

# 不同酸碱体系中 Pt/SiO<sub>2</sub> 催化肼分解产生自由基

李 斌<sup>1</sup>, 郝 帅<sup>2</sup>, 张秋月<sup>1</sup>, 夏良树<sup>2</sup>, 何 辉<sup>1</sup>

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001

**摘要:** 采用电子自旋共振 (electron spin resonance spectroscopy, ESR) 法, 探讨高氯酸体系和氢氧化钠体系中 H<sup>+</sup> 浓度与 OH<sup>-</sup> 浓度对催化剂催化肼断键及断键产生的自由基的状态及行为的影响, 明确了酸碱体系下 Pt/SiO<sub>2</sub> 催化肼分解产生自由基的差异。结果表明: 碱性体系中, 随着 OH<sup>-</sup> 浓度升高, N-H 断键速率显著升高, 肼分解以水解反应为主; 酸性体系中, 在 pH=6.9 到 pH=1.1 范围内, 随着 H<sup>+</sup> 浓度升高, N-N 断键速率急速升高并远大于 N-H 断键速率, 在 pH<1.1 范围内, 随着 H<sup>+</sup> 浓度升高, N-H 断键速率和 N-N 断键速率均快速下降。在酸碱变化过程中, N-H 断键起着主导作用, 决定了肼分解速率, 随着酸度升高, N-H 断键速率下降, 肼分解速率下降。

**关键词:** 肼; 催化; ESR; 自由基

中图分类号: TL241.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2024)01-0054-06

doi: 10.7538/hhx.2024.46.01.0054

## Free Radical Generation From Hydrazine Decomposition Catalyzed by Pt/SiO<sub>2</sub> in Different Acid-Base Systems

LI Bin<sup>1</sup>, HAO Shuai<sup>2</sup>, ZHANG Qiu-yue<sup>1</sup>, XIA Liang-shu<sup>2</sup>, HE Hui<sup>1</sup>

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413, China;

2. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China

**Abstract:** Electron spin resonance spectroscopy (ESR) was used to investigate the effects of hydrogen ion concentration and hydroxide concentration in perchloric acid system and sodium hydroxide system on the state and behavior of free radicals generated by hydrazine bond breaking catalyzed by catalysts. The difference of free radicals generated by Pt/SiO<sub>2</sub> catalyzed hydrazine decomposition in acid-base system was determined. The results show that in the alkaline system, with the increase of hydroxide concentration, the N-H bond breaking rate increases significantly, and the hydrolysis reaction is the main decomposition reaction. In acidic systems, with the increase of hydrogen ion concentration in the pH range from 6.9 to 1.1, the N-N bond breaking rate increases rapidly and is much higher than the N-H bond breaking rate. In the range of pH<1.1, with the increase of hydrogen ion concentration, both the N-H and N-N bond breaking rates decrease rapidly. In the process of acid-base change, the N-H bond breaking plays a leading role in determining the decomposition rate of hydrazine. With the increase of acidity, the N-H bond breaking rate decreases, and the decomposition rate decreases as well.

**Key words:** hydrazine; catalytic; ESR; free radicals

四价铀(U(IV))作为一种无盐还原剂,广泛应用于乏燃料后处理厂中,其作用是将 1AP(有机相)中的 Pu(IV)还原为不易被萃取的 Pu(III)进入水相,而 U(VI)仍保留在有机相中,从而实现 U 与 Pu 的分离<sup>[1]</sup>。U(IV)溶液由于易被氧化而不够稳定,需要在后处理厂专门制备以满足需求。传统采用的工业规模制备 U(IV)的工艺主要有电解还原工艺以及催化加氢工艺<sup>[2]</sup>。近些年,以贵金属 Pt 作为催化剂、硝酸脒为还原剂制备 U(IV)的工艺,由于其具备 U(IV)的转化率高、反应条件温和、易于规模化生产等优点成为了研究热点<sup>[3-6]</sup>。

目前 Pt 催化脒还原 U(VI)生成 U(IV)的研究主要集中在催化剂筛选、反应条件、反应动力学以及反应产物等方面,对反应机理的研究还不是很深入,有限的关于反应历程以及反应机理方面的研究报道,都是根据实验数据进行的推测,并没有对反应的化学本质研究的报道,且不同学者的推测结果不尽一致<sup>[7-10]</sup>。

