第 49 卷第 1 期
2021 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 1
January，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200491

综 合 评 述

甲烷辅助高温电解制氢气和合成气

王 瑶，刘 通

(武汉大学动力与机械学院，水力机械过渡过程教育部重点实验室，武汉 430072)

摘 要：基于固体氧化物电解池(SOEC)的高温电解技术具有能量转换效率高、模块化易组装、应用灵活等优点，是一种极具应用前景的能量转化和存储技术。新型甲烷辅助高温电解模式将 SOEC 系统与甲烷部分氧化(POM)反应耦合，在有效降低电解能耗的同时制备高品位合成气。这种新型 SOEC 模式打通了电、热、气等不同能源网络，能够高效、灵活地实现不同能量之间的转化，实现能量和资源的最优利用。本文简述了甲烷辅助 SOEC 模式的研究进展，详细分析和阐述了该种新型 SOEC 模式下电解池的热力学参数、Nernst 电势、电化学性能、产物组成和能量结构及效率，同时，总结了适用于甲烷辅助 SOEC 模式的电极体系的研究现状，最后对甲烷辅助 SOEC 模式的应用前景进行了展望。

关键词：固体氧化物电解池；甲烷辅助；高温电解；合成气；电极体系
中图分类号：TQ174；TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0189–13
网络出版时间：2020–12–17

Methane-assisted Solid Oxide Electrolysis Cell for Hydrogen and Synthesis Gas Production

WANG Yao, *LIU Tong*
(Key Laboratory of Hydraulic Machinery Transients (Wuhan University), Ministry of Education,
School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan 430072, China)

Abstract: High-temperature electrolysis *via* a solid oxide electrolysis cell (SOEC) is considered as one of the most potential energy conversion and storage technologies due to its high energy conversion efficiency, modularization and easy assembly, and flexible application. Methane-assisted SOEC mode, which combines the state-of-the-art SOEC system with partial oxidation of methane (POM) reaction, was used to effectively reduce the energy consumption and produce a high-quality synthesized gas (*i.e.*, a mixture of CO and H_2). This novel SOEC mode can utilize different energy networks including electricity, heat and gas, which can efficiently and flexibly transform different energies and realize the optimal utilization of energies and resources. This review represented recent developments on methane-assisted SOEC mode. The thermodynamic parameters, the Nernst potential, electrochemical performance, products compositions as well as energy structure and efficiency of methane-assisted SOEC mode were summarized. In addition, the research status of the electrode system for methane-assisted SOEC mode was also reviewed, and the future prospects of methane-assisted SOEC mode were discussed.

Keywords: solid oxide electrolysis cells; partial oxidation of methane; high temperature electrolysis; synthesis gas; electro

随着环境问题和能源危机日益加剧，积极调整能源结构、大力发展清洁能源和节能减排技术已成为当务之急。固体氧化物电解池技术(SOEC)由于具有能量转换高、模块化易组装、燃料灵活等优点，是一种极具前景的能量转化技术。将 SOEC 与核能或风能等可再生能源结合，可以进行清洁燃料的制备和 CO_2 的转化，解决可再生能源的间歇性、波动性等问题，是未来新型能源网络中不可或缺的重要组成。

传统 SOEC 是固体氧化物燃料电池(SOFC)的逆过程[1–3]，以高温电解水为例，电极反应如下：高温水蒸气(H_2O)在传统 Ni 基阴极处得到电子被还原为

收稿日期：2020–07–03。　修订日期：2020–08–11。
基金项目：国家自然科学基金(51502207，51602228)。
第一作者：王 瑶(1987—)，女，博士，副教授。
通讯作者：刘 通(1985—)，男，博士，副研究员。

Received date: 2020–07–03.　**Revised date:** 2020–08–11.
First author: WANG Yao (1987–), female, Ph. D., Associate Professor.
E-mail: pmewy@whu.edu.cn
Corresponding author: LIU Tong (1985–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: liu_tong@whu.edu.cn

氢气(H_2)和氧离子(O^{2-})，O^{2-}在外电压的驱动下克服一定的氧分压梯度穿过电解质，由阴极传送至阳极并释放电子生成氧气(O_2)。电极反应为：

阴极反应：$H_2O+2e^-=H_2+O^{2-}$ (1)

阳极反应：$O^{2-}=0.5O_2+2e^-$ (2)

总反应：$H_2O=H_2+0.5O_2$ (3)

与电解水相类似，还可以利用 SOEC 进行 H_2O 和二氧化碳(CO_2)共电解制备合成气(CO 和 H_2 的混合气)[4–7]：即 H_2O 和 CO_2 在阴极得到电子被解离 H_2、CO 和 O^{2-}，CO_2 同样可以通过离解或逆水汽重整反应(reverse water gas shift，RWGS)转化为 CO，O^{2-}在外电压的驱动下穿过致密的电解质从阴极到达阳极，并且在阳极释放电子生成 O_2。电极反应为：

阴极反应：$H_2O+2e^-=H_2+O^{2-}$ (4)

$CO_2+2e^-=CO+O^{2-}$ (5)

或 RWGS: $CO_2+H_2=CO+H_2O$ (6)

阳极反应：$O^{2-}=0.5O_2+2e^-$ (7)

总反应：$H_2O+CO_2=H_2+CO+O_2$ (8)

为防止 Ni 基阴极被氧化失活，同时方便电解产物的后续分离，SOEC 运行时一般采用 H_2 或 CO 作为载气使得阴极一直处于还原性气氛，而阳极作为 O_2 的生成侧置于空气中，因此传统 SOEC 模式需要克服很高的电势差才能实现 O^{2-}由阴极向阳极的逆势迁移[8–9]。以 800 ℃，50%(体积分数)H_2–50%H_2O/空气的工作条件为例[10]，SOEC 的开路电压(V_{OC})高达 0.94 V，即只有当外加电压高于 V_{OC}(0.94 V)时才可启动电解水反应成为有效电能，绝大部分电能则被用作克服 H_2-H_2O/空气形成的电势差，造成了电力资源的极大浪费。Fu 等[4]从设备、原料、能源动力成本等方面评估了高温电解的运行成本，发现能源动力成本约占总运行成本的 60%，降低电能消耗成为高温电解技术商业化应用的关键。

目前国内外课题组[11–21]尝试在 SOEC 阳极侧引入 H_2、一氧化碳(CO)、碳(C)及甲烷(CH_4)等还原性燃料，使之与 SOEC 过程耦合来降低阴阳极之间的电势差、提高电解水制氢效率。采用 H_2 辅助 SOEC 模式虽然可以显著降低电解池的 V_{OC}、减小电解能耗，但阳极侧消耗的 H_2 抵消了阴极侧电解生成的 H_2，并无实际工业价值。Ewan 等[13]采用 C 辅助 SOEC 同样可以将电解池的 V_{OC} 降低至 0 V，但 C 燃料不易连续供给，难以大规模工业化应用，并且 C 反应活性较低。Wang 和 Martinez-Frias 等[11–12]提出了 CH_4 辅助 SOEC 模式，其中，Wang 等在 Cu-CeO_2-YSZ (氧化钇稳定的氧化锆)/YSZ/Cu-CeO_2-YSZ 电解池阳极侧引入 CH_4，800 ℃时产生 0.2 A/cm^2 电解电流密度所需的外加电压仅为 0.4 V，远低于传统 SOEC 模式时产生相同电流密度所需电压(约 1 V)；Martinez-Frias 等[12]同样从实验上验证了 CH_4 辅助 SOEC 模式用于降低高温电解电能消耗的可行性，另外 CH_4 引入后将系统的最大效率由传统 SOEC 模式的 32%提升至 70%。因此，CH_4 辅助 SOEC 在降低电解水制氢运行成本、提升电解水制氢效率、推进高温电解技术商业化等方面具有巨大潜力。按照阳极侧甲烷反应类型将甲烷辅助SOEC分成2大类：甲烷部分氧化(POM)辅助 SOEC 和甲烷深度氧化辅助 SOEC(图 1)，两者阳极侧产物分别为高附加值产物——合成气和 CO_2+H_2O，因此 POM 辅助 SOEC 模式更加具有商业应用潜力。

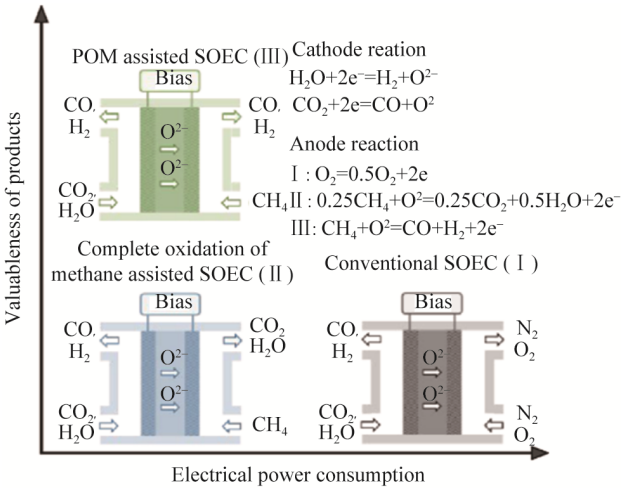


图 1 传统和甲烷辅助 SOEC 模式示意

Fig. 1 Schematic diagram of conventional and methane assisted solid oxide electrolysis cell (SOEC) mode

本文将总结 CH_4 辅助 SOEC 模式的研究进展，详细分析和阐述这种新型模式下电解池的热力学参数、Nernst 电势、能量结构及效率、电化学性能以及产物组成，对适用于 CH_4 辅助 SOEC 模式的电极体系的发展进行了综述，并对 CH_4 辅助 SOEC 模式的应用前景进行了展望。

