

# 不規則性多孔体微細構造最適化のための 三次元多孔質シミュレータ POCO<sup>2</sup> の開発と応用

古山 通久<sup>a</sup>, 扇谷 恵<sup>a</sup>, 服部 達哉<sup>a</sup>, 福長 博<sup>b</sup>, 鈴木 愛<sup>c</sup>, Riadh SAHNOUN<sup>a</sup>, 坪井 秀行<sup>a</sup>,  
畠山 望<sup>a</sup>, 遠藤 明<sup>a</sup>, 高羽 洋充<sup>a</sup>, 久保 百司<sup>a</sup>, Carlos A. DEL CARPIO<sup>a</sup>, 宮本 明<sup>a, c\*</sup>

<sup>a</sup> 東北大学大学院工学研究科 応用化学専攻, 〒 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302

<sup>b</sup> 信州大学繊維学部 精密素材工学科, 〒 386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

<sup>c</sup> 東北大学未来科学技術共同研究センター, 〒 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10

\*e-mail: miyamoto@aki.che.tohoku.ac.jp

(Received: December 21, 2007; Accepted for publication: January 31, 2008; Advance publication: March 15, 2008)

数十 nm から数  $\mu\text{m}$  の不規則な細孔構造を有する多孔体 (不規則性多孔体) は、自動車触媒、排ガス処理用フィルタ、燃料電池用電極触媒、リチウム電池用電極触媒などをはじめとして様々な用途に用いられている。これら不規則性多孔体の特性・信頼性向上に向けた研究開発アプローチは、材料物性の制御、相互作用界面に注目した界面制御、大表面積・高活性化のための構造制御、に大別される。このうち構造制御は、理論的に有効な手法が存在せず、実験による経験的試行錯誤による研究開発が大きな役割を果たしてきた。著者らは、不規則性多孔体微細構造の合理的最適化というブレイクスルーに向けて、三次元多孔質シミュレータを開発してきた。本研究では、開発した三次元多孔質シミュレータを固体酸化物燃料電池 (SOFC) の燃料極へと具体的に応用し、実験結果に対する合致からその妥当性を確認した。さらに、三次元多孔質シミュレータに基づく微細構造最適化のための手法を提案し、予備的な結果に基づいて提案手法の展開可能性を示すことに成功した。

キーワード: 三次元多孔質シミュレータ, 重複許容粒子パッキング法, 不規則性多孔体, 微細構造最適化

## 1 緒言

数十 nm から数  $\mu\text{m}$  の不規則な細孔構造を有する多孔体 (不規則性多孔体) は、自動車触媒、排ガス処理用フィルタ、燃料電池用電極触媒、リチウム電池用電極触媒などをはじめとして様々な用途に用いられている。これら不規則性多孔体の研究開発アプローチは Figure 1 に示す 3 つに大別される。すなわち、元素置換・組成制御・助触媒などに代表されるナノ物性制御 (Nano-Material Design)、相互作用界面に注目したナノ界面制御 (Nano-Interface Design)、大表面積・高活性化のための構造制御 (Meso-Structure Design) である。

近年の計算機や計算技術の発達に伴い、物性制御や界面制御に向けて量子化学手法の積極的な活用がな

されてきている [1–11]。一方で多孔質構造制御に向けたシミュレーション技術は、古典的な多孔質電極理論 [12] やパーコレーション理論 [13] が確立されているものの、現実的な複雑微細構造を考慮することは不可能である。近年では、二次元断面画像からの三次元構造



Figure 1. Three design approaches for irregular porous materials

再構築法 [14] や断層画像撮影技術に基づくモデリングアプローチ [15] なども見られるが、特に数十 nm から数  $\mu\text{m}$  の細孔構造を有する不規則性多孔体への展開は不十分である。また実験的にも有効な手法が確立されていないことから、現状の不規則性多孔体の研究開発は多分に試行錯誤的で経験的暗黙知に大きく依存しており、微細構造の合理的最適化に向けた新規手法の開発が必須である。

この課題に対して著者らは、不規則性多孔体の構造制御のためには複雑な多孔質構造をモデル化し微細構造を定量的に評価する技術の確立が必須であると考え、三次元多孔質シミュレータ POCO<sup>2</sup> を開発してきた [16–20]。本論文では、三次元多孔質シミュレータの開発機能と同手法の応用について報告する。

## 2 開発環境および動作環境

シミュレータの開発言語には C または C++ を用い、開発環境として、Microsoft Visual C++ 6.0 および 8.0 を使用した。OS には Microsoft Windows を用い、Windows 2000、XP および Vista で動作確認をした。可視化ソフトウェア用ライブラリには OpenGL を使用した。