脒在酸性溶液中以 N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 形式存在, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 的结构比 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 更稳定,其能量势垒高不易被直接破坏<sup>[11-12]</sup>。N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 不能直接还原 U(VI),所以还原 U(VI)制备 U(IV)的反应中需借助催化剂催化 N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 释放还原活性。释放反应物的还原活性一般是通过催化剂与反应物相互作用产生自由基的途径实现的,故还原 U(VI)制备 U(IV)的反应过程中还原 U(VI)的应该不是脒而是由催化剂催化脒断键产生的自由基<sup>[13-15]</sup>。因此,研究其反应机理的关键问题是要弄清楚脒在催化剂表面产生的自由基种类及相关特性和行为。

本课题组<sup>[15]</sup>以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(2,2-dimethyl-1-oxido-3,4-dihydropyrrol-1-ium, DMPO)作为自由基捕捉剂,采用电子自旋共振(ESR)分析 Pt 催化分解脒反应过程中产生的自由基,研究酸性溶液中 Pt 催化脒的分解机理,发现酸性体系中脒只会分解产生游离的氨基自由基而没有发现游离的氢基自由基,并且溶液中只获得 DMPO-OH ESR 信号。这与 Ananiev 等<sup>[16-18]</sup>的推断催化脒断键会产生氢基自由基存在一定差异。另外,Ananiev 等<sup>[16-17]</sup>的研究表明,在酸性溶液中 Pt 催化脒分解断键产生了大量的氨基自由基并被还原成 NH<sub>3</sub>,但氨基自由基如何被还原成 NH<sub>3</sub> 仍不清楚。为了弄清楚这个问题,进一步研究了碱性体系下 Pt 催化脒分解的过程,发现在碱性体系中获得了 DMPO-H 和 DMPO-NH<sub>2</sub> ESR 信

号,这与酸性体系中的发现不相同<sup>[18]</sup>。那么酸性溶液中氨基自由基如何被还原成 NH<sub>3</sub>,本工作通过 ESR 法研究比较 Pt 催化脒在酸、碱不同介质中分解产生的自由基及产物存在的差异,明确 Pt 催化脒分解产生还原性物质的机理,揭示 Pt 催化脒断键的本质,从而直观地认识 Pt 催化脒还原 U(VI)制备 U(IV)的具体反应过程,最终确定 Pt 催化脒还原 U(VI)制备 U(IV)的反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

A300 型电子顺磁共振测量仪(ESR),德国 Bruker 有限公司;pH 滴定仪,赛多利科学仪器有限公司;数显加热磁力搅拌机,力辰科技有限公司;玻璃毛细管(50 μL),德国布兰德有限公司。

自由基捕捉剂,5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO),北京酷尔化学有限公司,其用于捕获溶液中寿命极短、氧化还原活性强的自由基,并转化生成寿命较长的有机自由基。盐酸脒、高氯酸,国药化学试剂有限公司;Pt/SiO<sub>2</sub>,自制。

### 1.2 ESR 分析

利用 DMPO 捕获溶液反应产生的自由基。实验将试剂按所需比例混合并按照以下顺序进行:将氮气(纯度 99.999%)通入反应溶液 5 min 除去溶液中可能存在的氧气,加入 DMPO(一般 5 μL)进行捕获反应,实验过程中,将捕获反应的样品置于室温下搅拌;捕获反应 90 s 后,立即将样品转移到玻璃毛细管(50 μL)中,并用橡皮泥封住底部,插入 ESR 光谱仪的特殊石英管中。一般情况下,ESR 设置微波功率为 4.4 mW,频率为 9.84 GHz,中心磁场为 3 505 G,调制宽度为 0.5 G。ESR 信号的峰高用 Bruker A300 电子顺磁共振测量仪的相对强度表示。所有超精细分裂常数均以毫特斯拉(mT)为单位。

## 2 结果与讨论

Ananiev 等<sup>[16-17]</sup>通过对不同酸度条件下脒分解产物的分析得出了反应体系中 H<sup>+</sup> 浓度会影响脒分解的方式、速率,但脒分解过程中的中间态过程仍不明确。首先,明确了 DMPO-OH ESR 信号是由 [NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>·+</sup> 引起的<sup>[15,19]</sup>,即说明了酸性溶液中 Pt 催化脒存在着 N-N 断键,并且说明了脒断键生成的氨基自由基由附着态游离到溶液中随即生成了 [NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>·+</sup>,但是在碱性和酸性