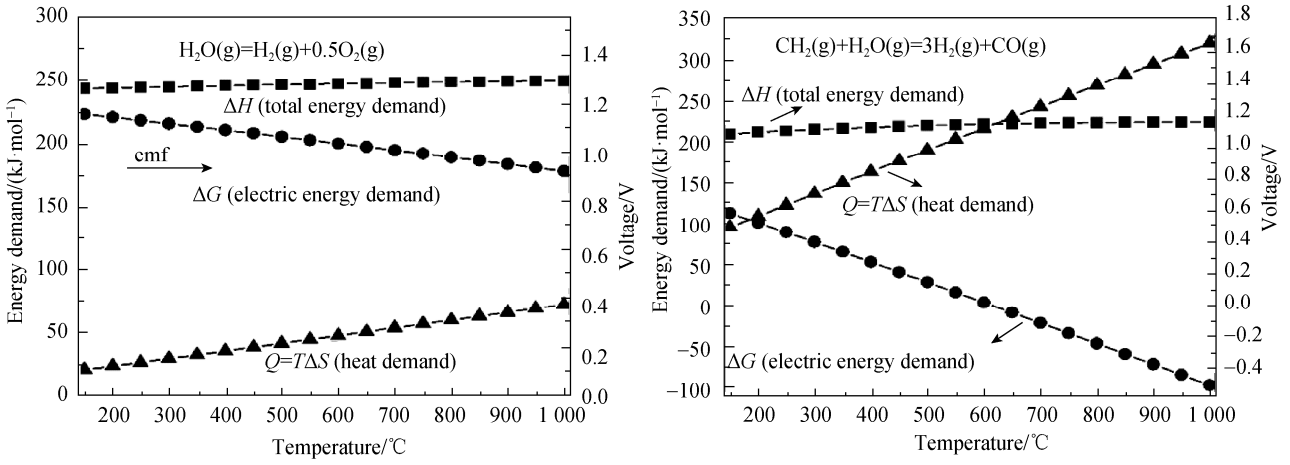
1 甲烷辅助高温电解概述

1.1 热力学参数

图 2a 为 150~1 000 ℃内水解反应的热力学参数。反应总能耗(ΔH)为 243~249 kJ/mol，电能消耗(ΔG)随着温度的升高而降低，当温度由 150 ℃升高至 1 000 ℃，ΔG 由 222.8 kJ/mol 降低至 177.5 kJ/mol，相应地电耗占总能耗之比($\Delta G/\Delta H$)由约 90%降至约 70%，即高达 20%须要外加电源提供的电能可以通

过工业废热等低品位的热源代替，有望降低电解水制氢运行成本，提升电解水制氢技术的工业竞争力。相对低温电解，虽然高温电解反应所需的电能显著下降，但高昂的电能投入仍是高温电解运行成本的主要来源。

图 2b 为 CH_4 辅助水解反应($CH_4+H_2O=3H_2+CO$)的热力学参数，其中阴极侧和阳极侧分别发生水解反应和甲烷部分氧化(POM)反应[22]。此时，150~1 000 ℃的 ΔH 约为 225 kJ/mol，与传统 SOEC 水解反应相比降低了约 20 kJ/mol，与 POM 反应释放的能量一致。借助 POM 放热补给的能量，反应总能耗 ΔH 降低了约~9%。另外反应电能消耗 ΔG 随着温度升高迅速下降，尤其当温度高于 650 ℃，POM 辅助 SOEC 反应的 ΔG 开始呈现负值，表明此时电解池在不施加外电压的情况下即可自发地进行水解反应。而与之对应的传统 SOEC 模式的 ΔG (图 2a)在 650 ℃仍高达 196.9 kJ/mol，换成电势差为 1.02 V，比 POM 辅助模式高了近一个数量级。因此从反应热力学角度来看 POM 辅助 SOEC 模式能够大幅降低电解所需电能。



(a) Conventional SOEC mode　　(b) POM assisted SOEC mode[22]

图 2　传统和 POM 辅助 SOEC 模式下电解池热力学参数

Fig. 2　Thermodynamic parameters for conventional and partial oxidation of methane (POM) assisted SOEC modes.

1.2　Nernst 电势

图 3 为基于 Nernst 方程计算的传统及 POM 辅助模式下 SOEC 的理论开路电压(Nernst 电动势，V_{Nernst})[22]。V_{Nernst} 代表 SOEC 电解反应的启动电压，理论上仅以与温度、阴阳极气体组成有关。氧离子型固体氧化物电池(包括 SOEC 和 SOFC)本质上为氧浓差电池，V_{Nernst} 可由式(7)计算得到：

$$V_{Nernst}=\frac{RT}{nF}\ln\frac{P_{O_2,a}}{P_{O_2,c}} \tag{7}$$

其中：R 为气体常数；T 为工作温度；F 为 Faraday 常数；n 为反应涉及的电子数(n=4)；$P_{O_2,a}$ 和 $P_{O_2,c}$ 分别为 T 时阳极和阴极侧的平衡氧分压，可以利用 HSC 软件计算得到。如图 3 所示，当进行传统高温电解水时[阴极侧气氛：氢气流速(Q_{H_2})=40 mL/min，总压(p_w)=24 821 Pa；阳极侧气氛：空气流速(Q_{air})=50 mL/min]，阴极侧 74%H_2–26%H_2O 混合气在 650、700、750、800 ℃和 850 ℃时的平衡氧分压为 6.38×10^{-24}、1.75×10^{-22}、3.49×10^{-21}、5.28×10^{-20} atm (标准大气压)和 6.30×10^{-19} atm，而阳极侧的氧分压为 0.21 atm，根据式(7)计算传统模式下电解池在 650、700、750、800 ℃和 850 ℃时 V_{Nernst} 分别为 1.031、1.018、1.004、0.990 V 和 0.976 V。而当阳极侧引入甲烷后(阳极侧气氛：Q_{CH_4}=2 mL/min、Q_{N_2}=47 mL/min、p_w=2 758 Pa)，650、700、750、800℃和 850 ℃时阳极侧的平衡氧分压分别降低为 1.21×10^{-24}、1.94×10^{-23}、2.00×10^{-22}、1.40×10^{-21} atm 和 7.13×10^{-21} atm，此时阴极侧的平衡氧分压与传统模式一致，因此，甲烷辅助模式下 V_{Nernst} 依次降为–0.033、–0.046、–0.063、–0.084 V 和–0.108 V。负的 V_{Nernst} 与图 2b 热力学计算得到的 ΔG<0 结果相吻合，表明甲烷的引入可以驱动水解反应自发进行。由于 V_{Nernst} 代表 SOEC 发生电解反应所需的最小电压，因此与传统 SOEC 模式相比，POM 反应的引入可以显著降低电解池的启动电压，降低电能消耗，提高电解效率。

1.3　电化学性能

传统高温电解的阳极反应为电解产生 O^{2-}被氧化为 O_2，而向阳极侧引入 CH_4 后，CH_4 可与 O^{2-}直接发生氧化反应消耗 O^{2-}。图 4 为 $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$(SFM-SDC)/$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.87}Mg_{0.13}O_3$(LS

GM)/SFM-SDC 电解池在 750、800 ℃和 850 ℃时甲烷辅助 H_2O/CO_2 共电解模式下的电化学性能[23]。期间阴极侧气氛为 p_w=14 480 Pa、氮气流速(Q_{N_2})=24 mL/min、二氧化碳流速(Q_{CO_2})=8 mL/min、Q_{H_2}=10 mL/min，阳极侧气氛为 p_w=2 757 Pa、Q_{N_2}=47 mL/min、甲烷流速(Q_{CH_4})=3 mL/min，随着工作温度和外加电压的升高，电解电流密度迅速增加，在 0.6 V 外电压下，750、800 ℃和 850℃时的电解电流密度分别为–86、–197 mA/cm^2 和–345 mA/cm^2，表明提高工作温度和外加电压可以有效促进高温 H_2O/CO_2 共电解反应的进行。另外，电流密度–电压(J–V)曲线斜率随着电解电流密度的增大迅速增加($d^2V/dJ^2\geq 0$)，表明此时可能因反应物(或产物)供应不足出现了明显的浓差极化。然而与常规浓差极化出现时的高温、大电流密度工作条件有所不同，甲烷辅助模式在 750 ℃时最先达到极限电流密度，该差异可能与甲烷辅助 H_2O/CO_2 共电解模式下阳极侧供氧方式有关。由于阳极侧 CH_4 氧化所需的氧源全部来源于 H_2O/CO_2 共电解反应，温度越低，共电解反应速率越低，此时电解产生的 O^{2-} 无法为 CH_4 氧化反应提供充足的氧源，因而在低温条件下更易出现浓差极化。

