

WO₃ 催化剂用于电化学氢泵 分离含氢气体的研究

潘东伟¹, 崔福军^{2*}, 季鹏飞³, 杜国栋³, 贺高红^{1,2}, 吴雪梅^{1*}

(1.大连理工大学化工学院膜科学与技术研究中心, 辽宁 大连 116024;

2.大连理工大学盘锦产业技术研究院, 辽宁 盘锦 124221;

3.大连欧科膜技术工程有限公司, 辽宁 大连 116041)

摘要:利用偏钨酸铵前驱体静电纺丝-焙烧法设计制备了具有一维多孔纳米纤维形貌的非贵金属 WO₃ 氢氧化催化剂, 考察了焙烧温度对催化剂形貌和电化学性能的影响。一维多孔 WO₃ 纤维催化剂显示出较高的氢氧化活性和电化学活性面积, 其电化学活性面积达到商业化 Pt/C 催化剂的 77.3%。使用非贵金属 WO₃ 催化剂的电化学氢泵表现出较好的氢气分离性能, 在模拟天然气制氢的 H₂/CO₂ 混气中氢体积分数为 75%、混气流量为 20 sccm 时, 与 Pt/C 催化剂电化学氢泵的电流-电压曲线几乎重合。结果表明, 非贵金属 WO₃ 氢氧化催化剂用于电驱动氢分离具有可行性, 极大地拓展了电化学氢泵在氢分离领域的规模化应用。

关键词: 电化学氢泵; 氢气分离; 氧化钨催化剂; 能量效率; 回收率

中图分类号: TQ028; TM912.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)04-0171-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.032

WO₃ catalyst for separation of hydrogen-containing gas in electrochemical hydrogen pump

PAN Dong-wei¹, CUI Fu-jun^{2*}, JI Peng-fei³, DU Guo-dong³, HE Gao-hong^{1,2}, WU Xue-mei^{1*}

(1.The Research Center of Membrane Science and Technology, School of Chemical Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2.Panjin Industrial Technology Institute,

Dalian University of Technology, Panjin 124221, China; 3.Dalian Eurofilm Industrial Ltd., Dalian 116041, China)

Abstract: WO₃, a non-noble metal catalyst with one-dimensional porous nanofiber morphology, is designed and prepared from ammonium metatungstate precursor through electrospinning-calcination method, and proposed for the separation of hydrogen-containing gases in electrochemical hydrogen pump. The effect of calcination temperature on the morphology and electrochemical performance of the catalyst is investigated. This one-dimensional porous WO₃ nanofiber catalyst shows a high hydrogen oxidation activity, and its electrochemical active area is equivalent to about 77.3% of that of commercial Pt/C catalyst. The electrochemical hydrogen pump with WO₃ catalyst shows a good hydrogen separation performance, and its current-voltage behavior is comparable to that of the hydrogen pump with Pt/C catalyst when the hydrogen content of H₂/CO₂ is 75 vol. % and the gas flow rate is 20 sccm. It is indicated that it is feasible to use WO₃ hydrogen oxidation catalyst for electrically driven hydrogen separation, which expands greatly the large-scale application of electrochemical hydrogen pump in the field of hydrogen separation.

Key words: electrochemical hydrogen pump; hydrogen separation; tungsten oxide catalyst; energy efficiency; recovery rate

氢气是一种可持续发展的绿色能源^[1]。从天然气制氢尾气、炼厂催化重整气、合成氨弛放气、加氢精制尾气等含氢工业气体中分离回收氢气, 不仅可以有效地利用资源, 而且可以减排降耗^[2-5]。传统的氢回收技术如变压吸附、深冷以及膜分离等均需要高压操作, 尤其对于氢体积分数较低的低氢气体分离时能耗高、分离效率不佳^[2,6-7]。

电化学氢泵对氢气具有极高的电化学选择分离性, 是一种分离氢气混合物的新方法, 常用 Pt 作为催化剂^[8-10]。电化学氢泵的氢气分离原理如图 1 所示。外加电压下, 含氢气体混合物中的氢气在阳极催化剂作用下被氧化成质子, 所释放的电子通过外电路到达阴极, 质子则通过固体电解质到达阴极, 在阴极催化剂作用下还原成氢气^[11-12]。上述反应的

