

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810102

研究課題名(和文) 銅ナノ構造体の光アンテナ能を最大限に活かした光エネルギー変換系の高効率化

研究課題名(英文) Development of highly efficient light energy conversion systems utilizing light antenna effects of plasmonic Cu nanostructures

研究代表者

須川 晃資 (SUGAWA, Kosuke)

日本大学・理工学部・助教

研究者番号：40580204

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、金属ナノ材料の特異な光現象(局在型表面プラズモン共鳴：LSPR)を利用するプラズモニック光エネルギー変換素子の実用に向けて、安価な銅のLSPRを利用した高効率光電変換素子、高性能光触媒の開発を目指した。プラズモニック周期性銅ナノ構造上と光吸収相層としてポルフィリン単分子膜から成る光電変換素子は、LSPRを発現しない光電変換素子と比して約59倍もの増強された光電流を生成した。一方、周期性銅ナノ構造の酸化によって構築されたCu₂O/Cu光触媒は、可視/近赤外光の照射によって効果的な光触媒活性を示した。また、その分解速度はLSPRを発現しない素子と比して、約84倍も速かった。

研究成果の概要(英文)：In this study, I aimed for the development of highly efficient photoelectric conversion systems and high performance photocatalysts based on inexpensive Cu nanostructures for the practical application of plasmonic light energy conversion systems utilizing the particular optical phenomenon of metal nanomaterials (localized surface plasmon resonance: LSPR). It was found that the photoelectric conversion systems consisting of the hybrids of porphyrin monolayers as a photoabsorbing layer and plasmonic Cu arrayed structures generated 59 times larger photocurrent signal, as compared with the non-plasmonic photoelectric conversion system based on the planar Cu electrode. On the other hand, Cu₂O/Cu plasmonic photocatalysts, which were prepared by oxidizing the Cu arrayed structures, exhibited effective photocatalytic activity by irradiating them with visible/near-infrared light. In addition, the decomposition rate was 84 times faster than that of non-plasmonic Cu₂O/Cu photocatalyst.

研究分野：機能物質化学，光化学，電気化学，ナノ化学

キーワード：局在型表面プラズモン共鳴 ナノ粒子 銅ナノ構造 光電変換反応 光触媒 太陽光エネルギー

1. 研究開始当初の背景

人工光合成や光触媒をはじめとする光エネルギー変換素子の抜本的な高効率化は、環境調和社会の実現に大きく貢献できる。そのための方策の一つとして、金属ナノ構造の特異な光現象 (局在型表面プラズモン共鳴: LSPR) の活用に注目が集まっている。すなわち、ナノレベルの微細な金属構造 (プラズモニック材料) は、LSPR 現象に伴い金属/媒質界面ナノ空間において著しく強められた光電場空間を伴い、光/物質間相互作用を飛躍的に強める反応場として機能しうる。これまでに、有機色素分子、金属酸化物半導体、金属錯体分子など種々の光機能性材料と、プラズモニック材料との合目的な複合化によって、光、光電気化学機能の向上現象が見出されてきた。しかし、未だ望みの飛躍的機能向上に至った例は少ない。さらに、光機能材料は安価かつ汎用な材質で構成される一方、プラズモニック材料の大半は高価な金・銀で構成される。以上の観点より、これら素子は産業貢献が可能な段階に達していない。

2. 研究の目的

上記背景を踏まえ、本研究では安価なプラズモニック材料として銅で構成されるナノ材料に着目し、その LSPR 特性を理論・実験の両面より検証を行いつつ、光/物質間相互作用の増強に基づく高効率光電気化学素子の開発を目指した。具体的目標を以下に示す。

- (1) 銅ナノ構造/有機色素分子複合化による高性能光電変換素子の開発
- (2) 銅ナノ構造/酸化銅 (I) (Cu_2O) 複合構造による高効率可視光応答光触媒の開発

