科学研究費助成專業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号: 12601 研究種目: 若手研究(B) 研究期間: 2014~2016

課題番号: 26790011

研究課題名(和文)一体型CNTs/グラフェン3次元ハイブリッド体の酵素電極反応系への展開

研究課題名(英文)Development of Enzyme-based Electrodes Using Three-Dimensional CNTs/G Hybrid Films

研究代表者

小森 喜久夫 (Komori, Kikuo)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号:60431813

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、グラフェン表面からカーボンナノチューブを成長させた3次元ハイブリッド膜(CNTs/G膜)を用いて、酵素西洋ワサビペルオキシダーゼなどのバイオキャタリストの固定化量を増大させることにより、グラフェンを用いるよりも、高感度な電気化学バイオセンサの構築を試みた。グラフェンと比べて、CNTs/G膜ではバイオキャタリストの固定化量を実際に増大させることが可能であり、基質の過酸化水素に対する触媒還元電流も向上した。したがって、CNTs/G膜を用いることで、グラフェンよりも高感度な電気化学バイオセンサを構築でき、この他にも、酵素を用いたバイオ燃料電池の電極にも利用できるものと期待される。

研究成果の概要(英文):Graphene is well-known to be a two-dimensional thin layer with very high conductivity and very large specific surface area, but its effective surface area depends on a planar/footprint area of a substrate in general. In order to enhance the surface area per unit planar/footprint area, we used seamless three-dimensional carbon nanotubes-grown graphene (CNTs/G). Here, we developed CNTs/G electrodes modified with biocatalyst, such as horseradish peroxidase, heme peptide, and hemin, for highly sensitive electrochemical biosensors to hydrogen peroxide. Compared with graphene electrodes modified with biocatalysts, cathodic currents of H2O2 for the CNTs/G electrode modified with biocatalysts increased due to increase in the amount of biocatalysts. Thus, the CNTs/G film would be useful not only for electrochemical biosensors but also for

研究分野: バイオデバイス工学

enzyme-based biofuel cells.

キーワード: ナノ炭素材料 カーボンナノチューブ グラフェン ハイブリッドフィルム バイオセンシング 酵素電極 直接電子移動

1.研究開始当初の背景

sp² 炭素の単層シートであるグラフェン は、大きな比表面積 (理論値 2630 m² g⁻¹) や高い電子移動度 (20 m² V-1 s-1) などの長 所を持つ。一般的に電極との直接電子移動 がほとんど進行しないとされる酵素にグラ フェンを組み合わせると、電極表面での酵 素の固定化量を増大させたり、電子移動反 応速度を促進させたりできるものと期待さ れていることから、感度の高い電気化学酵 素センサや出力の大きい酵素燃料電池など の新規バイオデバイスの開発が盛んである。 しかしながら実際には、グラファイトを化 学的または物理的に酸化処理することによ って得られる酸化グラフェン(GO)や、酸 化グラフェンをさらに還元させた還元型酸 化グラフェン(rGO)などの欠陥構造体が 広く用いられている[1]。そのため、電子移 動度の低下や、GO または rGO 間での接触 抵抗の上昇などの問題が生じている。また、 GO や rGO を含むグラフェンは、π電子系 に基づく相互作用により凝集化しやすい欠 点もある。つまり、グラフェンを基板表面 に被覆しても、電極として利用できる面積 は結局のところ基板面積に依存してしまう 問題がある。

2.研究の目的

本研究では、グラフェン表面からカーボンナノチューブ(CNTs)を化学気相成長法(CVD法)で合成した一体型3次元ハイブリッド(CNTs-G)膜(図1)を利用する。CNTs-G膜の底面はグラフェンであるため、平面基板に貼り付けることが可能である。これにより、sp²炭素構造を維持した3次元構造のグラフェン電極を構築できる。この電極を用いれば、2次元構造のグラフェン膜と比べて、単位基板面積当たりの酵素の固定化量を著しく増大させることも可能になるため、電気化学バイオデバイスの高性能化が期待できる。

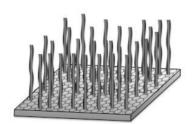


図1 グラフェン表面からCNTsを成長させた3次元ハイブリッドナノカーボンフィルムのイメージ

3.研究の方法

本研究では、異なる分子量のバイオキャタリスト用いることで、2次元平面構造のグラフェン膜と比べて、3次元ネットワーク構造のハイブリッド膜の優位性を明確にし、ダイナミックレンジの広い高感度電気