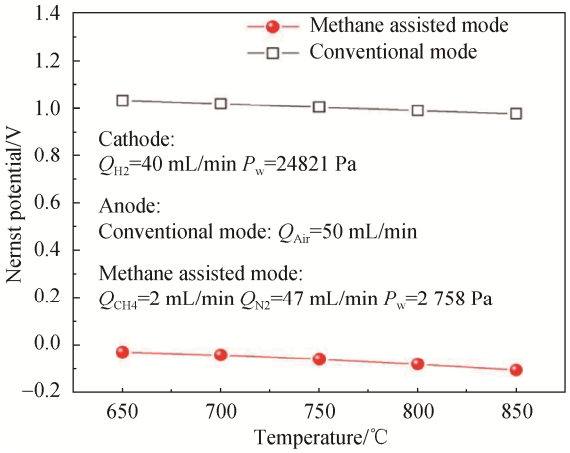
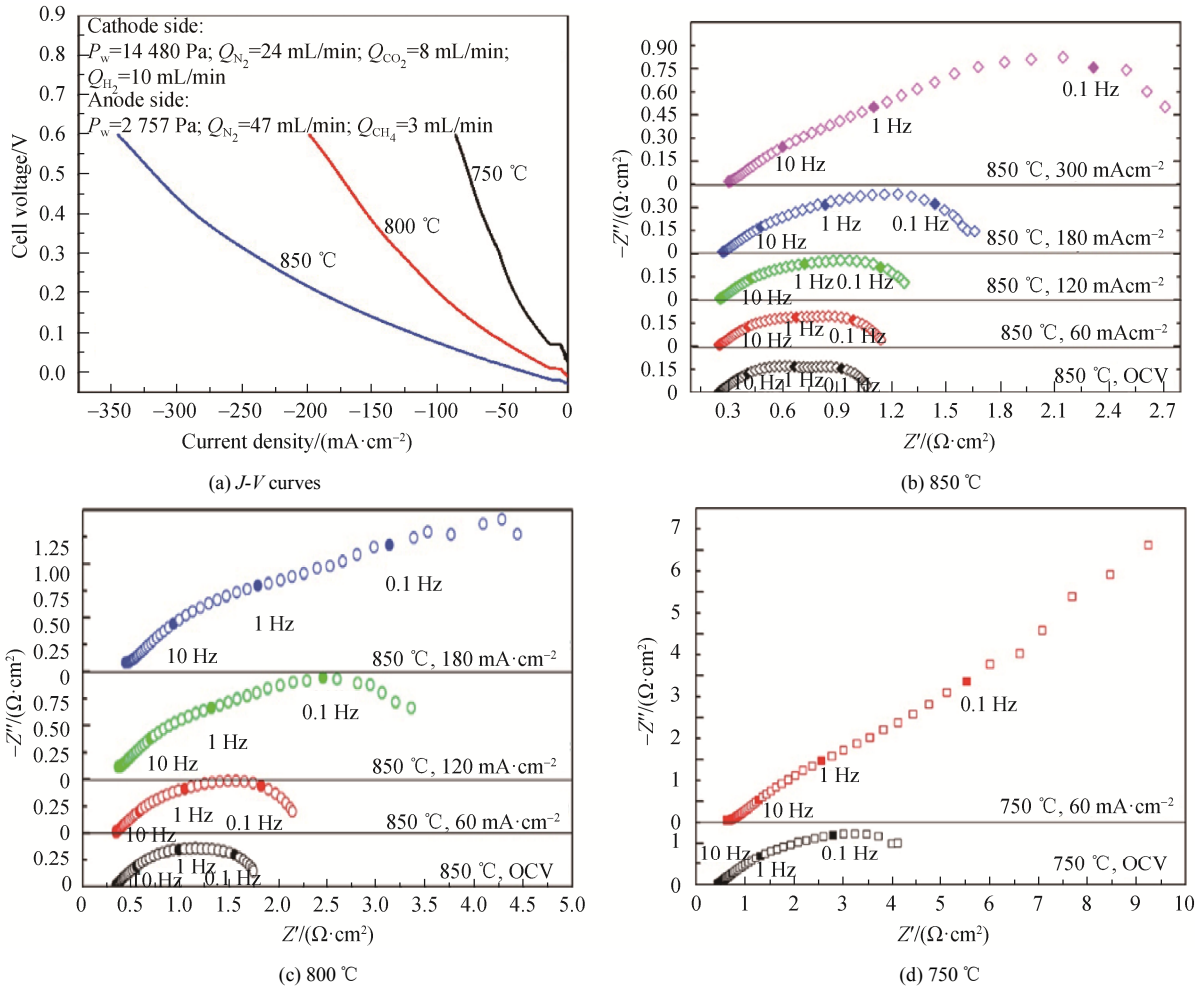


图 3 传统和甲烷辅助模式下电解池的 Nernst 电势[22]

Fig. 3 Nernst potential of solid oxide electrolysis cell for the conventional and methane assisted steam electrolysis process[22]



(a) J-V curves (b) 850 ℃ (c) 800 ℃ (d) 750 ℃

Z' and Z'' are real part and imaginary part of impedance, respectively.

图 4 甲烷辅助 SOEC 模式下电解池电化学性能曲线[23]

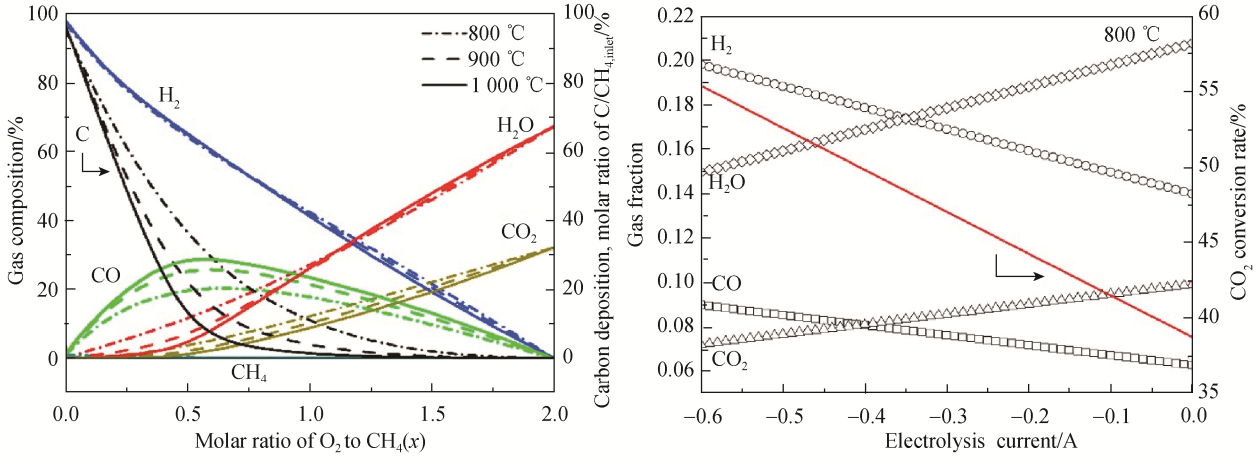
Fig. 4 Electrochemical performance for methane assisted solid oxide electrolysis cell[23]

为进一步研究温度和电流密度对甲烷辅助 H_2O/CO_2 共电解过程电化学性能的影响，Wang 等还测定了电解池在不同温度和电流密度下的交流阻抗谱(图 4b 和图 4d)[23]。电解池在开路条件 750、800 ℃和 850 ℃时的电极极化电阻(R_p)为 3.67、1.41 Ω·cm^2 和 0.81 Ω·cm^2。提高工作温度有利于加快甲烷辅助高温 H_2O/CO_2 共电解反应过程。另外随着电解电流密度的增大，R_p 增大，如 850 ℃电解池在 0、–60、–120、–180 mA/cm^2 和–300 mA/cm^2 电流密度时的 R_p 分别为 0.81、0.89、1.01、1.39 Ω·cm^2 和 2.40 Ω·cm^2，与 *J*–*V* 曲线上斜率的变化趋势一致。整个 Nyquist 曲线主要由频率区间落在 1~10 Hz 和 0.01~1 Hz 的 2 部分圆弧构成，其中低频部分占主导，且特征频率在 10^{-1} Hz 附近的多对应气体扩散步骤[24–25]，因此，CH_4 辅助电解过程的反应速率主要受控于反应物供应不足引起的浓差极化，并在大电流、低温条件下尤为明显。在 750 ℃、–60 mA/cm^2 时测试的阻抗谱出现的典型半无限扩散的 Warburg 阻抗也验证了该观点[24–25]。

1.4　产物组成

甲烷辅助 SOEC 模式下，阳极反应是一个多组分、多反应的复杂体系[26–27]，阳极燃料中 CH_4、H_2O 以及电解迁移过来的 O^{2-}之间可以发生 POM($CH_4+O^{2-}\rightarrow CO+2H_2+2e^-$)、甲烷深度氧化($CH_4+4O^{2-}\rightarrow CO_2+2H_2O+8e^-$)、甲烷裂解($CH_4\rightarrow C+2H_2$)以及逆水汽重整(RWGS，$H_2+CO_2\rightarrow H_2O+CO$)等若干反应。倘若 CH_4 主要发生裂解反应生成固态 C，过量的 C 会覆盖在催化剂的表面，占据电极反应的活性位，造成电解池性能迅速衰竭；若 CH_4 与 O_2 发生完全反应生成 CO_2 和 H_2O，电解池阴极尾端的氧分压增大，SOEC 系统的电势差增大，系统需要克服的势垒增加，不仅造成电解电耗增加以及 CH_4 资源的极大浪费，还会产生大量 CO_2 气体，使得 CH_4 辅助高温电解收益大打折扣。为了在降低高温电解水制氢技术电能消耗的同时最大限度地开发 CH_4 燃料应有的工业价值，使得阳极侧 CH_4 按照 POM 反应模式生成高品位合成气($CO+H_2$ 混合气，H_2/CO 摩尔比约为 2)，需要调控温度、进气组成等技术参数以及电极催化剂组成。

图 5a 为利用 HSC 热力学软件计算得到的阳极侧 800、900 ℃和 1 000 ℃时的各组分平衡组成，其中 O_2 完全来自于阴极电解反应副产物 O^{2-}，且正比于电解电流(假定 Faraday 效率为 100%)[23]。随着工作温度由 800 ℃升高至 1 000 ℃，固态 C 的选择性显著降低，相应的 CO 浓度迅速增加。因此，从热力学角度提高操作温度有利于减轻 C 的沉积，提高 CO 的选择性。图 5a 还给出了 O_2/CH_4(摩尔比)组成对产物平衡浓度与合成气品质的影响。当 *x* 很低(x<0.1)时，反应平衡时产物主要为 C 和 H_2，此时主要发生 CH_4 裂解反应；随着 *x* 的增加，CH_4 逐渐与 O_2 发生氧化反应，产物中 C 的摩尔分数逐渐下降，CO 的含量迅速增加，且在 x=0.5 附近达到极大值，此时气相产物的主要成分为 H_2 和 CO，且 1 000 ℃时 H_2/CO 约为 2.29，接近合成气的理想 H_2/CO 摩尔比 2，说明在 x=0.5 时 CH_4 与 O_2 主要发生 POM 反应生成高品质合成气。当 x>0.5 时，继续增加体系中 O_2 含量(*x* 值)、H_2 及 CO 摩尔分数减小；相反地，CO_2 及 H_2O 含量迅速增加，且在 x=2 时，CH_4 被完全氧化生成 CO_2 和 H_2O。因此，根据热力学计算预测的结果，