收稿日期: 2022-04-28; 修回日期: 2023-02-20

基金项目: 辽宁省化学助剂合成与分离省市共建重点实验室 2020 年开放课题 (ZJKF2012); 中央高校基本科研业务费 (DUT21ZD406)

作者简介: 潘东伟 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为化学工程, 19pandongwei@mail.dlut.edu.cn; 崔福军 (1970-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为膜科学与技术, 通讯联系人, 1012293273@qq.com; 吴雪梅 (1971-), 女, 博士, 教授, 研究方向为化学工程, 通讯联系人, xuemei@dlut.edu.cn。

理论电动势为 0, 远低于其他种类气体的氧化分解电位, 可实现常压下氢气与杂质气体分离, H_2 纯度可达 99.99% 以上^[13]。

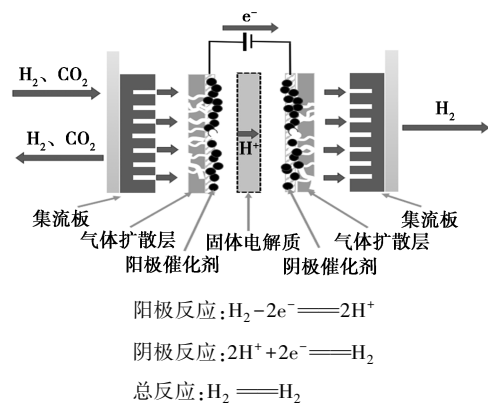


图 1 电化学氢泵的氢气分离原理示意图

商业化的氢氧化催化剂通常为 Pt/C, 其具有极高的氢氧化催化活性, 纯氢气氧化的实际操作过电位可低至 10 mV^[14]。但贵金属 Pt 自然储量低、价格昂贵, Pt/C 催化剂约占电化学氢泵总成本的 40%~60%, 限制了电化学氢泵在氢分离领域的规模化应用。因此, 开发非贵金属氢氧化催化剂成为研究热点。Pohl 等^[15]于 1969 年就发现钨基催化剂不仅具有氢氧化活性, 还具有一定的抗 CO 能力。Leng 将铂沉积在碳化钨载体上, 减少了 Pt 的用量^[16-17]。Tseungh 等^[18]发现 WO_3 的加入使 Pt/ WO_3 及 PtRu/ WO_3 对 H_2/CO 及甲醇的催化活性都有明显的提高。Xiong^[19]以杂原子掺杂-煅烧法制备了 N 掺杂 W_2C 颗粒的纳米催化剂, 获得了在酸性或碱性条件下都具有良好氢氧化能力的 $W_2C@N$ 催化剂。Zhou^[20]采用循环电压制备了纳米片形貌 WO_3 , 提高了其比表面积, 增大氢氧化能力。

笔者采用前驱体静电纺丝-焙烧法设计制备了具有一维多孔纤维形貌的非贵金属 WO_3 催化剂。研究了焙烧温度对催化剂形貌和电化学性能的影响。 WO_3 催化剂可显著降低电化学氢泵的氢分离成本, 拓展电化学氢泵在氢分离领域的规模化应用。

1 试剂及仪器

聚乙烯醇 1788、偏钨酸铵, 上海阿拉丁试剂有限公司生产; Nafion115 树脂溶液 (5%)、Nafion115 膜, 大连新源动力股份有限公司生产; 聚醚醚酮、98% 浓硫酸、二甲基甲酰胺、高纯氢、高纯 CO_2 、异丙醇; 碳纸、Ag/AgCl 电极和 Pt 电极, 上海恒平科学仪器有限公司生产。

电化学氢泵, 定制; 电化学工作站 1140C, 上海辰华生产; 场发射扫描电镜 SEM NOVA NanoSEM 450, 美国 FEI 公司生产; 测试设备 TGA, TGA/SDTA851e 型, Mettler Toledo 公司生产。

2 实验方法

2.1 WO_3 催化剂的制备

偏钨酸铵/聚乙烯醇电纺纤维前驱体的制备: 将 2 g 偏钨酸铵倒入 20 mL 质量分数为 12% 的聚乙烯醇水溶液中, 用磁力搅拌过夜使其充分溶解。在室温下进行静电纺丝, 纺丝电压分别为 18、21、24、27 kV, 注射泵推速为 0.15 mL/min, 调节滚轮和喷头之间的距离为 15 cm。