## 3 基本的な機能とアルゴリズム

### 3.1 重複許容粒子パッキング法による不規則性多孔質構造の構築

三次元多孔質シミュレータ POCO<sup>2</sup> では、粒子形状、粒子サイズとその分布、空隙率、粒子の最大許容重複率、複数粒子種が存在する場合はその体積混合比を入力パラメータとして多孔質構造を構築する。多孔質構造の構築には独自の重複許容粒子パッキング法を使用している。その基本アルゴリズムを Figure 2 に示す。はじめに、与えられた粒子形状および粒子サイズの分布に従い多孔質構造を構成する単位粒子群を発生させる。続いて、発生させた粒子を大きさの順にソートし、座標をランダムに指定することでセル内に挿入する。挿入した際には、セル内に存在する粒子群との重複率を判定し、与えられた重複率までであれば挿入を許可し、それを超えていれば再度座標を指定する。その後セル内の空隙率を判定し、所与の空隙率に達していたら多孔質構造の構築を完了する。ここで、粒子の重複率は Figure 3 に示すように定義される。

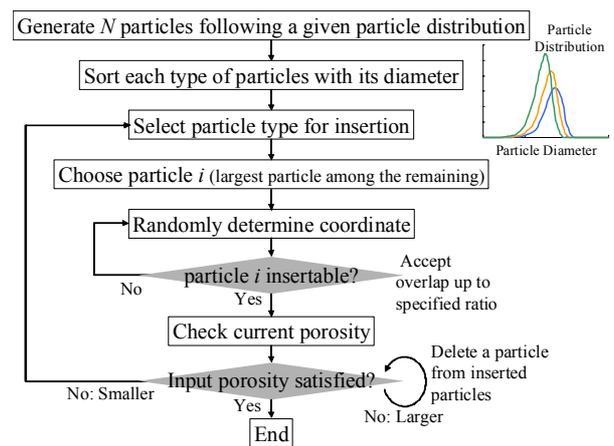


Figure 2. Basic Algorithm of Overlap-allowed Particle Packing Method

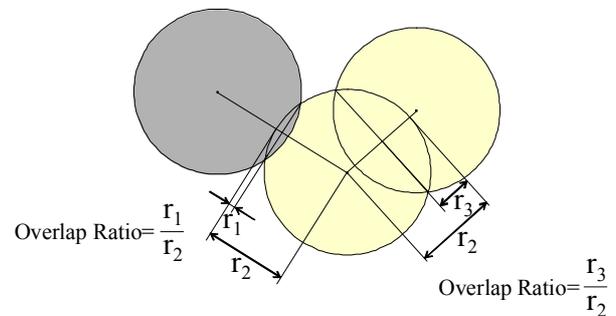


Figure 3. Definition of Overlap Ratio

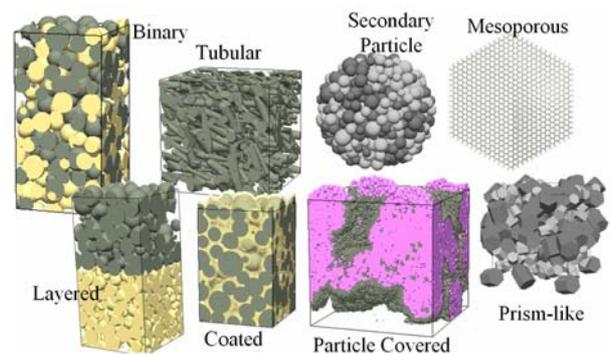


Figure 4. Models of Irregular Porous Structures Constructed by POCO<sup>2</sup>

Figure 4 には、POCO<sup>2</sup> により構築した様々な多孔質構造モデルを示す。可視化には専用三次元可視化ソフトウェア Draw3D を用いた。多成分、繊維状、層状、二次粒子、角柱状構造など様々な構造モデルの構築が可能であることがわかる。

### 3.2 多孔質微細構造の定量評価

不規則性多孔体微細構造の合理的最適化のためには、微細構造を頭に考慮した特性シミュレーションが必須であり、そのために POCO<sup>2</sup> により構築した構造モデルの微細構造特性を定量的に評価することが必要である。そこで著者らは、構築した多孔質構造の断面積、体積、空隙率、表面積を定量的に評価するためのツールを開発した。通常のパーコレーション理論やその発展手法においては粒子同士の重複はない [13] か、粒子同士の重複割合および粒子配位数が一定 [21] であるため、定量評価のための解析が容易であるが、POCO<sup>2</sup> では Figure 5(a) に示すような不規則な重複を多数含む。このような複雑な重複を含む微細構造の解析に対応するため、本研究では Figure 5(b) ~ (f) に示す方法で断面積を評価した。はじめに粒子の重複を含む断面における粒子同士の交点を算出する (Figure 5(b))。続いて、交点を結び (Figure 5(c))、多角形部とかまぼこ状の円弧とにわけ (Figure 5(d))。ここで多角形内に完全に包含される交点は削除する。多角形部は、三角形に分割することで面積を計算する (Figure 5(e))。最後に円弧部についても面積を計算し (Figure 5(f))、多角形部と合わせて断面積とする。体積および空隙率は三次元的に算出することが困難であるため、モデルを一次元方向に細かく断面分割し、各断面の断面積を計算することで数値的に算出した。表面積についても、複雑な粒子重複のある対象の解析的な表面積評価は困難であることから、Figure 6 に示すように粒子を分割し、球の表面を平板状錐体の側面として近似することで定量的な評価を可能とした。