溶液中 N-N 断键和 N-H 断键在催化剂表面吸附、解离的差异及变化仍是不明确的。本工作将对 Pt 催化肼分解断键从 pH=12.8 到 pH=0.0 进行详细的探讨。

### 2.1 碱性溶液中 pH 变化对肼分解的影响

由于碱性体系中 pH>13 后碱性环境过强,加入的 DMPO 会被 OH<sup>-</sup> 破坏,不会有 ESR 信号产生。所以,配制 0.125 mol/L 高氯酸肼溶液,加入 NaOH 分别调节 pH 为 12.8、11.9、11.2、9.8、8.9、7.8,来探究碱性溶液中 pH 变化对 N-N 断键和 N-H 断键的影响,使用 ESR 侦测了 Pt 催化肼断键产生的自由基信号,结果示于图 1。

由图 1 可知:从图 1(a)→(c),DMPO-NH<sub>2</sub> ESR 信号缓慢减小,DMPO-OH ESR 信号已明显消失,图 1(c) DMPO-H 信号出现。这说明在 pH=7.8~9.8 范围内,随着 OH<sup>-</sup> 浓度升高,pH>9.8 之后[NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> 全部消失,游离态的氨基自由基也逐步减少,而 pH=9.8 时溶液中出现了游离态的氨基自由基。从图 1(c)→(e) DMPO-H ESR 信号迅速增强,而 DMPO-NH<sub>2</sub> ESR 信号迅速减小至消失。这说明了在 pH=11.2~12.8 范

围内,随着 OH<sup>-</sup> 浓度升高,附着态的氨基自由基变成了游离态,且迅速增多,而溶液中游离态氨基自由基迅速减少至消失。图 1(f) (pH=12.8) 由于碱性条件太强,DMPO 被破坏严重,所以自由基信号微弱。

在 pH=7.8~12.8 范围内 OH<sup>-</sup> 浓度升高的过程中,游离态的氨基自由基开始缓慢减少至消失,游离态的氨基自由基出现之后迅速增强。这说明,在 Pt 金属表面 N-N 断键产生的氨基自由基减少到不足量,在金属表面就全部转化成了 NH<sub>3</sub> 分子,所以无法解脱到溶液中,即 N-N 断键速率是不断减小甚至可能消失的;而大量附着态氨基自由基增加到过量,以至于在 Pt 金属表面无法全部转化成 H<sub>2</sub> 或 NH<sub>3</sub> 分子,从而大量地从 Pt 金属表面脱落下来,即 N-H 断键速率是迅速增大的。

### 2.2 酸性溶液中 pH 变化对肼分解的影响

DMPO 及自由基加合物在酸性溶液中较为稳定,所以,配制 0.125 mol/L 高氯酸肼溶液,加入高氯酸分别调制出 pH 为 6.9、5.8、5.1、3.9、2.8、1.1、0.0 的反应溶液,来探究酸性溶液中 pH

