新型電池の開発と材料

小 沢 丈 夫*

1. は じ め に

電力需給の大きな特徴は、生産と消費が同時であることであり、電力技術の大きな課題は、この同時性の制約の中で、一定した電圧と周波数の良質の電力を高い信頼性の下に供給することにある。

エネルギー資源が乏しいわが国は、その多様化がはかられており、このため、発電量を変えにくい硬直的な原

図1 日負荷曲線と運転計画の例⁽¹⁾.
A: 揚水式水力, B: 貯水池式水力, C: 調整池式水力, D: ピーク火力, E: 中間負荷火力, F: 揚水用電力(貯蔵分), G: ベース火力, H: 他社受電および融通, I: 原子力, J: 流水式水力.

* 電子技術総合研究所エネルギー貯蔵研究室長
Development of Advanced Batteries and Their Materials; Takeo Ozawa (Energy Storage Section, Electrotechnical Lab., Niihari-gun, Ibaraki)
Keywords: advanced batteries, electric energy storage, load levelling, redox flow cells, zinc bromine battery (zinc bromide battery), zinc chlorine battery (zinc chloride battery), sodium sulfur battery
1986年8月16日受理

子力発電や大規模石炭火力発電の割合が増している。他方、産業構造の高度化と国民生活水準の向上を反映して、電力消費の季節間、週間、日間の変動が激しくなっている。現在では、図1に示すように⁽¹⁾、中小規模の火力発電が毎日起動停止を行っており、さらに、電力消費が増大する昼間は、ダム式水力発電と夜間に電力を貯えた揚水発電とが稼働している。

これらの傾向は、今後ますます顕著になるものと予想されるが、揚水発電所が遠隔地化する傾向が大きく、経済的な立地も限られている。そこで、揚水発電に代る電力貯蔵手段が検討された。一例を図2に示す⁽²⁾。フライ・ホイール、超伝導磁石は、鉛蓄電池と共に、比較的短時間の貯蔵に適しており、ここに述べる各種の新型電池が、地下空洞を利用する圧縮空気貯蔵や地下揚水発電と共に、現在の揚水発電に競合し得るものと評価された。

水電解と燃料電池による電力貯蔵は、現状では、効率

図2 各種電力貯蔵方式の経済性比較⁽²⁾.
A: 水電解と燃料電池, B: フライホイール, C: 鉛蓄電池, D: 超伝導磁石, E: スチーム・アキュムレータ, F: 燃料油を用いる蓄熱, G: 新型二次電池, H: 圧縮空気, I: レドックス・フロー型電池, J: 揚水発電.

と経済性において劣る。熱エネルギー貯蔵による電力貯蔵では、燃料タンクを用いる顕熱蓄熱が燃料備蓄を兼ねて有望とされ、スチーム・アキュムレータは⁽³⁾、経済性の点でやや難点がある。潜熱蓄熱は⁽⁴⁾、この時点ではデータ不足であり、評価できず、将来技術とみなされた。

圧縮空気貯蔵は、西独では岩塩鉱跡を利用して実用化している。天然地下空洞を利用する地下揚水発電も、米国では有望とされている。しかし、わが国ではいずれも適当な立地が不足している。このような理由から、新型電池が選ばれた⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

2. 研究開発計画と開発の現状

わが国では、1980年度より通商産業省工業技術院による省エネルギー技術の研究開発計画、すなわち、ムーンライト計画の中のプロジェクトとして、新型電池電力貯蔵システムの研究開発が始められた⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。新型電池としては、ナトリウム・硫黄電池、亜鉛・塩素電池、亜鉛・臭素電池およびレドックス・フロー型電池の4種が取り上げられた。いずれも、それ以前より研究が行われていたものである。とくに、ナトリウム・硫黄電池は、1971年度より1976年度にわたり行われた電気自動車大型プロジェクトの中で研究開発された経緯があり、レドックス・フロー型電池は、ムーンライト計画の中で先導的基盤的省エネルギー技術として研究されていたものである。