(a) Anode side　　(b) Cathode side

图 5　甲烷辅助 SOEC 模式下 H_2O/CO_2 共电解时阳极和阴极侧的气体组成[23]

Fig. 5　Gas composition in anode side and cathode side when the H_2O/CO_2 co-electrolyzer operated in methane assisted SOEC mode[23]

调节 SOEC 的工作温度和电解电流使得 O^{2-}/CH_4 摩尔比约等于 1 可以促进 SOEC 上 POM 反应的发生。

与此同时，甲烷辅助高温 H_2O/CO_2 共电解模式下，阴极反应同样是一个涉及 CO_2、H_2、CO 和 H_2O 等多物种、多反应的复杂反应器，从进气到电解完成，CO_2、H_2、CO 和 H_2O 体系依次经历 WGS，、水(和/或 CO_2)裂解反应($H_2O+2e^-=H_2+O^{2-}$、$CO_2+2e^-=CO+O^{2-}$)以及电解生成的 O^{2-}从阴极侧向阳极侧转移等多个步骤[4,6]。根据 Stoots 等[5]提出的高温 H_2O/CO_2 共电解和化学平衡模型，可以建立阴极侧产物组成、合成气品质(包括 H_2、CO 选择性，CO_2 转化率，H_2/CO 摩尔比)与进口气体组成、工作温度、电解电流等技术参数之间的关系。以冷端进口气体组成 p_w=14 480 Pa，Q_{H_2}=10 mL/min、Q_{CO_2}=8 mL/min 和 Q_{N_2}=24 mL/min 的体系为例，随着气体进入工作区，CO_2–H_2–CO–H_2O 混合气首先发生 WGS 反应达到新的平衡，800 ℃时，阴极侧气体组成由进口端 20%H_2–14.4%CO_2–16.3%H_2O–48.9%N_2 变化为 14.0%H_2–6.3%CO–20.8%H_2O–10.0%CO_2–48.9%N_2。随后施加外电压，共电解反应启动，其中 H_2 主要依靠水裂解制得($H_2O+2e^-=H_2+O^{2-}$)，CO 则主要通过水解生成的 H_2 与 CO_2 之间的 RWGS 反应获得。图 5b 为 800 ℃时阴极侧产物组成随电解电流的变化曲线[23]，随着电解电流的增加，H_2 和 CO 摩尔分数不断增大，当电解电流由 0 A 依次增加至 0.3 A 和 0.6 A 时，H_2 的摩尔分数由 0.14 分别增加到 0.169 和 0.198，而此时 CO 的摩尔分数由 0.063 分别增加至 0.077 直至 0.090。研究还发现，通过调整进口气体组成、工作温度、电解电流等技术参数可以有效优化合成气品质，即高 H_2/CO 选择性，高 CO_2 转化率，接近费托(F-T)反应理想 H_2/CO 摩尔比。

1.5 能量结构及效率

图 6 为传统和甲烷辅助高温水解反应的能量转化过程，其中，传统 SOEC 过程的电解效率可表示为[14]：

$$\eta_{\mathrm{SOEC}}=\begin{cases}\dfrac{Q_{\mathrm{H_2}}}{Q_{\mathrm{e}}+Q_{\mathrm{re}}-Q_{\mathrm{ir}}}=\dfrac{\mathrm{LHV}_{\mathrm{H_2}}}{2FV_{\mathrm{OC}}+T\Delta S}(Q_{\mathrm{re}}>Q_{\mathrm{ir}})\\ \dfrac{Q_{\mathrm{H_2}}}{Q_{\mathrm{e}}+Q_{\mathrm{re}}}=\dfrac{\mathrm{LHV}_{\mathrm{H_2}}}{2FV}(Q_{\mathrm{re}}>Q_{\mathrm{ir}})\end{cases} \tag{9}$$

而甲烷辅助 SOEC 过程的能量效率可表示为[14]：

$$\eta_{\mathrm{CH_4\text{–}SOEC}}=\begin{cases}\dfrac{Q_{\mathrm{e}}+Q_{\mathrm{H_2}}}{Q_{\mathrm{CH_4}}+Q_{\mathrm{re}}-Q_{\mathrm{ir}}}=\dfrac{\mathrm{LHV}_{\mathrm{H_2}}+2FV}{\mathrm{LHV}_{\mathrm{CH_4}}+T\Delta S-2F(V_{\mathrm{OC}}-V)} & (V<0\,\&\,Q_{\mathrm{re}}\geq Q_{\mathrm{ir}})\\ \dfrac{Q_{\mathrm{e}}+Q_{\mathrm{H_2}}}{Q_{\mathrm{CH_4}}}=\dfrac{\mathrm{LHV}_{\mathrm{H_2}}+2FV}{\mathrm{LHV}_{\mathrm{CH_4}}} & (V<0\,\&\,Q_{\mathrm{re}}<Q_{\mathrm{ir}})\\ \dfrac{Q_{\mathrm{H_2}}}{Q_{\mathrm{CH_4}}+Q_{\mathrm{e}}}=\dfrac{\mathrm{LHV}_{\mathrm{H_2}}}{\mathrm{LHV}_{\mathrm{CH_4}}-2\mathrm{F}V} & (V\geq 0)\end{cases} \tag{10}$$

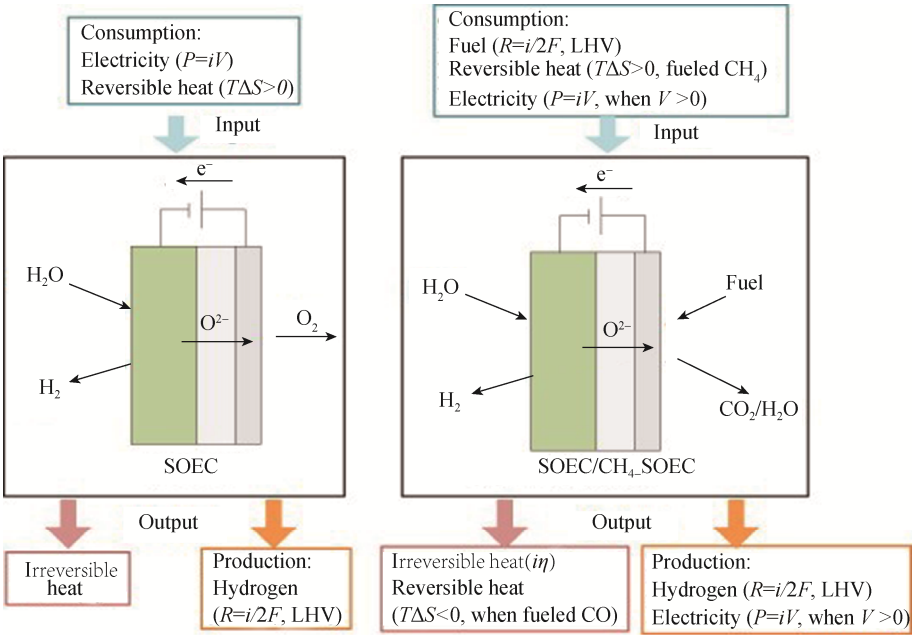


图 6 传统和甲烷辅助水解过程中的能量转换过程[14]

Fig. 6 Energy transfer processes for conventional and methane assisted SOEC mode[14]

其中：Q_{H_2} 和 Q_{CH_4} 分别为 H_2 和 CH_4 的低燃烧热；H_{H_2} 和 H_{CH_4} 分别为 H_2 和 CH_4 的低位热值；J 为电流密度；Q_e 为电能；Q_{re} 为可逆热；Q_{ir} 为非可逆热；T 为工作温度；ΔS 为总反应熵变；F 为 Faraday 常数；V_{OC} 和 V 分别为电解池的开路电压和工作电压。

图 7 为 SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC 电解池在传统和 POM 辅助模式的电压/能量效率–电流密度曲线[17]。相同电解电流密度下，POM 辅助模式下电解电压显著下降、能量效率明显提高，以 800 ℃产生 200 mA/cm^2 电解电流为例，传统电解模式所需外加电压为 1.13 V，能量效率约为 21%，调整至 POM 辅助模式后，电解电压降低了近 1 个数量级至 0.14 V，能量效率提升至 33%，证明 POM 辅助 SOEC 模式显著降低了高温电解电耗，可以有效节约电解成本，提高高温电解技术的商业竞争力。

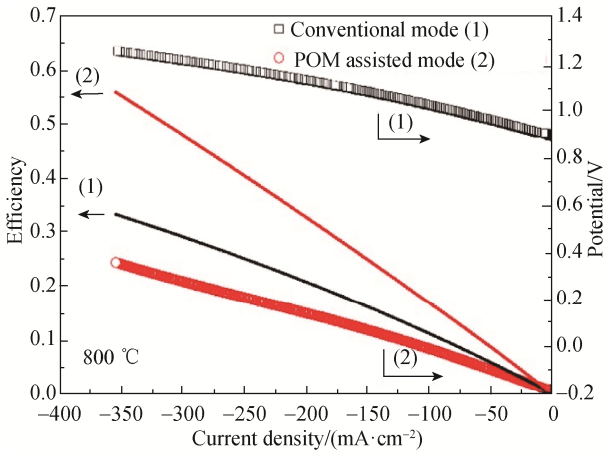


图 7　传统和甲烷辅助模式下的 J–V 和 J–η 曲线[17]

Fig. 7　J–V and J–η curves for the electrolyzers operated in conventional and methane assisted SOEC mode[17]

2　电极体系的研究现状

与传统 SOEC 模式相比，甲烷辅助 SOEC 模式的阳极气氛由(富氧)空气转变为还原性的含甲烷气体，因此新模式下阳极需要相应地调整。除了要满足电极选择上的一些共性要求，如工作条件下良好的化学和结构稳定性，与相邻组件化学兼容、热膨胀系数匹配等，还需要特别考虑碳氢化合物燃料气氛下电极的抗积碳能力以及 POM 反应时 H_2/CO 选择性和 CH_4 转化率。表 1 总结了近年来甲烷辅助高温电解用电极体系的研究进展。

