科学通报 2026 年 第 71 卷 第 26 期: 6273 ~ 6285
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

锰氧化物诱导的稳定Pt_2Mn团簇催化剂高效催化丙烷脱氢

宋佳欣[1†], 胡慧敏[1†], 李东[1†], 范晓强[1*], 于学华[1], 赵震[1,2*]

1. 沈阳师范大学化学与化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034
2. 中国石油大学(北京), 重质油国家重点实验室, 北京 102249
† 同等贡献
* 联系人, E-mail: fanxiaoqiang1986@126.com; zhenzhao@cup.edu

2025-11-04 收稿, 2026-01-20 修回, 2026-03-16 接受, 2026-03-24 网络版发表
国家自然科学基金(22172101)、辽宁省兴辽英才计划青年拔尖人才(XLYC2203138)、辽宁省科学技术计划项目(2025-MS-274)和辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金(LJ222510166005, LJ212410166046)资助

摘要 丙烷脱氢(PDH)反应由于其高丙烯选择性已成为生产丙烯的重要途径. Pt基催化剂由于具有良好的PDH性能且环境友好被广泛研究. 然而, 苛刻的反应条件使催化剂结构发生变化导致失活. 因此, 高稳定性Pt基催化剂的设计及开发是关键. 本研究通过简单的分步浸渍法在silicalite-1(S-1)分子筛表面构建MnO_x纳米颗粒作为Pt物种的锚定位点, 制备了颗粒尺寸~1 nm团簇催化剂, 并通过X射线吸收近边结构谱(XANES), 一氧化碳漫反射红外傅里叶变换光谱(CO-DRIFTS)等多种表征手段确定了活性位结构为Pt_2Mn. 活性评价结果表明含Pt_2Mn团簇的Pt0.3Mn/S-1催化剂具有最优的PDH性能, 在丙烷重时空速(WHSV)为9.4 h^{-1}条件下, 丙烷初始转化率为45.5%, 失活速率常数仅为0.014 h^{-1}. 其原因可能是MnO_x“黏结剂”作为锚定位点稳定Pt_2Mn活性中心, 增强金属-载体相互作用, 同时Mn的加入实现了Mn→Pt的电子转移, 提高Pt电子密度, 从而促进产物丙烯脱附提高其PDH性能.

关键词 丙烷脱氢(PDH), 催化剂稳定性, PtMn团簇, MnO_x黏结剂

丙烯是生产聚丙烯、丙烯腈和环氧丙烷的重要原料. 然而, 近年来, 由于丙烯的全球需求量不断增加, 传统的生产路线已无法满足市场需求. 天然气和页岩气产量的激增促使丙烷脱氢(PDH)作为一种重要的替代技术快速兴起[1~3]. 然而, PDH过程并非没有挑战, 因为它总是伴随着诸如裂解、氢解和深度脱氢等副反应. 由于Pt基催化剂具有良好的PDH性能而备受关注. 通常认为PDH反应与Pt颗粒的大小无关, 而氢解、异构化和积碳等副反应则受到颗粒尺寸的影响. 因此, 具有小尺寸Pt颗粒的催化剂可以减少副反应的发生, 提高PDH活性. 此外, PDH反应的苛刻条件会导致催化剂失活[4~7]. 因此设计和制备具有高度分散且稳定的Pt活性位点的催化剂至关重要.

助剂和载体是影响Pt基催化剂稳定性和分散度的重要因素[8~10]. 由于载体的特性及其与活性位点的独特相互作用, 不同的载体对Pt基催化剂的PDH性能有着显著影响. Al_2O_3载体由于具有良好的热稳定性并且可以有效分散和锚定Pt活性位而被广泛研究. Wang等人[11]发现结构优化后的氧化铝载体能够促进PtSn纳米颗粒的高度分散, 并增强PtSn合金与载体之间的电子相互作用, 进而提高丙烷转化率和丙烯选择性. 然而由于Al_2O_3载体具有一定的酸性, 裂解等副反应容易在载体的酸中心上发生而导致催化剂因积碳而失活. 与之相比, SiO_2载体具有高比表面积且本身几乎没有催化作

引用格式: 宋佳欣, 胡慧敏, 李东, 等. 锰氧化物诱导的稳定Pt_2Mn团簇催化剂高效催化丙烷脱氢. 科学通报, 2026, 71: 6273–6285
Song J, Hu H, Li D, et al. Manganese oxide-induced stable Pt_2Mn cluster catalysts for highly efficient propane dehydrogenation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 6273–6285, doi: 10.1360/CSB-2025-5743

