

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25249111

研究課題名(和文)3次元ナノ界面の大規模創製と、蓄電デバイス電極への展開

研究課題名(英文)Creation of three-dimensional nano-scale interface at large scale and its application to electric energy storage devices

研究代表者

野田 優 (Noda, Suguru)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50312997

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 27,800,000円

研究成果の概要(和文)：新規活物質による蓄電デバイスの革新に向け、簡易・高速・高収率プロセスにより三次元ナノ構造電極を開発した。Siは黒鉛の10倍の負極容量を持つ。数 μm 厚さのSiおよびSi-Cu多孔質負極のCu集電体上への1分での作製を、安価なバルク原料で急速蒸着法により実現した。純度99.6 wt%超のサブミリメートル長の数層カーボンナノチューブ(CNT)を流動層で半連続合成、このCNTは精製処理なしに各種用途に利用できる。CNTを活性炭、コバルト酸リチウムや黒鉛と共分散・ろ過して数10 μm 厚さの自立膜を作製、金属細線での部分的コンタクトで電極動作した。キャパシタや二次電池での重い金属集電体の利用の最小化を図る。

研究成果の概要(英文)：Toward innovation of electric energy storage using emerging capacitive materials, three-dimensional nanostructured electrodes are developed via simple, rapid, high-yield processes. Si has a ten-times higher theoretical anode capacity than graphite. Several μm -thick, porous Si and Si-Cu alloy anodes are formed directly on Cu current collectors in 1 min from inexpensive and safe sources of their bulks via rapid vapor deposition method. Over 99.6 wt%-pure, submillimeter-long few-wall carbon nanotubes (CNTs) are produced semi-continuously via fluidized-bed method, which are ready for use without purification. CNTs are co-dispersed and co-filtrated with capacitive materials such as activated carbon, lithium cobalt oxide, and graphite to create self-supporting, tens μm -thick films. Such films work as electrodes with line contact with metal wires, and such architecture will minimize the use of heavy current collectors of metals in electrochemical capacitors and rechargeable batteries.

研究分野：反応工学、材料プロセス

 キーワード：簡易製膜プロセス 高速・高収率製造 二次電池電極 キャパシタ電極 ナノ界面 3次元化 カーボン
ナノチューブ シリコン

1. 研究開始当初の背景

近年の二次電池など蓄電デバイスの性能向上は目覚ましいが、自動車やスマートグリッドなどでのエネルギー技術に本格的に用いるには、更なる高性能化と低コスト化が欠かせない。例えばリチウムイオン電池では、従来、正極にコバルト酸リチウム、負極にグラファイトを用い、 Li^+ をインターカレーションさせることで安定な充放電を実現してきたが、これら“丈夫な容器”の重量・体積が大きく、更なる高容量化は困難である。一方で、例えば負極をシリコンに代えると活物質重量あたりの容量は10倍強にもなる。しかし、満充電時の $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ や $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ の化学式に表れるようにほとんどがリチウムとなり、4倍もの体積変化を伴うため、初期容量は大きいものの急速に劣化する難題がある。この課題を解決すべく、ナノ粒子・ナノワイヤー・ナノコンポジット等が検討され、優れた容量・出力密度が論文発表されているが、多くは厚くて重い金属の集電極を無視し、薄く塗布した活物質の重量・体積を基準に容量・出力密度を算出しており、実用的でない。実用にはデバイス重量あたりの性能が重要であり、2次元の薄膜ではなく3次元の厚膜としてナノ界面を構築する必要がある。

2. 研究の目的

我々は、実用的な蓄電デバイスの開発には、ナノスケールの界面を2次元の薄層ではなく3次元の厚膜として、しかも低コストに高速に製造することが不可欠と考える。高容量化には正負極が充放電時に構造変化することを前提とし、厚膜で深刻になるこの問題に正面から取り組む新たなアプローチが必要と考える。そこで、活物質の多孔質厚膜を用い個々の電極内で体積変化を吸収する“ポーラス電極”に加え、従来とは異なり正負両極を柔軟な材料で構成して“ソフト電極”を作り、一方が膨張する際には他方が収縮してデバイス全体で体積を保存する“ソフト電池”という新たな概念も提唱する。その実現に向け、本提案では3次元ナノ界面を有する“ポーラス電極”および“ソフト電極”の高速製造および機能化技術を開発する。

