

甲烷基固体氧化物燃料电池阳极的催化重整研究进展

魏康伟^{1,2}, 晏琳瑶², 郭志国², 杨镭豪², 熊佳烨², 殷顺弦², 凌意瀚³

(1. 稀有金属资源安全高效开采江西省重点实验室, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学应急管理与安全工程学院, 江西 赣州 341000; 3. 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 基于固体氧化物燃料电池(SOFC)电化学催化重整甲烷是实现我国化石能源清洁利用的有效途径。 CH_4 的直接催化重整是通过 SOFC 阳极将 CH_4 先转化为化学活性更高的合成气(H_2 和 CO), 再进一步被氧化成水和二氧化碳并产出电能的过程。首先, 分析了基于 SOFC 的 CH_4 重整应用前景及潜在优势, 介绍了 SOFC 的电化学转化工作原理及以 CH_4 为燃料时积碳形成机理, 论述了干、湿、部分氧化 3 种直接催化重整甲烷方法及存在的主要问题; 重点探讨了 SOFC 阳极抗积碳的几种主要材料, 包括修饰后的 Ni 基和耐碳无镍阳极材料; 最后, 对甲烷基 SOFC 高效稳定电化学转化的发展方向进行了展望, 为碳基燃料低碳高效利用提供参考, 助力以天然气为燃料的 SOFC 绿色供电商业化发展。

关键词: 固体氧化燃料电池; 催化重整; 甲烷; 抗积碳; 阳极材料

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3338-11

网络出版时间: 2024-08-09



国家经济的快速发展离不开能源电力的迅速扩张, 能源电力是推动经济社会发展和国家现代化建设的基础和动力源泉。受中国“富煤、缺油、少气”的资源禀赋影响, 煤电一直以来都在我国电力系统中占据着主导地位, 据统计, 2023 年我国煤电发电量占比依然高达 66%。进入“十四五”后, 持续优化以煤炭为主的高碳电力结构和科学布局分布式可再生能源发电产业的同时, 大力发展以化石能源为燃料的绿色新型发电技术, 是推动电力能源清洁低碳转型的必经之路。在“双碳”目标背景需求下, 我国把电力行业节能减排摆在更加突出位置, 而开发安全高效、绿色低碳的新型电力系统将是助力能源绿色低碳转型的关键。

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种全固态电化学发电装置, 以其发电效率高、燃料灵活性高、能量密度大、环境友好等特点适应国家发展战略, 成为近年来新能源领域的研究热点^[1]。SOFC 工作原理如图 1 所示, 首先, H_2 、 CO 、 CH_4 或其他碳氢化合物等燃料气持续通入具有多孔结构的 SOFC 阳极

被催化氧化失去电子, 而空气中的 O_2 在 SOFC 阴极催化剂中得到电子被催化还原成 O^{2-} , 依靠氧离子型电解质传递至电池阳极, 阴阳极通过外部电路连接产生直流电, 整个过程简而言之为燃料与氧气通过 SOFC 电化学转换发生氧化还原反应生成 H_2O 和 CO_2 并产生电能。

近年来, 直接以天然气、煤层气或生物气作为燃料用于 SOFC 电化学转化研究备受关注, 其主要原因是甲烷基燃料相比于 H_2 具有更加低廉的燃料成本。在不产生焦炭的情况下, SOFC 直接催化重整 CH_4 使其转化为合成气, 不仅提高了燃料利用率, 减少环境污染(CH_4 产生的温室效应约是 CO_2 的 21 倍), 还降低了外部重整的运行成本。目前, CH_4 基 SOFC 研究方向聚焦于改善阳极材料的催化重整活性和抗积碳性, 主要关注新型催化剂研发与工艺升级, 以降低反应活化能和提升阳极碳容忍性为目标, 优化 SOFC 整体效能。然而, 当前仍面临催化剂长期稳定性差、成本高、直接催化重整系统不完善等关键问题, 制约着 CH_4 基 SOFC 商业化应用。因此, 开

收稿日期: 2024-04-23。 修订日期: 2024-05-16。

基金项目: 江西省自然科学基金-青年项目(20224BAB214039); 江西省教育厅科技项目(GJJ2200867); 江西理工大学博士科研启动基金项目(205200100639); 江西理工大学大学生创新创业训练资助项目(S202310407107)。

第一作者: 魏康伟(1993—), 博士, 讲师。

通信作者: 凌意瀚(1986—), 博士, 教授。

Received date: 2024-04-23. Revised date: 2024-05-16.

First author: WEI Kangwei (1993—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: 1026807262@qq.com

Correspondent author: LING Yihan (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lyhyy@mail.ustc.edu.cn

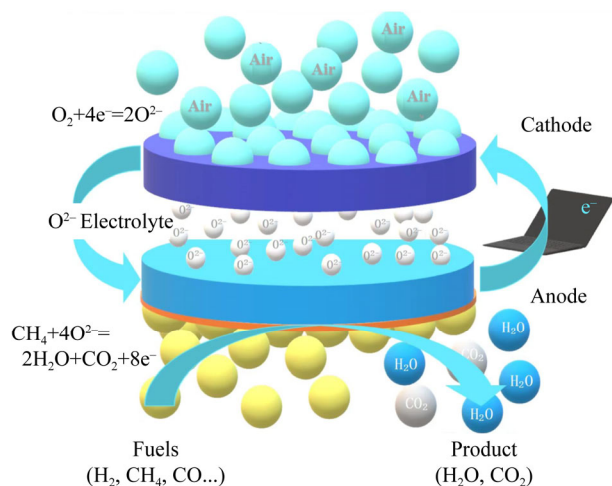


图 1 固体氧化物燃料电池(SOFC)工作原理图

Fig. 1 Working principle diagram of solid oxide fuel cell (SOFC)

发具备高催化重整 CH_4 活性和碳容忍性的 SOFC 阳极, 是 CH_4 基于固体氧化物燃料电池绿色高效发电技术走向商业化应用的一项重要工作。

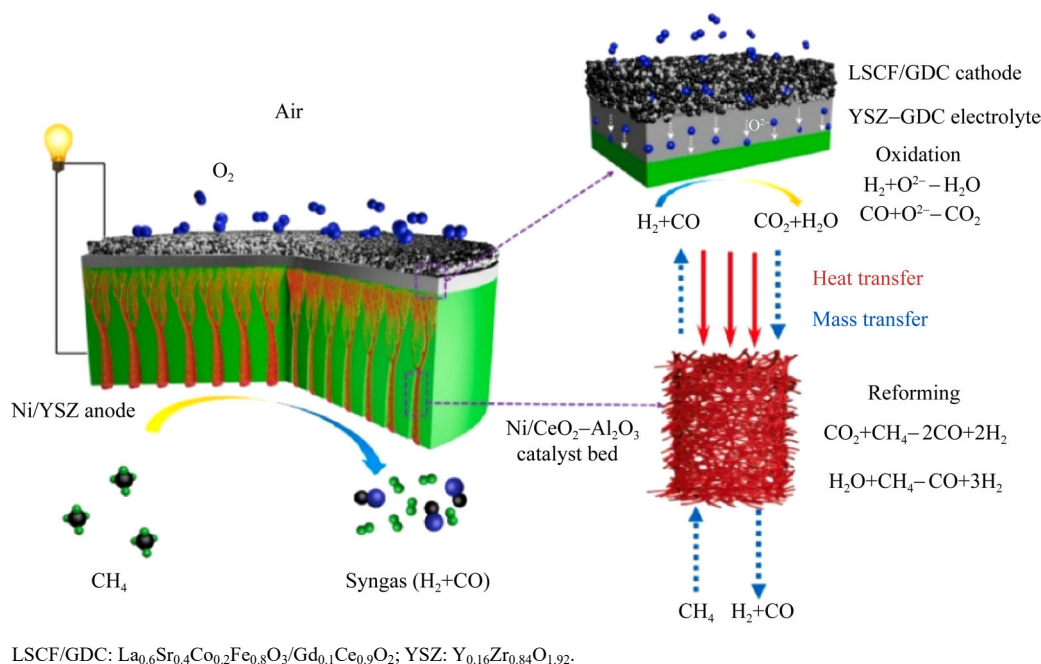
本文综述了目前基于 SOFC 催化重整甲烷的主要方法以及抗积碳阳极材料的研究进展, 分析了基于 SOFC 的 CH_4 催化重整应用前景, 通过总结 SOFC 催化重整甲烷基本工作原理和积碳形成机理, 阐释了干、湿、部分氧化重整甲烷过程中存在的主要问题, 明确了从催化重整反应条件和阳极材料优化方面提出解决相关问题的策略。此外, 介绍了 4 种典型抗积碳阳极材料及其抗积碳反应机制, 为甲烷基