© 2026《中国科学》杂志社

用, 以其作为载体有利于研究催化剂中活性位的微观结构变化对催化性能的影响规律. Motagamwala等人[12]研究发现二氧化硅载体负载直径<2 nm的铂锡(Pt_1Sn_1)纳米颗粒催化剂能在接近热力学平衡转化率下长时间运行, 展现出优异的丙烯选择性与稳定性. 然而, SiO_2载体与Pt相互作用力弱, 反应过程中活性位结构易发生改变导致催化剂失活. 与之相比, 具限域效应的分子筛载体可精准调控活性位点, 广泛应用于PDH反应, 其中Silicalite-1(S-1)分子筛是稳定亚纳米Pt簇的理想载体, 其孔道可将Pt簇高效限域, 从而提升催化剂在PDH反应中的稳定性与活性[13]. Sun等人[14]报道了一种S-1分子筛负载的亚纳米级双金属Pt-Zn簇催化剂. $PtZn_4$@S-1-H催化剂表现出99.3%的丙烯选择性及良好的稳定性. 同样, Wang等人[15]通过原位合成法制备了超小的PtZn双金属纳米簇催化剂, 这些纳米簇在S-1孔道中均匀分散. 其中, 0.3Pt0.5Zn@S-1催化剂实现了45.3%的丙烷转化率, 并在PDH过程中保持了高于99%的丙烯选择性. Zeng等人[16]利用In的低熔点和易迁移性, 将Rh锚定在S-1分子筛内, 形成单原子$RhIn_x$簇, 并组装出具有高温稳定性的单原子催化剂. $RhIn_x$@S-1催化剂在连续测试5800 h期间, 实现了接近热力学平衡的丙烷转化率和99%的丙烯选择性. Xu等人[17]发现, 调节S-1晶体的*b*轴长度可以控制Pt-Sn_2簇的迁移和聚集. 当*b*轴长度大于2 μm时, Pt-Sn_2单体在PDH过程中在S-1孔道内形成$(PtSn_2)_2$二聚体. 这种结构可以在超过6个月的时间内稳定运行, 其丙烯选择性可达98.3%.

此外, 大量研究表明, 引入助剂显著影响Pt颗粒的电子和几何结构. 锡(Sn)、铁(Fe)、钴(Co)、铜(Cu)、锌(Zn)、锰(Mn)等金属已被用作Pt基催化剂的助剂[6,18,19]. 将金属助剂引入催化剂中与Pt活性位点形成合金, 不仅有效促进了Pt的分散和Pt物种与助剂之间的电子转移, 而且有助于Pt活性位点的暴露, 从而增强了催化剂的稳定性和PDH性能[20]. 其中, 引入Mn可以改变Pt催化剂的几何结构和电子性质, 从而提高其PDH性能. 值得一提的是, 在催化剂表面形成双金属$PtMn_x$(例如, Pt_2Mn、Pt_3Mn、PtMn和$PtMn_3$)纳米颗粒有利于提高其PDH性能并减少失活[21]. Tian等人[22]研究了掺杂Mn的介孔Al_2O_3上原位形成的PtMn金属间化合物纳米簇作为高效的PDH催化剂. Mn的添加可以促进积碳从Pt位点迁移到载体上, 从而提高催化剂的稳定性. PtMn金属间化合物纳米簇的形成降低了C−H键断裂所需的温度, 实现了优异的PDH性能. Wu等人[23]发现Pt_3Mn金属间化合物亚表面对于提高Pt−Mn/SiO_2催化剂的PDH性能至关重要. Pt_3Mn金属间化合物亚表面可以取代单金属Pt, 对C−H键活化的选择性高达98%. Fan等人[19]发现不同Pt_xMn_y合金结构的纳米颗粒(Pt_3Mn、PtMn和$PtMn_3$)其丙烷C−H活化及丙烯脱附能力不同. 上述研究主要集中在PtMn结构与PDH性能之间的关系. 然而, 由于PDH反应条件苛刻, 催化剂的活性位点结构在反应过程中容易发生改变. 因此, 开发稳定的PtMn催化剂具有重要的意义. 基于此, 本研究采用简单的分步浸渍法, 制备了系列Pt*x*Mn/S-1催化剂, 并研究了Mn含量的变化对催化剂结构及PDH性能的影响规律. 结果表明, 在Pt*x*Mn/S-1催化剂中形成的MnO_x纳米颗粒作为Pt活性位点的锚定中心既稳定Pt团簇, 同时Mn的加入促进了Mn→Pt的电子转移. 适量Mn的加入使Pt0.3Mn/S-1催化剂形成了高度分散的Pt_2Mn簇活性中心, 从而表现出良好的PDH性能.