3. 研究の方法

独自の急速蒸着法により各種 Si 系合金の多孔質厚膜を金属集電体上に形成し、微細構造を評価・制御する。蓄電デバイスの専門家との連携によりリチウムイオン電池負極特性を評価し、電池電極に適した“ポーラス電極”構造とその製法を明らかにする。また、独自の流動層連続合成法により長尺 CNT を層数制御して合成し、分散・ろ過により柔軟で良導電性の CNT スポンジ自立膜を開発する。ま

ずは CNT 粉末、分散液、およびスポンジを蓄電デバイスの専門家に提供し、各種電極の特性向上を検討してもらう。更に、CNT スポンジへの後処理による活物質の包含、CNT スポンジ形成中の活物質の同時包含など、活物質の物性にあった複合化手法を共同で検討、“ソフト電極”を開発し、特性を評価する。以上を通じ、蓄電利用に適した3次元ナノ界面の構造を明らかにし、その高速製造法を確立する。

4. 研究成果

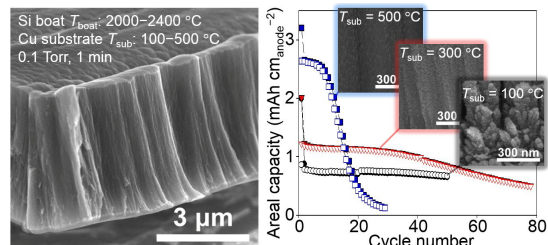
の二本柱で研究開発を推進した。項目名の末尾の数字は、5. 主な発表論文等での〔雑誌論文〕の番号である。

Si 系合金多孔質厚膜の急速蒸着およびポーラス電極の蓄電応用検討

リチウム二次電池負極用の Si ナノ構造体は、化学気相成長(CVD)法による作製が盛んだが、原料のシランは爆発性でコストも高い。一方で、固体 Si を原料とした蒸着法は一般に高温の基板に高結晶性の Si を丁寧に製膜するのに用いられる。蒸着法にて原料 Si を融点より大幅に高温に加熱して蒸気圧を高め製膜速度を向上するとともに、低温の Cu 集電体に蒸着することで多孔質膜の形成を試みた。

多孔質 Si 厚膜の1分蒸着[8]

カーボンボートの通電加熱により Si を融点 1414°C よりも大幅に高温の 2000°C 以上に加熱、1 min で数 μm 以上の多孔質 Si 膜の作製を実現した。Cu 集電体を $100\text{--}500^\circ\text{C}$ と低温に保ち蒸着すると多孔質膜が得られ、 600°C にて 10 min 後アニールすると多孔性を保ったまま界面の密着性を向上できた。金属 Li を対極に半電池を作製し充放電特性を評価した。 500°C で製膜した低空隙率の Si 膜は初期容量は高いものの 10–20 サイクルで急激に容量が低下、充放電時の体積変化を緩和できなかったと考えられる。 100°C で製膜した高空隙率の Si 膜は初期容量は低いものの 50 サイクル以上、安定に動作した。

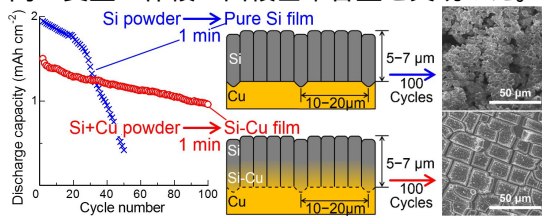


Si powder → Micrometre-thick porous Si films on Cu in 1 min

多孔質 Si-Cu 組成傾斜合金厚膜の1分蒸着[6]

サイクル特性を更に向上すべく、Cu 集電体から連続的に組成が Si へと変化する Si-Cu 組成傾斜膜を検討した。Cu は Si より蒸気圧が高いため、混合物を蒸着すると初期に Cu が、