これらのパラメータに加えて、実際の不規則性多孔体では、粒子径・細孔径およびその分布が重要である。前節に示したように、POCO<sup>2</sup> では粒子サイズと分布は入力パラメータであるが、多孔質構造モデルの構築アルゴリズム上、細孔径については必ずしも所定の値とならないため、別途評価手法を開発した。POCO<sup>2</sup> が主に対象とする数十 nm から数  $\mu\text{m}$  の幅広い領域の細孔評価には、水銀ポロシメトリー法が汎用される。そこで、本研究では POCO<sup>2</sup> により構築された多孔質構造モデルに基づく水銀ポロシメトリーシミュレータ MercuSim を開発した [22]。Figure 7(a) に MercuSim によるシミュレーションの概要を示す。はじめに、POCO<sup>2</sup> を用いて多孔質構造モデルを構築し、構築したモデルの細孔部に格子点を発生させる。発生させた各格子点に対して、その格子点に挿入可能な最大の粒子径を有

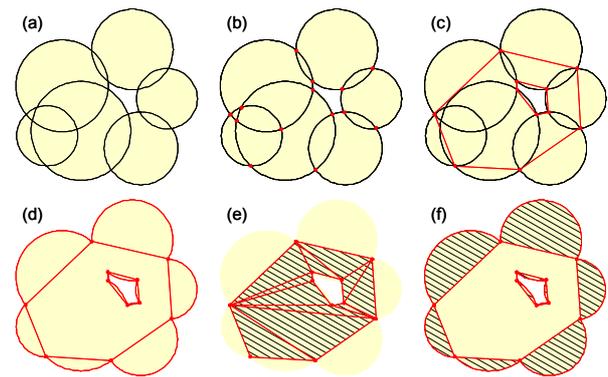


Figure 5. Calculation of Cross-sectional Area; (a) Example of Cross-Section, (b) Calculate Intersection, (c) Connect Intersections, (d) Divide Cross-Section into Arch and Polygon, (e) Divide the Polygon into Triangles for Area Calculations, (f) Calculate Areas of Arch Regions.

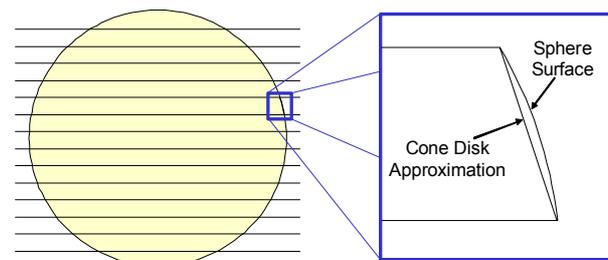
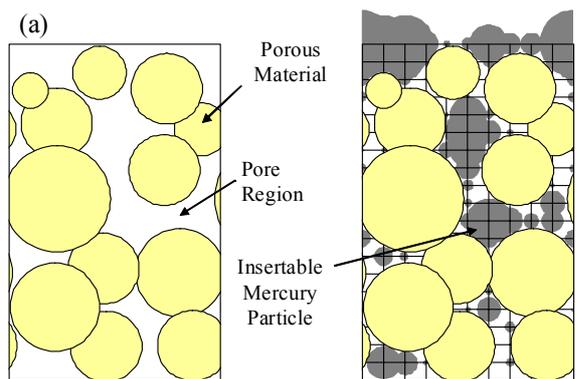


Figure 6. Scheme of Surface Area Calculation.