また、次世代の有用なプラズモニック材料の発見を目指し、その他金属種の LSPR 特性を調査した。

3. 研究の方法

上記目標の遂行のための研究手法は以下のように設定した。

- (1) 銅ナノ構造の設計・構築：特に光電気化学素子への応用を鑑み、汎用に数 cm^2 オーダーで作製が可能なボトムアップ法による構築を目指した。
- (2) 銅ナノ構造/有機色素分子複合光電変換素子の開発：(1)で作製した構造を電極基板とし、これに有機色素分子を酸化抑制超薄膜の修飾を介して単分子層レベルで修飾して素子とした。
- (3) 銅ナノ構造/酸化銅 (I) 複合構造による高効率可視光応答光触媒の開発：(1)で作製した構造を穏和な条件下で酸化させることにより自発的に銅ナノ構造/ Cu_2O 複合体を構築し、光触媒材料とした。

4. 研究成果

- (1) 銅ナノ構造の設計・構築：申請者は過去の研究において、銅種の LSPR は銅の本質的な誘電特性に起因し、約 600 nm 以上の波長域でのみ、高効率励起が可能であることを見

出している。すなわち、銅の LSPR の有効活用には、発現波長の制御、および大面積 (数 cm^2 オーダー) に渡る均一形状の構築が可能銅ナノ構造体が求められる。本研究では過去に申請者が開発した、シリカ微粒子の2次元コロイド結晶の上面半球上に銅薄膜が修飾された、周期性銅ナノ構造 (銅ハーフシェルアレイ: $\text{CuHS}(d)$, d : シリカ微粒子径 (nm), 図 1) を活用することとした。



図 1. CuHS 構造の作製スキームおよび走査型電子顕微鏡像。

当該構造は、ボトムアップ的手法で数 cm^2 オーダーで作製可能であり、下地のシリカ微粒子径の調整によって LSPR 発現波長を精緻に調整可能、かつ、シリカ微粒子間の接合領域において飛躍的な増強光電場の発現が見込めるなど、上記必要条件を十分に満たす。

(2) 銅ナノ構造/有機色素分子複合光電変換素子の開発 (雑誌論文②に該当)

①素子設計：銅ナノ構造の光電変換素子への応用において、最も懸念すべきは構造表面の酸化である。銅は大気中で容易に酸化し、銅の LSPR を大きく減衰させる要因となる。さらに、酸化により生成する Cu_2O は可視光で光電子励起が誘起される低バンドギャップ半導体である故、光電変換素子の光誘起電子移動機構に大きく影響を及ぼしうる。そこで、CuHS 構造上に電子移動が可能なほどの極薄な酸化抑制層を修飾し、これを介して有機色素分子を固定した光電変換素子を設計した (図 2)。

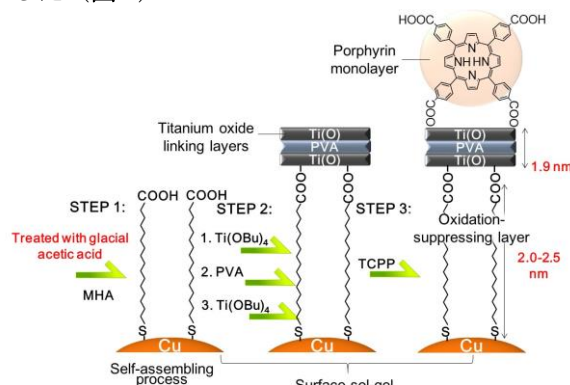


図 2. TCPP/CuHS から成る光電変換素子の作製スキーム。

具体的には、平均粒子径 160, 260, および 330 nm のシリカ微粒子から成る2次元コロイド結晶上に、熱蒸着法により銅 (膜厚: (シリカ微粒子径 (nm)) / 2) を堆積させて CuHS

を作製した。これに、酸化抑制層として長鎖アルキルを有するメルカプトヘキサデカン酸 (MHA) の自己組織化単分子膜を修飾し、これにポリビニルアルコールを含む酸化チタン層を、表面ゾルゲル法を利用して修飾し、次いで色素分子としてポルフィリン誘導體 (TCPP) を単分子層として固定した (TCPP/CuHS)。酸化抑制層の総膜厚は約 4 nm 程度と見積もられた (図 2)。