後期に Si が優先的に蒸着され、目的の組成傾斜構造を作れると考えた。Cu 集電体を 100 °C に保ち、1 min で 3–7 μm 以上の多孔質厚膜を作製、Si 原料に Cu を 5–20 wt% 混合することで膜厚全体にわたり Cu の組成傾斜構造を作りこめた。この膜を 600 °C にて 10 min 後アニールすると断面を作製しても膜と基板間にクラックを生じないほど界面の密着性を向上できた。金属 Li を対極に半電池を作製し充放電特性を評価した。Si 源に Cu を 5 wt% 添加するだけでサイクル安定性が顕著に向上、多孔質膜の Cu 箔からの剥離を防止できることが分かった。100 サイクル時に 1250 mAh g_{film}^{-1} , 1956 mAh cm_{film}^{-2} , 0.96 mAh cm_{anode}^{-2} の高い質量・体積・面積基準容量を実現した。

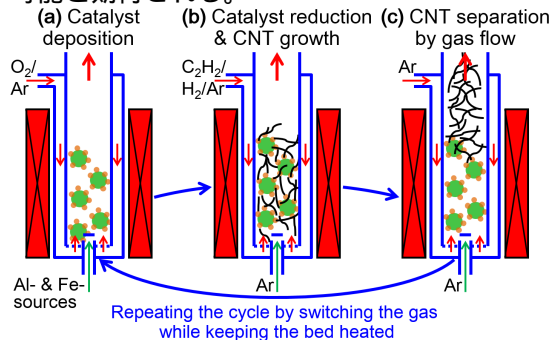


長尺 CNT の連続合成、良導性 CNT スポンジの開発、およびソフト電極の蓄電応用検討
現在の電池電極は厚さ 15 μm 程度の金属箔に、活物質をバインダと導電性フィラとともに塗布して作製されている。各種高容量活物質の研究開発も盛んだが、前記集電体に厚さ 1 μm 程度と薄く塗った研究が多く、実用的ではない。高容量活物質の多くは厚塗りをする性能がでない難題がある。一方で、我々は独自の流動層法により、直径数 nm、長さ数 100 μm の数層 CNT の高速・高収率半連続合成を実現している。この CNT を分散・ろ過すると、スポンジ状の自立膜を容易に作製できる。厚さ 100 μm の膜は、3 mg/cm² 程度と軽く、80–90% の空隙率と 10,000 cm²/cm² もの内部表面積を有するため、活物質を個々の CNT に数 nm と薄塗りしても厚さ数 10 μm 相当と多量の活物質を保持できることになる。容量に寄与しない金属箔集電体やバインダを用いない、新規な電極の開発を試みた。

純度 99.6 wt% 超の長尺 CNT の流動層合成 [9]

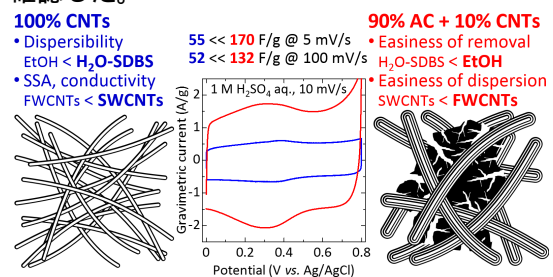
我々の流動層半連続合成法は、アセチレンを原料に、滞留時間 0.3 s で炭素収率 70% と高速・高収率に CNT を合成可能であった。しかし、原料ガスを高速に流通するためスケールアップ時に槽内が冷え、またセラミックビーズ上への触媒担持の際に供給する触媒原料蒸気が分散板上に付着し、分散板が徐々に詰まる問題があった。そこで熱交換型流動層を考案、原料を外管上部から供給して下降中に予熱し、分散板を通して内管の槽内にガスを供給したところ、管径を拡大し流量を増やしても槽内の均一加熱を実現できた。加えて、分散板を