研究開発計画のスケジュールと目標を、図3と表1に示した。4種の新型電池の研究開発と平行して、改良鉛蓄電池をサンプル電池とするシステム試験が行われる。これまで、改良鉛蓄電池(公称2V-7500Ah(27MC))526個が製作され、これに、直流遮断器、自動式直交変換器、変圧器、高調波フィルタなどを加えた1000kWのシステムが、配電用変電所に併設された。今年度後半より約

2年間、実際に電力系統と連係して、システム試験が行われる。この外、新型電池電力貯蔵システムが将来電力系統に導入されたときの諸問題を検討するために、トータルシステムの研究も平行して行われている。

新型電池4種の研究開発は、現在(1986年8月)、いずれも10kW級3号機の試作段階にあり、この電池は、第2次中間評価のために今秋から予定されている性能試験に供せられる。第2次中間評価においては、この試験結果、実証試験用1000kW電池の概念設計並びに実用段階の電池の性能、経済性などを評価して、新型電池の選別が行われ、選ばれた電池は第3段階である実証試験の段階に進む。

実証試験は、システム試験の結果もふまえて、新型電池による1000kW級電力貯蔵システムを電力系統と連係して運転するものである。この試験により、表1の目標を実証すると共に、表1の下に示した将来の実用段階における経済性、性能などの目途が得られ、揚水発電と競合して実用化できることが実証されるものと期待される。したがって実用化段階は、1990年代前半と考えられよう。

欧州は、わが国と電力需給の状況が異なり、消費変動が激しくなく、揚水立地にも恵まれているから、電力貯蔵用の新型電池の研究開発は行われていず、現代文明を

表1 新型電池電力貯蔵システムの開発目標⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

項	目	目 標
出 力	1000kW級	
基 準 充 放 電 時 間	8時間充電、8時間放電	
総合エネルギー効率	70%以上(交流入出力端)	
寿 命	充放電サイクル1500回以上 (耐用年数 約10年)	
環 境 対 策	すべての環境基準(法令)を満足する。	

この電力貯蔵システムは、将来の実用システムにおいて、次の条件を満たすことを前提とする。

- ① 経 済 性：揚水発電と同等以上
- ② 設置場所：都市内または都市近傍設置可能
- ③ 設置面積：変電所用地と同等以下

図3 新型電池電力貯蔵システムの研究開発スケジュール。

維持するためのセキュリティの観点から、電気自動車用の新型電池の研究開発が行われている。

米国は、電力系統が小さく、電力需給もわが国に似た状況にあり、揚水立地が少ないから、わが国と同様に、新型電池の研究開発が行われている。同時に、電気自動車用の新型電池の研究開発も盛んである⁽⁸⁾。しかし、図 3、表 1 に見られるような系統的統一的な計画があるわけではない。各研究開発社は、エネルギー省(DOE)と Electric Power Research Institute(EPRI, 米国内電力各社の売電量に応じた出資により運営される研究機関)の資金援助により開発を進めている。別に、ニュージャージー州にある Public Service Electric and Gas Co. が DOE と EPRI の資金援助により、自社内の変電所に Battery Energy Storage Test(BEST)施設を設け⁽⁹⁾、開発社から持ち込まれる電池の電力系統と連係した試験を行っている。すでに、鉛蓄電池と亜鉛・塩素電池の試験が行われた⁽⁹⁾。

3. 各新型電池の原理、特徴と材料開発の課題

(1) レドックス・フロー型電池⁽¹⁰⁾

初めに、原理が単純なレドックス・フロー型電池を取り上げる。この電池は、クロムと鉄のイオンの原子価の変化(酸化、還元)を利用して電池を構成している。図 4 に示すように、左のタンクに貯えられた充電状態の Cr^{2+} イオン(塩化物の塩酸性溶液)がポンプで中央の流通型電解槽に送られ、炭素布で作られた負極を浸透しながら、電子を放出して Cr^{3+} に酸化される。右のタンクに貯えられた充電状態の Fe^{3+} イオン(塩化物の塩酸性溶液)がポンプで流通型電解槽の正極(同じく炭素布で作られ