Wang 等[11]分别采用 Cu、CoCu、PdC 与 CeO_2 向 YSZ 骨架共浸渍作为对称电池电极用于 CH_4 辅助的高温电解水过程。800 ℃，CH_4-3%H_2O//80%H_2-20% H_2O 条件下，电解池的开路电压为 0.065、0.028 V 和 0.018 V，与理论 Nernst 电势–0.558 V 尚有一定的差距，需要进一步提高电极的电催化活性；并且 3 种电极在 700 ℃、–140 mA/cm^2 条件下的极化电阻分别为 1.1 Ω·cm^2 和 0.3 Ω·cm^2。

钙钛矿结构的 SFM 因具有良好的结构稳定性、化学稳定性、导电性能，耐 H_2S 中毒以及抗积碳能力受到研究者极大关注[28−30]。Wang 等[22]采用 SFM-SDC 复合电极构筑对称结构单电池验证了甲烷辅助 SOEC 模式用于降低电解电耗、提高能量效率的可行性，但是其电化学性能与传统 Ni 基电极相比尚存在一定差距。为了进一步提高电解池在甲烷辅助 SOEC 模式下的电化学性能，Wang 等[22]向 SFM-SDC 阳极中浸渍 Ni 纳米催化剂，浸渍阳极在 850 ℃、0.5 V 时产生的电解电流密度为–1 022 mA/cm^2，与未浸渍电解池相比提高了 1 倍多(–487 mA/cm^2)，可以与经典 Ni 基电解池电化学性能相媲美(图 8)[22]；并且在 850 ℃、–340 mA/cm^2 条件下，电解池的 R_p 由 0.99 Ω·cm^2 降为 0.33 Ω·cm^2，这主要由于阳极侧引入的 Ni 催化剂可以有效地加快甲烷在阳极表面的反应速率，提高电解池的化学性能。为了进一步提高阳极的抗积碳性能和 POM 反应的 H_2/CO 选择性，Liu 等[31]向阳极中引入 POM 催化性能更加优异的 Ru 纳米催化剂，850 ℃、V_{oc} 时，电解池的 R_p 由未浸渍和 Ni 浸渍的 0.52 Ω·cm^2 和 0.46 Ω·cm^2 降低为 0.38 Ω·cm^2(图 9)，并且 Ru 定向催化甲烷转化为合成气，此时 CO 和 H_2 选择性分别可以达到 79.3%和 83.7%，从实验上初步验证了 POM 辅助 SOEC 同步制氢气和合成气概念的可行性。同时，Ru 浸渍电解池在 750、800 ℃和 850 ℃时的 V_{OC} 分别为–0.015、

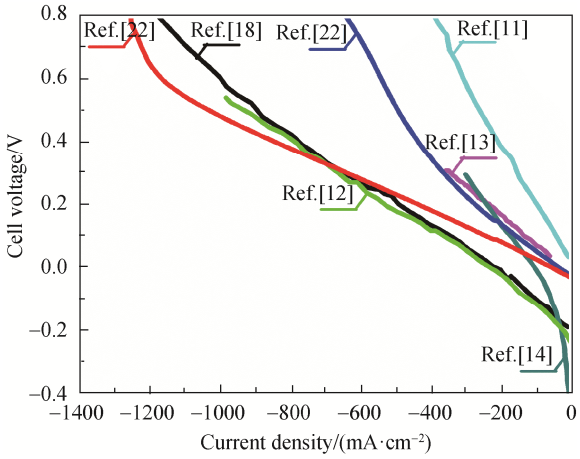


图 8　甲烷辅助 SOEC 电化学性能[22]

Fig. 8　Electrochemical performance for methane assisted steam electrolysis[22]

–0.0036 V 和–0.012 V，与理论 Nernst 电势–0.063、–0.084 V 和–0.109 V 更为接近，并且 Ru 浸渍电极具有优异的高温稳定性和抗积碳性能，是一种极具应用潜力的甲烷辅助 SOEC 用阳极。然而由于单电池工作面积较小(0.33 cm^2)，造成较低的 CH_4 的转化率；同时，随着电解电压的增加 CH_4 转化率略有降低，CO 和 H_2 选择性则明显降低，这是因为高电解电压产生的增量 O^{2-}优先与 POM 反应中生成的 CO 和 H_2 发生氧化反应生成 CO_2 和 H_2O，这些研究结果表明需要进一步优化阳极组成和 SOEC 技术参数来进一步提高阳极侧 POM 反应活性，为 F-T 反应合成液态燃料提供高品质合成气原料。

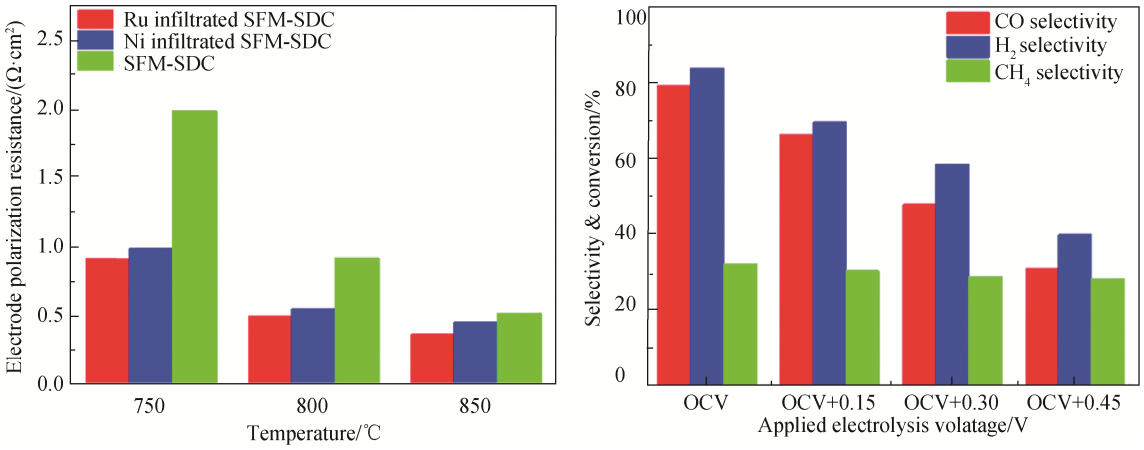
Wang 等[32]将 SFM 浸渍到 YSZ 阳极骨架构建了 Ni-YSZ/YSZ/SFM-YSZ 电解池用于甲烷辅助高温 H_2O/CO_2 共电解过程，当电解池阳极侧和阴极侧分别通入 90 mL/min CH_4 和 45 mL/min CO_2+45 mL/min H_2O+10 mL/min H_2 时，电解池在 750、800 ℃和 850 ℃的 V_{OC} 分别为–77、–99 mV 和–112 mV，远低于传统 SOEC 模式时启动电压(约 1 V)；同时，当电解电压为 0.4 V 时，电解电流密度分别达到 0.19、0.34 A/cm^2 和 0.52 A/cm^2，这些结果同样证实了阳极侧引入甲烷可以显著降低电解池的启动电压，降低电能消耗，提高电解效率。

表 1 甲烷辅助高温电解性能比较

Table 1 Electrochemical performance comparison for methane assisted high-temperature electrolysis processes recently reported

Cell Configuration	Working Conditions	Electrochemical performance	Ref.
Cu–CeO_2–YSZ/YSZ/Co–CeO_2–YSZ	Anode: CH_4–3%H_2O Cathode: 80%H_2–20%H_2O	V_{OC}: 0.035 V @700 ℃; 0.065 V @800 ℃; J: 256 mA/cm^2 @700 ℃, 0.5 V R_p: 1 Ω·cm^2 @700 ℃, –140 mA/cm^2; 0.90 Ω·cm^2 @700 ℃, V_{OC}	[11]
CoCu–CeO_2–YSZ/YSZ/Co–CeO_2–YSZ	Anode: CH_4–3%H_2O Cathode: 80%H_2–20%H_2O	V_{OC}: 0.027 V @700 ℃; 0.028 V @800 ℃; J: 354 mA/cm^2 @700 ℃, 0.5 V R: ~1 Ω·cm^2 @700 ℃, –140 mA/cm^2	
PdC–CeO_2–YSZ/YSZ/Co–CeO_2–YSZ	Anode: CH_4–3%H_2O Cathode: 80%H_2–20%H_2O	V_{OC}: 0.021 V @700 ℃; 0.018 V @800 ℃; J: 530 mA/cm^2 @700 ℃, 0.5 V R: 0.26 Ω·cm^2 @700 ℃, V_{OC} ; 0.3 Ω·cm^2 @700 ℃, –140 mA/cm^2	
Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ	Natural gas assisted steam electrolysis	V_{OC}: –0.250 V @900℃; J: 2 800 mA/cm^2 @900℃, 0.5 V	[12]
Ni-YSZ/Ni-SSZ/ScSZ/Pt	Anode: Ar–3%H_2O-3%CH_4; Cathode: H_2O-Ar	V_{OC}: –0.5 V @800 ℃	[14]
SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC	Anode: 38.8%CH_4-58.2%N_2-3%H_2O *P*w=0.4 psi, Q_{N2}=30 sccm; Q_{CH4}=20 sccm Cathode: 15%H_2O-48.6%N_2-16.2%CO_2-20.2%H_2 *P*w =2.2 psi; Q_{N2} =24 sccm; Q_{CO2}=8 sccm; Q_{H2}=10 sccm	V_{OC}: –0.19 V @800 ℃ R_p: 1.59 Ω·cm^2 @800℃, V_{OC} ; 1.26 Ω·cm^2 @800℃, V_{OC} +0.3 V J: 350 mA/cm^2@800 ℃, 0.4 V	[22]
Ni-SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC	Anode: 5.8%CH_4-91.5%N_2-2.7%H_2O Cathode: 74%H_2-26%H_2O	V_{OC}: –0.03 V @850 ℃; J: 1 022 mA/cm^2@850 ℃, 0.5 V R_p: 0.52 Ω·cm^2 @850 ℃, V_{OC} ; 0.36 Ω·cm^2 @850 ℃, –170 mA/cm^2 0.33 Ω·cm^2 @850 ℃, –340 mA/cm^2	
Ru-SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC	Anode: 5.8%CH_4-91.5%N_2-2.7%H_2O Cathode: 74%H_2-26%H_2O	750 ℃: –0.015 V (V_{OC}), 0.93 Ω·cm^2 (R_p), 366 mA/cm^2 (J); 800 ℃: –0.0036 V (V_{OC}), 0.52 Ω·cm^2 (R_p), 486 mA/cm^2(J) 850 ℃; –0.012 V (V_{OC}), 0.38 Ω·cm^2 (R_p), 790 mA/cm^2(J)	[31]
Ni-YSZ/YSZ/SFM-YSZ	Anode: CH_4 Cathode: 45% H_2O-45% H_2O-10% H_2	V_{OC}: –0.077 V @750 ℃; –0.099 V@800 ℃; –0.112 V@850 ℃ J: 190 mA/cm^2@750℃, 0.4V; 340 mA/cm^2@800 ℃°C, 0.4 V; 520 mA/cm^2@850℃, 0.4 V; R_p: 0.4 Ω·cm^2 @850 ℃, V_{OC}	[32]
GDC-Ni-YSZ/YSZ/YSZ-LSF-GDC	Anode: Wet CH_4Cathode: CO_2	V_{OC}: –0.28 V @800 ℃; R_p: 1.95 Ω·cm^2 @800 ℃, V_{OC} J: 573 mA/cm^2@800 ℃, 0.5 V	[16]
SDC-(LSCM-$Ni_{0.5}Cu_{0.5}$)/LSGM/SDC-(LSCM-$Ni_{0.5}Cu_{0.5}$)	Anode: CH_4Cathode: CO_2	R_p: 0.22 Ω·cm^2 @800℃, 0.9 V; 0.13 Ω·cm^2 @800 ℃, 1.1 V; 0.06 Ω·cm^2 @800℃, 1.3 V; J: 840 mA/cm^2@800 ℃, 1.0 V	[54]
(LCT-Rh)-GDC/GDC/ScCeSZ/GDC/(LCT-Rh)-GDC	Anode: 40% CH_4/N_2 Cathode: 25% CO_2−25% H_2O−50% N_2	V_{OC}: –0.34 V @850 ℃; R_p: 0.62 Ω·cm^2 @850 ℃, V_{OC} J: 1 570 mA/cm^2@850 ℃, 1.0 V	[55]