化学バイオセンサへの応用可能性を提案する。具体的な方法は下記の通りである。

「(1)3次元ハイブリッド膜の特性評価」では、熱 CVD 法により得られた3次元ハイブリッド膜の構造や電気化学特性を、ラマン分光や電気化学計測により、基礎的な知見を得た。

「(2)へムペプチド(HP)修飾ハイブリッド膜電極の電気化学特性評価」では、酵素ペルオキシダーゼのモデルである HPを用いて、2次元のグラフェン膜よりも3次元ハイブリッドで、電気化学的に活性なHPの固定化量を増大できることを、HPとの直接電子移動反応に基づく電気化学計測を性のポリペプチドでそれほど覆われていなとのよりよりできる。そのため、2次元平面構造のグラフェン膜と3次元ネットワーク構造のがラフェン膜によるである。そのため、2次元平面構造のグラブリッド膜の表面で、同じ量の HPを と3次元ネットワーク構造をした。基質過酸化水素 (H_2O_2) に対する応答性をアンペロメトリー法から比較した。

「(3)酵素西洋わさびペルオキシダーゼ (HRP)と3次元ハイブリッド膜との間の直接電子移動反応の解明」では、活性中心が絶縁性のポリペプチドで覆われている酵素 HRPでも、グラフェン膜と比べてハイブリッド膜で固定化量を増大できることを明確にし、直接電子移動に基づく応答取得の可能性を明らかにした。ここでは、界面活性剤 sodium dodecyl sulfate (SDS)を用いることで、電気化学的に活性な HRP の固定化を試みた。

「(4)活性中心へミンのハイブリッド膜への高密度固定化」では、バイオキャタリストを高密度に固定化したハイブリッド膜の構築を試みた。ここでは、ペルオキシダーゼの活性中心であるへミンを用いた。本語では複雑な高次構造のポリペプチドを持たないため、HRPと比べて、触媒活性は新り、なるものの、ヘミンとは約2桁付より、3次元ハイブリッド膜全体での基質リ、3次元ハイより、3次元ハイより、3次元ハイブリッド膜全体での基質に対する触媒活性を高めら確認した。

「(5)各種バイオキャタリストでの反応速度の比較」では、 $(2) \sim (4)$ で得られた H_2O_2 の触媒還元電流応答に基づいて、ハイブリッド膜やグラフェン膜での HP、HRP、 $へミンの <math>H_2O_2$ に対する触媒反応速度を比較した。これにより、ハイブリッド膜表面におけるバイオキャタリストの安定性や機能性維持に関する知見を得た。

「(6)エッジ領域を導入したハイブリッド膜の電気化学特性評価」では、一般的にsp2炭素の平面部分は、エッジ領域と比べて、化学種との電子移動反応が遅いことで知られることから、3次元ハイブリッド膜

を電気化学的に酸化および還元処理することで意図的にエッジ領域を導入し、レドックス種との電子移動反応速度が向上することを明確にした。ここでは、電気化学分野で広く使用されているレドック種を用い、そのレドックス反応速度の違いからエッジ導入の効果を明確にした。

4.研究成果

(1)3次元ハイブリッド膜の特性評価

3次元ハイブリッド膜は、まず銅箔表面に熱 CVD 法でグラフェンを成長させた後、その表面に鉄を蒸着し、さらに熱 CVD 法で CNTs を成長させて得た。このようにして得られた3次元ハイブリッド膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、グラフェンから CNTs が成長していることを確認でき、また、CNTs は適度に隙間のある網目構造を形成していた(図2)。

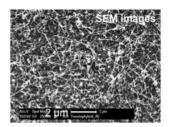


図2 CNTs/グラフェン3次元ハイ ブリッド膜のSEM画像

次に、ラマン分光法で2次元のグラフェ ン膜と3次元ハイブリッド膜の構造を評価 した(図3)。その結果、グラフェン膜では、 sp2 炭素に特有な G および G' バンドピーク (~1580 および~2700 cm⁻¹)が得られた。ま た、*G/G*'比が~0.25 であり、過去に報告さ れている一層のグラフェン膜とほぼ同じ値 であったことから[2]、本研究で得られた2 次元グラフェン膜は一層のものであった。 ハイブリッド膜では、*G* および *G* バンドピ ーク以外にも、グラフェンのエッジや欠陥 に由来する D バンドピーク (~1350 cm⁻¹) が得られた。この結果に加えて、G/G'比が ~2.72 であったことから、グラフェン表面 から成長している CNTs は多層 CNTs であ ることが明らかになった[2]。