貫通して触媒原料蒸気供給管を設置し、分散板を詰まらせることなく触媒担持を可能とした。この装置で触媒条件と CVD 条件を丁寧に最適化、平均直径 6–7 nm、平均三層、炭素純度 99.6–99.8 wt%、Fe 不純物 0.02 wt% 以下の CNT を得た。この CNT は未精製の状態で市販の超高純度精製品よりも高純度であり、電池も含め多くの用途で精製処理なしで利用可能と期待される。



活性炭-CNT 複合厚膜の簡易作製とキャパシタ動作 [7]

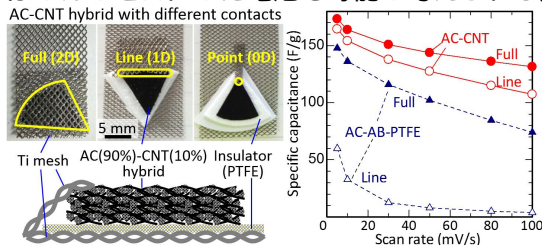
上記 CNT を用いたソフト電極の開発に、電気化学キャパシタから着手した。キャパシタでは高比表面積で高い電気二重層容量を実現できる活性炭(AC)が広く用いられている。一方で、CNT の高比表面積と導電性を生かした、純 CNT 電極も報告されている。CNT では単層 CNT が 1315 m²/g の理論表面積を有すが、AC の 2000–3500 m²/g には及ばない。そこで、数層 CNT を導電性マトリクス、AC を活物質とした複合電極の開発を試みた。AC と CNT をエタノール中で超音波分散し、ろ過することで 10 wt% の CNT で 90 wt% の AC を保持した自立膜を作製した。希硫酸を電解液にキャパシタ性能を調べたところ、安価な材料の組み合わせである AC-CNT は、高価な単層 CNT のみの電極の約 3 倍の容量を示した。CNT マトリクスに活物質を包含する方法の有効性を確認した。



活性炭-CNT 自立厚膜電極の金属箔レスキャパシタ動作 [10]

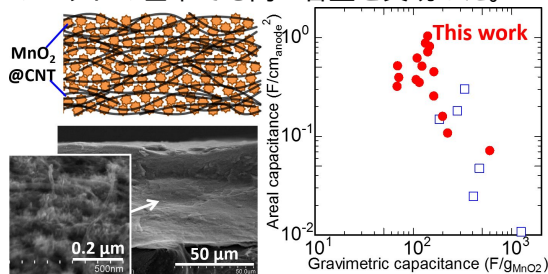
この AC-CNT 膜は CNT により導電性を示す。キャパシタ電極は、通常は金属メッシュで全面にコンタクトを取った状態で容量が評価されるが、AC-CNT の一端にコンタクトを取るだけでキャパシタ動作を試みた。活性炭に導電材のアセチレンブラックとバインダの

PTFE を加える通常法の電極では、全面コンタクトでは動作するものの、線状および点状コンタクトでは容量をほとんど示さなかった。一方で、AC-CNT 電極では、線状コンタクトで十分に高速に動作し、点状コンタクトでもある程度動作することが分かった。CNT ベース自立膜電極に金属細線を組み合わせると、金属の質量をほとんどゼロにできる。容量に寄与しない成分（金属集電体とバインダ）をほとんどゼロにした電池も可能と考えられる。



MnO₂-CNT 自立厚膜電極の電着法による作製と疑似容量キャパシタ動作[3]