する水銀粒子を発生させる。ここで、水銀は表面張力が大きいことから真球形をしているものと仮定する。水銀ポロシメトリーの過程においては圧力の上昇とともに多孔体表面から細孔ネットワークを水銀が浸入していく。MercuSim においては、細孔内に発生させた水銀粒子のうち、お互いに重複している粒子のネットワークを最初に調べる。そのネットワークを多孔体表面からたどることで水銀が細孔内に浸入していく過程をシミュレーションする。ここで、水銀が浸入していく過程における差圧と水銀粒子径の関係は下記の Washburn の式に支配されるものとした。

$$d = -4\sigma_{Hg} \frac{\cos \theta_{Hg}}{\Delta P_{Hg}} \quad (1)$$

ここで  $d$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ ,  $\Delta P$  はそれぞれ水銀粒子径、水銀の表面エネルギー、水銀の接触角、差圧である。最後に、ある圧力において細孔内に浸入している水銀の体積を Figure 5 に示す方式で定量的に評価することで圧力と積算細孔容積および微分細孔容積を対応づける。実際



- ① Construct porous structure
- ② Generate lattice points in pore region
- ③ Generate mercury particles at lattice points with maximum particle size insertable
- ④ Analyze network of mercury particles
- ⑤ Simulate mercury porosimetry process based on size & network of mercury particles and Kelvin's equation
- ⑥ Quantitative evaluation of pore volume distribution

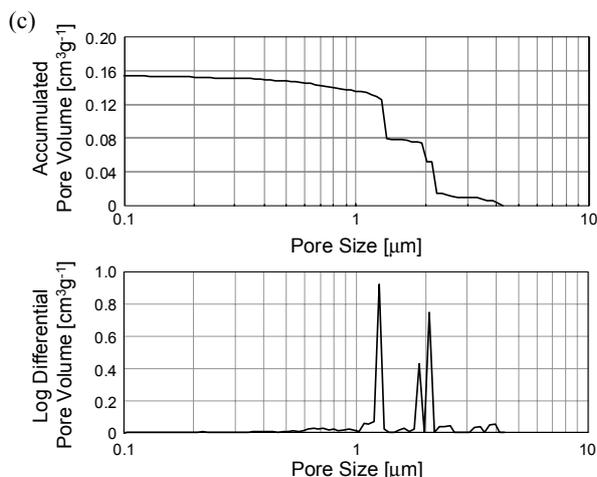
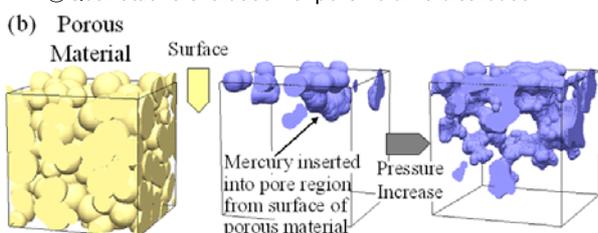


Figure 7. (a) Algorithm of Mercury Porosimetry Process Simulation by MercuSim, (b) Snapshots of MercuSim Simulation, and (c) Pore Volume Evaluated by MercuSim.

の測定と同条件でのシミュレーションを行うために、圧力刻みは入力可能とした。MercuSimによる水銀ポロシメトリー過程のシミュレーションスナップショットを Figure 7(b) に、シミュレーションにより得られた積算細孔容積、対数微分細孔容積を Figure 7(c) に示す。MercuSimによる水銀ポロシメトリーシミュレ

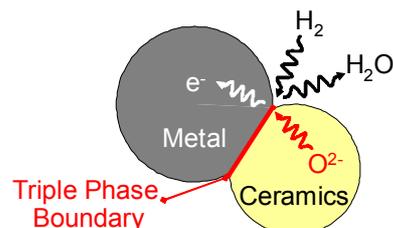


Figure 8. Image of Triple Phase Boundary

ーションに基づき実験と直接比較可能な細孔構造の情報が得られることがわかる。

さらに、燃料電池や Li 電池などの多孔質電極においては、三相界面が電極反応活性において重要であり、定量的評価機能を実装した。ここで、固体酸化燃料電池 (SOFC) の燃料極における三相界面の例を Figure 8 に示す。SOFC の燃料極は金属粒子とセラミクス粒子を混合した多孔質サーメット材料が用いられる。燃料極反応において、セラミクス粒子ネットワーク中を  $O^{2-}$  イオンが伝導し、電子は金属中を伝導する。燃料である水素や炭化水素は細孔内すなわち気相を拡散し、イオン、電子、燃料が出会い反応する場所が三相界面である。我々は POCO<sup>2</sup> により構築された二成分の粒子からなる多孔質に対して三相界面の長さを定量的に評価するための機能を実装した。

