I) species to suppress the self-oxidation of  $\text{Cu}_x\text{O}$ , resulting in sustained antiviral properties.



**Figure 15.** Schematic illustration of the working principle of the antiviral  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst.

Table 1 summarizes the comparison of the antiviral properties of various copper-based compounds. The antiviral activity of pristine  $\text{CuO}$  is negligible. Conversely, pristine  $\text{Cu}_2\text{O}$  exhibits efficient antiviral properties at its initial use; however, its initial red colour turns black by self-oxidation to change into Cu(II) inactive species [51,52]. Further,  $\text{Cu(II)}/\text{TiO}_2$  shows photocatalytic oxidation activity under visible light because of the IFCT transition, but its antiviral activity is limited because of the lack of Cu(I) species. Among these samples, the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  composite exhibited good antiviral activity under both light irradiation and dark conditions.

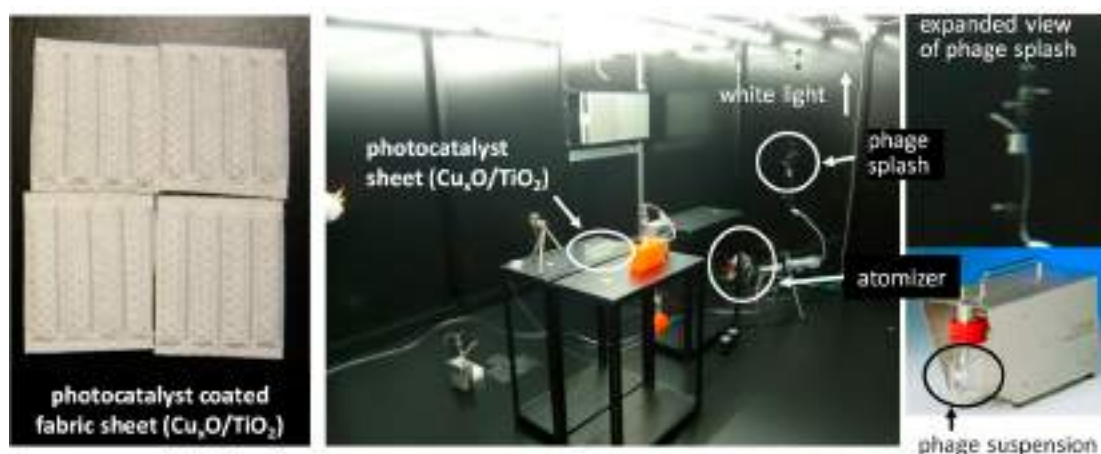
**Table 1.** The comparison of antiviral properties of various copper based compounds.

Material	Antiviral Activity Under Dark Condition	Photocatalytic Activity	Antiviral Activity for Long Term in Indoor Condition
$\text{CuO}$	×	×	×
$\text{Cu}_2\text{O}$	○	×	△
$\text{Cu(II)}/\text{TiO}_2$	×	○	△
$\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$	○	○	○

(○: good, △: fair, ×: poor).

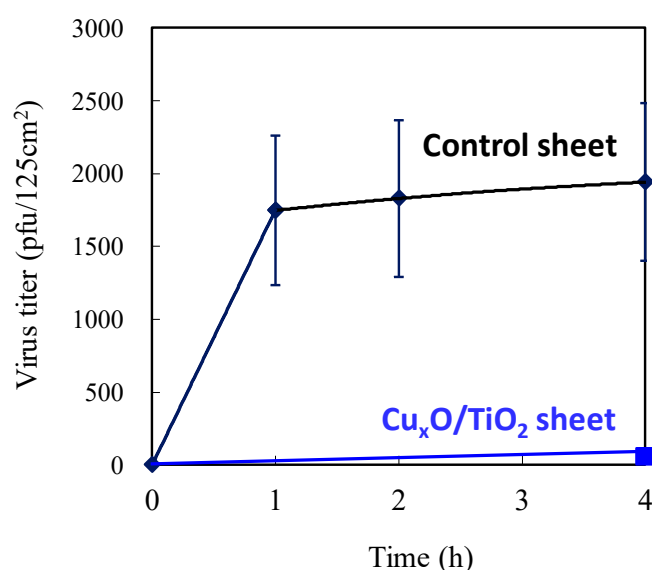
## 5. Viruses Droplet Splash Test of $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ Photocatalyst

Considering the practical application of the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst, we conducted antiviral tests on the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ -coated sheet fabrics using the pseudo splash-containing bacteriophage  $\text{Q}\beta$ . Figure 16 shows a photograph of the experimental setup for the antiviral splash test. An atomizer generated an aerosol that contained  $6 \times 10^7$  pfu/h of bacteriophage  $\text{Q}\beta$ , and the particle size of the aerosol was approximately  $0.3 \mu\text{m}$ . The virus aerosol from the atomizer attached to the photocatalyst sheets on a desk of 1 m high from the floor under white fluorescence light at an illuminance of 1000 lux. After 4 h, the number of bacteriophages was counted using the same procedure with the previous studies [33–35]. Bacteriophages on a control sheet without  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  coating were also sampled at 1 h and 2 h.



**Figure 16.** Procedure for evaluating an antiviral  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ -coated fabric sheet using pseudo splash-containing bacteriophage  $\text{Q}\beta$ . Room volume was  $(4 \text{ m} \times 3 \text{ m} \times 2 \text{ m})$  and the ventilation frequency was 1.8 time/h. White light was irradiated by fluorescent lightbulbs at an illuminance of 1000 lux. Bacteriophage  $\text{Q}\beta$  containing  $6 \times 10^7$  pfu/h was sprayed for 4 h by an atomizer (ATM-226, KANOMAX JAPAN INC.) to attach it on the sheet surfaces.