YSZ: Yttria stabilized zirconia; ScSZ: Scandia stabilized zirconia; SFM: $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$; LSCM-$Ni_{0.5}Cu_{0.5}$: $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.9}(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_{0.9}(Ni_{0.5}Cu_{0.5})_{0.1}O_{3-\delta}$; LCT-Rh: $La_{0.43}Ca_{0.37}Rh_{0.06}Ti_{0.94}O_3$; ScCeSZ: Scandia-ceria stabilized zirconia; LSGM: $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.87}Mg_{0.13}O_3$; *V*oc: Open circuit voltage; GDC: Gadolinia-doped ceria; SDC: Samaria-doped ceria.



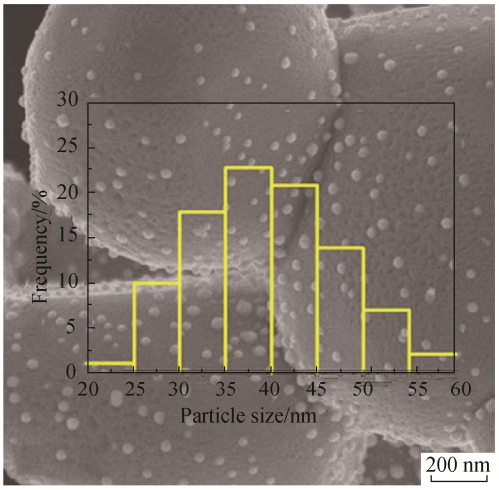
(a) R_p values　　(b) H_2/CO selectivity and CH_4 conversion

图 9　3 种电解池在甲烷辅助 SOEC 模式下的性能[31]

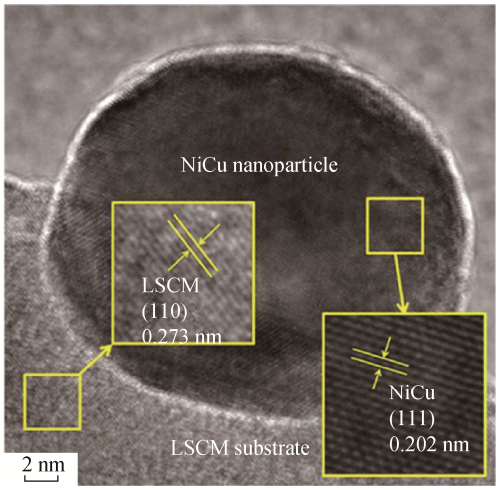
Fig. 9　Performance for the electrolyzers with various SFM-SDC electrodes operated in methane assisted SOEC mode[31]

需要指出的是溶液浸渍法制成的纳米电极虽然可以有效提高电解池用于甲烷辅助高温电解的电化学性能，但电极制备需要经历多个浸渍–烧结循环。另外浸渍颗粒形貌受先驱液组成、骨架微结构、热处理条件等因素影响形貌迥异，难以控制[23–41]。近年来国内外课题组[42–53]发展了掺杂原位溶出技术自组装制备纳米复合电极，即把具有良好催化活性且易还原的金属掺杂引入钙钛矿母体，在一定条件下还原处理，母体中活泼金属元素原位溶出并自组装形成纳米金属催化剂负载的钙钛矿复合电极(催化剂@钙钛矿)，与传统溶液浸渍、沉积等方法相比，原位溶出技术具有工艺简单、便于大尺寸以及复杂结构(如低孔隙率/曲折因子等)样品制备等优点。另外与利用前驱液热解“外接”生成纳米颗粒方式不同，原位自组装纳米催化剂颗粒自母体骨架溶出且深深根植于母体体内，纳米颗粒母/体骨架界面结合牢固，具有良好的高温耐久性及抗积碳性能。Lu 等[54]研究的原位溶出$(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.9}\cdot(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_{0.9}$ $(Ni_xCu_{1-x})_{0.1}O_{3-\delta}$ (LSCM-$Ni_{1-x}Cu_x$) 电极构建的电解池用于 CO_2 电解与 CH_4 重整耦合制备合成气。研究发现，CH_4 在电极上的电催化性能与合金催化剂组成密切相关，溶出催化剂组成为 $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ 的电解池性能最优。与单一 CO_2 电解相比，CH_4 的引入将产生相同电解电流，所耗电压降低了 0.1~0.2 V，同时还将电极极化电阻降低了近 30%。产物中 H_2/CO 摩尔比、CO_2/CH_4 转化率与电极组成、电解电流、进气组成等因素有关，优化电极组成及技术参数之后，可实现 H_2/CO 约等于 2，CO_2/CH_4 转化率约为 90%。此外由于原位溶出的纳米催化剂颗粒深深钉扎在钙钛矿母体内，有效地抑制了纳米电极在高温下的二次生长。对 $Cu_{0.5}Ni_{0.5}$-LSCM/LSGM/$Cu_{0.5}Ni_{0.5}$-LSCM 电解池进行稳定性测试显示，电解池电化学性能在 300 h、10 个氧化–还原周期内无明显衰减。

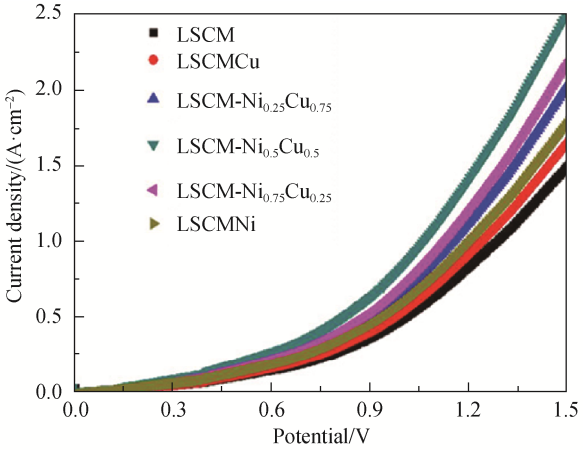
Kyriakou 等[55]研究的原位溶出 $La_{0.43}Ca_{0.37}Rh_{0.06}Ti_{0.94}O_3$(LCT-Rh)电极用于甲烷辅助高温 H_2O/CO_2 共电解过程。将 LCT-Rh 电极置于 5%H_2/N_2、600 ℃处理 10 h，Rh 纳米颗粒自钙钛矿母体内溶出，平均粒径为 2.1 nm，颗粒密度高达 11 000/μm^2，相应的 Rh/钙钛矿骨架两相线密度为 68 μm/μm^2。LCT-Rh/GDC 电极表现出比 SFM-GDC 更为优异的电催化性能，甲烷的转化率可增加至 3.7%~13.4%。另外，LCT-Rh/GDC 电极对 POM 反应的选择性高达 65%~100%，产物中 H_2/CO 摩尔比为 1.8~2.0，是一种适用于 POM 辅助高温 H_2O/CO_2 共电解制备高品位合成气的理想电极材料。采用 LCT-Rh 电解池，合成气的总产率可以达到 20.6 mL/(min·cm^2)，相应的 CH_4 消耗率为 1.5~5.4 mL/(min·cm^2)。另外，当电压在 V_{OC}<V<0 范围，无需施加电能即可实现电与合成气联产，例如当电压为–0.15 V 时，合成气产率为 5.6 mL/(min·cm^2)，同时对外供电的功率密度为 30 mW/cm^2。由于原位溶出的纳米具有良好的耐高温老化及抗积碳性能，可以显著提高电解池的稳定性。测试结果显示 1 850 ℃时电解池的电解电流密度在 96 h 之内未发生明显改变，POM 选择性甚至略有提高；耐久性测试前后 Rh 纳米颗粒粒径及颗粒密度仅发生了极微小的变化，展示了优异的高温和 CH_4 燃料条件下的耐久性。