### 3.3 固体酸化燃料電池燃料極特性シミュレータ

著者らは、三次元多孔質シミュレータにより構築された構造に基づき SOFC 燃料極の特性を予測するためのシミュレータの開発を行ってきた [16]。開発済みのシミュレータの概要を Figure 9 に示す。SOFC の燃料極には、酸化物と金属の混合多孔質体が用いられ、本研究では Ni-YSZ を想定した。SOFC 燃料極において、 $O^{2-}$  は電解質側 (図中の下側) から酸化物中を伝導し、燃料は燃料流路 (図中の上側) から細孔中を拡散する。細孔中を拡散した燃料は Ni-YSZ-気相の三相界面において電気化学的に酸化される。このとき電気化学反応により生じた電子は金属中を外部回路へと伝導する。本研究では、開発済みのシミュレータに対して、三相界面における反応の温度依存性を考慮可能なように改良を行った。活性化エネルギーは 0.88 eV とした [23]。また、未考慮であった多孔質細孔内のガス拡散も考慮した。分子拡散係数は水素と水分子の二成分拡散係数

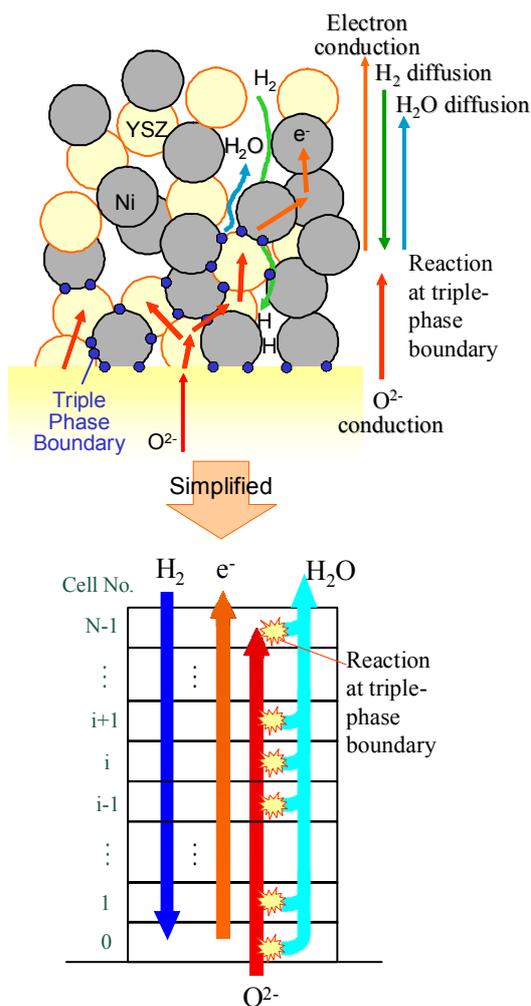


Figure 9. Simulator of SOFC Anode Characteristics

$D_{H_2-H_2O}$  を次式により算出した [24].

$$D_{H_2-H_2O} = 0.0018583 \sqrt{\left(\frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_{H_2O}}\right) T^3} \times \frac{1}{P \sigma_{H_2-H_2O}^2 \Omega_{H_2-H_2O}} \quad (2)$$

ここで、 $M$  は分子の質量、 $P$  は圧力、 $\sigma$  および  $\Omega$  は分子の衝突直径および拡散に対する衝突積分である [25]。また、Knudsen 拡散係数  $D_{Kn}$  を細孔径  $d$  から式 (3) で見積もり、細孔内の拡散係数  $D_{eff}$  は式 (4) を用いて算出した。