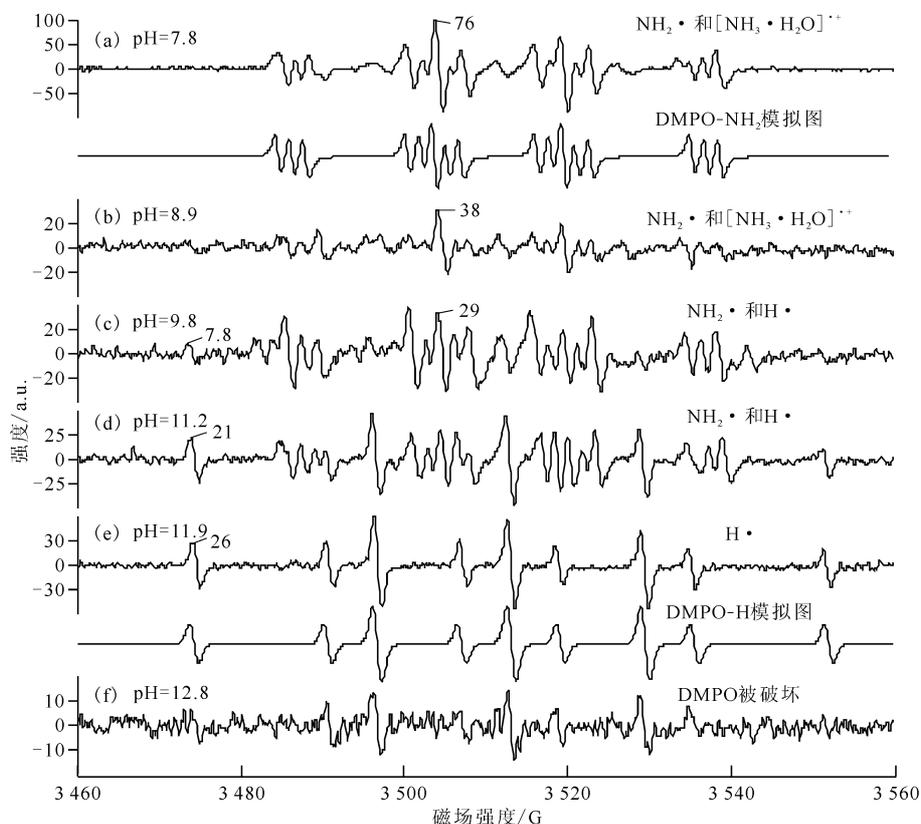


图 1 碱性溶液中 Pt 催化 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 分解的 ESR 图谱 (pH=7.8~12.8)

Fig. 1 ESR spectrogram of Pt catalyzed decomposition of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in alkaline solution (pH=7.8-12.8)

变化对 N-N 断键和 N-H 断键的影响。使用 ESR 侦测了 Pt 催化肼断键产生的自由基信号,结果示于图 2。

由图 2 可知:图 2(a)→(c) DMPO-NH<sub>2</sub> ESR 信号迅速减小至消失。这说明了在 pH=5.1~6.9 范围内,随着 H<sup>+</sup> 浓度升高,附着态的氨基自由基变成了游离态 [NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>·+</sup>,并迅速增多,而溶液中游离态的·NH<sub>2</sub> 迅速减少至消失。图 2(a)→(f) DMPO-OH ESR 信号强度随着 H<sup>+</sup> 浓度升高而迅速增强,并在图 2(f) 达到最强,随后图 2(f)→(g) DMPO-OH ESR 信号强度迅速减弱。这说明了在 pH=1.1~6.9 范围内,随着 H<sup>+</sup> 浓度升高,附着态的氨基自由基大量增加,并且迅速以 [NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>·+</sup> 形式从催化剂表面解脱成游离态, pH<1.1 后 [NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>·+</sup> 数量迅速减少。

在 pH=1.1~6.9 范围内 H<sup>+</sup> 浓度升高的过程中, pH<5.1 之后附着态的氨基自由基便不再以·NH<sub>2</sub> 形式游离到溶液中,而随着 H<sup>+</sup> 浓度上升,氨基自由基数量急剧增长并有大量附着态氨基自由基从 Pt 金属表面解脱到溶液中并转化

成 [NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>·+</sup>, 表明游离态的 [NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>·+</sup> 与 H<sup>+</sup> 浓度成正强相关性。这说明 H<sup>+</sup> 促进了氨基自由基从 Pt 金属表面脱落下来生成 [NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>·+</sup>, 大量 [NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O]<sup>·+</sup> 需要由 N-N 断键产生,那么随着 H<sup>+</sup> 浓度升高,也在一定程度上促进了 N-N 断键,在此 H<sup>+</sup> 浓度范围内,随着 H<sup>+</sup> 浓度升高, N-N 断键速率随着 H<sup>+</sup> 浓度升高而迅速上升,并在 pH=1.1 时 N-N 断键速率达到最大, pH<1.1 之后 DMPO-OH ESR 信号迅速下降, N-N 断键随 H<sup>+</sup> 浓度升高开始受到了抑制。而在酸性条件下,未发现 DMPO-H ESR 信号,说明酸性条件下的肼会被催化产生 N-H 断键,生成的氢基自由基少,附着态的氢基自由基不会解脱到溶液中变成游离态。