②光学特性解析： 酸化抑制層が修飾された CuHS のオージェ電子スペクトルの、空気中での経時変化を図 3 示す。参照とした酸化抑制層が存在しない構造表面では、約 1 時間で著しく酸化が進行し、 Cu_2O の形成が確認された。一方、抑制層が修飾された構造では飛躍的に Cu_2O の生成が抑制されていた (図 3)。なお、それでもわずかに生成したであろう Cu_2O は光電気化学特性に何ら影響を及ぼさないことを実証した。

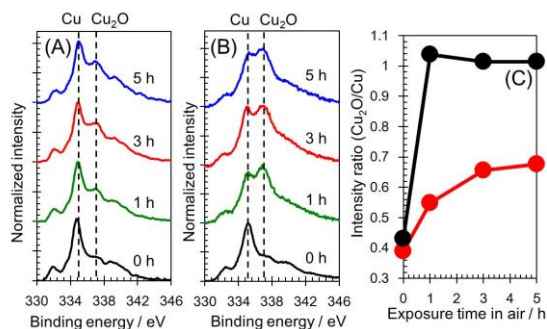


図 3. (A) 酸化抑制層修飾, および(B)未修飾 CuHS 表面の Cu LMM オージェ電子スペクトルの経時変化. (C) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ピーク強度比の経時変化プロット図

次に、この素子の LSPR 特性を調査するために、反射吸収スペクトル測定を行った (図 4)。結果、CuHS(160, 260, 330)は、それぞれ 596, 703, 762 nm に明確な LSPR 励起に基づく反射光現象 (ディップ) を示した。一方、CuHS(160)では、反射率の減少が他の構造と比べて浅く、LSPR の励起効率が低い様子が認められた。これは LSPR 波長における銅の誘電関数の虚部 (ϵ_2) が比較的高い故に、LSPR の高効率な減衰現象が誘起された結果であると考えられた。

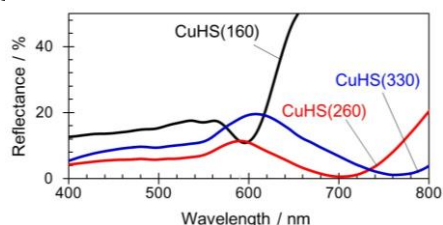


図 4. CuHS の水中での反射吸収スペクトル。

③光電流増強特性： CuHS 上に配置された TCPP 分子の光電流作用スペクトルは、3 極式セルを用いて、電子受容分子 (メチルピオローゲン) を含む電解質水溶液にて測定された。Q 帯波長域における測定結果を図 5(A)に示す。

参照として作製した銅平滑電極上に修飾された TCPP (TCPP/CuP) と比して CuHS(260, 330)上の TCPP は、それぞれ最大で 59, 20 倍もの増強された光電流を生成した。この増強度は、先に報告した金周期構造を凌ぐものである。CuHS(260)上の方が、増強度が顕著に高いのは、当該構造の LSPR 波長が TCPP の Q 帯波長域と効果的に重複しているためであると考えられた。また、図 5(B)に示す通り、CuHS(160)上では最大で 10 倍程度の増強しか得られなかった。これは、上述の銅の LSPR の効率的な減衰に起因すると推察された。

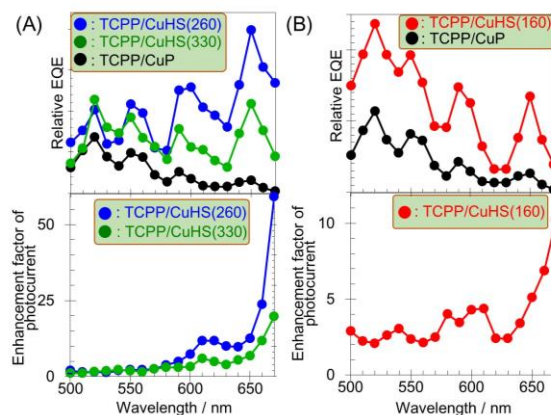


図 5. (A) TCPP/CuHS(260, 330), (B) TCPP/CuHS(160)の光電流作用スペクトル. いずれにも参照として TCPP/CuP の作用スペクトルも記載した。