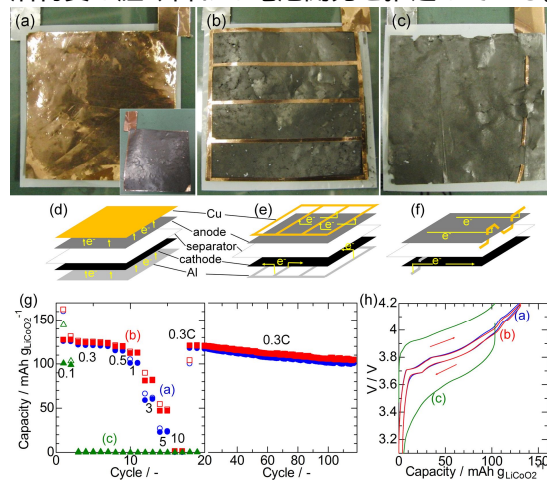
電気化学キャパシタの高容量化に向け、電気二重層容量に、酸化還元反応の疑似容量を加える研究が盛んになされている。MnO₂ は高い理論容量と安価で豊富な資源、および高い環境適合性から期待されている。しかし高容量を報告している研究の多くは、活物質層を薄く塗り重い集電体を無視したものであり、実用には厚い電極で如何に高容量を出すかが重要となる。そこで我々は、CNT スポンジ状自立膜を電極に MnSO₄ を電気化学酸化し MnO₂ 粒子を CNT 膜中に析出することを試みた。定電位、定電流、パルス電位の異なる電着モードを検討、過電圧を高くし MnO₂ 粒子の核生成密度を上げながらも、電着を遅くし Mn²⁺ の拡散を促進し CNT 膜中への均一な MnO₂ 粒子の担持を図った。結果、62 μm と厚く 1.09 g/cm³ と密で、MnO₂ 82 wt% の高担持率の電極にて、120 F_{total}/g_{electrode}, 131 F_{total}/cm³, 0.81 F_{total}/cm² (at 2 mV/s) と質量・体積・面積のいずれの基準でも高い容量を実現した。



コバルト酸リチウムと黒鉛への CNT 1 wt% 添加による自立膜正負極と金属箔レス・バインダレス全電池[2]

CNT スポンジベースの電極のリチウムイオン電池への展開を検討した。標準的な正極および負極活物質であるコバルト酸リチウムおよび黒鉛の粉末に、CNT を 1 wt% 添加、イソプロパノール中に超音波分散し、吸引る過

にて複合膜を作製した。活物質 99 wt% に CNT を 1 wt% 添加するだけで自立膜を形成できた。コインセルによる金属 Li を対極とした半電池、正負極を組み合わせた全電池を検討、1 wt% の CNT により理論容量をほぼ引き出した。加えて 50 mm 角の自立膜電極を作製、加工した Al 箔および Cu 箔を正極および負極集電体とし、ラミネート全電池を作製した。結果、Al 箔および Cu 箔をくし形電極に変えても、同等以上の容量とサイクル特性が得られた。直径数 10 μm の金属細線を数 mm おきに設置すれば、金属の質量をほぼゼロにすることができる。現在、この金属箔レス・バインダレス電池電極および全電池を、他の多様な活物質と組み合わせ電池開発を推進している。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

1. B. Lee, C. Lee, T. Liu, K. Eom, Z. Chen, S. Noda, T.F. Fuller, H.D. Jang, * and S.W. Lee* "Hierarchical networks of redox-active reduced crumpled graphene oxide and functionalized few-walled carbon nanotube for rapid electrochemical energy storage," *Nanoscale* 8 (24), 12330-12338 (2016). (査読有)
2. K. Hasegawa and S. Noda*, "Lithium ion batteries made of electrodes with 99 wt% active materials and 1 wt% carbon nanotubes without binder or metal foils," *J. Power Sources* 321, 155-162 (2016). (査読有)
3. M. Narubayashi, Z. Chen, K. Hasegawa, and S. Noda*, "50-100-μm-thick pseudocapacitive electrodes of MnO₂ nanoparticles uniformly electrodeposited in carbon nanotube papers," *RSC Adv.* 6 (47), 41496-41505 (2016). (査読有)
4. T. Liu, R. Kaviani, Z. Chen, S.S. Cruz, S. Noda, and S.W. Lee*, "Biomass-derived carbonaceous positive electrodes for sustainable lithium-ion storage," *Nanoscale* 8