Figure 17 shows the changes in the number of bacteriophages on the photocatalyst sheet and control sheet. It is noteworthy that the number of bacteriophages on the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  sheet was negligible, indicating its strong antiviral function against the virus attached to the surface. A  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ -coated material can thus potentially disinfect viruses on any surface derived from droplets and aerosol to protect against viral disease spread by contact infection.



**Figure 17.** Antiviral properties of the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ -coated sheet and the control sheet without the photocatalyst using splash-containing bacteriophage  $\text{Q}\beta$ . In the case of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  to avoid the overestimation of its antiviral property, the number of experiments was set to 1 time (after 4h) in order to exclude the influence of air flow due to human's entering into the room for measurement.

## 6. Conclusions

This review paper introduces the recent progress in the development of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  as an efficient visible light-sensitive photocatalyst for antiviral applications. The  $\text{Cu}_x\text{O}$  nanocluster consists of the valence states of Cu(I) and Cu(II). Cu(I) species in  $\text{Cu}_x\text{O}$  nanoclusters can denature viral proteins, resulting in significant antiviral properties even under dark conditions. Unfortunately, the Cu(I) species



in  $\text{Cu}_x\text{O}$  are easily oxidized to inactive Cu(II) in ambient air. However, the combination of  $\text{Cu}_x\text{O}$  with the  $\text{TiO}_2$  photocatalyst maintained its antiviral function by visible-light irradiation. In the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  photocatalyst, electron transition occurs by visible-light irradiation through the IFCT process; this results in the generation of antiviral Cu(I) species and holes in the valence band of  $\text{TiO}_2$ , which are effective in disinfecting viruses. Once the Cu(I) species in  $\text{Cu}_x\text{O}$  turn into Cu(II) by self-oxidation, antiviral active Cu(I) species can be regenerated by visible light like a white fluorescence bulb. Therefore, the antiviral function of  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  can be maintained, even under indoor conditions, where light illumination is turned on during the day and off during the night. It is also noted that the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  composite samples have been commercialized (NAKA CORPORATION, Tokyo Japan). We expect the  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  material to be applied to various antiviral industrial items in indoor circumstances, such as hospitals, airports, metro stations, and schools, as coating materials for air filters, respiratory face masks, and antifungal fabrics to prevent the COVID-19 spread. Furthermore, the present concept contributes to the design of various antiviral materials, such as bimetallic catalysts [88–90].

**Author Contributions:** Conceptualization, K.H.; antiviral investigation, K.S.; photocatalysis investigation, M.M.; writing—original draft preparation, M.M.; writing—review and editing, K.H.; project leader, K.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by New Energy and Industrial Technology Development Organisation (NEDO) in Japan, project name: Project to Create Photocatalyst Industry for Recycling-Oriented Society. This research was also funded by JSPS Kakenhi, grant No. 18H02055.

**Acknowledgments:** We appreciate the project members of NEDO, including H. Irie at Yamanashi University, Japan, M. Minoshima at Osaka University, Japan, Y. Kuroda at Showa Denko K.K., Japan, H. Yu at Wuhan University of Technology, China, X. Qiu and M. Liu at Central South University, China, and other collaborators for their great help in the development of the present photocatalyst. Nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ) was provided by Showa Denko K.K. (HP-N08).

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Morens, D.M.; Folkers, G.K.; Fauci, A.S. The challenge of emerging and re-emerging infectious diseases. *Nature* **2004**, *430*, 242–249. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Leroy, E.M.; Kumulungui, B.; Pourrut, X.; Rouquet, P.; Hassanin, A.; Yaba, P.; Délicat, A.; Paweska, J.T.; Gonzalez, J.P.J.; Swanepoel, R. Fruit bats as reservoirs of Ebola virus. *Nature* **2005**, *438*, 575–576. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Vijaykrishna, D.; Poon, L.L.M.; Zhu, H.C.; Ma, S.K.; Li, O.T.W.; Cheung, C.L.; Smith, G.J.D.; Peiris, J.S.M.; Guan, Y. Reassortment of pandemic h1n1/2009 influenza A virus in swine. *Science* **2010**, *328*, 1529. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Wölfel, R.; Corman, V.M.; Guggemos, W.; Seilmaier, M.; Zange, S.; Müller, M.A.; Niemeyer, D.; Jones, T.C.; Vollmar, P.; Rothe, C.; et al. Virological assessment of hospitalized patients with COVID-2019. *Nature* **2020**, *581*, 465–469. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Brankston, G.; Gitterman, L.; Hirji, Z.; Lemieux, C.; Gardam, M. Transmission of influenza A in human beings. *Lancet Infect. Dis.* **2007**, *7*, 257–265. [[CrossRef](#)]
6. Kampf, G.; Grotheer, D.; Steinmann, J. Efficacy of three ethanol-based hand rubs against feline calicivirus, a surrogate virus for norovirus. *J. Hosp. Infect.* **2005**, *60*, 144–149. [[CrossRef](#)]
7. Tuladhar, E.; Terpstra, P.; Koopmans, M.; Duizer, E. Virucidal efficacy of hydrogen peroxide vapour disinfection. *J. Hosp. Infect.* **2012**, *80*, 110–115. [[CrossRef](#)]
8. Barclay, L.; Park, G.W.; Vega, E.; Hall, A.; Parashar, U.; Vinjé, J.; Lopman, B. Infection control for norovirus. *Clin. Microbiol. Infect.* **2014**, *20*, 731–740. [[CrossRef](#)]
9. Anson, M. Protein denaturation and the properties of protein groups. In *Advances in Protein Chemistry*; Anson, M.L., Edsall, J.T., Eds.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 1945; Volume 2, pp. 361–386.
10. Thurman, R.B.; Gerba, C.P.; Bitton, G. The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses. *Crit. Rev. Environ. Control.* **1989**, *18*, 295–315. [[CrossRef](#)]
11. Sunada, K.; Kikuchi, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Bactericidal and detoxification effects of  $\text{TiO}_2$  thin film Photocatalysts. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 726–728. [[CrossRef](#)]

12. Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Studies on photokilling of bacteria on TiO<sub>2</sub> thin film. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2003**, *156*, 227–233. [[CrossRef](#)]
13. Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Bactericidal activity of copper-deposited TiO<sub>2</sub> thin film under weak UV light illumination. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4785–4789. [[CrossRef](#)]
14. Hajkova, P.; Spatenka, P.; Horsky, J.; Horska, I.; Kolouch, A. Photocatalytic effect of TiO<sub>2</sub> films on viruses and bacteria. *Plasma Process. Polym.* **2007**, *4*, S397–S401. [[CrossRef](#)]
15. Ishiguro, H.; Nakano, R.; Yao, Y.; Kajioka, J.; Fujishima, A.; Sunada, K.; Minoshima, A.M.; Hashimoto, K.; Kubota, Y. Photocatalytic inactivation of bacteriophages by TiO<sub>2</sub>-coated glass plates under low-intensity, long-wavelength UV irradiation. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 1825–1829. [[CrossRef](#)]
16. Nakano, R.; Ishiguro, H.; Yao, Y.; Kajioka, J.; Fujishima, A.; Sunada, K.; Minoshima, A.M.; Hashimoto, K.; Kubota, Y. Photocatalytic inactivation of influenza virus by titanium dioxide thin film. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 1293–1298. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1–21. [[CrossRef](#)]
18. Mills, A.; Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *108*, 1–35. [[CrossRef](#)]
19. Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96. [[CrossRef](#)]
20. Paz, Y.; Luo, Z.; Rabenberg, L.; Heller, A. Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 2842–2848. [[CrossRef](#)]
21. Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* **1997**, *388*, 431–432. [[CrossRef](#)]
22. Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> surfaces. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 135–138. [[CrossRef](#)]
23. Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. A highly hydrophilic thin film under 1 μW/cm<sup>2</sup> UV illumination. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1923–1927. [[CrossRef](#)]
24. Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2812–2816. [[CrossRef](#)]
25. Miyauchi, M.; Tokudome, H. Highly hydrophilic conversion on oriented TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by a facile spin-coating method. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 43111. [[CrossRef](#)]
26. Irie, H.; Miura, S.; Kamiya, K.; Hashimoto, K. Efficient visible light-sensitive photocatalysts: Grafting Cu(II) ions onto TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457*, 202–205. [[CrossRef](#)]
27. Irie, H.; Kamiya, K.; Shibnuma, T.; Miura, S.; Tryk, D.A.; Yokoyama, T.; Hashimoto, K. Visible light-sensitive Cu(II)-grafted TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Activities and X-ray absorption fine structure analyses. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10761–10766. [[CrossRef](#)]
28. Liu, M.; Qiu, X.; Miyauchi, M.; Hashimoto, K. Cu(II) oxide amorphous nanoclusters grafted Ti<sub>3+</sub>/self-doped TiO<sub>2</sub>: An efficient visible light photocatalyst. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5282–5286. [[CrossRef](#)]
29. Liu, M.; Inde, R.; Nishikawa, M.; Qiu, X.; Atarashi, D.; Sakai, E.; Nosaka, Y.; Hashimoto, K.; Miyauchi, M. Enhanced photoactivity with nanocluster-grafted titanium dioxide photocatalysts. *ACS Nano* **2014**, *8*, 7229–7238. [[CrossRef](#)]
30. Miyauchi, M.; Liu, Z.; Zhao, Z.-G.; Anandan, S.; Tokudome, H. Visible-light-driven superhydrophilicity by interfacial charge transfer between metal ions and metal oxide nanostructures. *Langmuir* **2010**, *26*, 796–801. [[CrossRef](#)]
31. Miyauchi, M.; Irie, H.; Liu, M.; Qiu, X.; Yu, H.; Sunada, K.; Hashimoto, K. Visible-light-sensitive photocatalysts: Nanocluster-grafted titanium dioxide for indoor environmental remediation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 75–84. [[CrossRef](#)]
32. Liu, M.; Sunada, K.; Hashimoto, K.; Miyauchi, M. Visible-light sensitive Cu(II)-TiO<sub>2</sub> with sustained anti-viral activity for efficient indoor environmental remediation. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17312–17319. [[CrossRef](#)]
33. Qiu, X.; Miyauchi, M.; Sunada, K.; Minoshima, A.M.; Liu, M.; Lu, Y.; Li, D.; Shimodaira, Y.; Hosogi, Y.; Kuroda, Y.; et al. Hybrid Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub> nanocomposites as risk-reduction materials in indoor environments. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1609–1618. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Sunada, K.; Minoshima, A.M.; Hashimoto, K. Highly efficient antiviral and antibacterial activities of solid-state cuprous compounds. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *235–236*, 265–270. [[CrossRef](#)]