さらに、各構造体の波長 670 nm における光電場強度を、有限時間差分 (FDTD) 法を利用して算出したところ、光電流の増強度との明確な関連性が見出された (図 6)。以上の結果より、安価な銅の効率的 LSPR 励起に基づいて、金のプラズモニック材料を凌ぐほどの強光電場が発現し、この場内に配置された色素分子の光励起効率を格段に高め、光電変換反応を飛躍的に向上させることが実証された (図 6)。すなわち、銅ナノ構造が優秀なナノ光アンテナであることを示しており、高性能プラズモニック光電気化学素子の産業貢献を促進する結果と言える。

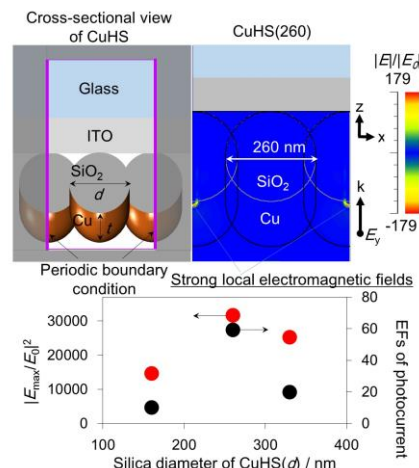


図 6. FDTD 法による CuHS の水中における電場計算と、電場強度と光電流増強度の関連性。

(3) 銅ナノ構造／酸化銅 (I) 複合構造による高効率可視光応答光触媒の開発 (雑誌論文①に該当)

①素子設計： 半導体ナノ材料とプラズモン材料間の相互作用による光触媒活性の増強現象では、上述のナノ光アンテナ効果に加え、金属／半導体間のプラズモン誘起電子・エネルギー移動など多様な機構が提案されている。本研究では、これら機構の解明も見据えた素子設計を試みた。すなわち、Cu₂Oのバンドギャップ吸収端が約 630 nm に存在する故、この吸光係数の低い波長域に LSPR を発現させた素子 (シリカ粒子径 224 nm を利用)、および Cu₂O が光吸収を示さない近赤外域で LSPR が発現する素子 (シリカ粒子径 543 nm を利用) である。また、過度な Cu₂O の生成は、LSPR の減衰を導く故、酸素雰囲気下にて穏和に酸化させて構造上に再現性良く Cu₂O 超薄膜を形成させた。(Cu₂O/CuHS(d), 図 7)。

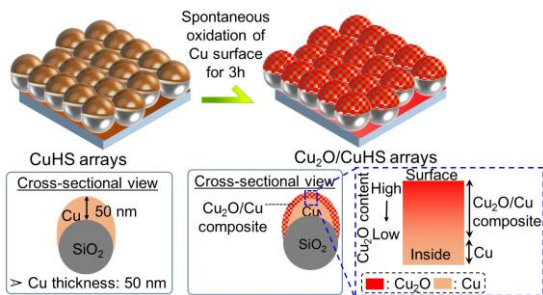


図 7. Cu₂O/CuHS の概観と作製スキーム。

②光学・構造特性解析： 構築した Cu₂O/CuHS(224, 543) の水中での反射吸収スペクトルでは、それぞれ 626, 866 nm で LSPR 励起を示したことから、上記の設計指針を満たすことを確認した。この構造組成を XPS 測定により検証したところ、最表面では Cu₂O/Cu が混在し、内部では純な銅で構成された、図 7 に示した階層構造の形成が認められた (図 8(A))。更に、構造最表面の Cu のオージェ電子スペクトルの波形分離から Cu₂O 膜厚を見積った (図 8(B))。結果、Cu₂O の膜厚は、各構造体とも約 3.9 nm であった。また参照とした平滑銅薄膜を用いて作製された階層構造 (Cu₂O/CuP) での Cu₂O 膜厚は 2.2 nm であった。