1 实验

1.1 催化剂的制备

通过水热法制备了S-1载体, 首先在烧杯中加入14 mL 四丙基氢氧化铵(TPAOH), 15.3 mL 正硅酸乙酯(TEOS)和25.4 mL去离子水, 在室温下搅拌8 h后转移至100 mL晶化釜中, 170°C晶化3 d, 经过离心、干燥、焙烧得到S-1载体[24,25]. 随后, 以浸渍法制备0.5Pt*x*Mn/S-1催化剂. 首先将S-1载体分散到化学计量的Mn水溶液中并超声60 min后于80°C烘箱内干燥2 h得到*x*Mn/S-1样品. 然后在*x*Mn/S-1中继续负载质量分数为0.5 wt%的氯铂酸水溶液, 最后焙烧(500°C)得到0.5Pt*x*Mn/S-1(简化为Pt*x*Mn/S-1)催化剂. 其中过渡金属Mn负载量分别为0.1:100、0.3:100、0.5:100、1:100, *x*代表金属Mn与Si的摩尔比.

1.2 催化剂的表征

利用Rigaku Ultima IV衍射仪进行X射线粉末衍射(XRD)表征. 利用Micromeritics 2460型物理吸附仪对催化剂进行微孔N_2吸附-脱附表征. 在以氮气吸附质进行吸附分析前将催化剂于300°C预处理除去杂质. 利用Agilent 7900型电感耦合等离子体质谱仪进行ICP-MS表征. 将10 mg载体放入内衬, 用胶头滴管滴加适量HF和HNO_3溶液在样品上, 再滴加一定量超纯水, 100°C加热搅拌赶酸, 剩余液定容至50 mL容量瓶, 取其中少量

溶液进行金属元素含量分析. 使用Horiba LabRAM HR Evolution光谱仪对催化剂进行拉曼表征. 使用Shimadzu UV-3600光谱仪进行紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)分析. 使用型号5076(天津先权仪器)的化学吸附仪进行H_2-TPR表征. 利用Zeiss GeminiSEM 300仪器进行扫描电子显微镜(SEM)表征. 使用FEI Thermo Talos F200X场发射显微镜进行透射电子显微镜(TEM)分析. 使用Bruker Vertex 80 V Harrick原位池进行漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)表征. 氨气程序升温脱附(NH_3-TPD)实验在化学吸附仪(Micromeritics'AutoChem 2920)上进行. 取100 mg催化剂, 在300°C氩气氛围下预处理1 h以去除样品表面杂质; 随后于50°C氨气氛围中吸附30 min, 再在50°C下以20 mL/min流速通入高纯氦气吹扫; 待基线信号稳定后, 升温速率设定为10°C/min, 温度区间为50~800°C, 以高纯氦气为载气(流速 20 mL/min), 采用TCD检测器实时记录氨气脱附信号. 使用VG Multilab 2000光谱仪进行X射线光电子能谱(XPS)表征. X射线吸收近边结构谱(XANES)测试在同步辐射光源的光束线站完成, 采用荧光模式进行测量, 光束尺寸为1 mm×1 mm. 采用德国NETZSCH公司生产的STA449F5型热重分析仪对反应后的催化剂样品进行积碳分析. 分析条件以氮气为保护气, 在氧气与氮气的混合气氛下, 以10°C/min的升温速率最高升温至800°C.