図 4 レドックス・フロー型電池の原理(放電)(充電はこの逆の過程である)。

る)に送られ、電極内で外部回路から電子を受け取って、 Fe^{2+} に還元される。

この放電過程で正負の電解液中のイオンに過不足が生じるから、水素イオンが電荷担体として電解槽内を陽イオン交換膜を透って負極から正極に移動する。イオン交換膜は、正負の電解液が混合し、直接反応することを防ぐ役割も果たしている。充電は以上の過程の逆の過程である。

このように、電池は正負 1 対の電極とその間に挟まれるイオン導電性の電解質とから構成される。電子授受の酸化還元反応を別々の電極で行わせ、電子を外部回路に流すことにより、反応のギブス自由エネルギー変化が 100% 電気エネルギーに変換される。反応のギブス自由エネルギー変化と反応に関与する電子の数とから、起電力が熱力学的に計算されるが、一般に、1~2 V 程度である。

表 2 新型電池と鉛蓄電池の特性比較

項目 \ 電池	ナトリウム・硫黄電池	亜鉛・塩素電池	亜鉛・臭素電池	レドックス・フロー型電池	鉛蓄電池
起電反応	$\text{Na} + \text{S} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_x$	$\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2$	$\text{Zn} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{ZnBr}_2$	$\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
理論エネルギー密度 (J/kg) [Wh/kg]	2.81 [780]	2.98 [828]	1.54 [428]	0.37 [103]	0.60 [167]
開路電圧(V)	2.1	2.1	1.8	1.1	2.1
反応物質 (負極/正極)	Na (液) / S (液)	Zn (固) / Cl_2 (気)	Zn (固) / Br_2 (液)	Cr^{2+} (液) / Fe^{3+} (液)	Pb (固) / PbO_2 (固)
反応物質利用率	85%	100%	100%	80~90%	30%
電解質	固体電解質 (β -アルミナ)	ZnCl_2 水溶液	ZnBr_2 水溶液 (KCl 添加)	HCl 水溶液	H_2SO_4 水溶液
作動温度 (K) [°C]	573~623 [300~350]	293~323 [20~50] (塩素貯蔵槽温度 278~288 [5~15])	293~323 [20~50]	313~353 [40~80]	278~323 [5~50]
資源、価格面その他 (課題など)	— ・温度制御・熱管理 ・金属ナトリウムなどの安全対策 ・完全密閉型	— ・電解液循環系 (塩素貯蔵系を含む)、温度制御、塩素の安全対策 ・電圧特性良	— ・電解液循環系 (臭素錯化合物貯蔵系を含む)、臭素の安全対策 ・セパレータの開発	・レドックス水溶液循環系 ・塩酸の環境対策 ・週間電力貯蔵用にも適する。 ・自然エネルギー貯蔵に適する。	鉛 ・100年以上の歴史を有し、最も安定した性能を有している。

レドックス・フロー型電池は、反応物としてマイルドな水溶液を利用しているから、表 2 にも見られるように、エネルギー密度も開路電圧(起電力)も小さい。このため、用地面積(表 1 参照)を小さくするため、経済的な地下タンクを工夫する必要がある、また、効率向上のため、電池内部抵抗を小さくする必要が一層大きくなる。反面、安全性、安定性、寿命、信頼性、環境保全性の点で有利となる。

前述のように、開路電圧が小さいから、実用的な電圧(1000 V とされている)を得るため、多数の電池を直列接続しなければならない。その方法として、図 4 に示すように、電解液を通さず、耐食性と電子導電性の高いバイポーラ板の一面に正極を、他面に隣の電池の負極を付けるバイポーラ構造が採られる。正、負極液はマニホールとスリットにより共通のタンクから供給される。

このように、レドックス・フロー型電池は、反応物を電池本体(流通型電解槽)の外部から連続供給する再生型燃料電池であり、出力(W)を定める部分(流通型電解槽)と電力貯蔵容量(Jk(Wh))を定める部分(タンク)とが分離されていて、設計上の自由度が大きく、長時間、大容量向きの電池であることも大きな特徴である。

流通型電解槽以外の要素は、既存の化学プラントの技術によって製造できるので、開発要素はもっぱら流通型電解槽にある。なかでも、クロム極材料が主要な課題であった。耐食性と経済性の点から、正、負極とも炭素材料が選ばれたが、電池内部抵抗のうち、クロムイオンの充放電反応に伴う抵抗が大きく、また、 Cr^{3+} の Cr^{2+} への還元は水素発生を伴い、電流効率を低下させる。