35. Minoshima, A.M.; Lü, Y.; Kimura, T.; Nakano, R.; Ishiguro, H.; Kubota, Y.; Hashimoto, K.; Sunada, K. Comparison of the antiviral effect of solid-state copper and silver compounds. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *312*, 1–7. [[CrossRef](#)]
36. Deka, P.; Borah, B.J.; Saikia, H.; Bharali, P. Cu-based nanoparticles as emerging environmental catalysts. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 462–473. [[CrossRef](#)]
37. Scotti, N.; Monticelli, D.; Zaccheria, F. Dispersed copper oxide: A multifaceted tool in catalysis. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, *380*, 194–200. [[CrossRef](#)]
38. Ren, G.; Hu, D.; Cheng, E.W.; Vargas-Reus, M.A.; Reip, P.; Allaker, R.P. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *Int. J. Antimicrob. Agents* **2009**, *33*, 587–590. [[CrossRef](#)]
39. Pang, H.; Gao, F.; Lu, Q. Morphology effect on antibacterial activity of cuprous oxide. *Chem. Commun.* **2009**, *9*, 1076–1078. [[CrossRef](#)]
40. Borkow, G.; Zhou, S.S.; Page, T.; Gabbay, J. A Novel anti-influenza copper oxide containing respiratory face mask. *PLoS ONE* **2010**, *5*, e11295. [[CrossRef](#)]
41. Imlay, J.A. Pathways of oxidative damage. *Annu. Rev. Microbiol.* **2003**, *57*, 395–418. [[CrossRef](#)]
42. Nilsson, J.O.; Tornkvist, C.; Liedberg, B. Photoelectron and infrared reflection absorption spectroscopy of benzotriazole adsorbed on copper and cuprous oxide surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *37*, 306–326. [[CrossRef](#)]
43. Chernousova, S.; Epple, M. ChemInform abstract: Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal. *Angew. Chem. Int.* **2013**, *52*, 1636–1653. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Glover, R.D.; Miller, J.M.; Hutchison, J.E. Generation of metal nanoparticles from silver and copper objects: Nanoparticle dynamics on surfaces and potential sources of nanoparticles in the environment. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8950–8957. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Alexander, J.W. History of the medical use of silver. *Surg. Infect.* **2009**, *10*, 289–292. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Panáček, A.; Kvítek, L.; Prucek, R.; Kolář, M.; Večeřová, R.; Pizúrová, N.; Sharma, V.K.; Nevěčná, T.; Zbořil, R. Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16248–16253. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Das, K.; Aramini, J.M.; Ma, L.C.; Krug, R.M.; Arnold, E. Structures of influenza A proteins and insights into antiviral drug targets. *Nat. Struct. Mol. Biol.* **2010**, *17*, 530–538. [[CrossRef](#)]
48. Matrosovich, M.N.; Matrosovich, T.Y.; Gray, T.; Roberts, N.A.; Klenk, H.D. Neuraminidase is important for the initiation of influenza virus infection in human airway epithelium. *J. Virol.* **2004**, *78*, 12665–12667. [[CrossRef](#)]
49. Donald, H.B.; Isaacs, A. Counts of influenza virus particles. *J. Gen. Microbiol.* **1954**, *10*, 457–464. [[CrossRef](#)]
50. Buxton, R.C.; Edwards, B.; Juo, R.R.; Voyta, J.C.; Tisdale, M.; Bethell, R.C. Development of a sensitive chemiluminescent neuraminidase assay for the determination of influenza virus susceptibility to zanamivir. *Anal. Biochem.* **2000**, *280*, 291–300. [[CrossRef](#)]
51. Gattinoni, C.; Michaelides, A. Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: The example of copper and its oxides. *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 424–447. [[CrossRef](#)]
52. Platzman, I.; Brener, R.; Haick, H.; Tannenbaum, R. Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1101–1108. [[CrossRef](#)]
53. Nian, J.N.; Chen, S.A.; Tsai, C.C.; Teng, H. Structural feature and catalytic performance of Cu species distributed over TiO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25817–25824. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
54. Hsiung, T.L.; Wang, H.P.; Lu, Y.M.; Hsiao, M.C. In situ XANES studies of CuO/TiO<sub>2</sub> thin films during photocatalytic degradation of CHCl<sub>3</sub>. *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, *75*, 2054–2057. [[CrossRef](#)]
55. Okamoto, Y.; Kubota, T.; Gotoh, H.; Ohto, Y.; Aritani, H.; Tanaka, T.; Yoshida, S. XAFS study of zirconia-supported copper catalysts for the NO–CO reaction: Deactivation, rejuvenation and stabilization of Cu species. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3743–3752. [[CrossRef](#)]
56. Stern, E.A.; Newville, M.; Ravel, B.; Yacoby, Y.; Haskel, D. The UWXAFS analysis package: Philosophy and details. *Phys. B Condens. Matter* **1995**, *208*, 117–120. [[CrossRef](#)]
57. Choudhury, B.; Dey, M.; Choudhury, A. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Int. Nano Lett.* **2013**, *3*, 25. [[CrossRef](#)]
58. Hush, N. Homogeneous and heterogeneous optical and thermal electron transfer. *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005–1023. [[CrossRef](#)]
59. Creutz, C.; Brunschwig, B.S.; Sutin, N. Interfacial charge-transfer absorption: Semiclassical treatment. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10251–10260. [[CrossRef](#)]