1.3 催化剂活性评价

利用固定床微反装置进行PDH活性评价. 将50 mg粒径为40~60目的催化剂置于石英管反应器中, 并在10% H_2/Ar中于600°C还原4 h, 然后在590°C、常压(1 atm)下进行反应. 反应气氛为丙烷和氮气, 其中C_3H_8/N_2比为1:2(丙烷的重时空速为9.4 h^{-1}), 总流量为12 mL/min. 根据原始反应数据, 计算了不同催化剂在不同时间下的碳平衡数据, 所有催化剂的碳平衡均大于或等于95%, 满足反应的碳平衡要求. 使用在线安捷伦7890B气相色谱仪分析反应产物. 丙烷转化率($X_{C_3H_8}$)、丙烯选择性($X_{C_3H_8}$)和失活速率常数(K_d)的计算如下:

$$X_{C_3H_8}=\frac{CH_4+2C_2H_4+2C_2H_6+3C_3H_6}{CH_4+2C_2H_4+2C_2H_6+3C_3H_6+3C_3H_8}\times 100\%, \quad (1)$$

$$S_{C_3H_6}=\frac{3C_3H_6}{CH_4+2C_2H_4+2C_2H_6+3C_3H_6}\times 100\%, \quad (2)$$

$$K_d=\frac{\ln\frac{1-X_{final}}{X_{final}}-\ln\frac{1-X_{initial}}{X_{initial}}}{t}\times 100\%, \quad (3)$$

其中, $X_{initial}$和X_{final}分别表示初始和反应6 h后的丙烷转化率.

2 结果与讨论

2.1 PtxMn/S-1催化剂的表征结果分析

对PtxMn/S-1催化剂中Mn和Pt的实际含量进行测试, 结果如表S1所示, 随Mn/Si理论摩尔比增大, Mn实际质量分数从0.64%升至6.89%, 与投料比例变化一致; 同时Pt实际质量分数稳定在0.41%~0.42%, 表明浸渍法可以有效地将活性组分负载到催化剂上.

图1(a)和(b)展示了经过焙烧和还原处理后的PtxMn/S-1催化剂的XRD图. 所有样品的衍射峰均显示出与MFI结构相关的特征峰. 此外, Pt/S-1样品在2θ = 39.8°处显示出Pt(111)的衍射峰[26,27], 表明形成了晶体铂. 与Pt/S-1催化剂相比, PtxMn/S-1催化剂上Pt的衍射峰消失, 这说明Mn的加入提高了Pt与载体之间的相互作用, 从而提高了Pt物种的分散度, 稳定了Pt颗粒. 图1(b)为还原后PtxMn/S-1催化剂的XRD图. Pt0.5Mn/S-1和Pt1.0Mn/S-1催化剂在2θ = 40.6°处出现了$PtMn_3$合金的衍射峰[28,29], 并且随着Mn含量的增加, 衍射峰的强度逐渐增强. 这表明Mn在高温还原后被还原并形成了PtMn合金. 然而, 在低Mn含量样品(Pt0.1Mn/S-1和Pt0.3Mn/S-1)的图谱中, 没有出现归属于PtMn或Pt的衍射峰, 表明这些催化剂上的PtMn物种高度分散. XRD结果表明, 催化剂在还原过程中发生了一些结构变化, 但S-1载体的原始结构并未改变; 此外, 适量的Mn加入有助于提高Pt的分散度.

图1(c)和(d)为PtxMn/S-1催化剂的N_2吸附-脱附等温线及孔径分布图. 由图1(c)得知, 所有样品上观察到典型的I型和IV型吸附-脱附等温线, 表明催化剂结构中同时存在微孔和介孔, 孔径分布图结果与其相符(图1(d)). 该系列催化剂的比表面积, 孔容和孔径汇总如表S1所示, 结果表明Mn载量增加并未明显改变PtxMn/S-1催化剂的整体结构, 所有样品的比表面积和孔体积均维持在相近水平, 仅出现孔径的轻微规律性变化, 证实Mn载量增加并未改变载体结构.

图1(e)为还原后PtxMn/S-1催化剂的UV-Vis DRS光谱. 250~300 nm处的吸收峰可归因于O^{2-} → Mn^{3+}的电子跃迁[30]. 随着Mn负载量的增加, 250~300 nm处的峰