SOFC 催化重整阳极材料选择提供参考。

1 SOFC 重整甲烷应用前景

固体氧化物燃料电池是一种通过高温电化学反应直接将化学能转换为电能的发电技术, 具有发电效率高、安静无噪音、无 SO_x 和 NO_x 的排放、 CO_2 排放大幅降低且易捕集等优点。随着固体氧化物燃料电池的飞速发展, 现今广泛使用的碳氢化合物燃料在与 SOFC 的结合过程中表现出良好的性能。因此, 以 CH_4 为主要成分的天然气、煤制气、沼气等资源用于 SOFC 绿色高效发电, 是实现我国化石能源清洁利用的有效途径。历经数十年的发展, 甲烷基燃料在与 SOFC 结合方向上表现出巨大的潜力与优势:

1) 由于 CH_4 中 C—H 键较难断裂的特性, 其重整反应具有高吸热性质, 需要大量的能源供应来保持较高的反应温度, 但目前传质、传热问题尚未得到完好解决^[2], 而 SOFC 的中高工作温度环境恰好可以提供其重整反应所需能量。将 CH_4 吸热重整过程与 SOFC 提供的高温热源和 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 相结合, 即可以大幅改善 CH_4 重整效率; 同时 CH_4 在 SOFC 阳极上进行内部重整属于放热反应, 能直接利用内部产生的热量, 减少外界能量的持续供给, 如图 2 所示^[3]; 而且基于固体氧化物燃料电池的电催化转化方法, 燃料中参与反应的气体的化学能被直接地转换为电能^[4], 无需经过多个能量转换阶段(如化学能—热能—机械能—电能), 这将极大提升发电效率。



LSCF/GDC: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3/\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$; YSZ: $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{1.92}$.

图 2 SOFC 重整 CH_4 热电联产示意图^[3]Fig. 2 Cogeneration diagram of methane reforming based on SOFC^[3]

2) 由于甲烷在被催化过程中易产生积碳, 传统 CH_4 催化重整方法往往采用性能较好的贵金属催化剂抑制积碳, 但成本较高。而 SOFC 阳极催化重整甲烷可使用其他金属替代贵金属, 并通过掺杂具备某些特性(如储水、储氧能力)的金属元素提升碳容忍性。金属 Ni 作为一种成本低、活性高的 CH_4 重整催化剂, 常被用作为 SOFC 的阳极催化剂材料。虽然催化重整 CH_4 过程时同样会在 Ni 金属表面产生积碳, 但其结焦倾向与 SOFC 的工作条件(如温度, 水碳比)紧密相关, 可以通过改变催化剂的工作条件来缓解结焦问题; 另外, 对 Ni 基阳极进行修饰或添加一层重整催化层也可以有效避免积碳发生。

3) CH_4 重整过程中产生的 CO_2 同样会造成温室效应, 需要避免或去除。而在 SOFC 电化学转化过程中, CO_2 消除有 2 种简单有效的解决途径: 一是 SOFC 的产物只有 H_2O 和 CO_2 , 只需将尾气中的水蒸气进行冷凝便可进行高纯度的 CO_2 捕集, 有效减少碳排放, 并且高温的水蒸气也可用来余热利用, 如通过气-气或水-气换热装置供进气燃料或居民用水加热, 实现能量的多级利用; 二是产生的 CO_2 通过压缩可进一步输送至 SOFC 阳极侧, 通过浓度调控装置作为 CH_4 干重整的反应燃料, 降低二氧化碳原料成本, 实现燃料的循环利用。

尽管 SOFC 催化重整甲烷基燃料表现出诸多优势, 但在商业化推进过程中面临的许多问题亟需解决。例如, 操作条件和材料选型不当很可能形成碳沉积, 阻塞和破坏多孔电极; 材料对硫中毒的耐受性还有待改进; 难以对同时发生的不同基元反应进行催化剂优化, 影响催化剂的整体性能^[5]; 关于 SOFC 微观结构变化、缺陷偏析、老化、固相反应和燃料电池组件材料之间的相互扩散、化学稳定性等问题还需深入研究。就碳基 SOFC 而言, 有效解决阳极积碳问题是最为关键的一步。Gür^[6]认为在直接内部改造 SOFC 过程中, 减缓碳沉积的策略将有利于进一步推进 CH_4 基 SOFC 发电的应用和发展。

2 积碳形成过程

SOFC 是一种能够在中高温范围(500~1 000 °C)内, 直接将储存在燃料中的化学能绿色、高效、安静地转化为电能^[7]的电化学发电装置。镍金属作为 SOFC 阳极的常用材料, 具有高电子导电性, 较好的高温稳定性和高催化活性。但当碳氢化合物在 SOFC 上游未能完全转化为合成气而直接接触阳极时, C—H 键断裂过程中由于高催化活性的

Ni 容易造成 C—C 键的形成, 含碳气体会在阳极进行吸附、活化、解离进而形成碳物种, 当阳极催化剂表面没有吸附足够的 O 物种或 OH 物种供其反应消除表面积碳, 则其会进一步地扩散至孔隙内部, 逐渐积累而堵塞阳极燃料气体扩散孔道, 导致性能快速衰退^[8-9]。阳极积碳导致性能变化主要分为 4 个阶段^[10], 如图 3 所示。在第 1 阶段, 尚未发生碳沉积, 电池可以产生最大功率密度。在第 2 阶段, 碳开始沉积, 但没有覆盖整个阳极表面, 这种碳被认为可以提高阳极的导电性。在第 3 阶段, 碳开始覆盖整个表面, 碳簇相互连接形成一层, 由于碳沉积是多孔的, 仍然允许燃料气体通过并在阳极表面发生反应, 但速率较低, 导致性能较低。因此, 在这个阶段, 可以观察到电流、电压或功率密度随着时间的推移而下降。在第 4 阶段, 碳在阳极上形成厚层, 防止任何燃料气体渗透到阳极表面并发生反应, 甚至引发阳极物理结构发生形变, 致使整个电池功能失效。