称取适量偏钨酸铵/聚乙烯醇纺丝纤维置于马弗炉瓷舟内, 按照升温程序 $5^\circ C/min$ 分别升温至 300、400、500、600 $^\circ C$, 热处理 6 h 后自然降温, 得到 WO_3 催化剂。

2.2 磺化聚醚醚酮质子交换膜的制备

将 1 g 干燥聚醚醚酮溶于 20 mL 浓硫酸中, 在 80 $^\circ C$ 恒温水浴中磺化反应 40 min, 冰水沉淀, 洗涤至 pH 呈中性并烘干。配置质量分数为 5% 的磺化聚醚醚酮/二甲基甲酰胺溶液, 浇铸在玻璃板上, 80 $^\circ C$ 下溶剂挥发 24 h 制备磺化聚醚醚酮质子交换膜。

2.3 WO_3 催化剂的热、电化学性能表征

取适量偏钨酸铵/聚乙烯醇纺丝纤维充分烘干后进行热重测试, 升温速率为 $5^\circ C/min$, 测试环境为空气环境。

循环伏安曲线的测定: 在碳纸上喷涂担载量为 2 mg/cm^2 的氧化钨催化剂, 并将其作为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, Pt 电极为对电极, 电解液为浓度为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 水溶液。设置电化学工作站的电压变化率为 50 mV/s, 电压变化范围为 -0.5~1.0 V。利用同样操作测定担载量为 0.5 mg/cm^2 Pt/C 催化剂的循环伏安曲线。电化学活性面积测定时, 取电压变化范围为 0.1~0.2 V, 分别在 1、2、4、6、8、10、12 mV/s 扫速下测定循环伏安曲线。

2.4 电化学氢泵的氢分离性能表征

采用热压法制备膜电极。调节热压机至 140 $^\circ C$, 热压 2 min。将 SPEEK 膜夹在两片喷有催化剂的碳纸中间, 其中阳极侧碳纸喷涂氧化钨催化剂, 担载量为 1.5 mg/cm^2 , 阴极侧喷涂 20% Pt/C 催化剂, 担载量为 0.5 mg/cm^2 。

电流-电压曲线测定。在室温下设置电压变化

范围为 0.1 ~ 1 V, 初始电压为 0.1 V, 每次增加 0.1 V, 选取第 2 min 时的电流数据。计算电流密度、氢气回收率、电化学氢泵能量效率。

$$\text{电流密度} = i/S \quad (1)$$

$$\text{回收率} = i/(2Fn_{\text{H}_2}^{\text{anode}}) \quad (2)$$

$$\text{能量效率} =$$

$$[(i/2F)\Delta H_{\text{combustion}} - iU]/(n_{\text{H}_2}^{\text{anode}}\Delta H_{\text{combustion}}) \quad (3)$$

其中: $\Delta H_{\text{combustion}} = 285.8 \text{ kJ/mol}$, 为氢气的燃烧热; $F = 96485 \text{ C/mol}$, 为法拉第常数; i 为电流, A; U 为电压, V; $n_{\text{H}_2}^{\text{anode}}$ 为阳极入口氢气的物质的量流率; S 为膜电极面积, cm^2 。

3 结果与分析

3.1 WO_3 催化剂的形貌

偏钨酸铵/聚乙烯醇电纺纤维前驱体的形貌如图 2 所示, 直径分布如表 1、表 2 所示。从图 2 中可以看出, 当聚乙烯醇质量分数为 4% 和 14% 时, 电纺纤维会出现串珠或严重粘连, 表明聚乙烯醇质量分数过高或过低对电纺都不利。当纺丝液质量分数为 12% 时, 纤维形貌均匀, 且强度大、便于收集。从表 1、表 2 中可以看出, 纤维的平均直径随着电压的增大而增大, 电压为 18 kV 时纤维形貌均匀, 平均直径较小且分布集中在 210.2 ~ 849.3 nm。纺丝液质量分数为 12% 时, 最佳的电纺电压为 18 kV。