60. Creutz, C.; Brunschwig, B.S.; Sutin, N. Interfacial charge-transfer absorption: 3. Application to semiconductor–molecule assemblies. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25181–25190. [[CrossRef](#)]
61. Nakamura, R.; Okamoto, A.; Osawa, H.; Irie, H.; Hashimoto, K. Design of all-inorganic molecular-based photocatalysts sensitive to visible light: Ti(IV)–O–Ce(III) bimetallic assemblies on mesoporous silica. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9596–9597. [[CrossRef](#)]
62. Yu, H.; Irie, H.; Shimodaira, Y.; Hosogi, Y.; Kuroda, Y.; Miyauchi, M.; Hashimoto, K. An efficient visible-light-sensitive Fe(III)-grafted TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16481–16487. [[CrossRef](#)]
63. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* **2001**, *293*, 269–271. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
64. Sakthivel, S.; Kisch, H. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 487–490. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
65. Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-xN<sub>x</sub> powders. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5483–5486. [[CrossRef](#)]
66. Miyauchi, M.; Ikezawa, A.; Tobimatsu, H.; Irie, H.; Hashimoto, K. Zeta potential and photocatalytic activity of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 865–870. [[CrossRef](#)]
67. Nakamura, R.; Tanaka, T.; Nakato, Y. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO<sub>2</sub> film electrodes. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10617–10620. [[CrossRef](#)]
68. Nosaka, Y.; Takahashi, S.; Sakamoto, H.; Nosaka, A.Y. Reaction mechanism of Cu(II)-grafted visible-light responsive TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts studied by means of ESR spectroscopy and chemiluminescence photometry. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21283–21290. [[CrossRef](#)]
69. Jung, M.; Hart, J.N.; Scott, J.A.; Ng, Y.H.; Jiang, Y.; Amal, R. Exploring Cu oxidation state on TiO<sub>2</sub> and its transformation during photocatalytic hydrogen evolution. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *521*, 190–201. [[CrossRef](#)]
70. Yeager, E. Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction. *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1527–1537. [[CrossRef](#)]
71. Wang, Y.; Balbuena, P.B. Ab initio molecular dynamics simulations of the oxygen reduction reaction on a Pt(111) surface in the presence of hydrated hydronium (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>: Direct or series pathway? *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14896–14907. [[CrossRef](#)]
72. Mustain, W.E.; Prakash, J. A model for the electroreduction of molecular oxygen. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A668–A676. [[CrossRef](#)]
73. Osako, K.; Matsuzaki, K.; Hosono, H.; Yin, G.; Atarashi, D.; Sakai, E.; Susaki, T.; Miyauchi, M. Examination of interfacial charge transfer in photocatalysis using patterned CuO thin film deposited on TiO<sub>2</sub>. *APL Mater.* **2015**, *3*, 104409. [[CrossRef](#)]
74. Osako, K.; Matsuzaki, K.; Susaki, T.; Ueda, S.; Yin, G.; Yamaguchi, A.; Hosono, H.; Miyauchi, M. Direct observation of interfacial charge transfer between rutile TiO<sub>2</sub> and ultrathin CuO film by visible-light illumination and its application for efficient photocatalysis. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3666–3670. [[CrossRef](#)]
75. Anandan, S.; Ohashi, N.; Miyauchi, M. ZnO-based visible-light photocatalyst: Band-gap engineering and multi-electron reduction by co-catalyst. *Appl. Catal. B* **2010**, *100*, 502–509. [[CrossRef](#)]
76. Anandan, S.; Miyauchi, M. Ce-doped ZnO (Ce<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O) becomes an efficient visible-light-sensitive photocatalyst by co-catalyst (Cu<sup>2+</sup>) grafting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14937–14945. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
77. Qiu, X.; Miyauchi, M.; Yu, H.; Irie, H.; Hashimoto, K. Visible-light-driven Cu(II)–(Sr<sub>1-y</sub>Ny)(Ti<sub>1-x</sub>Mox)O<sub>3</sub> photocatalysts based on conduction band control and surface ion modification. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15259–15267. [[CrossRef](#)]
78. Nosaka, Y.; Takahashi, S.; Mitani, Y.; Qiu, X.; Miyauchi, M. Reaction mechanism of visible-light responsive Cu(II)-grafted Mo-doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst studied by means of ESR spectroscopy and chemiluminescence photometry. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *111–112*, 636–640. [[CrossRef](#)]
79. Pan, S.; Wang, S.; Zhang, Y.; Xu, S.; Kong, F.; Luo, Y.; Tian, Y.; Teng, X.; Li, G. Surface Fe<sup>3+</sup>-decorated pristine SnO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced ·OH radical generation performance. *Catal. Commun.* **2012**, *24*, 96–99. [[CrossRef](#)]
80. Yin, G.; Nishikawa, M.; Nosaka, Y.; Srinivasan, N.; Atarashi, D.; Sakai, E.; Miyauchi, M. Photocatalytic carbon dioxide reduction by copper oxide nanocluster-grafted niobate nanosheets. *ACS Nano* **2015**, *9*, 2111–2119. [[CrossRef](#)]
81. Hu, J.; Li, H.; Huang, C.; Liu, M.; Qiu, X. Enhanced photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible light irradiation by Cu(II) clusters modification. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *142–143*, 598–603. [[CrossRef](#)]