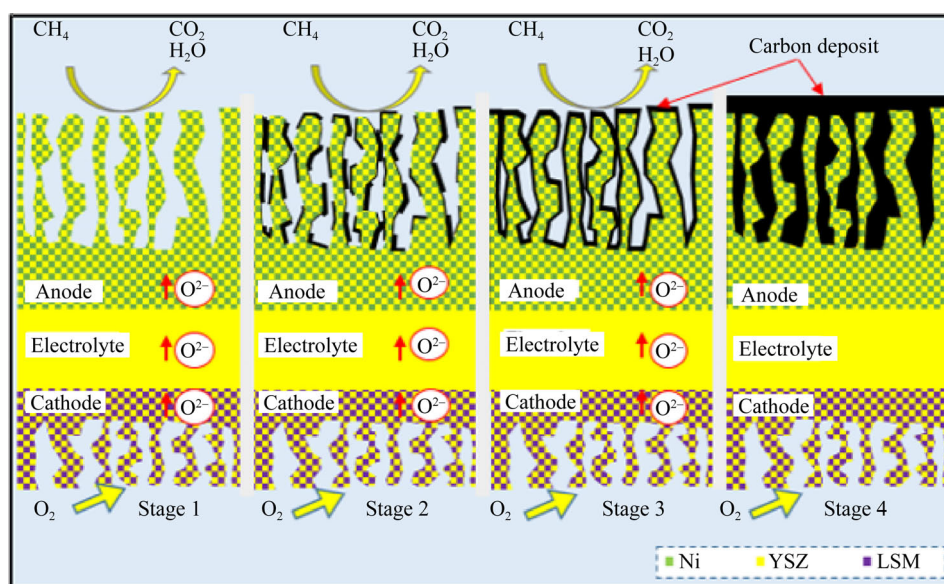
碳沉积是 SOFC 重整催化过程中一个非常关键的问题, 其中形成的碳主要来源于甲烷裂变。Sasaki 等^[11]通过热力学平衡计算, 研究了反应温度、燃料种类与积碳难易程度之间存在的内在关系, 构建了一个 C—H—O 三元相图, 如图 4 所示。在工作温度 600 °C 以上时, 几种常见的碳基燃料如 CH_4 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 均处于三元相图中的碳沉积区域, 这意味着使用它们作为阳极燃料时很有可能发生积碳, 并且含碳比更高的炔类更容易积碳。在较低的工作温度下, CH_4 的稳定性使得积碳边界在高 H 处迅速弯曲, 并且随着反应温度的上升, 能产生积碳发生的范围在不断缩小, 但值得注意的是产生积碳的速率却大大提升^[12]。因此, 基于 SOFC 的甲烷重整反应过程中, 为了抑制积碳发生, 可在反应工作条件上进行优化, 如适当降低反应温度或提高阳极燃料组分中水碳比(S/C)。

3 催化重整方法

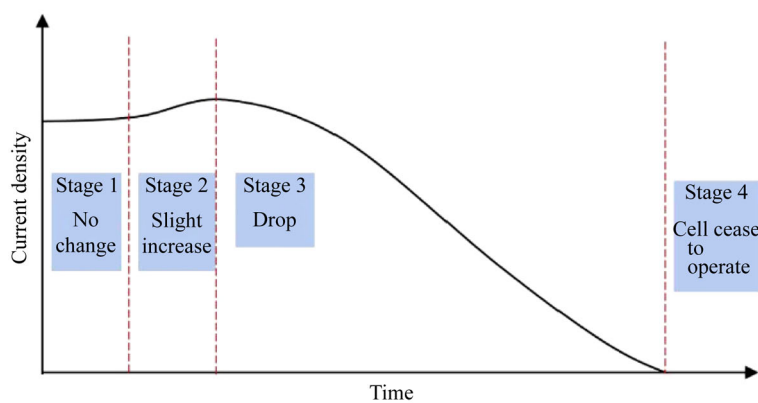
3.1 干重整



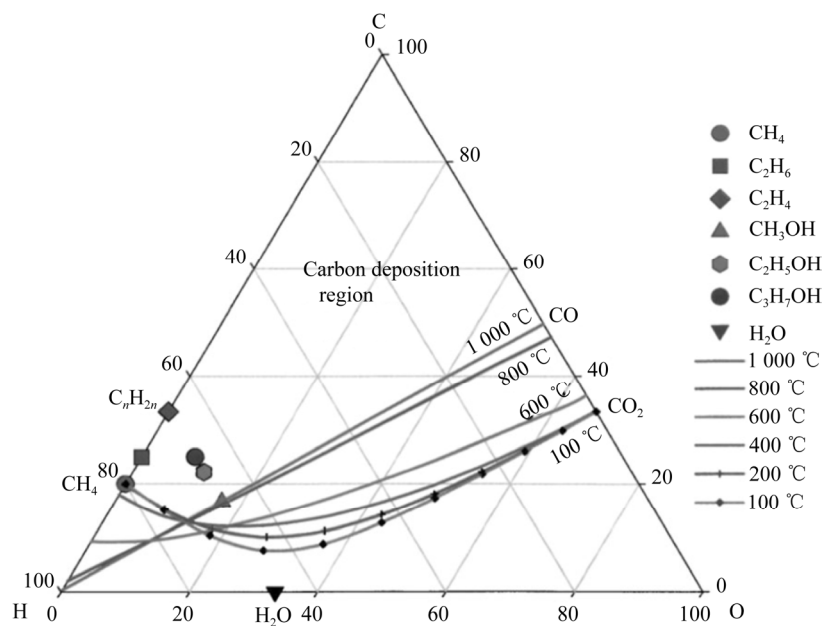
甲烷的干重整反应(DRM)可以直接发生在 SOFC 阳极中, 其阳极催化 CH_4 和 CO_2 反应产生合成气[如式(1)], 再与阴极侧传输过来的氧离子反应生成 H_2O 和 CO_2 , 如图 5 所示。其中二氧化碳作为助剂来源广泛, 能够极大减少燃料成本, 并且 CH_4 和 CO_2 是产生大气温室效应的两大主要来源, 通过



(a) Carbon deposition



(b) Performance change

图 3 阳极积碳形成过程和性能变化^[10]Fig. 3 Process of carbon deposition and performance change^[10]图 4 C-H-O 相图中的碳沉积边界^[11]Fig. 4 Carbon deposition boundary in C-H-O phase diagram^[11]

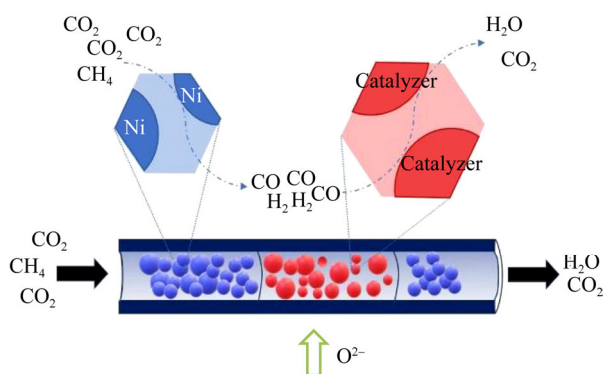


图 5 干重整反应过程图

Fig. 5 Diagram of dry reforming reaction process

SOFC 电化学转化甲烷产电能有效缓解环境问题，具有很好的经济、社会效益。在 SOFC 中利用 CH_4 的直接内部重整(DIR)可以使系统复杂程度降低，整体热效率高而且成本低^[13]。但其作为强吸热的反应想要使其达到高效率，通常需要其在高温条件下运行，并且二氧化碳加入进一步提升了阳极碳浓度，这使得阳极积碳反应更易发生，造成催化剂寿命下降。