### 2.3 N-N 和 N-H 断键在酸碱性条件下的差异

碱性条件下 pH=8.9~9.8 附近,峰值最弱,能捕捉到的游离自由基最少,并随着氢基自由基出现,氨基自由基消失,这是由于 OH<sup>-</sup> 易与 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 上的 H 形成氢键,会降低 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 上 N-H 断键的反应能垒, N-H 断键被催化活性位点催化断键的

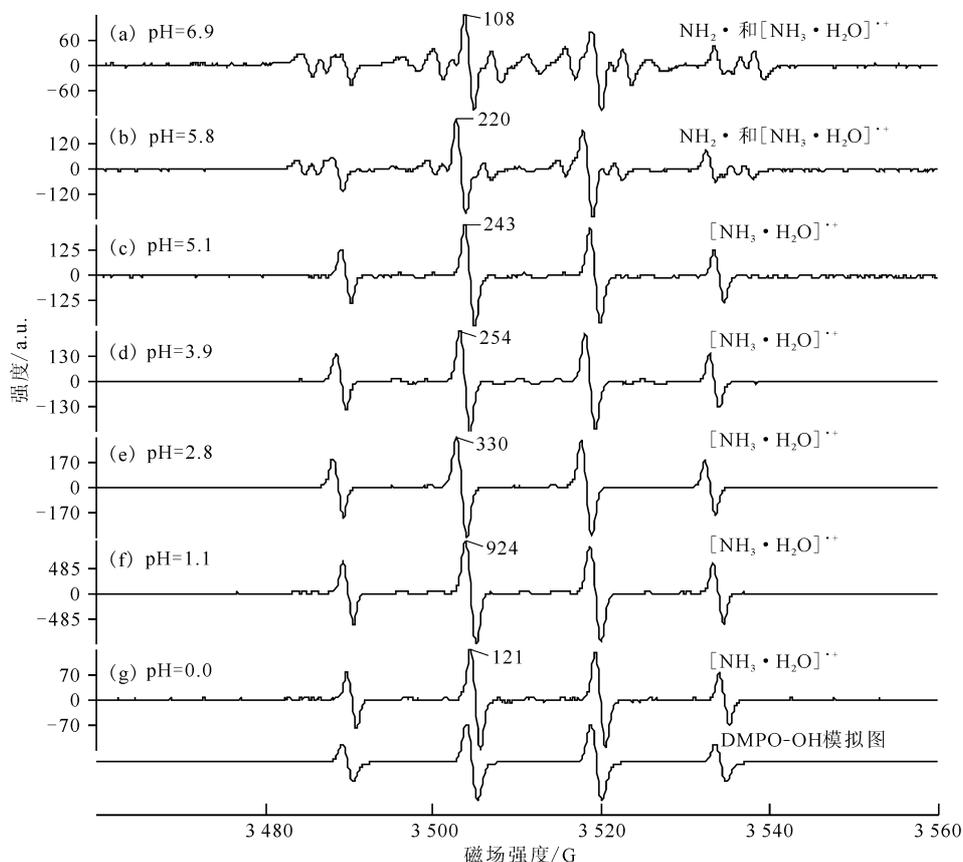


图 2 酸性溶液中 Pt 催化 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 分解的 ESR 图谱 (pH=0.0~6.9)

Fig. 2 ESR spectrogram of Pt catalyzed decomposition of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in acidic solution (pH=0.0-6.9)

可能性大大提高, N-H 断键数量也就升高, 所以在碱性体系中易发生 N-H 断键, 反应溶液中存在大量的  $\text{OH}^-$  呈强负电性,  $\text{OH}^-$  易与氨基自由基形成氢键从而促进了 N-H 断键产生大量附着态的氨基自由基从催化剂表面扩散到溶液中。催化剂活性位点数量不变, 随着溶液酸性增强, N-N 断键数量增多, 所以 N-H 断键相对减少, 附着在催化剂表面的 N-H 断键生成氨基自由基较少, 附着态的氨基自由基易于被周围大量的氨基自由基还原, 从而仅有极少量的附着态氨基自由基游离到溶液中, 随着溶液碱性增强进一步游离到溶液中。从而在侦测反应中间态的 ESR 图谱中, DMPO-NH<sub>2</sub> ESR 信号微弱及消失而 DMPO-H ESR 信号逐步增强, 在产物中更是氢气占比高<sup>[18]</sup>。