82. Huang, C.; Hu, J.; Cong, S.; Zhao, Z.; Qiu, X. Hierarchical BiOCl microflowers with improved visible-light-driven photocatalytic activity by Fe(III) modification. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *174*, 105–112. [[CrossRef](#)]
83. Yang, Y.; Yamaguchi, A.; Jiang, H.; Van Der Kooy, A.; Okunaka, S.; Hosogai, M.; Tokudome, H.; Miyauchi, M. Green light active photocatalyst for complete oxidation of organic molecules. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9210–9213. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
84. Wang, P.; Xia, Y.; Wu, P.; Wang, X.; Yu, H.; Yu, J. Cu(II) as a general cocatalyst for improved visible-light photocatalytic performance of photosensitive ag-based compounds. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8891–8898. [[CrossRef](#)]
85. Liu, M.; Qiu, X.; Hashimoto, K.; Miyauchi, M. Cu(ii) nanocluster-grafted, Nb-doped TiO<sub>2</sub> as an efficient visible-light-sensitive photocatalyst based on energy-level matching between surface and bulk states. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13571–13579. [[CrossRef](#)]
86. Yu, H.; Irie, H.; Hashimoto, K. Conduction band energy level control of titanium dioxide: Toward an efficient visible-light-sensitive photocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6898–6899. [[CrossRef](#)]
87. Banerjee, S.; Chakravorty, D. Optical absorption by nanoparticles of Cu<sub>2</sub>O. *EPL Europhys. Lett.* **2000**, *52*, 468–473. [[CrossRef](#)]
88. Han, Y.; Wang, Y.; Ma, T.; Li, W.; Zhang, J.; Zhang, M. Mechanistic understanding of Cu-based bimetallic catalysts. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2020**, *14*, 689–748. [[CrossRef](#)]
89. Spanu, D.; Recchia, S.; Mohajernia, S.; Tomanec, O.; Kment, S.; Zbořil, R.; Schmuki, P.; Altomare, M. Templated dewetting–Alloying of NiCu bilayers on TiO<sub>2</sub> nanotubes enables efficient noble-metal-free photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5298–5305. [[CrossRef](#)]
90. Wysocka, I.; Kowalska, E.; Ryl, J.; Nowaczyk, G.; Zielińska-Jurek, A. Morphology, photocatalytic and antimicrobial properties of TiO<sub>2</sub> modified with mono- and bimetallic copper, platinum and silver nanoparticles. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1129. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

このプレスリリースは、奈良県政・経済記者クラブ、奈良県文化教育記者クラブ、  
橿原記者クラブ、大阪科学・大学記者クラブへ配布しております。

令和2年9月25日

報道関係各位

公立大学法人奈良県立医科大学  
研究推進課 担当：阪田、澤井  
TEL:0744-22-3051（内線:2552）

(世界初)可視光応答形光触媒による新型コロナウイルス不活化を確認  
(世界初)可視光応答形光触媒による新型コロナウイルス不活化の条件を明らかにした。

#### 概要

奈良県立医科大学(微生物感染症学講座 中野竜一准教授)、東京工業大学(物質理工学院材料系 宮内雅浩教授)、神奈川県立産業技術総合研究所(研究開発部 抗菌・抗ウイルス研究グループ)の研究グループは世界で初めて可視光応答形光触媒材料( $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ )による新型コロナウイルスの不活化を確認しました。その不活化条件を実験的に明示することにより、光触媒による抗ウイルス効果を学問的に示しました。

#### 実験内容

可視光応答形光触媒による抗ウイルス性能評価試験として、JIS R 1756 が制定されています。今回はその試験方法を参考にした試験を行いました。

新型コロナウイルス株を培養し、安全キャビネット内に設置した試験片( $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  粉体をガラスに担持)に対して、実験対象の新型コロナウイルスを接種します。その後、1000 lux の可視光照射(400nm 以下の紫外光をカットした白色蛍光灯を照射)を行いました。また、光触媒としての効果を確認するため、光の当たらない暗所条件での試験も行いました。一定時間経過後にウイルスを回収し、宿主細胞に接種、ウイルスが細胞に感染しているかを判定して、ウイルス量を算出しました。

#### 研究成果

本光触媒材料に光照射をすることで、1時間で2.5桁のウイルス量の減少(99.7%の減少)、2時間で検出限界以下である99.99%以上のウイルス量が減少しました。また、暗所においても4時間で検出限界以下に減少させることを明らかにしました。このことから、本光触媒材料を利用することで、新型コロナウイルスを不活化できることがわかりました。本研究成果をもとに、学校、病院やその他多くの人が利用する公共施設等における飛沫の付着や人が触れる場所に対して、持続的な抗ウイルス効果を付与させることが可能になると考えられます。

## 用語説明

- [用語 1] **可視光応答形光触媒**：可視光を吸収して表面に強い酸化力が生じ、接触するニオイ成分や有害物質などを酸化分解する物質。
- [用語 2]  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ ：酸化銅と二酸化チタンの複合体で、 $\text{Cu}_x\text{O}$  のナノ粒子が  $\text{TiO}_2$  の表面に担持されている。 $\text{Cu}_x\text{O}$  の  $x$  は、 $1 < x < 2$  の範囲をとり、銅の 1 価と 2 価の混合状態で存在する。

## 光触媒材料に関する参考文献

1. Masahiro Miyauchi, Kayano Sunada, Kazuhito Hashimoto, “Antiviral Effect of Visible Light-Sensitive  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$  Photocatalyst”, *Catalysts* 10 (9), 1093, 2020. (DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10091093>)
2. Masahiro Miyauchi, Hiroshi Irie, Min Liu, Xiaoqing Qiu, Huogen Yu, Kayano Sunada, Kazuhito Hashimoto, “Visible-light-sensitive Photocatalysts: Nanocluster-grafted Titanium Dioxide for Indoor Environmental Remediation. *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 75–84, 2016 (DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b02041).