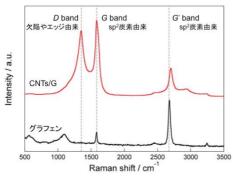


図3 グラフェンおよびCNTs/グラフェン3次元ハイブリッド膜の ラマンスペクトル

得られたハイブリッド膜をグラッシーカーボン電極に貼り付けた後、[Ru(NH₃)₆]Cl₃を含む電解液中で、サイクリックボルタンメトリー(CV)法から電気化学的に活性な見かけの面積を調べた。グラフェン膜を貼り付けた電極と比較して、約2.5 倍大きくなっていることが明らかになった。

以上より、本研究で使用した3次元ハイブリッド膜は、2次元グラフェン膜よりも 比表面積が大きいことが明らかである。

(2)HP 修飾ハイブリッド膜電極の電気 化学特性評価

まず、2次元グラフェン膜と3次元ハイブリッド膜の表面に固定化された HP 量を、CV 法から調べた。その結果、前者のグラフェン膜と比べて、後者のハイブリッド膜では HP の固定化量を約10倍増大させることが可能であった。

次に、アンペロメトリー法を用いて、基質である H₂O₂の HP による触媒還元電流応答を比較した。ここで得られる電流は、下記の反応によるものである。

ferric HP +
$$H_2O_2$$

$$\rightarrow$$
 compound I + H₂O (1)

compound $I + e^- + H^+$

$$\rightarrow$$
 compound II (2)

compound
$$II + e^{-} + H^{+}$$

$$\rightarrow$$
 ferric HP + H₂O (3)

ここで compound I と II は、HP の酸化体である。ここで得られる電流値 i は、下記の式で書き表すことができる[3-5]。

$$i = 2F\Gamma/[1/k_1C_S + (k_2 + k_3)/k_2k_3C_H]$$
 (4)

ここで F はファラデー定数、 Γ は見かけの HP 固定化量、 k_1 、 k_2 、 k_3 はそれぞれ反応式 1、2、3 の反応速度定数、 C_8 は H_2O_2 濃度、 C_H は H^+ 濃度である。グラフェン膜と比べて、ハイブリッド膜では約 10 倍向上させることに成功した。これは、膜表面に固定化された HP 量が 10 倍量増やすことができたことによるものである(図 4)。また、式 4 を実験的にも証明できている。

この式4に基づいて、3次元ハイブリッド膜と2次元グラフェン膜でHPの固定化量が同じ場合、H2O2のHPによる触媒還元電流応答は同じになると予想した。しかしながら、3次元ハイブリッド膜での応答が2次元グラフェンのものよりも約7倍大きくなった(図4)。これは、HPが密に固定化されている2次元グラフェン膜と比べて、3次元ハイブリッド膜では、CNTsが網目構造を形成していることにより隙間が存在することや、グラフェン表面から成長したCNTsが揺動することにより、H2O2の拡散が改善されたからだと推測される。

以上より、3次元ハイブリッド膜では、2次元グラフェンと比べて、HP などのバイオキャタリストと基質との間の触媒反応を促進させることが可能であった。

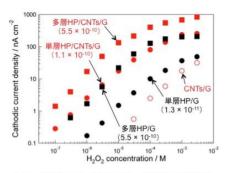


図4 単層HP/G、多層HP/G、単層HP/CNTs/G、 多層HP/CNTs/G電極の H_2O_2 に対する触媒還元 電流応答(印加電位: +0.15 V vs. Ag|AgCI)

(3)酵素 HRP と3次元ハイブリッド膜との間の直接電子移動反応の解明

SDS を用いて3次元ハイブリッド膜にHRPを固定化し、サイクリックボルタンボルタンであるへム鉄の2価/3価の可逆な酸化電流応答を得ることができた。このときの酸化還元電流応答から、3次元ハイブリッド膜に固定化された電気化学的に活性・HRP量を求めたところ、2次元のグラフッ膜と比べて約2倍増大させることが可能であった。HPの場合と比べて、ハイブリッド膜とグラフェン膜との違いはそれほど大きくならなかった。