3.2 湿重整

在 SOFC 湿重整甲烷(SMR)电化学转换过程中，包含 2 个涉水反应，如式(2)和式(3)所示。首先是燃料中气体组分 CH_4 与水蒸气反应生成一氧化碳和氢气，即合成气，该过程属于强吸热反应；随后是生成的合成气中一氧化碳继续与水发生水煤气变换反应，产生更多的 H_2 ，这个反应是放热反应，意味着在反应过程中会释放热量。反应产生的 H_2 与 CO 会在 SOFC 的阳极进一步发生电化学反应，如式(4)和式(5)所示。在此过程中，通过重整反应生成的 H_2 会与阴极传输过来的氧离子发生反应生成 H_2O ，而该氧化反应产生的 H_2O 又可作为 SMR 的原料供与 CH_4 反应，生成的合成气又继续作为 SOFC 反应物被氧化生成水和二氧化碳。在这一系列重复反应过程中，通过不断消耗氢来打破重整反应的热力学平衡，使得 CH_4 的催化重整效率被极大提升从而获得更加优异的电化学性能。值得注意的是，在 SOFC 阳极内部反应中，既存在 SMR 的吸热反应，又存在合成气的放热反应，放出的热量可以被 SMR 反应吸收，有效降低电池内部的排热负荷，从而提高系统总效率。通过这种方式，实现了物质和能量的高效耦合，进一步改善电池性能。然而，在湿重整过程中，强吸热和放热反应并存会造成 SOFC 阳极内部温度分布严重不均，导致电池内部各区域热膨胀相差较大，降低电池寿命。



3.3 部分氧化重整



近年来，通过在甲烷基 SOFC 阳极燃料中混入少量氧气或空气促使甲烷部分氧化重整(POM)能避免 CH_4 与阳极的直接接触而减少积碳发生，其反应可生成摩尔比为 2:1 的 H_2 和 CO 合成气，反应方程如式(6)所示。与水蒸气强吸热重整反应不同的是，POM 反应属于温和的放热反应，因此在保温措施得当情况下，可实现无需外部持续加热的条件下完成电化学转化过程，极大降低发电的运行成本，并且阳极燃料气氛中部分游离氧的存在对催化剂表面积碳反应具有一定抑制作用。Wei 等^[14]直接使用实验室模拟的低浓度瓦斯作为 SOFC 燃料时，由于阳极内部少量氧气的存在，能有效促进甲烷部分氧化反应的发生，在 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 燃料中加入 O_2 [$n(\text{CH}_4):n(\text{O}_2)=2:1$]时，性能仅从 $783 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下降到 $660 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，并且在超过 100 h 的测试中表现出了很好的稳定性，整个阳极催化剂没有结焦发生。然而，对于 SOFC 阳极催化剂而言，POM 反应过程需要严格控制氧气反应量，过量的氧气易造成阳极催化剂氧化失活并且存在爆炸风险，而氧气不足时同样也会造成阳极催化剂积碳失活，这些因素限制了其大规模商业化应用。

4 抗积碳阳极材料

SOFC 阳极作为燃料气的电化学反应场所，同时还要为燃料气输入、反应产物和电子输出提供快速通道，因而其结构和性能对电池性能起着至关重要的作用。但 SOFC 以碳氢化合物作为燃料的情况下存在积碳问题，其严重程度取决于操作条件，如温度、燃料成分和阳极材料的催化性能^[15–16]。目前解决方法主要是提升阳极催化重整活性和研发抗积碳材料。本文概述了 4 种典型的耐碳阳极材料，包括镍基阳极与其他金属的混合物、氧化铈、含钨氧化物以及无镍阳极，阐述了不同阳极材料抑制碳沉积的机理和当前存在的主要问题，为含甲烷基燃料电池耐碳阳极材料未来设计方向提供参考。

4.1 贵金属修饰的 Ni 基阳极

在制备镍基阳极材料时，掺杂具有良好抗积碳性能的金属催化剂如过渡金属 Fe、Co、Cu 和贵金

属 Au、Ru、Pt、Rh 等形成金属合金, 已被广泛研究且被证实是一种有效的抑制积碳方法^[17-21]。过渡金属之所以能抑制阳极积碳, 是由于其对 C—C 键形成具有较低的催化活性, 并且形成具有协同效应的双金属合金可以促进碳的消除。

贵金属 Rh、Pd、Ru 和 Pt 等由于具有较高的耐碳性、催化活性、CO 和 CO₂ 亲和力等特性, 其在修饰 Ni 颗粒时能够有效抑制积碳, 提高催化性能^[22-25]。例如 Rh 金属对 CO 的高吸附强度可以有效消除水气转换反应产生的积碳^[26]。Sadykov 等^[25]使用 Pd 作为促进剂, 使 Ni 基陶瓷阳极在低于 600 °C 的 CH₄ 水重整反应中表现出较高的活性。另外, 贵金属 Ru 和 Pt 修饰后的 Ni-YSZ 阳极也表现出了优秀的 SRM 反应速率^[24]。掺杂的贵金属能表现出抗积碳性和优秀的甲烷催化重整活性主要是因为其与金属 Ni 在还原条件下会形成双金属合金, 如 NiRh、NiRu 合金等, 二者之间在协同作用下相比于单金属能够产生更优异的物理化学性能。同时, 金属 Ni 颗粒的生长和聚集会由于小而高度分散的合金颗粒形成而得到抑制, 从而减少积碳发生^[22]。CH₄ 对 LaAlO₃ 基体上 Ni 颗粒的高分散产生了高效率的活化, 形成了较低的碳强度^[27]。Ni 颗粒的聚集有利于积碳的形成^[28], 而贵金属的掺杂可以增强 Ni 的分散性, 并表现出很强的碳耐受性。Rezaei 等^[29]提出浸渍贵金属后, 由于金属表面积增加, CH₄ 转化率提高而积碳减少。当利用甲烷作为燃料时, 碳的形成有 2 个主要途径: 一个是 CH₄ 的分解反应, 另一个是 CO 的歧化反应。如图 6 所示, H₂ 溢出在掺杂贵金属的催化剂中也起着重要作用^[22]。充足的 H₂ 产生一部分来源于燃料的分解过程, 另一部分来自 SOFC 阳极内部重整反应生成的合成气。而 CH₄ 的降解积碳过程因充足的 H₂ 可使其反应效率大大降低, 即使在催化剂表面有少量碳化物生成时, 溢出的 H₂ 也能与其快速反应,

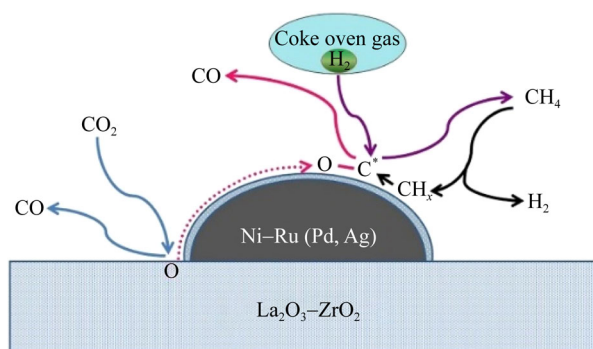


图 6 贵金属抑制积碳反应原理图^[22]

Fig. 6 Schematic diagram of inhibiting the carbon deposition by doped precious metals^[22]

从而减少碳积累的可能性。此外, 在阳极侧经电化学反应生成的 CO₂ 在 3 相界面被催化解离后产生的活性氧也能与沉积在合金表面的碳、CH_x 物质反应而使其气化, 进一步抑制碳沉积。

4.2 氧化铈修饰的 Ni 基阳极

一直以来, 氧化物掺杂作为 Ni 基阳极支撑体常用于促进阳极氧化活性, 其包括 Al₂O₃、MgO、CeO₂、La₂O₃ 和 ZrO₂ 等。在高温条件下, 氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)与 Ni 结合可有效抑制金属 Ni 的烧结和团聚, 保持了阳极材料的多孔结构, 并提升 SOFC 的稳定性。然而, Ni-YSZ 阳极在水供应不足的情况下, 碳沉积速率会明显增加, 覆盖 Ni 颗粒表面并积累, 阻断通向 3 相反应界面(TPB)的路径, 因此对于阳极结构的优化仍然需要进一步探索。由于 CeO₂ 具有出色的储氧能力(OSC), 且表现出较低的碳沉积风险, Ni-GDC 也成为了甲烷基 SOFC 阳极候选材料之一^[30]。阳极中的 GDC 能够促进氢的分解和扩散, 同时具有更高的氧吸附能力, 可以获得更高的功率密度和更低的积碳量^[31]。