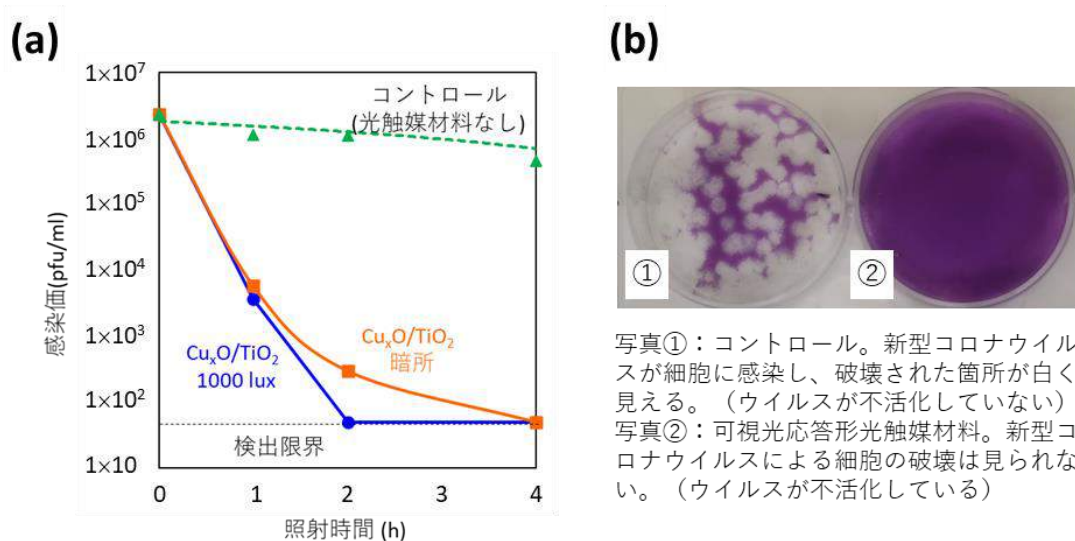


図 ウイルス量の変化 (a) とウイルス感染評価結果の一例 (b)。

## Photocatalyst Coating Products Durability Certificate 光触媒コーティング製品耐久性証明書

---

We certify that without any physical or chemical damage the following photocatalyst coating products can effectively sterilize and deodorize for at least 3 years.

下記記載の光触媒コーティング製品は、物理的または化学的損傷がなければ、3年以上除菌消臭効果が継続できる事を証明致します。

- Nanobest SN (酸性型光触媒塗料)
- Nanobest ST (中性型光触媒塗料)
- Nanobest Clear (ガラス外装用光触媒塗料)

Name: Mr Takashi Umeki  
Title: Chief Executive Officer  
Company: Nanobest Japan Co. Ltd.

ナノベストジャパン株式会社  
代表取締役 梅木 多加志



## Photocatalyst Coating Products Durability Certificate 光触媒コーティング製品耐久性証明書

---

We certify that without any physical or chemical damage the following photocatalyst coating products can effectively sterilize and deodorize for at least 3 years.

下記記載の光触媒コーティング製品は、物理的または化学的損傷がなければ、3年以上除菌消臭効果が継続できる事を証明致します。

- Nanobest SN (酸性型光触媒塗料)
- Nanobest ST (中性型光触媒塗料)
- Nanobest Clear (ガラス外装用光触媒塗料)

Name: Mr Takashi Umeki  
Title: Chief Executive Officer  
Company: Nanobest Japan Co. Ltd.

ナノベストジャパン株式会社  
代表取締役 梅木 多加志

Date: 8 April 2020

令和 2 年 7 月 / 日

製造製品証明書

製造会社受託社  
株式会社ナノウエイブ  
代表取締役 稲垣 ひろみ



製造委託社  
ナノベストジャパン株式会社  
代表取締役 梅木 多加志



記

下記記載光触媒製品について、株式会社ナノウエイブにて、製造している事を、  
証明致します。

- 1) NANOBEST-MEK-01(除菌消臭剤)
- 2) NANOBEST-MEK-03(除菌消臭剤)
- 3) NANOBEST-ECO-C(除菌消臭洗浄剤)
- 4) NANOBEST-ECO-5 (除菌消臭洗浄剤)
- 5) NANOBEST-SN-10(酸性型光触媒塗料)
- 6) NANOBEST-ST-10(中性型光触媒塗料)
- 7) NANOBEST-CLEAR-10(ガラス外装用光触媒塗料)
- 8) NANOBEST-HK(ホルムアルデヒド処理補助剤)
- 9) NANOBEST-GA(外壁用光触媒塗料)
- 10) NANOBEST-SE(繊維用光触媒剤)

平成24年8月10日

## 試験分析結果報告書

愛知県瀬戸市西松山町2-145  
株式会社ナノウェイヴ 御中

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号  
かながわサイエンスパーク内

TEL. 044-819-2105

財団法人 神奈川科学技術アカデミー理事長



### 光触媒のアセトアルデヒド除去性能試験



-----注意事項-----

当該報告書は、書面による承認なしに一部分だけの複製を禁じます。  
当該報告書を元に、広告、カタログやインターネット等に、当財団および当センターの名義を使用することを希望する場合には、使用内容ごとに事前に相談して下さい。