実際の流通型電解槽を模擬した小型フローセル(電極

幅 1 cm, 高さ 10 cm)を用い、入手可能な炭素布(ニット、フェルトを含む)を試験した結果の一例を図 5 に示す⁽¹⁰⁾。図のたて軸は定格電流密度(電極 1 cm^2 あたり 40 mA (400 A/ m^2))における放電電圧と充電電圧との比、電圧効率である。横軸はそのときの放電電流量と充電電流量との比、電流効率であり、損失は水素発生による。

図から明らかなように、炭素材料によりさまざまな特性を示し、同じポリアクリロニトリル(PAN)を原料とした炭素繊維でも全く異なる。また、前述の目標を達成できる材料が見出されているが、これはクロムイオンの酸化還元を促進する触媒作用を持つと同時に、水素発生に対しては負の触媒作用を持っている。同じ電池を開発していた NASA では、炭素繊維に Cr^{2+} の酸化を促進させる金触媒を担持させると共に、金による水素発生を抑えるために充電時に電解液から鉛が金の表面に電析して水素発生を抑制する方式を採り、後にビスマスを電極触媒とした。

なぜある種の炭素繊維がこのような特性を示すのかは、まだ十分解明されていない。黒鉛化度、結晶の配向、表面官能基、表面積などが関与しており、電解液の流通に対する抵抗を小さくするため、織物組織も重要であり、面に垂直方向の電子導電性も要求される。

流通型電解槽は、図 6 に示した部品から組み立てられる。バイポーラ板に対する要求は前に記した。グラッシー・カーボン、カーボン・熱可塑性プラスチック複合材料、カーボンをフェノール樹脂結着した材料が使われているが、面に垂直方向に対し 1 cm^2 あたり 0.1 Ω (10 $\mu\Omega/\text{m}^2$)以下の高い電子導電性を示すと共に(図 5 の右のたて軸参照)、高い弾性率と機械的強度を有する材料を必要とする。電極と一体化できれば、電池内部抵抗の低下と製作工程の削減に寄与する。

電解液にも研究要素があり、 Cr^{3+} イオンの錯体構造が電池内部抵抗に影響する。このため、ある程度以上の塩化物イオン(Cl^-)の存在が必要である。さらに、陽イオン交換膜(ポリスチレンスルホン酸)の抵抗は水素イオン濃度依存性を示すから、電極反応を阻害しない臭化水

図 5 レドックス・フロー型電池用電極材料探索評価の結果⁽¹⁰⁾。

図 6 レドックス・フロー型電池の流通型電解槽構造。A: 電解液, B: 電極(炭素布), C: バイポーラ板, D: 陽イオン交換膜, E: マニホール, F: スリット, G: 塩ビ枠。

素酸の添加が試みられている。さらに、陽イオン交換膜には、水素イオンのみを透過させ、クロムと鉄のイオンを透過しないイオン選択性を持ち、かつ、抵抗の小さいものが望まれる。

(2) 亜鉛・ハロゲン電池

亜鉛・塩素電池(亜鉛・塩化物電池とも言う)⁽¹¹⁾と亜鉛・臭素電池(亜鉛・臭化物電池とも言う)⁽¹²⁾は、共通するところも多いので、一緒に解説する。原理と構成は図7に示した。

充電により負極に亜鉛が電析するが、放電時にはこの亜鉛が外部回路に電子を放出して亜鉛イオンとなる。亜鉛・塩素電池の場合、正極は多孔質グラファイトであり、塩素ガスがこの中を通過しながら外部回路から電子を受け取って塩素イオンとなる。塩素が気体であるため、隔膜は不要である。充電時に正極で発生する塩素ガスは、279 K(6°C)以下の冷水に導入して水和物の結晶として貯蔵するか、冷却した有機塩素(またはフッ素)化合物液体に溶解して貯蔵する。いずれの場合も、放電に伴うエネルギー損失の廃熱により塩素貯蔵槽を加熱すれば、塩素が発生する。