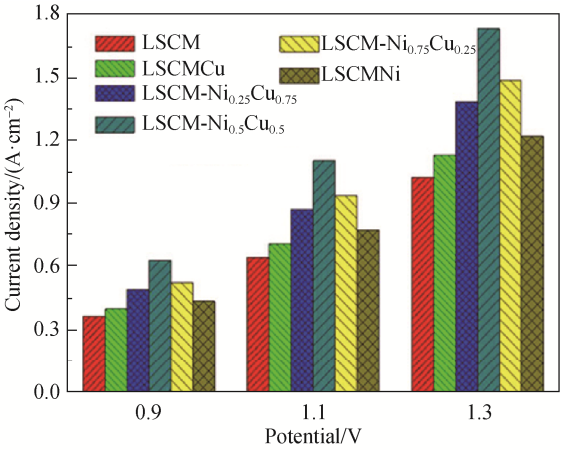
(a) SEM image



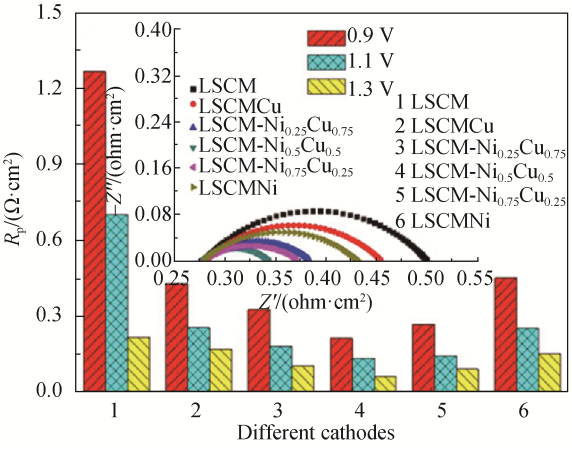
(b) TEM image



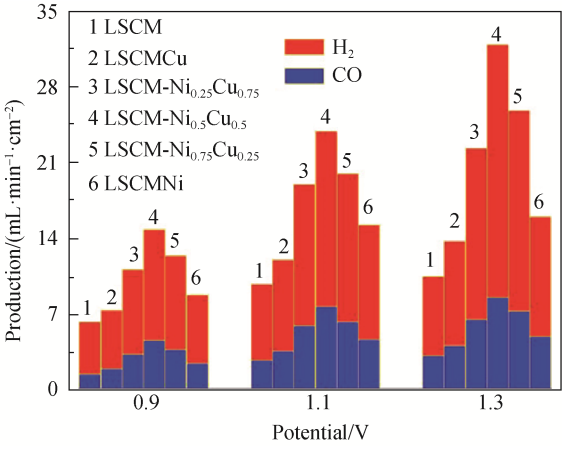
(c) *J*–*V* curves



(d) *J* at 0.9, 1.1 V and 1.3 V



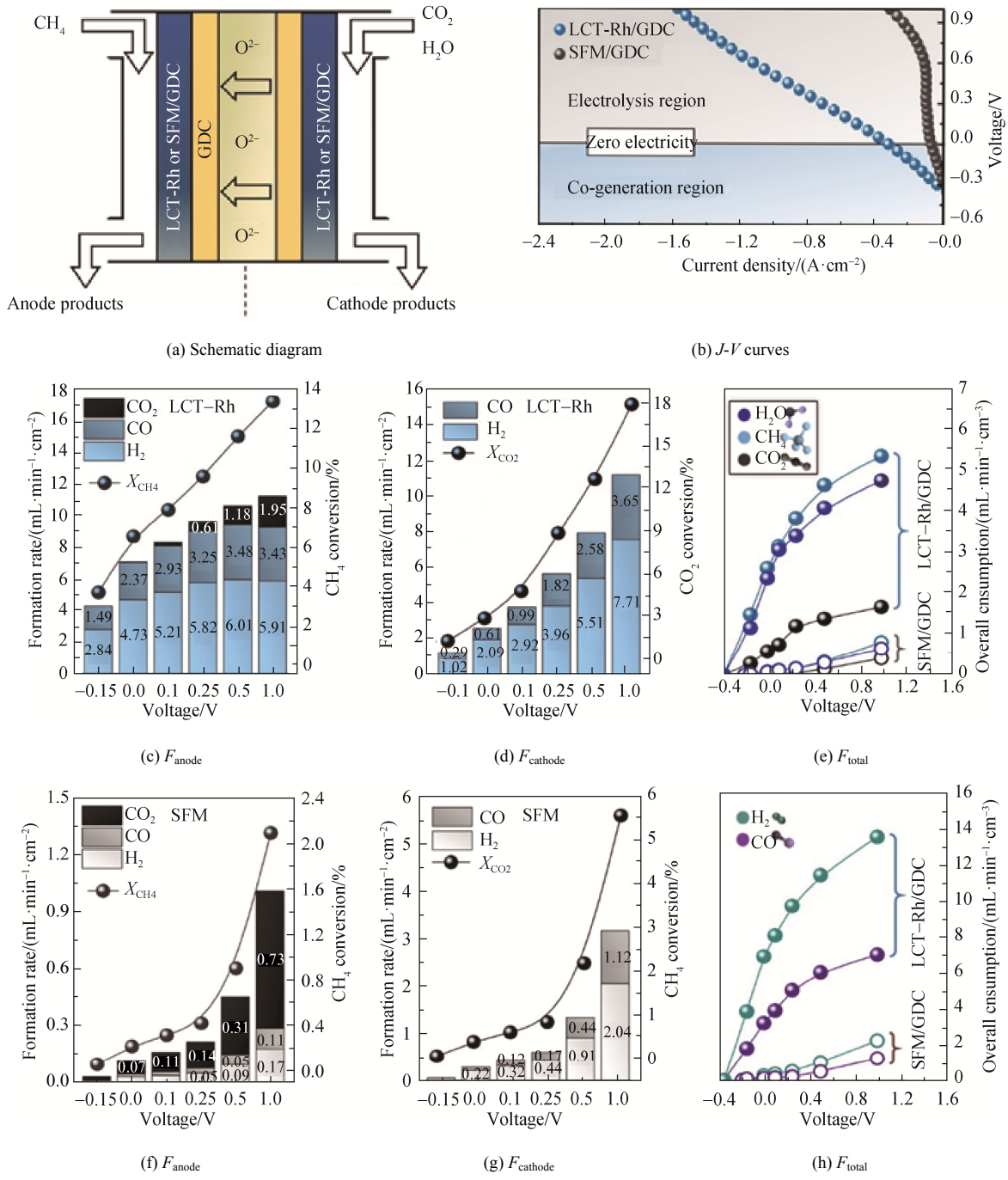
(e) R_p at 0.9, 1.1 V and 1.3 V



(f) Syngas production rat

图 10 原位溶出电极构筑的甲烷辅助电解池的微观形貌、电化学性能和尾气组成[54]

Fig. 10 Morphologies, electrochemical performance and outlet gas composition for the methane assisted electrolyzer with *in-situ* exsolved cathode[54]



(a) Schematic diagram　(b) *J-V* curves

(c) F_{anode}　(d) $F_{cathode}$　(e) F_{total}

(f) F_{anode}　(g) $F_{cathode}$　(h) F_{total}

图 11　LCT-Rh 和 SFM 电极用于甲烷辅助高温 CO_2-H_2O 共电解时电流密度-电压，阴极、阳极和总合成气产率等性能对比[55]

Fig. 11　Performance comparison including *J-V* curves, anode product formation rates (F_{anode}), cathode product formation rates ($F_{cathode}$) and syngas production rates (F_{total}), for the methane assisted co-electrolysis concept with LCT-Rh and SFM electrodes[55]

3　总结与展望

高温电解技术具有能量转换效率高、模块化易组装、应用灵活等优点，是一种极具前景的能量转化和存储技术。甲烷辅助的高温电解将 SOEC 系统与 CH_4 氧化过程，特别是 POM 反应相耦合，在有效降低电解能耗的同时制备高品位合成气。这种新型模式打通了电、热、气等不同能源网络，能够高效、灵活地进行不同能量之间的转化，实现能量和资源的最优利用。该模块亦可与核能或风能等可再生能源、F-T 反应相结合，用于清洁碳氢燃料的制备、CO_2 的转化利用以及可再生能源的能源转化和储存，是未来新型能源网络中不可或缺的重要组成，具有很好的应用前景。目前对关于甲烷辅助高温电解过程的热力学、能量转化和效率、Nernst 电势、影响电化学性能以及产物组成的因素已有了一定的

认识，然而目前阳极侧甲烷的转化率以及产物选择性仍需进一步改善，需要进一步探明这种新型 SOEC 模式的电极反应机理、速控步骤和优化策略，设计、开发并可控制备适用于该种新型 SOEC 模式的高性能高稳定性电极体系，进而确立制备高品位合成气的技术参数。

参考文献:

[1] BI L, BOULFRAD S, TRAVERSA E. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(24): 8255–8270.

[2] EBBESEN S D, JENSEN S H, HAUCH A, et al. High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells[J]. Chem Rev, 2014, 114(21): 10697–10734.

[3] LAGUNA-BERCERO M A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review[J]. J Power Sources, 2012, 203: 4–16.

[4] FU Q, MABILAT C, ZAHID M, et al. Syngas production via high-temperature steam/CO_2 co-electrolysis: an economic assessment[J]. Energy Environ Sci, 2010, 3(10): 1382–1397.

[5] STOOTS C M, O'BRIEN J E, HERRING J S, et al. Syngas production via high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide[J]. J Fuel Cell Sci Technol, 2009, 6(1): 011014.

[6] WANG Y, LIU T, LEI L, et al. High temperature solid oxide H_2O/CO_2 co-electrolysis for syngas production[J]. Fuel Process Technol, 2017, 161: 248–258.