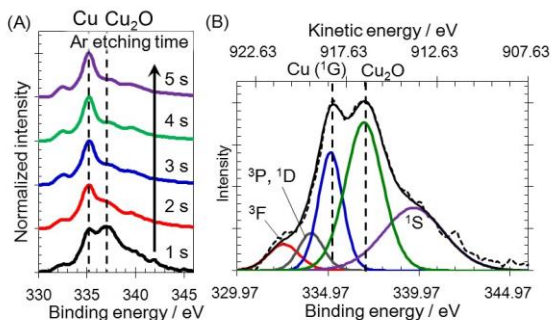


図 8. (A) Cu₂O/CuHS(224) の構造表面、および内部の Cu, Cu₂O の組成, (B) Cu₂O/CuHS(224) 表面の Cu LMM オージェ電子スペクトルの波形分離結果。

③光触媒活性試験： Cu₂O/CuHS 構造の光触媒活性を調査するために、メチルオレンジ (MO) をプローブ分子として利用した分解試験を行った。4 mg/mL の MO を含む水溶液 (2 mL) に構造基板 (サイズ: 0.9 × 2.3 (cm)) を浸漬し、可視・近赤外光 (420-1000 nm) を 3 時間照射した際の MO の吸収ピークの経時変化を調査した。結果、参照とした Cu₂O/CuP では約 5% の分解のみ示した一方、Cu₂O/CuHS では MO の顕著な分解が認められた (図 9(A))。

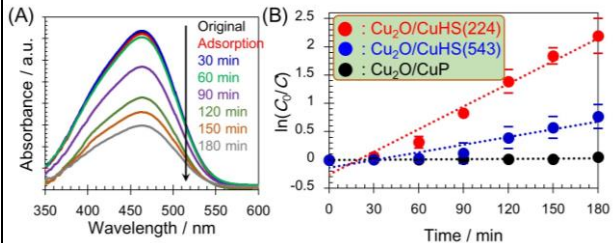


図 9. (A) Cu₂O/CuHS(224) への光照射に伴う MO の吸収スペクトル変化、および (B) 各複合構造の MO 分解の経時変化

これら結果より、Cu₂O/CuP, Cu₂O/CuHS(224, 543) の分解速度定数はそれぞれ、 $(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-4}$, $(4.5 \pm 2.0) \times 10^{-3}$, $(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ と算出され、Cu₂O/CuP と比して Cu₂O/CuHS(224, 543) はそれぞれ 84, 27 倍もの分解速度の上昇が見出された (図 9(B))。この違いは表面積の違いなどでは説明がつかず、LSPR による光触媒活性の増強効果に由来すると考えられた。

次に、照射波長を 420-1000, 520-1000, 600-1000, 700-1000 nm に規定した際の光触媒活性試験より、活性光波長を特定した (図 10)。Cu₂O/CuHS(224, 543) はそれぞれ LSPR 発現波長に該当する 620-700 nm、および 700-1000 nm の照射波長で最も活性が高いことが見出された。この結果は、光触媒活性波長域が Cu₂O のバンドギャップ特性に制限されないことを意味し、特に低エネルギー近赤外光によって顕著な光触媒活性が発現したことは、太陽光の有効活用の点で非常に意義深い。