酸性条件下 pH=1.1 附近, 能捕捉到的游离氨基自由基最多, 随后迅速减少, 与 pH=0.0 处的峰值差较大。H<sup>+</sup> 易于与 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 结合生成  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+$ , 会降低 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 上 N-N 断键的反应能垒, N-N 断键被催化活性位点催化断键的可能性大大提高, N-N 断键数量随之升高, 使得在酸性体系中易发生 N-N 断键生成大量的附着态氨基自由基, 而附着态  $\cdot\text{NH}_2$  或  $\cdot\text{NH}_3^+$  易与溶液中的水分子或  $\text{H}_3\text{O}^+$  结合生成  $[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]^+$  从而从催化剂表面脱落下来游离到溶液中。催化剂活性位点数量不变, 随着溶液酸性增强, N-N 断键数量增多, 所以 N-H 断键相对减少, 附着在催化剂表面的 N-H 断键生成氨基自由基较少, 反应溶液中  $[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]^+$  得电子能力强, 附着态的氨基自由基易发生质电分离, 电子通过 Pt 金属转移给同样附着在 Pt 表面的氨基自由基生成  $\text{NH}_4^+$ , 从而能够快速完全地消耗掉 N-H 断键生成的附着态氨基自由基, 氨基自由基只能失去电子变成 H<sup>+</sup>, 从而在侦测反应中间态的 ESR 图谱中, 仅有极强的 DMPO-OH ESR 信号, 并且在产物中不存在 H<sub>2</sub>, 仅有  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{N}_2^{[17]}$ 。pH=1.1 时, 随着 H<sup>+</sup> 浓度升高,  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+$  进一步迅速向  $[\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}$  转化, 而  $[\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}$  分子两端对称, 结构异常稳定, 这种结构不利于 N-H 断键和 N-N 断键, Pt 催化肼断键的速率随着 H<sup>+</sup> 浓度升高而下降。

上述讨论结果表明, Pt 催化 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 反应中 N-N 断键与 N-H 断键共存, 在酸性条件下体系中的氨基自由基总是不足量的, 而 N-N 断键产生氨基自由基需要氨基自由基还原才能完成转化, 否

则两个氨基自由基又会结合转化成肼分子, 所以在酸性体系中 N-H 断键决定着肼分解速率, 而碱性条件下氨基自由基两两结合就可以转化为 H<sub>2</sub>, 肼发生脱氢反应可以迅速转化为 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>, 并不依赖于 N-N 断键产生的氨基自由基, 所以在整个酸碱性条件下 N-H 断键都起着主导作用。

### 3 反应机理探讨

从催化肼断键的 Pt 催化剂的催化原理来看, f 层的空轨道能提供孤电子对的容纳从而吸引分子过来配合, 而 Pt 的价电子层轨道是  $5d^9 6s^1$ ,  $5d^9$  和  $6s^1$  要完整排满均缺失一个电子, 其产生的势阱即为活性位点, 其它分子的成键电子云靠近活性位点时, 被吸引落入势阱中难以逃脱, 从而成键电子对被破坏引起断键, 所以就催化剂本身而言, 它是没有选择性的, 只是破坏落入势阱中的成键电子对。从化学结构的角度去分析, 酸碱性条件下溶液环境影响了肼分子 N-H 键与 N-N 键的成键电子对运动范围, 从而改变 N-H 键与 N-N 键的反应能垒, 进一步影响肼分解的断键。

### 4 结论

(1) pH>9.8 时, 溶液中肼分子主要以 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 形式存在, 并且随着  $\text{OH}^-$  浓度升高, N-H 断键被促进, 肼分解速率提高。1.1<pH<9.8 时, 溶液中肼分子主要以 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+$  形式存在, 随着 H<sup>+</sup> 浓度升高 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 向  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+$  发生转化, N-H 断键被抑制, 断键 N-N 被促进, 因为 N-H 断键起主导作用, 所以在此范围肼分解速率随着 H<sup>+</sup> 浓度升高而下降。pH<1.1 时, 随着 H<sup>+</sup> 浓度升高  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+$  向  $[\text{N}_2\text{H}_6]^{2+}$  发生转化, Pt 催化肼分解速率随着 H<sup>+</sup> 浓度升高而下降。