さらに、ヘム鉄の 2 価/3 価の電子移動班速度定数を調べたところ、ハイブリッド膜では $19.2~\mathrm{s}^{-1}$ であり、グラフェン膜では $15.7~\mathrm{s}^{-1}$ であったことから、ハイブリッド膜での方がわずかに大きな値を示した。この理由として、グラフェン表面から成長させた多層 CNTs に $\mathrm{sp2}$ 炭素のエッジ領域が存在することから、HRP との電子移動反応が促進されたからである。いずれにせよ、HRP においても、ハイブリッド膜やグラフェン膜表面で直接電子移動反応が進行することが明らかになった。

次に、基質である H_2O_2 の HRP による触媒還元電流応答を調べた。その結果、ハイブリッド膜での電流応答が、グラフェン膜のものよりも約 2 倍向上した(図5)。これは、HP の場合と同様に、ハイブリッド膜表面に固定化された HRP 量がグラフェン膜のときよりも約 2 倍多かったことによるものである。

以上より、電子移動反応に関与する活性 部位が絶縁性のポリペプチドで覆われた酵素でも、ハイブリッド膜を電極基板とした 電気化学センサに応用できるものと期待される。

(4)活性中心ヘミンのハイブリッド膜へ の高密度固定化

架橋剤を用いてハイブリッド膜表面にへミンを固定化し、CV 法から電気化学的に活性なヘミンの固定化量を調べたところ、2次元のグラフェン膜と比べて、固定化量は $4\sim6$ 倍大きくなった。また、ハイブリッド膜に分子量の大きい HRP (Mw: how = 1900) を固定化したときの量と比べて、ヘミン (Mw: 650) の量をそれぞれ 10 倍および 3 倍増大させることが可能であった。

次に、 H_2O_2 のヘミンによる触媒還元電流応答を調べたところ、グラフェン膜に比べて、ハイブリッド膜では約 $4\sim6$ 倍向上した。ヘミンの固定化量の違いからすると、ここで得られた違いはおおよそ妥当である。ただし、ハイブリッド膜に固定化されたヘミン量が多少多すぎたために、ヘミンと H_2O_2 との間の触媒反応において、わず状態になっていた。一方、グラフェン膜では、ヘミンと H_2O_2 との間の触媒反応が律速段階になっていた。

へミンをハイブリッド膜に固定化したときに得られた H_2O_2 の触媒還元電流応答は、HRP を固定化したときのもと比べて、約50 倍向上した。また、HP を固定化したときのものと比べて、おおよそ $3\sim4$ 倍向上させることが可能であった。

以上より、活性中心であるヘミンを用いることで、選択性や1分子当たりの触媒活性が低くなるものの、3次元ハイブリッド膜では過剰量に固定化できるため、膜全体での触媒活性を著しく向上させることが可能であった。

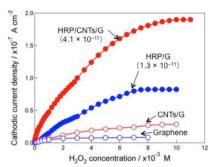


図5 グラフェン、CNTs/G、HRP/G、HRP/CNTs/G 電極の H_2O_2 に対する還元電流応答 (印加電位:+0.15 V vs. Ag|AgCI)

(5)各種バイオキャタリストでの反応速 度の比較

3次元のハイブリッド膜および 2次元のグラフェン膜に固定化されたヘミン、HP、HRP の H_2O_2 に対する反応速度やそれら膜への電子移動反応速度を、得られた電流値と式 4 から算出し、比較した。ただし、アンペロメトリー法では、式 2 と 3 の反応速度定数をそれぞれ求めることは困難であるため、その 2 つをまとめた $k_2k_3/(k_2+k_3)$ 値で比較した。

 k_1 について、HP と HRP のいずれにおい

ても、グラフェン膜(それぞれ 40 および $150 \,\mathrm{M}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$)よりもハイブリッド膜(それぞ れ 120 および 370 M⁻¹ s⁻¹) で高い値を示し た。理由は不明確であるものの、膜の構造 がバイオキャタリストの安定化に寄与して いるのかもしれない。つまり、平面構造で はバイオキャタリストの構造が歪み、触媒 活性の低下が起こっており、3次元ネット ワーク構造では、バイオキャタリストの構 造が比較的安定に保たれている可能性が高 い。しかしながらヘミンにおいては、ハイ ブリッド膜(120 M⁻¹ s⁻¹)での値はグラフェ ン膜 $(140\,\mathrm{M}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1})$ のものよりもわずかに小 さくなった。この理由として、先に述べた 通り、ハイブリッド膜におけるヘミンと H₂O₂ との触媒反応では、H₂O₂ の拡散が律 速状態になっているため、ム」値は過小評価 されているものと考えられる。なお、ヘミ ンの k1 が HP のものよりも大きくなってい る。この理由についても不明確である。考 えられる理由として、ヘミンを固定化する ときにアミノ基を有する架橋剤を用いてい る。そのアミノ基が、ヘミンの触媒活性向 上に寄与しているかもしれない。