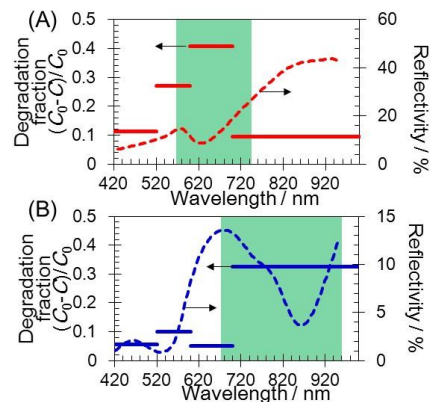


図 10. (A) Cu₂O/CuHS(224), (B) Cu₂O/CuHS(543) の反射吸収スペクトル、および MO 分解効率の照射波長依存性。

さらに、MO の分解を導く活性種を特定するために、候補となる活性種 (スーパーオキシドアニオンラジカル ($\cdot\text{O}_2^-$), ホール (h^+),

ヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)の失活剤の存在下で光触媒活性試験を行ったところ、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuHS}(224, 543)$ 両構造とも、 $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ が主たる活性種であることが確認された。以上の結果より、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuHS}$ 複合構造の光触媒活性機構は、以下のように要約された。

- 1) Cu_2O のバンドギャップ吸収との重複がない近赤外光で光触媒活性が発現した際 ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuHS}(543)$ に該当) では、LSPR に伴って高効率に誘起された銅の内部遷移電子励起に起因して、エネルギー過剰な熱電子が Cu_2O の伝導帯に移動し、 $\cdot\text{O}_2^-$ が生成する (プラズモン誘起電子移動機構: DET)。一方、 CuHS 上では h^+ が生成し、これら 2 種によって MO が分解されると考えられる (図 11(A))。
- 2) Cu_2O のバンドギャップ吸収端との重複がある $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuHS}(224)$ では、上記の電子移動機構に加え、ナノ光アンテナ効果 (LEMF), プラズモン誘起エネルギー移動機構 (PIRET) も $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ の生成に深く関与していると推察される (図 11(B))。

さらに、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ は CuHS の自然酸化によって作製される故、これまでのプラズモニック材料/半導体界面とは全く異なる界面形態 (“相溶”された界面) を有する。これが材料間の電子・エネルギー移動を円滑化した可能性も考えられた。

以上より安価な銅の LSPR を高効率に励起させることにより、半導体材料の光触媒能の飛躍的な向上、および活性波長の広帯域化が可能になることが実証された。これら結果は、基礎科学的にも斬新であり、かつ効率的な太陽光エネルギーの活用技術として環境調和社会に貢献できる意義深い結果である。

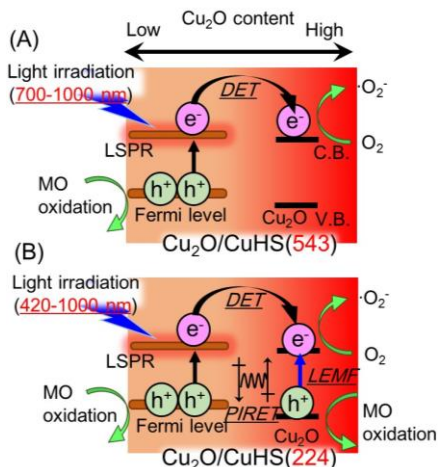


図 11. (A) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuHS}(543)$, (B) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuHS}(224)$ の光照射による MO 分解機構の予想図。

(4) その他成果

①Pd ナノ粒子の LSPR 特性 (雑誌論文⑧) に該当): 本申請では銅のプラズモニクスに注目したが、パラジウム (Pd) ナノ材料も可視~近赤外域で LSPR を発現しうるナノ材料である。そこで球形金ナノ粒子 (直径: 20 ± 1 nm) を核として Pd を被覆した (膜厚: 27 ± 2 nm), 金 (コア) / Pd (シェル) 型ナノ粒子

(Au/PdNSs) を合成し、その LSPR 特性を調査した (図 12)。このコロイド水溶液の消失スペクトルでは、近紫外域 (336 nm) に Pd の双極子モードに帰属される LSPR ピークのみが確認され、理論的な検証から、金の LSPR は完全に遮蔽され、擬似的に Pd ナノ粒子と見ることが可能であると考えられた。