- (6), 3671-3677 (2016). (査読有)
5. J. C. Bachman, R. Kaviani, D. J. Graham, D.Y. Kim, S. Noda, D. G. Nocera*, Y. Shao-Horn*, and S.W. Lee*, "Electrochemical polymerization of pyrene derivatives on functionalized carbon nanotubes for pseudocapacitive electrodes," *Nat. Commun.* 6, 7040 (2015). (査読有)
 6. J. Lee, K. Hasegawa, T. Momma, T. Osaka, S. Noda*, "One-minute deposition of micrometre-thick porous Si-Cu anodes with compositional gradients on Cu current collectors for lithium secondary batteries," *J. Power Sources* 286, 540-550 (2015). (査読有)
 7. R. Quintero, D.Y. Kim, K. Hasegawa, Y. Yamada, A. Yamada, and S. Noda*, "Important factors for effective use of carbon nanotube matrices in electrochemical capacitor hybrid electrodes without binding additives," *RSC Adv.* 5 (21), 16101-16111 (2015). (査読有)
 8. J. Lee and S. Noda*, "One-minute deposition of micrometre-thick porous Si anodes for lithium ion batteries," *RSC Adv.* 5 (4), 2938-2946 (2015). (査読有)
 9. Z. Chen, D.Y. Kim, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda*, "Over 99.6 wt%-pure, sub-millimeter-long carbon nanotubes realized by fluidized-bed with careful control of the catalyst and carbon feeds," *Carbon* 80, 339-350 (2014). (査読有)
 10. R. Quintero, D.Y. Kim, K. Hasegawa, Y. Yamada, A. Yamada, and S. Noda*, "Carbon nanotube 3D current collectors for lightweight, high performance and low cost supercapacitor electrodes," *RSC Adv.* 4 (16), 8230-8237 (2014). (査読有)

[学会発表](計 79 件)

1. S. Noda, "Fluidized-bed production of sub-millimeter-long carbon nanotubes and their application to electrochemical energy storage devices," Nanotechnology Materials and Devices (NMD) Workshop, University of Dayton River Campus, Dayton, OH, USA, May 24, 2016 (invited).
2. S. Noda, "Fluidized-bed production of sub-millimeter-long carbon nanotubes and their application to electrochemical energy storage devices," The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 18, 2015 (invited).
3. 野田 優 「カーボンナノチューブのカスタム合成：基板上合成，気相合成，流動層合成と，応用」早稲田大学各務記念材料技術研究所オープンセミナー「炭素材料・軽元素材料が拓く次世代デバイス」東京都新宿区 2015 年 10 月 20 日 (invited) .
4. S. Noda, "Simple fabrication of carbon

- nanotube-based materials for energy storage and electronic applications," The 6th A3 Symposium on Emerging Materials - Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment, I3-5, Fukuoka, Fukuoka, Nov. 11, 2015 (invited).
5. 野田 優 「カーボンナノチューブの触媒成長の理解とカスタム合成」日本セラミックス協会 第 49 回基礎科学部会セミナー，愛知県名古屋市，2015 年 7 月 17 日 (invited) .
 6. 野田 優 「カーボンナノチューブおよびグラフェンの基板上成長機構と合成技術」触媒学会千葉地区講演会「触媒と炭素材料」，千葉県千葉市，2015 年 6 月 5 日 (invited)
 7. S. Noda, "Understanding and controlling chemistries for CNT synthesis in scales from catalysts to reactors," Guadalupe Workshop VII: Workshop on Nucleation and Growth Mechanisms of Single Wall Carbon Nanotubes, Bandera, TX, USA, Apr. 13, 2015 (invited).
 8. 野田 優 「カーボンナノチューブのカスタム合成：基板上合成，気相合成，流動層合成と，応用」"Custom production of carbon nanotubes: on substrate, in the gas-phase, by fluidized bed, and applications," 化学工学会反応工学会 第 10 回反好会(反応工学会若手会)講演会，東京都大田区，2015 年 3 月 18 日(invited).
 9. S. Noda, "Efficient production of carbon nanotubes and Si nanostructures in three dimensions for electrochemical energy storage," Gordon Research Conference on Nanomaterials for Applications in Energy Technology - Energy Conversion, Storage, and Transport, Ventura, CA, USA, Feb. 24, 2015 (invited).
 10. 野田 優 「カーボンナノチューブのカスタム合成：基板上合成，気相合成，流動層合成と，応用」粉体工学会 関東談話会「早稲田大学における粉体操作への取り組み」，東京都新宿区 2014 年 12 月 16 日(invited) .
 11. S. Noda, "Understand why carbon nanotubes form and customize how to produce carbon nanotubes," Waseda University & Singapore Polytechnic Joint Symposium 2014 on "Advanced Materials", Shinjuku-ku, Tokyo, Dec. 5, 2014 (invited).
 12. S. Noda, "Efficient and controlled synthesis of carbon nanotubes for electrochemical energy storage devices," 5th A3 Symposium on Emerging Materials - sp2 Nanocarbon for Energy 2014, Tianjin, China, Oct. 21, 2014 (invited).
 13. 野田 優 「カーボンナノチューブの触媒成長の理解、カスタム合成と応用」新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会 高