(2) 反应体系中 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的分解速率和反应体系中肼分子存在形式有紧密联系, 碱性体系中, 肼分解由 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 与  $\text{OH}^-$  氢键作用的 N-H 断键主导即肼氢解主导, 酸性体系中, N-N 断键生成  $\cdot\text{NH}_2$  的浓度与 H<sup>+</sup> 浓度又决定了  $[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]^+$  生成速率, 但  $[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]^+$  与 N-H 断键速率生成的  $\cdot\text{H}$  决定了产物  $\text{NH}_4^+$  的生成速率, 这两方面共同决定了 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 断键的速率, 但 N-H 断键主导了肼分解速率。

宏观整体来看, 在酸碱变化过程中, N-H 断键作为整个反应的控速步骤起着主导作用, 决定了肼分解速率, 随着酸度升高, 肼分解速率下降。

## 参考文献:

- [1] 周贤玉. 核燃料后处理工程[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2009.
- [2] 任凤仪, 周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京: 原子能出版社, 2006.
- [3] Nogami M, Hirose Y, Arai T, et al. Reduction of U(VI) and some fission products in HNO<sub>3</sub> media by galvanostatic electrolysis[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 451(1-2): 358-360.
- [4] Ananiev A V, Tananaev I G, Shilov V P. Heterogeneous catalytic redox reactions in the chemistry and technology of the nuclear fuel cycle[J]. *Russ Chem Rev*, 2005, 74(11): 1039-1059.
- [5] 李斌, 何辉, 丁伯发, 等. 肼为还原剂催化还原U(VI)制备U(IV)的工艺条件[J]. *核化学与放射化学*, 2013, 35(1): 24-28.
- [6] 胡思思, 何辉, 李斌, 等. 肼催化还原U(VI)制备U(IV)的热力学研究[J]. *化学工程*, 2014, 42(5): 42-46.
- [7] Ertl G, Gioovanelli T. Catalytic decay of hydrazine on gas surfaces[J]. *J Chem Phys*, 1971, 75(3-4): 137-142.
- [8] Meyer E, Wagner H G. Mechanism of thermal-hydrazine decomposition[J]. *J Chem Phys*, 1974, 89(2): 329-331.
- [9] Block J, Schulz-Ekloff G. Palladium-catalyzed synthesis of oligo(alkylthiophenes)[J]. *J Molecular Catal A: Chem*, 2003, 195(1): 125-131.
- [10] Falconer J L, Wise H. Temperature programmed desorption spectroscopy of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> decomposition on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ir catalyst[J]. *J Catal*, 1976, 43(1-3): 220-233.
- [11] Miao R, Compton R G. The electro-oxidation of hydrazine: a self-inhibiting reaction[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(6): 1601-1605.
- [12] Mezyk S P, Tateishi M, MacFarlane R, et al. pK<sub>a</sub> of the hydrazinium ion and the reaction of hydrogen atoms with hydrazine in aqueous solution[J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1996, 92(14): 2541-2545.
- [13] Schmidt M W, Gordon M S. The decomposition of hydrazine in the gas phase and over an iridium catalyst[J]. *Z Für Phys Chem*, 2013, 227(9-11): 1301-1336.
- [14] García M D, Marcos M L, Velasco J G. On the mechanism of electrooxidation of hydrazine on platinum electrodes in acidic solutions[J]. *Electroanalysis*, 1996, 8(3): 267-273.
- [15] 郝帅, 李斌, 周贤明, 等. ESR法研究Pt催化N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>分解机制[J]. *原子能科学技术*, 2018, 52(2): 247-254.
- [16] Ananiev A V, Broudic J C, Brossard P. The platinum catalyzed hydrazine decomposition in non-nitrate acidic media[J]. *Appl Catal A Gen*, 2003, 242(1): 1-10.
- [17] Ananiev A V, Shilov V P. Heterogeneous catalytic decomposition of hydrazine in nitric acid solutions[J]. *Radiochemistry*, 2004, 46(4): 377-384.
- [18] Ananiev A V, Boltoeva M Y, Sukhov N L, et al. Catalytic decomposition of hydrazine in weakly alkaline solutions on platinum nanoparticles[J]. *Radiochemistry*, 2004, 46(6): 578-582.
- [19] van der Rest G, Mourgues P, Nedev H, et al. A prototype for catalyzed amide bond cleavage: production of the [NH<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> dimer from ionized formamide and its carbene isomer[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(19): 5561-5569.