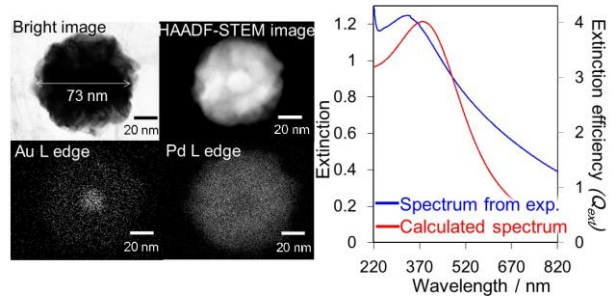


図 12. Au/PdNSs の電子顕微鏡像、およびコロイド水溶液の消失スペクトルおよび計算により求められたスペクトル。

Au/PdNSs を石英セルの内壁上に静電吸着力を利用して固定した後、セル中の溶媒種を変化させて粒子周辺の屈折率を制御したところ、Pd の LSPR ピークは屈折率の上昇に伴って顕著に長波長シフトすることが確認された (図 13)。この結果より、単位屈折率変化当たりのピークシフト量を算出したところ、 286 ± 17 nm/RIU (refractive index per unit) と、同粒子径の金・銀ナノ粒子を遥かに超える屈折率応答感度を有することを明らかにした (金ナノ粒子 (AuNSs): 58 ± 0 , 銀ナノ粒子 (AgNSs): 115 ± 2 nm/RIU)。LSPR ピークの屈折率応答はバイオセンシングをはじめとする非標識センシング技術の根本的現象として期待されている故、Pd ナノ粒子が優秀なセンシング材料であることが見出された。

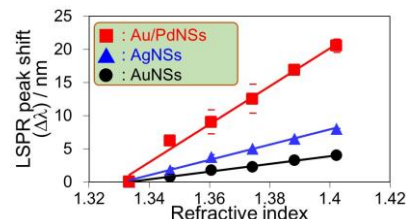


図 13. Au/PdNSs , AuNSs , AgNSs の LSPR ピークの屈折率応答特性。

②周期性銀ナノ構造による光電流異常増強 (雑誌論文④) に該当): 上述のように、周期性銅ナノ構造を利用し、光電流増強現象より銅の LSPR がナノ光アンテナとして有用であることを実証した。一方、極めて強い光電場を発現しうる銀種のプラズモニック材料を利用した光電流増強特性は未検証であった。そこで銀の周期構造を構築し (図 14(A)), この上に自己組織化法でポルフィリン単分子膜を構築して ($\text{Po}/\text{AgHS}(d)$) 光電流特性を調査した。結果、銀平滑電極上 (Po/AgP) と比して、Q 帯域内で最大で 628 倍もの光電流の増強が得られた (図 14(B))。また、LSPR による増強度は 203 倍に及ぶことが検証され

た。以上の異常な光電流増強現象は分子-分子間のエネルギー移動などを遥かに超える無二な現象であり、銀ナノ材料が太陽光有効活用のためのキー材料であることを示した。

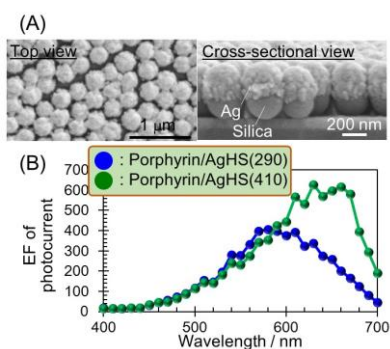


図 14. (A) AgHS(290)の走査型電子顕微鏡像, (B) Po/AgP に対する Po/AgHS(290, 440)の光電流増強度の波長依存性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 18 件)

① Kosuke Sugawa, Natsumi Tsunenari, Hideyuki Takeda, Saki Fujiwara (他 15 名) “Development of Plasmonic Cu₂O/Cu Composite Arrays as Visible- and Near-Infrared-Light-Driven Plasmonic Photocatalysts” (査読あり)

Langmuir, in press (DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01052)

② Kosuke Sugawa, Daisuke Yamaguchi, Natsumi Tsunenari, Koji Uchida (他 12 名) “Efficient Photocurrent Enhancement from Porphyrin Molecules on Plasmonic Copper Arrays: Beneficial Utilization of Copper Nanoantennae on Plasmonic Photoelectric Conversion Systems” (査読あり)

ACS Appl. Mater. Interfaces, **2017**, 9, pp. 750–762.