 $k_2k_3/(k_2+k_3)$ について、ヘミン、HP、HRP のいずれにおいても、ハイブリッド膜(それぞれ 7.7×10^6 、 3.0×10^5 、 7.6×10^5 $\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$ とグラフェン膜(それぞれ 7.0×10^6 、 4.9×10^5 、 6.2×10^5 $\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$)でほぼ同じ値を示した。HP や HRP と比較して、ヘミンでの値が約 1 桁大きくなった理由として、活性中心が絶縁性のポリペプチドに覆われておらず、剥き出しになっているからである。

以上の考察から、バイオキャタリストの 導電性足場材料として、2次元グラフェン 膜をよりも3次元ハイブリッド膜を用いる ことで、高感度電気化学バイオセンサへの 利用可能性を明らかにした。

(6)エッジ領域を導入したハイブリッド 膜の電気化学特性評価

電気化学分野では広く検討されているレドックス種の Fe^{2+} と $[Fe(CN)_6]^{3-/4}$ の酸化還元反応から確認した。その結果、検討した酸化処理時間内において、その処理時間が長くなるとともに、 Fe^{2+} の電子移動反応度は促進された。一方、 $[Fe(CN)_6]^{3-/4}$ の場合、レドックス反応速度に最大値が存在した。この違いは、電気化学的に酸化処理、まっていることにより、Sp2 炭素結合が切にでした。ことにより、Sp2 炭素結合が切にを地ですることにより、Sp2 炭素結合が切にを取れることにより、Sp2 炭素結合が切にを取れることにより、Sp2 炭素は合が切にを取れることにより、Sp2 炭素は合がしたのともに、含酸に基が導入されたため、エッジ領域にもる電子移動反応促進と静電反発が生じたものと推測される。

ラマン分光法により酸化還元処理前後でのハイブリッド膜の構造変化を確認したところ、Dバンドピークが大きくなっていた。また、X線光電子分光法により、ハイブリッド膜表面を分析したところ、含酸素官能基の存在が確認された。

いずれにせよ、ハイブリッド膜にエッジ 領域を形成させることで、レドックス種と の電子移動反応速度を促進させられること が明らかになった。

以上の検討から、グラフェン表面から多層 CNTs を成長させた3次元ハイブリッ度は、ダイナミックレンジの広に、ダイオセンサだけでなく、高出力では大力でなるものと期待できるものと期待できるものにはかいでは、今後の電子移動反応の促進化が明らより、対対と組み合わせることがいる。エッジの導入にもことが明らかけらいく。

(7)参考文献

- T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A. K. Mishra, N. H. Kim, and J. H. Lee, *Biosens. Bioelectron.*, 2011, 26, 4637-4648.
- 2. D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, *Nano Lett.*, **2007**, 7, 238-242.
- 3. K. Komori, K. Takada, and T. Tatsuma, *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, 585, 89-96.
- 4. K. Komori, K. Takada, and T. Tatsuma, *Langmuir*, **2006**, 22, 478-483.
- S. Ko, Y. Takahashi, T. Tatsuma, A. Sakoda, and K. Komori, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 1444-1449.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

- K. Komori, T. Tatsuma, and Y. Sakai, "Direct Electron Transfer Kinetics of Peroxidase at Edge Plane Sites of Cup-Stacked Carbon Nanofibers and their Comparison with Single-Walled Carbon Nanotubes", Langmuir, 2016, 32, 9163-9170. (查読有)
- K. Komori, T. Terse-Thakoor, and A. Mulchandani, "Electrochemical Properties of Seamless Three-Dimensional Carbon Nanotubes-Grown Graphene Modified with Horseradish Peroxidase", Bioelectrochemistry, 2016, 111, 57-61. (查読有)
- 3. <u>K. Komori</u>, K. Yamura, A. Kogo, Y. Takahashi, T. Tatsuma, A. Sakoda, and Y. Sakai, "Oxygenated Cup-Stacked Carbon Nanofibers/TiO₂ Composite Films with Enhanced Photocatalytic Currents", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **2016**, 89, 603-607. [Selected Paper] (查読有)
- 4. T. Terse-Thakoor, <u>K. Komori</u>, P. Ramnani, I. Lee, and A. Mulchandani,