亜鉛・臭素電池の負極は、アモルファス・カーボン板であり、この上を臭素を溶解した電解液が流れながら放電反応を行う。充電時に発生する臭素も電解液に溶解する。臭素が電解液に溶解しているから、これが亜鉛と直接反応して自己放電することを防止するため、多孔質ポリエチレン膜(またはイオン交換膜)が隔膜として使われる。臭素はテトラアルキルアンモニウムポリブロマイド(R_4NBr_x , x は奇数)の重い油状液体として貯蔵される。

負極における電極反応に伴う抵抗は小さいから、正極材料、とくにその表面活性化がいずれの電池でも開発課題である。その成果の一部が、図8, 9に示されている。ハロゲンの反応に伴う電池内部抵抗を低下させれば、効率の向上が期待できるから、重要な課題である。また、塩素極は塩素ガスが通過しながら反応するから、均一な多孔性と機械強度が必要であり、臭素極では反応面積増大の工夫がなされている。

負極側では充電時に亜鉛が電析するが、樹枝状結晶が

図7 亜鉛・ハロゲン電池の原理(放電)(充電はこの逆の過程である)。

図8 塩素極の活性化処理による電池性能の向上。

図9 高電流密度での臭素極電位。

成長すれば、隔膜の破損や対極との短絡の原因となる。これを防止するため、一定サイクルごとに完全放電を行わせ、亜鉛を完全に溶解させる。亜鉛・塩素電池では無機系の、亜鉛・臭素電池では有機系の、樹枝状結晶防止剤が開発されているが、その効果が大きいほど、完全放電の必要が減り、操作性が向上し、効率も高まる。

亜鉛の樹枝状結晶析出防止のために、負極液を循環させる。また、ハロゲンが電池本体外に貯蔵されていて、正極液と共に電池本体部へ供給される。この点でレドックス・フロー型電池と類似の図6のようなバイポーラ構造を採っている。塩素はシステム全体をまとめて貯蔵されるが、他は数十 kW 規模のモジュールごとに貯蔵、循環されるから、このための高信頼性、高効率の小型ポンプが開発されており、耐食性がある金属材料などが必要である。また、ハロゲン貯蔵のための有機塩素(またはフッ素)化合物液体やテトラアルキルアンモニウムポリブロマイドの開発も行われている。

(3) ナトリウム・硫黄電池⁽¹³⁾

β'' アルミナの高温におけるナトリウム・イオン導電性を利用した電池である。図10に示すように、円筒状の β'' アルミナの内側に液体金属ナトリウムが入っており、電子を外部回路に放出して、Na⁺イオンとなって

図 10 ナトリウム・硫黄電池の構造と原理(放電)
(充電はこの逆の過程である)。

β -アルミナ中を外側へ移動する。外側にはグラファイト・フェルトに含浸された硫黄(液体)があり、外部回路からの電子と Na^+ イオンと反応して、多硫化ナトリウム, Na_2S_x を生ずる。充電はこの逆の過程である。

β -アルミナは, Na_2O と Al_2O_3 が 1:6 の組成の固体電解質である。 Al_2O_3 のスピネル構造の層と NaO の層より成る層状構造であり, NaO 層を Na^+ イオンが移動する。純度や異常結晶成長の問題があったが, ほぼ解決されている。現在の課題は, 前記 1000 kW の実証試験のための品質管理による量産体制の確立である。また, 長期使用により黒化する現象がみられ, Na 金属による還元と言われ, その解明が残されている。

副反応がなく, 電流効率は 100% であり, もともと効率が高い電池であるが, 一層の効率向上のために電池内部抵抗の減少が望まれる。固体電解質質の肉厚の減少の外, 正極集電体のグラファイトも検討されている。

これと関連して, 正極容器材料の課題がある。正極に生成する Na_2S_x はきわめて腐食性が高い。このため, 当初モリブデンで内張りした鉄鋼管が使われていたが, 経済性向上のため, 内側にクロムを拡散させたステンレス鋼管が使われている。しかし, 内部抵抗低下, 導電性向上のため, クロムに代る内張り材料が検討されている。

高温作動であるから, 温度の維持が重要である。作動状態では充放電に伴うエネルギー損失が廃熱となり温度が維持されるが, そのためにも, 良好な高温断熱材料と適当な熱管理が重要である。これも大きな開発課題である。