③ 須川 晃資 “プラズモニック金属ナノ粒子の探索：適材適所を考える” (査読なし) *ケミカルエンジニアリング*, **2017**, 62, pp 52-61.

④ Kosuke Sugawa, Koji Uchida, Naoto Takeshima, Shota Jin (他 7 名) “Extraordinary enhancement of porphyrin photocurrent utilizing plasmonic silver arrays” (査読あり)

Nanoscale, **2016**, 8, pp 15467-15472.

⑤ Kosuke Sugawa, Daiki Sugimoto, Hironobu Tahara, Takumi Eguchi (他 6 名) “Refractive index susceptibility of palladium nanoplates with plasmonic resonance in the visible region” (査読あり)

Opt. Mater. Express, **2016**, 6, pp 859-867.

⑥ 須川 晃資 “銅ナノ構造の高効率表面プラズモン共鳴励起と蛍光増強” (査読なし)

Colloid & Interface Communication, **2016**, 41, pp 30-32. (若手注目研究)

⑦ Kosuke Sugawa, Naoto Takeshima, Koji Uchida, Hironobu Tahara, Shota Jin (他 9 名) “Photocurrent enhancement of porphyrin

molecules over a wide-wavelength region based on combined use of silver nanoprisms with different aspect ratios” (査読あり)

J. Mater. Chem. C, **2015**, 3, pp 11439-11448.

⑧ Kosuke Sugawa, Hironobu Tahara, Ayane Yamashita, Joe Otsuki (他 3 名)

“Refractive Index Susceptibility of the Plasmonic Palladium Nanoparticle: Potential as the Third Plasmonic Sensing Material” (査読あり)

ACS Nano, **2015**, 9, pp 1895–1904.

〔学会発表〕(計 78 件)

① 須川 晃資, 田原 弘宣, 井関 啓人, 山綾音, 大月 穰 “プラズモニック Pd ナノ粒子のセンシング材料としての可能性” (口頭) 第 35 回固体・表面光化学討論会, 2016/11/21-22, (室蘭工業大学 (北海道室蘭市))

② Kosuke Sugawa “Controlling Structures” (招待講演)

BIT's 2nd Annual World Congress of Smart Materials, 2016/3/4-6 (Singapore, Singapore)

③ Kosuke Sugawa “Surface plasmon resonance properties of copper nanostructures and their photochemical applications” (招待講演)

Energy Materials and Nanotechnology (EMN) Guangzhou Meeting, 2015/12/3-6 (Guangzhou, China)

④ Kosuke Sugawa “Effective excitation of copper surface plasmon resonance and fluorescence enhancement application” (招待講演)

2015 International Conference on Small Science, 2015/11/4-7 (Phuket, Thailand)

⑤ 須川 晃資, 山口 大裕, 田村 高大, 大月 穰, “銅ナノ構造の表面プラズモン共鳴を利用したポルフィリンの光電流増強” (口頭) 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 2015/9/10-12, (鹿児島大学 (鹿児島県鹿児島市)).

〔その他〕

ホームページ

<http://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須川 晃資 (SUGAWA, Kosuke)

日本大学・理工学部・助教

研究者番号：40580204

(2) 研究協力者

恒成 夏弥 (TSUNENARI, Natsumi)

山口 大裕 (YAMAGUCHI, Daisuke)

内田 浩樹 (UCHIDA, Koji)

杉本 大樹 (SUGIMOTO, Daiki)

武島 尚人 (TAKESHIMA, Naoto)

田原 弘宣 (TAHARA, Hironobu)