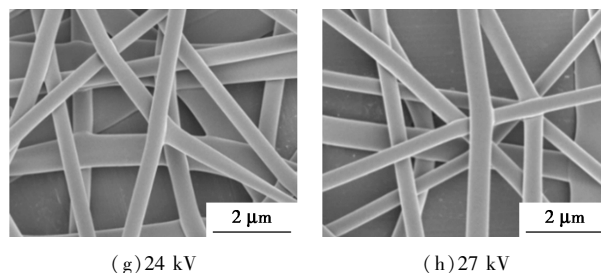
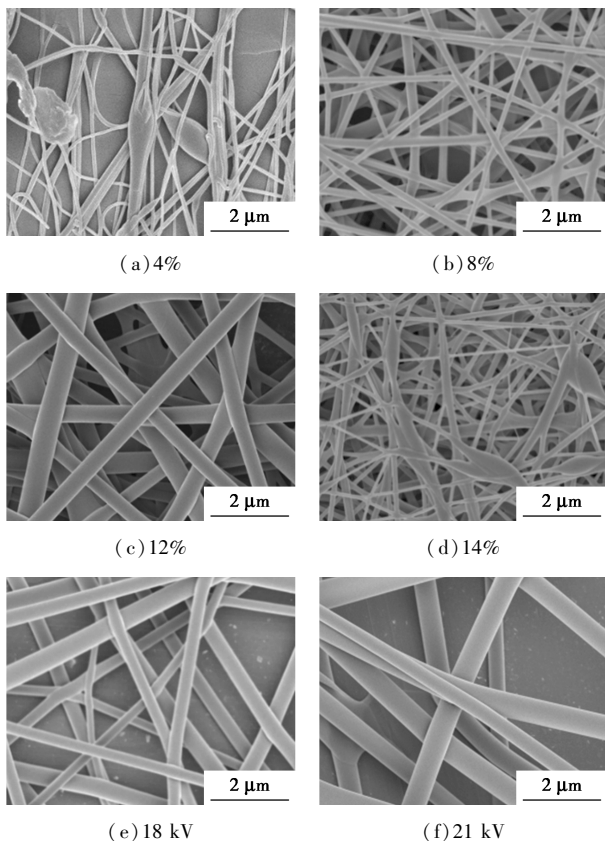


图 2 不同纺丝液质量分数(聚乙烯醇质量分数)和电压下的纳米纤维形貌

表 1 不同纺丝液质量分数下纳米纤维的平均直径 (电纺电压为 18 kV)

质量分数/%	最大直径/nm	最小直径/nm	平均直径/nm
4	890.7	106.2	231.3
8	224.3	204.3	214.8
12	849.3	210.2	467.5
14	874.4	117.7	250.2

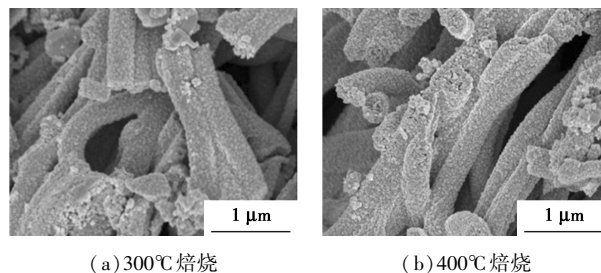
表 2 不同电压下纳米纤维的平均直径 (纺丝液质量分数为 12%)

电压/kV	最大直径/nm	最小直径/nm	平均直径/nm
18	849.3	210.2	467.5
21	824.3	319.0	480.3
24	850.6	180.2	485.1
27	889.2	179.9	509.2

3.2 WO_3 催化剂的形貌结构和电化学性能

3.2.1 焙烧条件对催化剂形貌的影响

不同焙烧温度的氧化钨催化剂 SEM 电镜照片如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 焙烧温度由 300℃ 增加到 500℃, 催化剂的形态变化不大, 表明偏钨酸铵/聚乙烯醇电纺纤维前驱体经焙烧后仍可保持完好的纤维形貌; 而当温度继续增大至 600℃ 时, 催化剂则开始出现烧结现象。与前驱体纤维相比, 焙烧后的纤维变为疏松多孔形貌。因此, 制备的一维多孔 WO_3 纤维有利于提高催化剂的比表面积, 强化气体及电子的传质。