- "Electrochemically Functionalized Seamless Three Dimensional Graphene-Carbon Nanotube Hybrid for Direct Electron Transfer of Glucose Oxidase and Bioelectrocatalysis", Langmuir, 2015, 31, 13054-13061. (查読 有)
- 5. <u>K. Komori</u>, T. Terse-Thakoor, and <u>A. Mulchandani</u>, "Bioelectrochemistry of Heme Peptide at Seamless Three-Dimensional Carbon Nanotubes/Graphene Hybrid Films for Highly Sensitive Electrochemical Biosensing", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 3647-3654. (查読有)

[学会発表](計 11 件)

- 1. 中根雅晴、<u>小森喜久夫</u>、酒井康行、"カップ積層型カーボンナノファイバーを利用した in vitro ヒスタミンバイオセンシングの検討"、電気化学会第 84回大会、首都大学東京、3月(2017年)
- 2. <u>小森喜久夫</u>、"新規カーボンナノ材料 のパイオセンシングへの応用"、次世 代マイクロ化学チップコンソーシア ム第38回研究会、東京大学 武田先端 知ビル、3月(2017年)(依頼講演)
- 3. <u>K. Komori</u>, T. Terse-Thakoor, and <u>A. Mulchandani</u>, "Seamless Three-Dimensional Carbon Nanotubes-Grown Graphene Hybrid Films Modified with Heme for Electrochemical Biosensing with High Stability and Sensitivity", *PRiME 2016*, Honolulu, USA, October (2016).
- 4. <u>小森喜久夫</u>、T. Terse-Thakoor、酒井康行、<u>A. Mulchandani</u>、"カーボンナノチューブ/グラフェンハイブリッド膜の電気化学バイオセンシングへの利用"、電気化学会第 83 回大会、大阪大学、3月(2016年)
- 5. 小森喜久夫、酒井康行、"カーボンナノバイオエレクトロニクス"、統合バイオメディカルシステム国際研究センターワークショップ「数理・インフォマティクスとバイオ工学の接点、東京大学生産技術研究所、3月(2016年)
- 6. <u>K. Komori</u> "Development of Bioassay Devices for Medical and Environmental Evaluation", Japanese-Chinese Symposium on Photochemistry and Biochemistry, East China Normal University (Shanghai, China), October (2015). (招待講演)
- 7. <u>小森喜久夫</u>、黄 佳杰、水島奈美、立 間 徹、大竹勝人、迫田章義、酒井康 行、"カップ積層型カーボンナノファ イバー電極におけるフルクトース脱

- 水素酵素の直接電子移動"、2015 年電 気化学会秋季大会、埼玉工業大学、9 月(2015年)
- 8. 小森喜久夫"医療・環境評価系バイオアッセイデバイス開発を目指して"、第 33 回 電気化学会関東支部 夏の学校、八王子大学セミナーハウス、8 月(2015年)(招待講演)
- 9. <u>小森喜久夫</u>、Trupti Terse-Thakoor、 <u>Ashok Mulchandani</u>、"酵素ペルオキシ ダーゼを修飾したカーボンナノチュ ーブ/グラフェンハイブリッド膜の特 性評価"、電気化学会第 82 回大会、横 浜国立大学、3 月 (2015 年)
- 10. 黄 佳杰、<u>小森喜久夫</u>、立間 徹、大 竹勝人、迫田章義、酒井康行、"カッ プ積層型カーボンナノファイバー修 飾電極におけるフルクトース脱水素 酵素の電気化学特性評価"、電気化学 会第82回大会、横浜国立大学、3月 (2015年)
- 11. 生駒智一、<u>小森喜久夫</u>、大竹勝人、迫田章義、酒井康行、"ヘミン修飾カップ積層型カーボンナノファイバーによる過酸化水素の検出"、電気化学会第82回大会、横浜国立大学、3月(2015年)
- 12. 小森喜久夫、立間 徹、迫田章義、酒井康行、"酵素修飾カップ積層型カーボンナノファイバー電極の電気化学特性評価"、2014 年電気化学会秋季大会、北海道大学、9月(2014年)

[図書](計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件) 取得状況(計 0 件)

〔その他〕 ホームページ等

- 6. 研究組織
- (1)研究代表者

小森 喜久夫 (KOMORI, Kikuo) 東京大学大学院工学系研究科・助教 研究者番号:60431813

(2)研究協力者

Ashok Mulchandani カリフォルニア大学リバーサイド校・教授