4. お わ り に

わが国の新型電池研究開発は, 1983 年に開始され

た長期寿命試験と 1986 年度末の第 2 次中間評価による選抜を経て, 1988 年度から実証試験の段階に入る。このため, 材料の研究開発はほぼ完了の域に入り, 今後はその改良, 品質管理などの生産技術の確立, 経済性向上が課題となる。電池システムの特徴として, 多数の電池を集積してつくられることから, 信頼性管理の下に同一規格の部品を大量互換性生産することが重要であり, 工程数の減少による経済性向上も課題となろう。エネルギーには相互代替性があり, 新型電池の場合は揚水発電という先行技術があるから, これとの対比において, 経済性, 信頼性, 効率を向上させること, ならびに, 都市内分散配置が想定されているから, 環境保全性と安全性を確保することが, 最も大きな目標である。

文 献

- (1) 森 吉昭: サンシャインジャーナル, 5 (1984), 29.
- (2) 中央電力協議会技術開発専門委員会電力貯蔵ワーキンググループ: 電気エネルギー貯蔵に関する調査研究報告, (1978).
- (3) 大容量蒸気貯蔵発電共同研究委員会, 浜松照秀, 火力原子力発電, 32 (1981), 876; 33 (1982), 729, 1293.
- (4) 阿部宜之, 神本正行, 高橋義夫, 坂本龍二, 金成克彦, 小沢丈夫: 潜熱蓄熱による原子力発電所の負荷追従発電, 電総研調査報告第 213 号, (1985).
- (5) 電気学会化学・電気エネルギー変換装置専門委員会: 電力貯蔵用 2 次電池——その可能性と開発状況——, 電気学会技術報告 (Ⅱ 部) 第 60 号, (1977); 同電力貯蔵用 2 次電池適用調査ワーキンググループ: 電力系統への 2 次電池の適用, 電気学会技術報告 (Ⅱ 部) 第 103 号, (1980).
- (6) 電気学会誌 (新型電池小特集), 103 (1983), 757.
- (7) S.Kondo, T.Hiramatsu and S.Suzuki: *Proc. 21th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, (1986) (発表予定).
- (8) G.Zorpette: *IEEE Spectrum*, (1984, Oct), 40.
- (9) A.Pivec, B.Radimer, E.Hymann, J.Abraham, G.Grefe, D.Pandya and M.Baum: *Extended Abst. 164 Electrochem. Soc. Meeting*, 83-2 (1983), 604; A.Pivec, B.M.Radimer, E.A.Hyman, M.Baum and G.Grefe: *Proc. 18th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, (1983), 1658.
- (10) 野崎 健, 金子浩子, 根岸 明, 小沢丈夫: 電気化学, 51 (1983), 189; K.Nozaiki, H.Kaneko, A.Negishi, K.Kanari and T.Ozawa: *Proc. 19th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, (1984), 844; H.Izawa, T.Hiramatsu and S.Kondo: *Proc. 21st Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, (1986), p.1018.
- (11) 藤井康次, 藤原邦彦, 清水俊二, 渡壁雄一, 飯本俊昭, 芦沢公一: 電気学会研究会資料 ESC - 82 - 48 (1982); T.Horie, H.Ogino, K.Fujiwara, Y.Watanabe and T.Hiramatsu: *Proc. 21st Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, (1986), p.986.
- (12) 藤井利宜, 広瀬 尚, 藤井栄一, 橋本敬史, 金指元恵: 電気学会資料, ESC - 82 - 49 (1982); M.Kanazashi, T.Fujii, Y.Kumai, T.Hashimoto, A.Hirota, H.Itoh, K.Jinnai, S.Kondo and T.Hiramatsu: *Proc. 21st Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, (1986), p.999.
- (13) 木村修造, 岩瀬純允: 電気学会資料, ESC - 82 - 47 (1982); A.Kita, E.Nomura, K.Matsui, H.Kagawa, K.Takashima, S.Iijima, T.Kato, Y.Matsuo, S.Kondo and T.Hiramatsu: *Proc. 21st Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, (1986), p.1012.