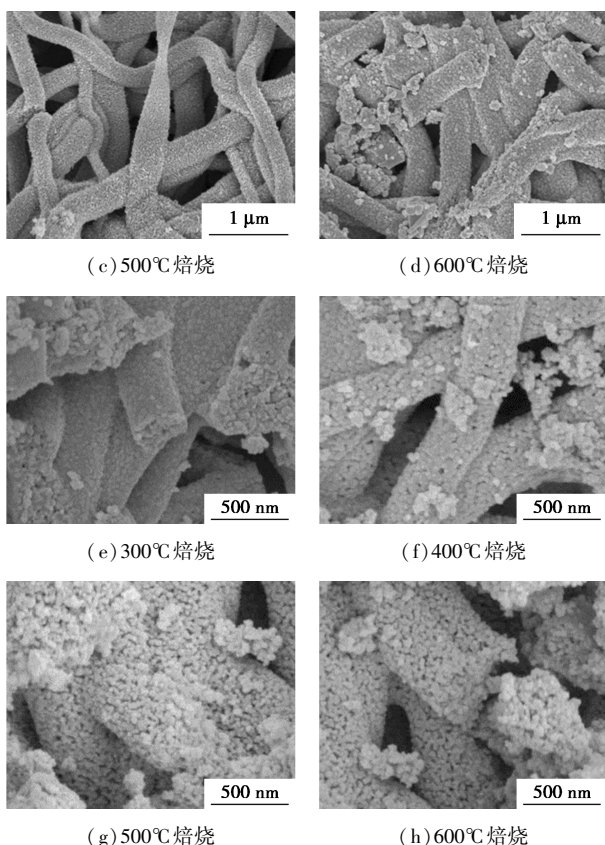
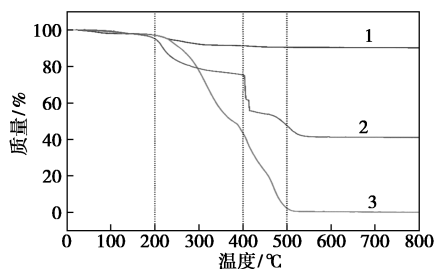


图 3 不同焙烧温度的氧化钨催化剂 SEM 电镜照片

偏钨酸铵/聚乙烯醇电纺纤维前驱体在焙烧过程中的热重分析结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,随着温度的升高,偏钨酸铵逐渐发生热失重,分解为 WO_3 ,当温度约为 $310^\circ C$ 时充分热解。聚乙烯醇的热分解温度为 $500^\circ C$ 。因此,焙烧温度须达到 $500^\circ C$ 以上才能保证混合物中基本不残留聚乙烯醇,以免催化剂的活性位点包埋和导电子能力降低。



1—偏钨酸铵;2—偏钨酸铵/聚乙烯醇混合物;3—聚乙烯醇

图 4 热重曲线

3.2.2 WO_3 催化剂的晶体结构

一维多孔 WO_3 纤维催化剂的 XRD 谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,制备的一维多孔 WO_3 纤维催化剂中出现了 WO_3 晶体的特征峰,与 WO_3 标准谱图(PDF#20-1324)的出峰对应关系如表 3 所示,表明偏钨酸铵/聚乙烯醇电纺纤维前驱体的焙烧

产物具有 WO_3 晶体结构。

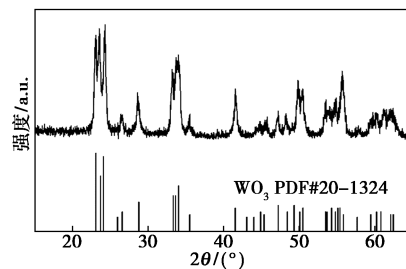


图 5 一维多孔 WO_3 纤维催化剂的 XRD 谱图(500°C 焙烧)

表 3 WO_3 特征峰与晶面数据对应表

$2\theta/(^\circ)$	23.082	24.098	33.33	35.524
晶面	001	200	021	121
$2\theta/(^\circ)$	41.523	43.058	50.077	62.444
晶面	221	031	140	340