## 1. 申込内容

ガラス板に塗装した光触媒のアセトアルデヒド除去性能を測定する。

## 2. 手法

JIS R 1701-2<sup>2008</sup>

ファインミックス-光触媒材料の空気浄化性能試験方法-第2部:アセトアルデヒドの除去性能

## 3. 試料内容

名称 HM-05 室内用

## 4. JIS 規定報告事項

a) この規格の規格番号、試験年月日、試験担当者名及び気温・湿度

JIS R 1701-2<sup>2008</sup>

平成 24 年 8 月 8 日 村松紀久 23.5℃・66%

平成 24 年 8 月 9 日 村松紀久 23.4℃・64%

平成 24 年 8 月 10 日 村松紀久 23.5℃・65%

b) 試験片の種類、材質、形状及び寸法

触媒粉塗布ガラス板、ガラス、平滑板状、50 mm×100mm×2mm

c) 試験装置の形状および仕様

・精密湿度発生装置	SRG-1R-1L (第一科学)	湿度 0~100%調整可、定格送風 1.0ℓ/min
・水素炎イオン化検出器	GC-2014AFF (島津製作所)	7t77777777、二酸化炭素検出下限 0.01ppm
・ガスブレンダー	GB-2C (コフロク)	ライン 1 ≤1.0ℓ/min、ライン 2 ≤50ml/min
・紫外線照射装置	特注品 (東邦酸素工業)	試験片表面にて 10W/m <sup>2</sup> の紫外線照射可能
・反応器	特注品 (江田商会)	JIS R 1701-2 <sup>2008</sup> 規定の反応器
・配管系	特注品 (東邦酸素工業)	ステンレスおよびテフロン

d) 試験条件 (アセトアルデヒドの供給濃度、前処理条件、水蒸気濃度、試験ガスの流量、

光源の種類、放射照度、試験片の枚数、用いた濃度測定装置・照度計の種類など)

・7t77777777 の供給濃度	5.0ppm
・前処理条件	試験片表面での紫外線照度 20W/m <sup>2</sup> で 24 時間照射
・水蒸気濃度	1.56 体積分率%
・試験用ガスの流量	1.0ℓ/min
・光源の種類	ブラックライト FL10BLB 2 本 (東芝)
・放射照度	試験片表面で 10W/m <sup>2</sup>
・試験片の枚数	1 枚
・用いた濃度測定装置	メタン化装置付き水素炎イオン化検出器 (FID) 2 検出器仕様
・用いた照度計	光パワーメーター C9536-01, H9958-01 (浜松ホトニクス)

e) 試験片による1時間当たりのアセトアルデヒドの除去量及び二酸化炭素転化量

参考値として、アセトアルデヒド除去率及び二酸化炭素転化率

- ・1時間当たりのアセトアルデヒドの除去量  $Q_A$  ( $\mu\text{mol/h}$ )
- ・1時間当たりの二酸化炭素転化量  $Q_C$  ( $\mu\text{mol/h}$ )
- ・アセトアルデヒド除去率  $R_A$  (%)
- ・二酸化炭素転化率  $R_C$  (%)

試料名	$Q_A$ ( $\mu\text{mol/h}$ )	$Q_C$ ( $\mu\text{mol/h}$ )	$R_A$ (%)	$R_C$ (%)
HM-05 室内用	2.8	4.7	20.3	17.4

注) 除去率、転化率が5%未満または95%以上となるときは「5%未満」「95%以上」とし、除去量、添加量には5%または95%の場合の値に「未満」「以上」を付して表記する。

f) 試験状況及び試験後の試験片に関して特記すべき事項

特になし。

以上



## 成 績 書

依頼者	住所	愛知県常滑市唐崎町 2-88													
	氏名 (名称及び 代表者氏名)	ジャニス工業株式会社 代表取締役 井上 光弘													
依頼事項		窒素酸化物の除去性能試験													
試料	品名	タイル (白)	数 量	2 種類											
		タイル (クリーム)													
成 績 (結 果)	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">試料</th> <th colspan="2">窒素酸化物濃度 (ppm)</th> </tr> <tr> <th>紫外線照射なし</th> <th>紫外線照射</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>タイル (白)</td> <td>1.07</td> <td>0.82</td> </tr> <tr> <td>タイル (クリーム)</td> <td>1.03</td> <td>0.76</td> </tr> </tbody> </table>		試料	窒素酸化物濃度 (ppm)		紫外線照射なし	紫外線照射	タイル (白)	1.07	0.82	タイル (クリーム)	1.03	0.76		
	試料	窒素酸化物濃度 (ppm)													
		紫外線照射なし	紫外線照射												
	タイル (白)	1.07	0.82												
タイル (クリーム)	1.03	0.76													
試験条件は以下の通り。															
試験温度：20℃															
試験ガス：窒素酸化物 (NO+NO <sub>2</sub> )															
相対湿度：50%															
流量：毎分0.5リットル															
紫外線照射条件：															
ブラックライト20W×2本															
紫外線強度：1mW/cm <sup>2</sup>															
受付施設		産業技術研究所 (常滑窯業技術センター)													
試料の成績 (結果) は上記のとおりです。															
平成19年 3月28日															
愛知県産業技術研究所長			大西 保志												