[7] 王振, 于波, 张文强, 等. 高温共电解 H_2O/CO_2 制备清洁燃料[J]. 化学进展, 2013, 25(7): 1229–1236.
WANG Zhen, YU Bo, ZHANG Wenqiang, et al. Prog Chem (in Chinese), 2013, 25(7): 1229–1236.

[8] PHAM A Q, WALLMAN H P, GLASS R S. Natural gas-assisted steam electrolyzer[P].US Patent, CA2345070 A1, 2000–3–30.

[9] 吴佳佳, 陈希, 盛中一, 等. 可逆固体氧化物电池氢电极的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(12): 1755–1761.
WU Jiajia, CHEN Xi, SHENG Zhongyi, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(12): 1755–1761.

[10] CHEN T, LIU M, YUAN C, et al. High performance of intermediate temperature solid oxide electrolysis cells using $Nd_2NiO_{4+\delta}$ impregnated scandia stabilized zirconia oxygen electrode[J]. J Power Sources, 2015, 276: 1–6.

[11] WANG W, VOHS J M, GORTE R J. Hydrogen production via CH_4 and CO assisted steam electrolysis[J]. Top Catal, 2007, 46(3–4): 380–385.

[12] MARTINEZ-FRIAS J. A natural gas-assisted steam electrolyzer for high-efficiency production of hydrogen[J]. Int J Hydr Energy, 2003, 28(5): 483–490.

[13] EWAN B, ADENIYI O. A demonstration of carbon-assisted water electrolysis[J]. Energies, 2013, 6(3): 1657–1668.

[14] LUO Y, SHI Y, LI W, et al. Elementary reaction modeling and experimental characterization of solid oxide fuel-assisted steam electrolysis cells[J]. Int J Hydr Energy, 2014, 39(20): 10359–10373.

[15] XU H, CHEN B, IRVINE J, et al. Modeling of CH_4-assisted SOEC for H_2O/CO_2 co-electrolysis[J]. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41(47): 21839–21849.

[16] ZHANG Y, HAN M. Energy storage and syngas production by switching cathode gas in nickel-yttria stabilized zirconia supported solid oxide cell[J]. Appl Energ, 2019, 241: 1–10.

[17] WANG Y, LIU T, FANG S, et al. A novel clean and effective syngas production system based on partial oxidation of methane assisted solid oxide co-electrolysis process[J]. J Power Sources, 2015, 277: 261–267.

[18] LEI L, WANG Y, FANG S, et al. Efficient syngas generation for electricity storage through carbon gasification assisted solid oxide co-electrolysis[J]. Appl Energ, 2016, 173: 52–58.

[19] ATHANASIOU C, GARAGOUNIS I, KYRIAKOU V, et al. Demonstration of hydrogen production in a hybrid lignite-assisted solid oxide electrolysis cell[J]. Int J Hydr Energ, 2019, 44(41): 22770–22779.

[20] GOPALAN S, YE G, PAL U B. Regenerative, coal-based solid oxide fuel cell-electrolyzers[J]. J Power Sources, 2006, 162(1): 74–80.

[21] CINTI G, BIDINI G, HEMMES K. An experimental investigation of fuel assisted electrolysis as a function of fuel and reactant utilization[J]. Int J Hydr Energ, 2016, 41(28): 11857–11867.

[22] WANG Y, XU J, MENG X, et al. Ni infiltrated $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ electrode for methane assisted steam electrolysis process[J]. Electrochem Commun, 2017, 79: 63–67.

[23] WANG Y, LIU T, LEI L, et al. Methane assisted solid oxide co-electrolysis process for syngas production[J]. J Power Sources, 2017, 344:119–127.

[24] FLURA A, NICOLLET C, FOURCADE S, et al. Identification and modelling of the oxygen gas diffusion impedance in SOFC porous electrodes: application to $Pr_2NiO_{4+\delta}$[J]. Electrochim Acta, 2015, 174: 1030–1040.

[25] NGUYEN T Q, BREITKOPF C. Determination of diffusion coefficients using impedance spectroscopy data[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(14): E826–E831.

[26] CHRISTIAN ENGER B, L DENG R, HOLMEN A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts[J]. Appl Catal A-Gen, 2008, 346(1/2): 1–27.

[27] YORK A P E, XIAO T, GREEN M L H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas[J]. Top Catal, 2003, 22: 345–358.

[28] LIU Q, DONG X, XIAO G, et al. A novel electrode material for symmetrical SOFCs[J]. Adv Mater, 2010, 22(48): 5478–5482.

[29] WANG Y, LIU T, FANG S, et al. Syngas production on a symmetrical solid oxide H_2O/CO_2 co-electrolysis cell with $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$–$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ electrodes[J].J Power Sources, 2016, 305: 240–248.

[30] LIU Q, YANG C, DONG X, et al. Perovskite $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(19): 10039–10044.

[31] LIU T, LIU H, ZHANG X, et al. A robust solid oxide electrolyzer for highly efficient electrochemical reforming of methane and steam[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(22): 13550–13558.

[32] WANG Y Q, HAN M F. Methane partial oxidation-assisted H_2O/CO_2 co-electrolysis for syngas production in both electrodes[J]. ECS Trans, 2017, 78(1): 3159–3166.

[33] DING D, LI X, LAI S Y, et al. Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(2): 552–575.

[34] JIANG S P. Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide

fuel cells by infiltration: Advances and challenges[J]. Int J Hydr Energ, 2012, 37(1): 449–470.

[35] CONNOR P A, YUE X, SAVANIU C D, et al. Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance[J]. Adv Energ Mater, 2018, 8(23): 1800120.

[36] ZHAO F, WANG Z, LIU M, et al. Novel nano-network cathodes for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2008, 185(1): 13–18.

[37] LIU J, LEI Y, LI Y, et al. Infiltrated $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$/$La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ electrodes towards high performance symmetrical solid oxide fuel cells fabricated by an ultra-fast and time-saving procedure[J]. Electrochem Commun, 2017, 78: 6–10.

[38] NIE L, LIU M, ZHANG Y, et al. $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ cathodes infiltrated with samarium-doped cerium oxide for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2010, 195(15): 4704–4708.

[39] WAN S, YAN M, ZHANG Y. A numerical study of infiltrated solid oxide fuel cell electrode with dual-phase backbone[J]. Int J Energ Res, 2018, 43(7): 2562–2570.

[40] WANG Y, ZHANG L, XIA C. Enhancing oxygen surface exchange coefficients of strontium-doped lanthanum manganates with electrolytes[J]. Int J Hydr Energ, 2012, 37(3): 2182–2186.

[41] WANG Y, ZHANG H, CHEN F, et al. Electrochemical characteristics of nano-structured $PrBaCo_2O_{5+x}$ cathodes fabricated with ion impregnation process[J]. J Power Sources, 2012, 203: 34–41.

[42] NEAGU D, TSEKOURAS G, MILLER D N, et al. *In situ* growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry[J]. Nat Chem, 2013, 5(11): 916–923.

[43] NEAGU D, O H T S, MILLER D N, et al. Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution[J]. Nat Commun, 2015, 6(1): 8120.

[44] SUN Y F, ZHANG Y Q, CHEN J, et al. New opportunity for in situ exsolution of metallic nanoparticles on perovskite parent[J]. Nano Lett, 2016, 16(8): 5303–5309.

[45] DU Z, ZHAO H, YI S, et al. High-performance anode material $Sr_2FeMo_{0.65}Ni_{0.35}O_{6-\delta}$ with in situ exsolved nanoparticle catalyst[J]. ACS Nano, 2016, 10(9): 8660–8669.

[46] ZHU T, TROIANI H E, MOGNI L V, et al. Ni-substituted $Sr(Ti,Fe)O_3$ SOFC anodes: Achieving high performance via metal alloy nanoparticle exsolution[J]. Joule, 2018, 2(3): 478–496.

[47] LI Y, HU B, XIA C, et al. A novel fuel electrode enabling direct CO_2 electrolysis with excellent and stable cell performance[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(39): 20833–20842.

[48] WANG Y, LIU T, LI M, et al. Exsolved Fe–Ni nano-particles from $Sr_2Fe_{1.3}Ni_{0.2}Mo_{0.5}O_6$ perovskite oxide as a cathode for solid oxide steam electrolysis cells[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(37): 14163–14169.

[49] LAI, K Y, MANTHIRAM A. Self-regenerating Co-Fe nanoparticles on perovskite oxides as a hydrocarbon fuel oxidation catalyst in solid oxide fuel cells[J]. Chem Mater, 2018, 30(8): 2515–2525.

[50] WANG Y, LEI X, ZHANG Y, et al. In-situ growth of metallic nanoparticles on perovskite parent as a hydrogen electrode for solid oxide cells[J]. J Power Sources, 2018, 405:114–123.

[51] LI J, YU Y, YIN Y M, et al. A novel high performance composite anode with in situ growth of Fe-Ni alloy nanoparticles for intermediate solid oxide fuel cells[J]. Electrochim Acta, 2017, 235: 317–322.

[52] ZHU K, WU T, LI M, et al. Perovskites decorated with oxygen vacancies and Fe–Ni alloy nanoparticles as high-efficiency electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(37): 19836–19845.

[53] YANG C, YANG Z, JIN C, et al. High performance solid oxide electrolysis cells using $Pr_{0.8}Sr_{1.2}(Co,Fe)_{0.8}Nb_{0.2}O_{4+\delta}$–Co–Fe alloy hydrogen electrodes[J]. Int J Hydr Energy, 2013, 38(26): 11202–11208.

[54] LU J, CHANGLI Z, PAN C, et al. Highly efficient electrochemical reforming of CH_4/CO_2 in a solid oxide electrolyser[J]. Sci Adv, 2018, 4(3): eaar5100.

[55] KYRIAKOU V, NEAGU D, ZAFEIROPOULOS G, et al. Symmetrical exsolution of Rh nanoparticles in solid oxide cells for efficient syngas production from greenhouse gases[J]. ACS Catal, 2019, 10(2): 1278–1288.