3.2.3 WO_3 催化剂的电化学性能

采用循环伏安法表征 WO_3 催化剂的氢氧化活性和电化学活性面积,结果如图 6 和图 7 所示。氢氧化峰值电流和电化学活性面积数据如表 4 所示。从图 6 中可以看出,在 $0.1 \sim 0.2 V$ 范围内,不同焙烧温度下制备的 WO_3 纤维催化剂均出现氢氧化峰,表明具有氢氧化活性。随着焙烧温度增加,氢氧化峰值电流呈现出先升高后降低的趋势,在 $500^\circ C$ 时达到极值, $600^\circ C$ 时反而降低。

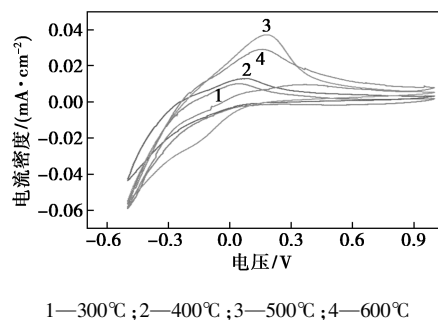
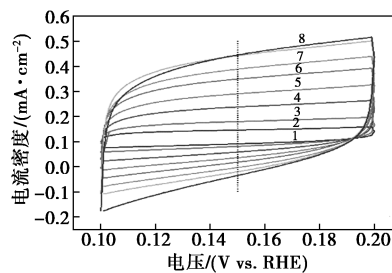
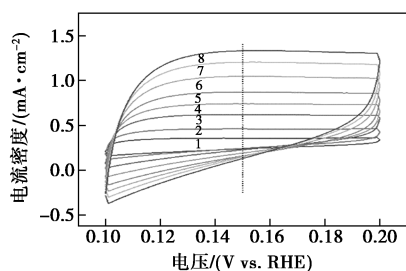


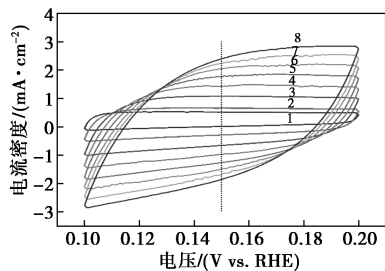
图 6 不同焙烧温度下 WO_3 催化剂的循环伏安谱图



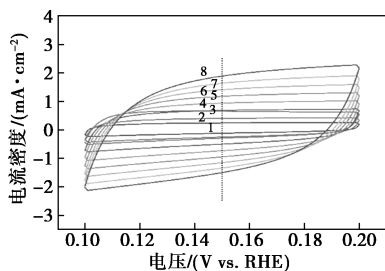
(a) $300^\circ C$



(b) 400°C



(c) 500°C



(d) 600°C

1—1 mV; 2—2 mV; 3—4 mV; 4—6 mV; 5—8 mV; 6—10 mV;
7—12 mV; 8—14 mV

图 7 不同焙烧温度下 WO_3 催化剂的双电层特性谱图

表 4 不同焙烧温度下 WO_3 催化剂的电化学性能数据统计

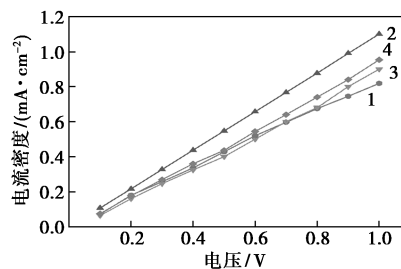
焙烧温度/ °C	电化学活性面积/ ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$)	循环伏安电流/ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
300	21.7	10.0
400	61.1	13.0
500	125.2	37.1
600	104.0	28.8

电化学活性面积测试也发现类似规律。电化学活性面积是评价催化剂可用于电化学反应有效面积的重要参数。利用双电层法计算一维多孔 WO_3 纤维催化剂的电化学活性面积。从图 7 中可以看出,随着焙烧温度升高,从 300°C 升高到 500°C 的过程中,催化剂的电化学活性面积从 21.7 $\text{mF}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mg})$ 显著提升至 125.2 $\text{mF}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mg})$, 提升比例高达 5.8 倍, 温度升高到 600°C 时又稍有降低。