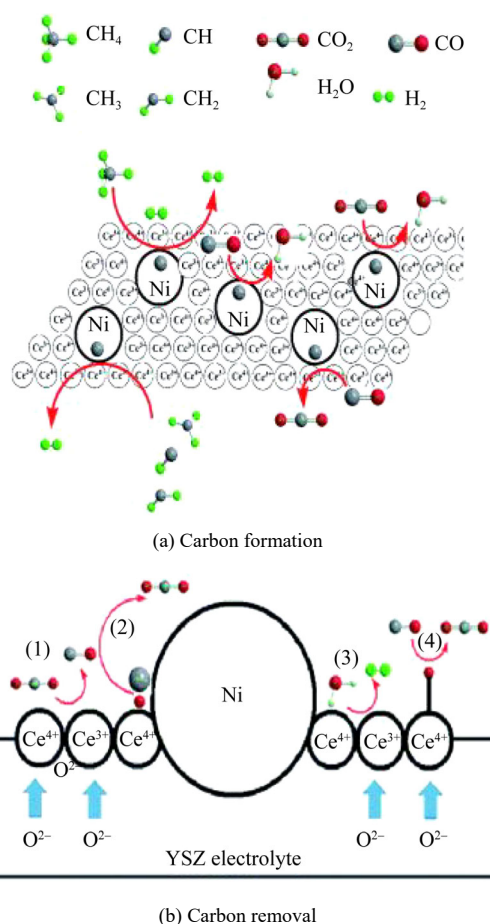


图 7 氧化铈抑制积碳反应原理图^[32]

Fig. 7 Schematic diagram of inhibiting the carbon deposition by doped CeO₂^[32]

Wang 等^[33]报道了在 700 °C 不同氧化物催化剂上的结焦量严重程度从大到小依次为 Ni/La₂O₃, Ni/ α -Al₂O₃, Ni/SiO₂, Ni/MgO, Ni/CeO₂。图 7 反应了 CeO₂ 修饰 Ni 基阳极上积碳形成以及缓解碳沉积反应的几个主要过程。在还原气氛下, 氧化铈在脱氧过程中不断释放氧, 促使晶格中大量氧空位的形成, 这一过程能够使得阴极传输过来的氧快速扩散至整个阳极, 并与沉积的碳物质发生反应, 加速碳的消除速率, 同时快速的电荷传输也提升了 SOFC 的整体发电性能^[34]; 在氧化气氛下, 大量传输过来的氧能够使铈元素被氧化成 Ce³⁺, 并且当氧充足的情况下铈元素能被进一步地氧化为 Ce⁴⁺, 更高的价态具备更强的吸氧能力从而可以捕获更多的活性氧离子, 加速电荷的传输。此外, 金属 Ce 有与贵金属相似的特殊性质能使其被均匀分散于金属 Ni 微粒的周围, 抑制镍的生长和聚集而避免结焦发生, 即使有少量的碳沉积在金属 Ni 表面时, 氧化铈出色的氧储存能力也能及时氧化消除积碳^[35]。综上所述可知, 氧化铈不仅可以有效增强电极中氧的传输速率、捕获更多活性 O²⁻, 加速阴阳极电荷流动, 还能提升金属 Ni 分散度, 双重效应协同抑制 Ni 表面结焦发生。

实际上, 在高温条件下 CeO₂ 还是电子-氧离子混合导体, 它不仅可以提升阳极导电性也可以作为氧离子的传导路径, 有效扩大了燃料在阳极的 3 相界面(TPBs)反应面积, 反应活性位点的增加极大提升了电化学反应速率从而获得更加优秀的电池性能。值得注意的是, 高电荷传输可以抑制 Ni 金属表面碳的生成, 这是因为大量从阴极传输至阳极的氧离子供应和 TPBs 上水的产生导致了阳极内燃料组

分拥有一个较高的 S/C^[36], 这使得其进入 C—H—O 相图的“安全”区域。因此, CeO₂ 的优异 OSC 和传输特性有效抑制了焦炭沉积在 Ni-GDC 表面上。然而, 铈的掺杂存在的问题是 CeO₂ 本身在高温下易烧结, 从而失去这些优势^[37]。

4.3 钡氧化物修饰的 Ni 基阳极

对甲烷基 SOFC 而言, 含 Ba 氧化物 BaO^[38]和质子导体钡酸盐, 如 BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3- δ} (BCY) 和 BaCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3- δ} (BCYb)^[39–40], BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O₃ (BZCY)^[41], BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3- δ} (BZCYYb)^[42], 近几年也被广泛应用于 Ni 基阳极中, 并表现出了优异的甲烷重整活性和抗积碳性。这些含钡氧化物由于具有较高的 Fermi 基本性和较低电子逸出功而表现出优秀的储水能力(WSC), 吸收的水分能有效促进碳的氧化反应发生, 从而避免碳沉积在镍基阳极表面^[43–44]。这些 Ba 氧化物也可以均匀分散在 Ni 颗粒的表面, 在富水状态下将吸收的水保留下来, 而在贫水状态下则被释放出来消除积碳。

Yang 等^[38]认为形成在 Ni 颗粒表面的纳米级 BaO 能够促使纳米结构的 BaO/Ni 界面形成, 推进水的吸附和碳的消除, 并且通过控制 BaO 的沉积和聚集避免阻塞界面上电荷的转移。图 8 为具有纳米结构的 BaO/Ni 界面上碳消除过程。在水消除碳反应过程中, 首先 BaO 与周围的水发生反应, 促使水分子分裂, 产生大量的 OH⁻和 H⁺依附在催化剂表面; 然后, 解离出的氢氧根离子与金属 Ni 表面上沉积的碳(由碳基燃料分解或一氧化碳歧化反应生成)发生化学反应, 生成中间产物*COH 并进一步地分解成中间体*CO 和 H⁺; 最终, 在 TPBs 上*CO 和 H⁺均与阴极传输过来的氧离子发生反应, 被氧化生

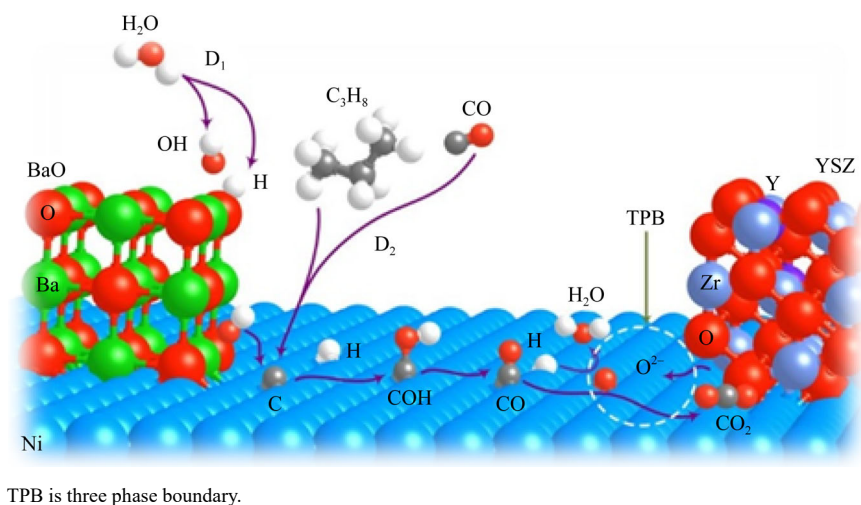


图 8 纳米级 BaO 抑制积碳反应原理图^[38]