$$D_{Kn} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} d \quad (3)$$

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{Kn}} \quad (4)$$

細孔の屈曲の効果は Fick の拡散方程式において屈曲度係数として考慮した。また、YSZ 中の  $O^{2-}$  伝導に

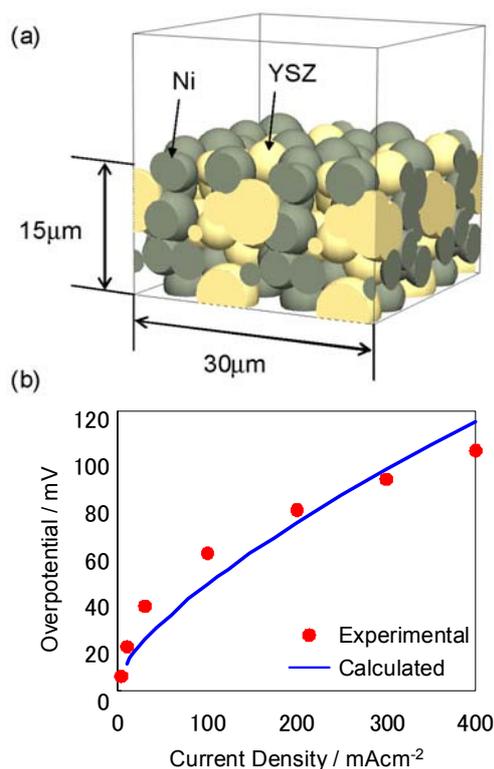


Figure 10. (a) Model of an SOFC Anode and (b) Its Overpotential Characteristics

対しても屈曲度係数を設定した。

#### 4 三次元多孔質シミュレータの固体酸化燃料電池燃料極への応用

本研究では、開発手法の妥当性を定量的に確認する目的で、SOFC 燃料極過電圧特性シミュレーション用の燃料極モデルを構築した (Figure 10(a))。Ni と YSZ の形状は球で表現し、体積混合比は 45:55、平均粒径はそれぞれ  $6\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$  とした。電極の厚さは  $15\mu\text{m}$ 、空隙率は 0.3 とした。続いて、構築した構造モデルに基づき過電圧特性のシミュレーションを行った。燃料は 1 気圧の 3% 水蒸気加湿水素を用い、温度は 800 とした。多孔質内の屈曲の効果を検討するため、ガス拡散および YSZ 内  $O^{2-}$  伝導に対する屈曲度を考慮した。ガス拡散の屈曲度は、開発手法による代表的な構造に対して評価した結果から 1.7 とし、 $O^{2-}$  伝導に対する屈曲度はフィッティングパラメータとし、本報では 3 と設定した。YSZ のイオン伝導度は  $0.03 \text{ Scm}^{-1}$  とした [26]。得られた電流密度-過電圧特性を Figure 10(b)

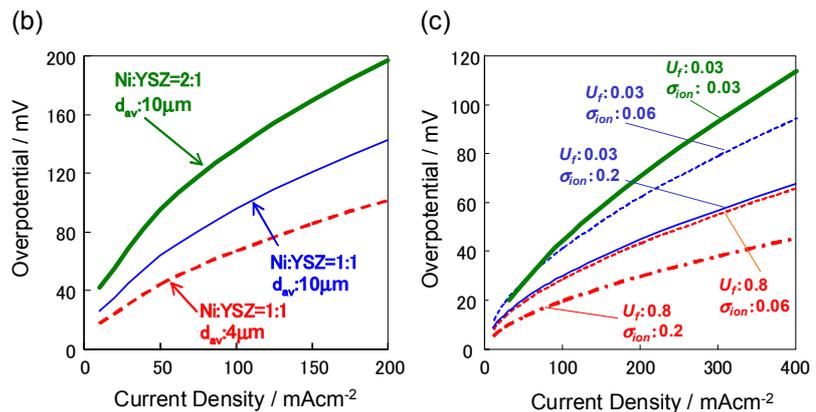
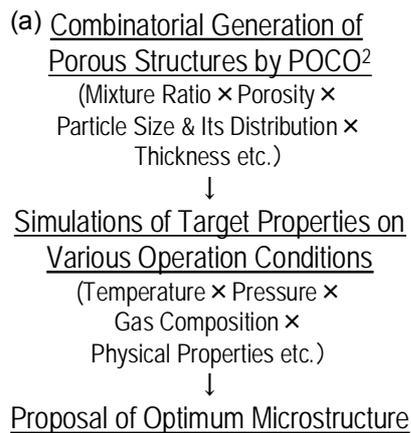


Figure 11. (a) Scheme for the rational optimization of microstructure of irregular porous materials, (b) dependence of SOFC anode overpotential on Ni-YSZ mixture ratio and  $d_{av}$  (average particle size) at 700 °C, (c) dependence of SOFC anode overpotential on  $U_f$  (vapor partial pressure = fuel utilization ratio) and  $\sigma_{ion}$  (oxide ion conductivity).

に示す。図中には実験による結果 [27] も併せて示す。図から、計算により得られた結果は、実験結果を再現しており、開発手法の妥当性が示された。

開発手法に基づく不規則性多孔体微細構造の合理的最適化スキームを Figure 11(a) に示す。著者らは、微細構造パラメータを様々な変化させた多孔質構造を生成するためのツールを既に開発しており、開発ツールを用いて不規則性多孔質構造のコンビナトリアル的な構築が可能である。続いて、構築した多孔質構造の微細構造を定量評価し、最適化の対象とする特性のシミュレーションを様々な作動条件や構成材料の物性に対して行うことで、最適な微細構造を提案することが可能となる。本研究では、SOFC 燃料極を具体例としてこの提案スキームの予備的な応用展開を行った。Figure 11(b) には 700 °C、3% 水蒸気加湿水素燃料を用いた時の燃料極過電圧特性の Ni-YSZ 混合比および平均粒径依存性を示す。ここで電極厚さおよび空隙率はそれぞれ 100μm、0.3 で一定とした。Ni:YSZ 混合比が 2:1、平均粒径がともに 10μm の電極は 100mAcm<sup>-2</sup> において約 140mV 程度の過電圧であるのに対し、Ni:YSZ の混合比を 1:1 にすることにより約 100mV にまで過電圧が低減され、さらに平均粒径を 4μm にすることで約 70mV と半分程度まで過電圧を低減可能であることが予測された。Figure 11(c) には 800 °C における燃料極過電圧の水蒸気分圧 (=燃料利用率)  $U_f$  および YSZ のイオン伝導率  $\sigma_{ion}$  への依存性を示す。Figure 11(c) においては電極厚さ 100μm、Ni:YSZ は 45:55、平均粒径はそれぞれ 8μm、4μm で一定とした。 $\sigma_{ion}=0.03$