焙烧温度对焙烧后催化剂的形貌产生较大影响,随焙烧温度升高, WO_3 前驱体及聚乙烯醇分解加剧, WO_3 催化剂逐渐形成, 纤维形貌变得愈加疏松多孔, 使电化学活性面积提高。但焙烧温度继续升高会导致催化剂烧结而降低电化学活性面积。通过一维多孔纤维形貌设计, 制备了具有氢氧化活性和较高电化学活性面积的非贵金属 WO_3 催化剂, 电化学活性面积达到商业化 Pt/C 催化剂的 77.3% [同等测试条件下, Pt/C 催化剂的电化学活性面积为 162.0 $\text{mF}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mg})$]。

3.3 WO_3 催化剂电化学氢泵的氢气分离性能

WO_3 催化剂电化学氢泵的氢气分离性能如图 8 和表 5 所示。 H_2/CO_2 混气中的氢体积分数为 75%, 以模拟天然气制氢尾气。不同流量下电化学氢泵的电化学性能曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 电流密度随电压的增加而增加, 随气体流量的增加而增加。使用非贵金属 WO_3 催化剂时, 电化学氢泵表现出较好的氢气分离性能。在较低气体流量 (20 sccm) 下, 电流-电压曲线几乎与使用 Pt/C 催化剂时重合, 表明此时催化剂活性不是氢泵分离过程的控制因素; 当气体流量升高至 40 sccm 时, 获得相同电流密度如 0.8 A/cm^2 时所需的电压仅增加约 0.11 V。



1—20 sccm Pt/C; 2—40 sccm Pt/C; 3—20 sccm WO_3 ;
4—40 sccm WO_3

图 8 电化学氢泵的电化学性能曲线

注: 温度为 60°C, 100% 增湿, H_2/CO_2 的氢体积分数为 75%, 500°C 焙烧催化剂。

电化学氢泵的回收率-能量效率曲线如表 5 所示。

表 5 电化学氢泵的回收率-能量效率曲线

催化剂种类	WO_3		Pt/C	
	20 sccm	40 sccm	20 sccm	40 sccm
回收率/%	34.2	19.1	31.1	21.8
能量效率/%	31.9	18.5	29.0	19.9

注: 电压为 1 V, 温度为 60°C, 100% 增湿, H_2/CO_2 中的氢体积分数为 75%, 500°C 焙烧催化剂。

从表 5 中可以看出,回收率、能量效率与气体流量呈负相关。 WO_3 催化剂显示出与 Pt/C 催化剂相当的氢气回收率和氢泵能量效率。电压为 1 V、气体流量为 40 sccm 时, WO_3 催化剂氢泵性能稍逊于 Pt/C 催化剂氢泵;但气体流量为 20 sccm 时, WO_3 催化剂氢泵的回收率、能量效率分别为 34.2%、31.9%,略优于 Pt/C 催化剂氢泵(回收率 31.1%、能量效率 29.0%)。表明 WO_3 催化剂更适合在接近化学计量比的氢气流量下操作。

4 结论

采用偏钨酸铵前驱体静电纺丝-焙烧法,设计制备了具有一维多孔纤维形貌的非贵金属 WO_3 催化剂,用于电化学氢泵分离 H_2/CO_2 混合气体。偏钨酸铵/聚乙烯醇前驱体电纺纤维直径分布集中在 210.2~849.3 nm,焙烧后形成一维多孔 WO_3 纤维催化剂。随着焙烧温度增加,氢氧化峰值电流和电化学活性面积均呈现出先升高后降低的趋势,在 500℃ 时达到极值,电化学活性面积为 300℃ 焙烧的 5.8 倍,600℃ 时因催化剂发生烧结而降低。循环伏安测试表明,一维多孔 WO_3 纤维催化剂显示出了较高的氢氧化活性和电化学活性面积,其电化学活性面积达到商业化 Pt/C 催化剂的 77.3%。使用非贵金属 WO_3 催化剂的电化学氢泵也表现出了较好的氢气分离性能,在模拟天然气制氢 H_2/CO_2 尾气中氢体积分数为 75%、气体流量为 20 sccm 时,与 Pt/C 催化剂电化学氢泵的电流-电压曲线几乎重合;电压为 1 V 下氢气回收率为 34.2%,能量效率为 31.9%。结果表明,非贵金属 WO_3 氢氧化催化剂用于电驱动氢分离具有可行性,将极大地拓展电化学氢泵在氢分离领域的规模化应用。