Fig. 8 Schematic diagram of inhibiting the carbon deposition by doped BaO^[38]

成水和二氧化碳。事实上, 其他的碱土氧化物如 CaO 、 MgO 、 SrO 等由于具有水和二氧化碳的吸附能力也被用来提升 SOFC 抗积碳性, 但是碱性氧化物的电绝缘性会降低电池的功率密度。除了固有的绝缘性能外, 纳米级 BaO 还很容易与 CO_2 反应形成稳定 BaCO_3 , 阻止了 OH^- 的再生。

为了克服这些缺点, 掺杂具有 WSC 的钡酸盐钙钛矿材料被引入用以改善 Ni 基阳极性能并抑制积碳形成。Ma 等^[45]使用 BZCYYb-Ni-YSZ 阳极的电池实现了高达 $1700 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的功率输出, 并在沼气氛下稳定时间超过 50 h。Li 等^[39]以含有体积分数 3% H_2O 的湿甲烷为燃料, 通过在 Ni-GDC 阳极中浸渍质子导体 BCY 和 BCYb, 抑制了碳沉积的形成, 使得电池的稳定性大大增强。其中阳极材料 BCY 和 BCYb 不仅表现出优秀的吸附和分解水的能力, 而且能均匀分散在 Ni 颗粒表面, 二者共同作用提高 Ni 基阳极的碳耐受性。

由于 BZCY 具有比 BaZrO_3 (BZ)、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 和 Al_2O_3 等其他氧化物更高的储水能力, 因此也得到了广泛的研究^[41], 如图 9 所示。较高的吸水浓度可以加速 $^*\text{COH}$ 中间体的形成, 有助于阻止碳结构的形成。Ni-BZCY 之所以具有良好的抗焦化性能是因为其形成的少量无定形碳很容易被气化。Wang 等^[46]在 750°C 使用乙醇作为燃料和 Ni-BZCYYb 阳极实现了 $953 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的功率输出。该电池具有高 WSC、优异的抗焦化性能和稳定性, 在 600°C 稳定时间超 100 h。Li 等^[40]报道在 Ni 表面涂覆一层 BZCYYb 薄层不仅表现出优异的 WSC, 还具有较高

的 CO_2 吸附能力, 这也促进了碳的去除。BZCYYb 表面吸附的 CO_2 有利于碳酸盐的形成, 这些碳酸盐可以在 BZCYYb 的体相中被吸收, 最后, 吸收的 CO_2 和碳酸盐都将与沉积的碳发生反应, 从而加速了结焦的去除。

4.4 无 Ni 阳极

对传统 Ni-YSZ 阳极而言, 由于高活性的 Ni 不仅能催化 C—H 键的断裂, 同时也会促进 C—C 键的形成, 导致其性能下降。为了抑制积碳形成, 无镍阳极材料也被探索, 主要包括: 钙钛矿阳极如 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) 和 Cu 基阳极材料。Cu 基阳极材料通常被考虑替代金属 Ni 由于其具有优秀的电导率且在催化 C—C 键的形成表现出极低的活性。然而, 金属 Cu 的氧化催化能力较差, 导致其整体性能远低于传统 Ni-YSZ 阳极, 并且由于 Cu 熔点 (1083°C) 较低, 制备成本更高。许多研究人员发现, 在 Cu 基阳极中添加 CeO_2 可以显著提高电池性能, 特别是对于甲烷基 SOFC, 但是掺杂 CeO_2 的 Cu 基阳极通常表现出不尽人意的热稳定性^[47]。另一种钙钛矿氧化物 LSCM, 由于具有较低的催化活性而难以促使 C—C 键形成通常也被用于替代镍基阳极, 并且在氧化还原反应中表现出优异的稳定性。较于 Cu 基阳极, 钙钛矿阳极材料通常表现出更低的开路电压 (OCV), 但其结构性能更好, 具备较强的抗碳沉积、硫中毒等能力, 且在使用 CH_4 作为燃料时, 钙钛矿型阳极具有更高的功率密度和更长的稳定时间^[9], 然而, LSCM 作为 p 型导体表现出有限的催化活性和电导率, 整体呈现出比传统 Ni 基阳极更低的电池性能。综上因素制约了无镍阳极材料的商业化应用。

5 总结与展望

基于 SOFC 催化重整 CH_4 发电在能量转换效率、材料灵活性和环境保护等方面具有较大的优势和潜力, 但在实际应用过程中也面临积碳、稳定性差等难题。目前, 4 种典型的抗积碳阳极材料能够有效提升抗积碳稳定性: 掺杂贵金属的 Ni 基阳极, 可形成双金属合金, 且具有的 H_2 溢出性能加速碳的消除; 掺杂 CeO_2 的 Ni 基阳极具有 OSC, 不仅可以有效增强电极中氧的传输速率还能提升金属 Ni 分散度, 双重效应协同抑制 Ni 表面结焦发生; 掺杂含钡氧化物的 Ni 基阳极具有的 WSC, 能有效抑制积碳; 无 Ni 阳极, 通过降低催化 C—C 键形成活性减少积碳发生。这些阳极材料尽管表现出优秀的抗结

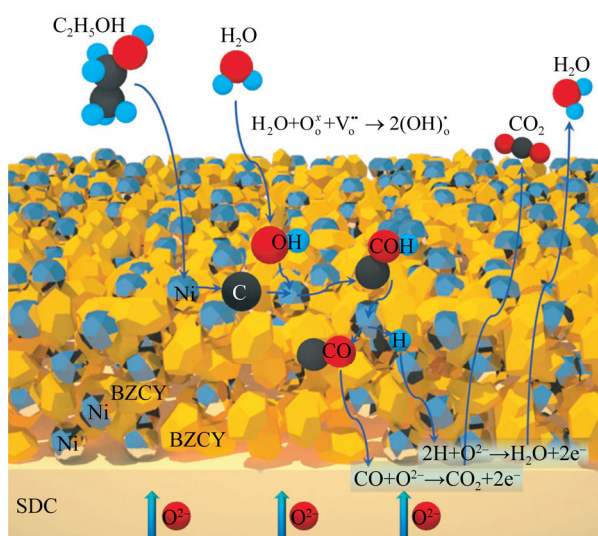


图 9 Ni+BZCY 阳极水消除碳机制^[41]

Fig. 9 Mechanism for the water-mediated carbon removal process on the Ni+BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O₃ (BZCY) anode^[41]

焦性能,甚至能够提升 SOFC 整体电化学反应速率,但经长期实验验证,同样暴露出贵金属经济性差、氧化铈容易烧结、含钨氧化物化学稳定性较差以及无 Ni 阳极催化活性偏低等一系列问题。

通过改善 SOFC 工作条件和优化阳极材料(如现有催化剂的改性、阳极微结构的新设计以及新型重整催化剂)是实现 SOFC 高效稳定重整甲烷的关键。开发具有低成本、高化学和机械稳定性、抗结焦和高催化活性的阳极催化剂是 SOFC 可持续转化碳基燃料以期实现绿色发电的迫切需要。此外,SOFC 重整甲烷过程中涉及的阳极内部基元反应十分复杂且多为放热反应,伴有大量的热量产生,因此还需要进行电化学和热力学耦合研究,结合热电联产技术进一步提升能量转换效率。综上所述,未来仍需加大投入 CH₄ 基 SOFC 重整反应影响机制及阳极催化剂材料优化研究,开发新的研究方向,助力 SOFC 催化重整 CH₄ 绿色发电商业化发展,推动我国“双碳”目标的实现。