Scm<sup>-1</sup> の電極を用いた時、 $U_f=0.03$ 、400 mAcm<sup>-2</sup> において過電圧は 110mV 程度であるが、 $\sigma_{ion}=0.06$  Scm<sup>-1</sup> と優れた材料を用いると仮定すると約 95mV に過電圧の低減が可能である。さらに、 $\sigma_{ion}=0.2$  Scm<sup>-1</sup> の超高伝導性材料を用いることにより、さらに約 30mV の過電圧低減が可能であることが予測された。一方で、 $U_f$  が 0.8 の条件下では、 $\sigma_{ion}$  が 0.06 から 0.2 Scm<sup>-1</sup> に向上了た場合でもその低減効果は約 20mV であり、作動条件により材料物性向上が過電圧特性に与える影響が異なることがわかる。

以上より、三次元多孔質シミュレータ POCO<sup>2</sup> を活用することで、電極過電圧特性に与える電極の微細構造や材料物性が与える影響を定量的に予測可能であり、温度やガス雰囲気など作動条件に対する最適な燃料極の提案可能性が示された。今後本研究における予備的な結果を発展させることにより、多孔質微細構造の網羅的解析に基づく最適多孔質構造の提案というブレイクスルーの実現が期待される。

## 5 まとめ

本研究では、不規則性多孔体の微細構造を最適化するための新規手法として三次元多孔質シミュレータ POCO<sup>2</sup> の新機能の開発と固体酸化燃料電池 (SOFC) 燃料極への応用を行った。著者らが開発した POCO<sup>2</sup> は独自の重複許容粒子パッキング法により様々な微細構造を有する多孔質構造を構築可能であるだけでなく、

構築した多孔質構造の複雑な微細構造を定量的に評価することができる。また、POCO<sup>2</sup>により構築した多孔質構造に基づき SOFC 燃料極の過電圧特性を算出するためのシミュレータの開発により、微細構造の違いが過電圧特性に与える影響の定量的評価を実現した。

本研究では、開発手法を SOFC 燃料極へと応用した。得られた結果は実験結果と定量的に一致しており開発手法の妥当性が検証された。さらに、三次元多孔質シミュレータと過電圧特性シミュレータに基づき不規則性多孔体の微細構造を最適化するための手法を提案した。SOFC 燃料極を具体例に提案手法の予備的な応用を行い、提案手法の展開可能性を示すことに成功した。

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「平成 17 年度産業技術研究助成事業（プロジェクト ID：05A49506c）」の助成を受けて行われたものである。ここに記し、謝意を表す。

## 参考文献

- [1] M. J. Lundqvist, M. Nilsson, S. Lunell, B. Åkermark, P. Persson, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20513 (2006).
- [2] R. Ishimoto, C. Jung, H. Tsuboi, M. Koyama, A. Endou, M. Kubo, C. A. Del Carpio, A. Miyamoto, *Appl. Catal. A*, **305**, 64 (2006).
- [3] C. Jung, H. Tsuboi, M. Koyama, M. Kubo, E. Broclawik, A. Miyamoto, *Catal. Today*, **111**, 322 (2006).
- [4] Y. X. Wang and P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14896 (2005).
- [5] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. K. Nazeeruddin, *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 115 (2005).
- [6] F. Aiga, T. Tada, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **85**, 437 (2005).
- [7] C. Jung, M. Koyama, M. Kubo, A. Imamura, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 644 (2005).
- [8] Y. X. Wang and P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4376 (2004).
- [9] S. Fantacci, F. De Angelis, A. Selloni, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4381 (2003).
- [10] F. Aiga, T. Tada, *J. Mol. Struct.*, **658**, 25 (2003).
- [11] L. G. C. Rego and V. S. Batista, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7989 (2003).
- [12] V. Srinivasan and C. Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A98 (2003).
- [13] J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond, E. Siebert, *Electrochim. Acta*, **50**, 2037 (2005).
- [14] Y. Suzue, N. Shikazono, N. Kasagi, *ECS Trans.*, **7**, 2049 (2007).
- [15] M. Kawagai, A. Sando, N. Takano, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **14**, 53 (2006).
- [16] M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, C. A. Del Carpio and A. Miyamoto, *ECS Trans.*, **7**, 2057 (2007).
- [17] 古山通久、服部達哉、鐘 慧峰、坪井秀行、畠山望、遠藤 明、高羽洋充、久保百司、Carlos A. Del Carpio、宮本 明, *Electrochem.*, **75**, 411 (2007).
- [18] 古山通久、扇谷 恵、服部達哉、石本良太、坪井秀行、畠山 望、遠藤 明、高羽洋充、久保百司、Carlos Del Carpio、宮本 明, 日本コンピュータ化学会 2007 春季年会講演予稿集, 1005 (2007).
- [19] 古山通久、川越 聡、大串巧太郎、服部達哉、石本良太、佐々木賢治、坪井秀行、遠藤 明、久保百司、Carlos A. Del Carpio、宮本 明, 日本コンピュータ化学会 2006 春季年会講演予稿集, 1007 (2006).
- [20] <http://www.rsi.co.jp/kagaku/cs/miyamoto/index.html#poco> (date of access: Dec. 17, 2007)
- [21] J. Folbert, C. S. Adjiman, N. P. Brandon, *ECS Trans.*, **7**, 2041 (2007).
- [22] <http://www.rsi.co.jp/kagaku/cs/miyamoto/index.html#mercusim> (date of access: Dec. 17, 2007)
- [23] A. Bieberle, L. P. Meier, L. J. Gauckler, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A646 (2001).
- [24] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, eds., *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc, New York (1960), p. 511.