参考文献

- [1] Jie S, Yuting Z, Danxi L, *et al.* Hydrogen energy system for renewable energy consumption[J]. E3S Web of Conferences, 2021, 233: 1083.
- [2] Van Acht S C J, Laycock C, Carr S J W, *et al.* Simulation of integrated novel PSA/EHP/C process for high-pressure hydrogen recovery from Coke Oven Gas[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(30): 15196-15212.
- [3] Li B, He G, Jiang X, *et al.* Pressure swing adsorption/membrane hybrid processes for hydrogen purification with a high recovery[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2016, 10(2): 255-264.
- [4] Schneider S, Bajohr S, Graf F, *et al.* Verfahrensübersicht zur Erzeugung von Wasserstoff durch Erdgas-Pyrolyse[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2020, 92(8): 1023-1032.
- [5] Mondal K C, Ramesh Chandran S. Evaluation of the economic impact of hydrogen production by methane decomposition with steam reforming of methane process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(18): 9670-9674.
- [6] Baker R W. Future Directions of membrane gas separation technology [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(6): 1393-1411.
- [7] Nigiz F U, Hilmioglu N D. Enhanced hydrogen purification by graphene-Poly (Dimethyl siloxane) membrane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(5): 3549-3557.
- [8] Vermaak L, Neomagus H W J P, Bessarabov D G. Hydrogen separation and purification from various gas mixtures by means of electrochemical membrane technology in the temperature range 100-160℃ [J]. Membranes, 2021, 11(4): 282.
- [9] Zachert L, Suermann M, Bensmann B, *et al.* Energetic evaluation and optimization of hydrogen generation and compression pathways considering PEM water electrolyzers and electrochemical hydrogen compressors[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(1): 14504.
- [10] Bender J, Mayerhöfer B, Trinke P, *et al.* H⁺-conducting aromatic multiblock copolymer and blend membranes and their application in PEM electrolysis[J]. Polymers, 2021, 13(20): 3467.
- [11] Jackson C, Raymakers L F J M, Mulder M J J, *et al.* Assessing electrocatalyst hydrogen activity and CO tolerance: Comparison of performance obtained using the high mass transport 'floating electrode' technique and in electrochemical hydrogen pumps[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 268: 118734.
- [12] Vermaak L, Neomagus H W J P, Bessarabov D G. Recent advances in membrane-based electrochemical hydrogen separation: A review [J]. Membranes, 2021, 11(2): 127.
- [13] Abdulla A, Laney K, Padilla M, *et al.* Efficiency of hydrogen recovery from reformat with a polymer electrolyte hydrogen pump [J]. AIChE Journal, 2011, 57(7): 1767-1779.
- [14] Sedlak J M, Austin J F, LaConti A B. Hydrogen recovery and purification using the solid polymer electrolyte electrolysis cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1981, 6(1): 45-51.
- [15] H B, A K, W K. Tungsten carbide electrodes for fuel cells with acid electrolyte [J]. Nature, 1969, (224): 1299-1300.
- [16] Leng J, Xu X, Lv N, *et al.* Synthesis and gas-sensing characteristics of WO_3 nanofibers via electrospinning [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 356(1): 54-57.
- [17] Cui G, Shen P K, Meng H, *et al.* Tungsten carbide as supports for Pt electrocatalysts with improved CO tolerance in methanol oxidation [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(15): 6125-6130.
- [18] Y C K, Tseung A C C. Hydrogen spill-over effect on Pt/ WO_3 anode catalysts [J]. Catalysis Today, 1997, 38(4): 439-443.
- [19] Xiong B, Zhao W, Chen L, *et al.* One-step synthesis of $\text{W}_2\text{C}@N$, P-C nanocatalysts for efficient hydrogen electrooxidation across the whole pH range [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(31): 1902505.
- [20] Zhou X, Qiu Y, Yu J, *et al.* High electrochemical activity from hybrid materials of electrospun tungsten oxide nanofibers and carbon black [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(18): 6607-6613. ■