参考文献:

- [1] 赵永明,薛华庆,张福东,等.以煤层气为燃料的固体氧化物燃料电池发电系统的模拟与分析[J].中国电机工程学报,2021,41(3): 1043–1053.
ZHAO Yongming, XUE Huaqing, ZHANG Fudong, et al. Proc CSEE, 2021, 41(3): 1043–1053.
- [2] TERAMOTO K, IWAI H, KISHIMOTO M, et al. Direct reforming of methane–ammonia mixed fuel on Ni–YSZ anode of solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2020, 45(15): 8965–8974.
- [3] FAN D J, LIU F S, LI J J, et al. A microchannel reactor-integrated ceramic fuel cell with dual-coupling effect for efficient power and syngas co-generation from methane[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 297: 120443.
- [4] ALI SAADABADI S, THALLAM THATTAI A, FAN L Y, et al. Solid oxide fuel cells fuelled with biogas: Potential and constraints[J]. Renew Energy, 2019, 134: 194–214.
- [5] LIU Y, SHAO Z P, MORI T, et al. Development of nickel based cermet anode materials in solid oxide fuel cells—Now and future[J]. Mater Rep Energy, 2021, 1(1): 100003.
- [6] GÜR T M. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas[J]. Prog Energy Combust Sci, 2016, 54: 1–64.
- [7] 付全荣,魏伟,刘凤霞,等.固体氧化物燃料电池连接体新结构设计及性能优化[J].常州大学学报(自然科学版),2019,31(5): 1–8.
FU Quanrong, WEI Wei, LIU Fengxia, et al. J Changzhou Univ Nat Sci Ed, 2019, 31(5): 1–8.
- [8] 杨霞,王燕超,刘书贤,等. SOFC 镍基阳极材料抗积碳研究进展[J].电源技术,2022,46(10): 1088–1092.
YANG Xia, WANG Yanchao, LIU Shuxian, et al. Chin J Power Sources, 2022, 46(10): 1088–1092.
- [9] WEI K W, WANG X X, BUDIMAN R A, et al. Progress in Ni-based anode materials for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. J Mater Sci, 2018, 53(12): 8747–8765.
- [10] SHABRI H A, OTHMAN M H D, MOHAMED M A, et al. Recent progress in metal–ceramic anode of solid oxide fuel cell for direct hydrocarbon fuel utilization: A review [J]. Fuel Process Technol, 2021, 212: 106626.
- [11] SASAKI K, TERAOKA Y. Equilibria in fuel cell gases[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(7): A885.
- [12] 李家玉,王宝轩,陈美娜,等.碳基固体氧化物燃料电池理论模拟概述[J].中国工程科学,2013,15(2): 39–49.
LI Jiayu, WANG Baoxuan, CHEN Meina, et al. Eng Sci, 2013, 15(2): 39–49.
- [13] FERNANDES A, WOUDESTRA T, VAN WIJK A, et al. Fuel cell electric vehicle as a power plant and SOFC as a natural gas reformer: An exergy analysis of different system designs[J]. Appl Energy, 2016, 173: 13–28.
- [14] WEI K W, WANG X X, ZHU H, et al. Clean and stable conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine gas by solid oxide fuel cells with an additional reforming layer[J]. J Power Sources, 2021, 506: 230208.
- [15] HANNA J, LEE W Y, SHI Y, et al. Fundamentals of electro- and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels[J]. Prog Energy Combust Sci, 2014, 40: 74–111.
- [16] GUNJI A, WEN C, OTOMO J, et al. Carbon deposition behaviour on Ni–ScSZ anodes for internal reforming solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2004, 131(1–2): 285–288.
- [17] RASI S, VEIJANEN A, RINTALA J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants[J]. Energy, 2007, 32(8): 1375–1380.
- [18] WEILAND P. Biogas production: Current state and perspectives[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2010, 85(4): 849–860.
- [19] RABENSTEIN G, HACKER V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis[J]. J Power Sources, 2008, 185(2): 1293–1304.
- [20] RYI S K, LEE S W, PARK J W, et al. Combined steam and CO₂ reforming of methane using catalytic nickel membrane for gas to liquid (GTL) process[J]. Catal Today, 2014, 236: 49–56.
- [21] RAHIMPOUR M R, HESAMI M, SAIDI M, et al. Methane steam reforming thermally coupled with fuel combustion: Application of chemical looping concept as a novel technology[J]. Energy Fuels, 2013, 27(4): 2351–2362.
- [22] CHENG H W, FENG S H, TAO W, et al. Effects of noble metal-doping on Ni/La₂O₃–ZrO₂ catalysts for dry reforming of coke oven gas[J]. Int J Hydrog Energy, 2014, 39(24): 12604–12612.
- [23] PARK K, LEE S, BAE G, et al. Performance analysis of Cu, Sn and Rh impregnated NiO/CGO91 anode for butane internal reforming SOFC at intermediate temperature[J]. Renew Energy, 2015, 83: 483–490.
- [24] TAKEGUCHI T, KIKUCHI R, YANO T, et al. Effect of precious metal addition to Ni–YSZ cermet on reforming of CH₄ and electrochemical activity as SOFC anode[J]. Catal Today, 2003, 84(3/4): 217–222.
- [25] SADYKOV V A, MEZENTSEVA N V, BUNINA R V, et al. Design of anode materials for IT SOFC: Effect of complex oxide promoters and Pt group metals on activity and stability in methane steam reforming of Ni/YSZ (ScSZ) cermets[J]. J Fuel Cell Sci Technol, 2010, 7(1): 1.