[25] 化学工学協会編, 化学工学便覧 改訂三版, 丸善 (1968), p. 61.

[26] 田川博章著, 固体酸化物燃料電池と地球環境, p. 134.

[27] 古山 通久、温 慶茹、大友 順一郎、谷口 昇、山田興一、江口浩一、高橋 宏、小宮山 宏, 化学工学論文集, **29**, 214 (2003).

## Development of Three-Dimensional Porous Structure Simulator POCO<sup>2</sup> for Simulations of Irregular Porous Materials

Michihisa KOYAMA<sup>a</sup>, Kei OGIYA<sup>a</sup>, Tatsuya HATTORI<sup>a</sup>, Hiroshi FUKUNAGA<sup>b</sup>, Ai SUZUKI<sup>c</sup>, Riadh SAHNOUN<sup>a</sup>, Hideyuki TSUBOI<sup>a</sup>, Nozomu HATAKEYAMA<sup>a</sup>, Akira ENDOU<sup>a</sup>, Hiromitsu TAKABA<sup>a</sup>, Momoji KUBO<sup>a</sup>, Carlos A. DEL CARPIO<sup>a</sup> and Akira MIYAMOTO<sup>a, c\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University  
6-6-11-1302 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

<sup>b</sup>Department of Fine Materials Engineering, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University  
3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

<sup>c</sup>New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University  
6-6-10 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

\*e-mail: [miyamoto@aki.che.tohoku.ac.jp](mailto:miyamoto@aki.che.tohoku.ac.jp)

Irregular porous materials with pore sizes of several tens nm to  $\mu\text{m}$  are widely used in industrial applications such as automobile catalysts, gas separation filters, fuel cell electrodes, and lithium ion battery electrodes. Current research and development approaches for irregular porous materials can be classified into the three types shown in Figure 1. Compared to material and interface design approaches, the structure design approach is challenging because no effective method to model realistic porous structures is available presently. To counter this issue, the authors have developed a novel porous structure simulator POCO<sup>2</sup>, the basic algorithm of which is shown in Figure 2. The POCO<sup>2</sup> program is based on an original overlap-allowed particle packing method, where overlaps of particles are allowed up to a certain overlap ratio (Figure 3), and can construct various irregular porous structures as shown in Figure 4. We have also developed tools to quantitatively evaluate microstructures of porous materials, such as cross-sectional area (Figure 5), surface area (Figure 6), pore volume (Figure 7), and triple phase boundary length (Figure 8). In order to investigate the influence of microstructures on the characteristics of irregular porous materials, we have developed a simulator of the overpotential of a solid oxide fuel cell (SOFC) anode (Figure 9). We constructed a model of a Ni-YSZ anode (Figure 10(a)) and confirmed that the overpotential calculated by our simulator agreed well with the experimentally reported value (Figure 10(b)). Finally, we have proposed a scheme for the rational optimization of the microstructure of irregular porous materials (Figure 11(a)) and showed the preliminary results obtained so far (Figures 11(b) and (c)). Based on our preliminary results, we confirmed the potential feasibility of the proposed scheme.

**Keywords:** Three-dimensional porous structure simulator, Overlap-allowed particle packing method, Irregular porous materials, Microstructure optimization