選択性反応分科会シンポジウム，東京都千代田区，2014年10月17日(invited)。

14. °野田 優「カーボンナノチューブおよびグラフェンの基板上成長機構と合成技術」芝浦工業大学グリーンイノベーション研究センター 第4回グリーンイノベーション研究会，東京都江東区，2014年6月23日(invited)。
15. °野田 優「なぜを理解し、どう創る：カーボンナノチューブの触媒成長の理解と、用途に合わせたカスタム合成」 広島大学大学院工学研究科・研究院 化学工学専攻 化学工学特別講演会，広島県東広島市，2014年4月4日(invited)。
16. °S. Noda, "Efficient production of submillimeter-long carbon nanotubes and their application to energy-storage and flexible devices," International Workshop on Energy Devices and Nanotechnology, Yamagata University, Yonezawa, Yamagata, Japan, Mar. 13, 2014 (invited).
17. °S. Noda, "Understanding & customizing rapid millimeter-scale growth of carbon nanotubes," Royal Society International Scientific Seminar, Nanomaterials by Design - Manufacturing carbon nanomaterials for future markets, The Royal Society at Chicheley Hall, Buckinghamshire, UK, Mar. 3, 2014 (invited).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

名称：複合膜及びその製造方法
発明者：野田 優，青井 慈喜，森川 裕介，本田 陽一郎
権利者：学校法人早稲田大学，JX 日鉱日石エネルギー株式会社
種類：特許
番号：PCT/JP2016/055888
出願年月日：2016年2月26日
国内外の別：国外

名称：自立した銅薄膜の製造方法
発明者：野田 優，青井 慈喜
権利者：学校法人早稲田大学，JX 日鉱日石エネルギー株式会社
種類：特許
番号：特願 2015-056753
出願年月日：2015年3月19日
国内外の別：国内

名称：複合膜及びその製造方法
発明者：野田 優，青井 慈喜，森川 裕介
権利者：学校法人早稲田大学，JX 日鉱日石エネルギー株式会社

種類：特許

番号：特願 2015-043021

出願年月日：2015年3月4日

国内外の別：国内

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.f.waseda.jp/noda/index-j.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

野田 優 (NODA, Suguru)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：50312997

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

山田 淳夫 (YAMADA, Atsuo)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：30359690

山田 裕貴 (YAMADA, Yuki)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：30598488

獨古 薫 (DOKKO, Kaoru)
横浜国立大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：70438117

門間 聰之 (MOMMA, Toshiyuki)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：10277840

(4)研究協力者

長谷川 繫 (HASEGAWA, Kei)
キンテーロ レストレポ リカルド
(QUINTERO RESTREPO, Ricardo)
李 重昊 (LEE, Jungho)
陳 忠明 (CHEN, Zhongming)
川端 孝祐 (KAWABATA, Kosuke)
成林 美里 (NARUBAYASHI, Misato)
青井 慈喜 (AOI, Shigeki)
小輪瀬 敬之 (KOWASE, Takayuki)
蜂谷 宗一郎 (HACHIYA, Soichiro)
堀 圭佑 (HORI, Keisuke)
森川 裕介 (MORIKAWA, Yusuke)
葛原 颯己 (KUZUHARA, Soki)
本田 陽一郎 (HONDA, Yoichiro)
山片 豪 (YAMAGATA, Go)
大沢 利男 (OSAWA, Toshio)