- [26] BAE G, BAE J, KIM-LOHSOONTORN P, et al. Performance of SOFC coupled with $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ autothermal reformer: Carbon deposition and development of anode structure[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35(22): 12346–12358.
- [27] ARANDIYAN H, PENG Y, LIU C X, et al. Effects of noble metals doped on mesoporous LaAlNi mixed oxide catalyst and identification of carbon deposit for reforming CH_4 with CO_2 [J]. *J Chemical Tech Biotech*, 2014, 89(3): 372–381.
- [28] MAWDSLEY J R, KRAUSE T R. Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen[J]. *Appl Catal A Gen*, 2008, 334(1/2): 311–320.
- [29] REZAEI M, ALAVI S M, SAHEBDELFAR S, et al. Syngas production by methane reforming with carbon dioxide on noble metal catalysts[J]. *J Nat Gas Chem*, 2006, 15(4): 327–334.
- [30] TEH L P, SETIABUDI H D, TIMMIATI S N, et al. Recent progress in ceria-based catalysts for the dry reforming of methane: A review[J]. *Chem Eng Sci*, 2021, 242: 116606.
- [31] CHOI H, CHO G Y, CHA S W. Fabrication and characterization of anode supported YSZ/GDC bilayer electrolyte SOFC using dry press process[J]. *Int J Precis Eng Manuf Green Technol*, 2014, 1(2): 95–99.
- [32] SUN Y F, ZHOU X W, ZENG Y M. An ingenious Ni/Ce co-doped titanate based perovskite as a coking-tolerant anode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(45): 22830–22838.
- [33] WANG S B, LU G Q. Catalytic activities and coking characteristics of oxides-supported Ni catalysts for CH_4 reforming with carbon dioxide[J]. *Energy Fuels*, 1998, 12(2): 248–256.
- [34] SUN Y F, LI J H, CHUANG K T, et al. Electrochemical performance and carbon deposition resistance of Ce-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ anode materials for solid oxide fuel cells fed with syngas[J]. *J Power Sources*, 2015, 274: 483–487.
- [35] LIU J. Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas[J]. *Solid State Ion*, 2003, 158(1/2): 11–16.
- [36] KOH J. Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel[J]. *Solid State Ion*, 2002, 149(3/4): 157–166.
- [37] DUARTE R B, NACHTEGAAL M, BUENO J M C, et al. Understanding the effect of Sm_2O_3 and CeO_2 promoters on the structure and activity of $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in methane steam reforming[J]. *J Catal*, 2012, 296: 86–98.
- [38] YANG L, CHOI Y, QIN W T, et al. Promotion of water-mediated carbon removal by nanostructured Barium oxide/nickel interfaces in solid oxide fuel cells[J]. *Nat Commun*, 2011, 2: 357.
- [39] LI M, HUA B, LUO J L, et al. Carbon-tolerant Ni-based cermet anodes modified by proton conducting yttrium- and ytterbium-doped barium cerates for direct methane solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(43): 21609–21617.
- [40] LI M, HUA B, LUO J L, et al. Enhancing sulfur tolerance of Ni-based cermet anodes of solid oxide fuel cells by ytterbium-doped barium cerate infiltration[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(16): 10293–10301.
- [41] WANG W, SU C, RAN R, et al. Nickel-based anode with water storage capability to mitigate carbon deposition for direct ethanol solid oxide fuel cells[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(6): 1719–1728.
- [42] LI X X, LIU M F, LAI S Y, et al. *In situ* probing of the mechanisms of coking resistance on catalyst-modified anodes for solid oxide fuel cells[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(3): 822–828.
- [43] LIU M F, CHOI Y, YANG L, et al. Direct octane fuel cells: a promising power for transportation[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(3): 448–455.
- [44] SHISHKIN M, ZIEGLER T. Coke-tolerant $\text{Ni}/\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ anodes for solid oxide fuel cells: DFT+U study[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(14): 7086–7096.
- [45] MA J J, JIANG C R, CONNOR P A, et al. Highly efficient, coking-resistant SOFCs for energy conversion using biogas fuels[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(37): 19068–19076.
- [46] WANG W, CHEN Y B, WANG F, et al. Enhanced electrochemical performance, water storage capability and coking resistance of a $\text{Ni}+\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Anode for solid oxide fuel cells operating on ethanol[J]. *Chem Eng Sci*, 2015, 126: 22–31.
- [47] CIMENTI M, HILL J M. Direct utilization of ethanol on ceria-based anodes for solid oxide fuel cells[J]. *Asia-Pacific J Chem Eng*, 2009, 4(1): 45–54.

Research Progress on Catalytic Reforming of Anodes for Methane-Based Solid Oxide Fuel Cells

WEI Kangwei^{1,2}, YAN Linyao², GUO Zhiguo², YANG Biaohao², XIONG Jiaye², YIN Shunxian², LING Yihan³

(1. Jiangxi Province Key Laboratory of Safe and Efficient Mining of Rare Metal Resources, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. School of Emergency Management and Safety Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 3. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Extended Abstract

Methane reforming based on solid oxide fuel cell (SOFC) is an effective way to realize clean utilization of fossil energy. The direct internal reforming of CH_4 is a process of converting methane into more chemically active syngas (*i.e.*, H_2 and CO) by SOFC, and then further oxidizing into water and carbon dioxide to produce electricity. The application of CH_4 reforming based on SOFC shows some potential advantages. For instance, the internal reforming of CH_4 on the SOFC anode is an exothermic reaction, which can directly use the heat generated inside and reduce the continuous supply of external energy. And the chemical energy in the fuel is directly converted into electrical energy without going through multiple energy conversion stages, greatly improving the power

generation efficiency. The products of SOFC are only H_2O and CO_2 , and the water vapor in the tail gas can be condensed to capture high-purity CO_2 , achieving zero carbon emissions. In addition, the high-temperature water vapor can also be used for waste heat utilization to achieve multi-level utilization of energy.

However, there is a carbon deposit problem in the case of SOFC using hydrocarbons as a fuel. When hydrocarbon is not fully converted into syngas upstream of SOFC, the fuel is directly introduced into the anode, where the carbon-containing gas is adsorbed, activated and dissociated to form carbon species. Also, O or OH adsorbed on the surface is insufficient, the carbon species diffuses into the catalyst, gradually accumulating and forming carbon deposits. Therefore, the anode pore and the transmission of the anode raw gas and product gas could be blocked, resulting in the failure of SOFC. The severity of which depends on the operating conditions (*i.e.*, temperature, fuel composition and the catalytic performance of the anode material). The existing methods proposed in the literature mainly include that increasing the polarization current to promote the carbon elimination reaction, modifying other metals into the Ni-based anode to form an alloy anode, and adding a catalyst layer on the external surface of the anode. Among them, the addition of catalytic reforming layer on the outer surface of the anode is a recent research hotspot to inhibit carbon deposition. In order to ensure that the added catalyst layer can play an effective role in reforming hydrocarbons, we need to find a suitable catalytic coating to improve the catalyst activity of the reforming reaction. The type of CH_4 reforming reaction depends on the added fuel additives, which can be H_2O , O_2 , and CO_2 , corresponding to dry reforming of methane, wet reforming of methane and partial oxidative reforming, respectively.

Besides, carbon deposition on SOFC can be suppressed by optimizing the anode material. Four typical carbon resistant anode materials are summarized. Doped precious metals form bimetallic alloys on Ni-based catalysts, which produce synergistic effect and form small and highly dispersed metal particles, inhibiting the growth of Ni particles and carbon deposition. CeO_2 -modified Ni-based anodes can promote oxygen mobility and capture massive active oxygen ions to enhance the flow of charge and accelerate the removal of carbon deposited on Ni surface. The Ni-based anodes modified with Ba oxides exhibit excellent WSC and have a high CO_2 adsorption capacity, promoting carbon removal. Ni-free anode materials are considered as alternatives to Ni due to their excellent electrical conductivity and low activity in catalyzing C–C bond formation. However, their limited catalytic activity restricts their commercial application.

Summary and prospects The power generation of reforming CH_4 based on SOFC has great advantages in energy conversion efficiency, material flexibility and environmental protection. However, it faces some problems such as carbon accumulation and poor stability in practical application. At present, four typical anti-carbon anode materials, such as Ni-based anode doped with precious metals, CeO_2 , barium oxide and Ni-free anode, can effectively improve the anti-carbon stability. Although these materials show a good carbon resistance, they have some problems such as high cost of precious metals, easy sintering of cerium oxide, poor chemical stability of barium oxide and low catalytic activity of Ni-free anode. Improving SOFC operating conditions and optimizing anode materials (*i.e.*, modification of existing catalysts, design of anode microstructure and reforming catalysts) are the keys to achieving the efficient and stable reforming of methane. The development of anode catalysts with low cost, high chemical and mechanical stability, anti-coking and high catalytic activity is an urgent need for sustainably converting carbon-based fuels by SOFC. In addition, the internal anode elementary reactions involved in the process of SOFC reforming methane are complex and mostly exothermic reactions, accompanied by a large amount of heat generation, so it is also necessary to conduct electrochemical and thermodynamic coupling studies, combined with cogeneration technology to further improve energy conversion efficiency. In summary, it is still necessary for the commercial development of green power generation by CH_4 -based SOFC to investigate the influence mechanism of CH_4 -based SOFC reforming reaction, anode catalyst material optimization, and develop new research directions.

Keywords solid oxide fuel cell; catalytic reforming; methane; anti-carbon; anode materials