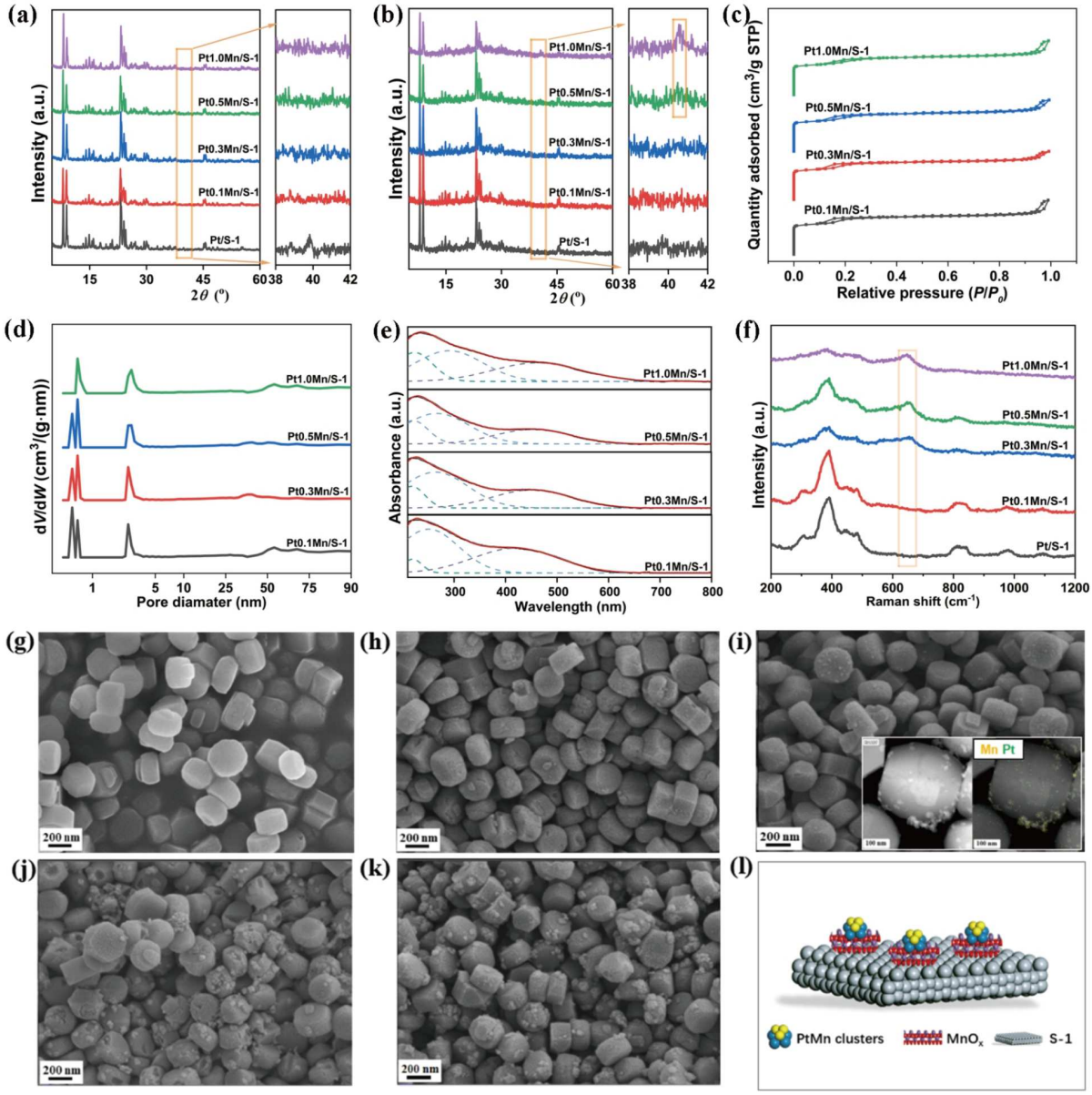


图 1 (网络版彩色)PtxMn/S-1催化剂的结构表征图. 焙烧后(a)和还原后(b)PtxMn/S-1催化剂的XRD图谱; 还原后PtxMn/S-1催化剂N_2-吸附脱附等温线(c)及孔径分布图(d); 还原后PtxMn/S-1催化剂的紫外-可见漫反射光谱(e)和拉曼光谱(f); 还原后的Pt/S-1(g)、Pt0.1Mn/S-1(h)、Pt0.3Mn/S-1(i)、Pt0.5Mn/S-1(j)、Pt1.0Mn/S-1(k)的SEM图像; PtxMn/S-1催化剂的结构示意图(l)

Figure 1 (Color online) The structural characterization of PtxMn/S-1 catalysts. XRD patterns of (a) calcined and (b) reduced PtxMn/S-1 catalysts; N_2 adsorption-desorption isotherms (c) and pore size distribution (d) of PtxMn/S-1 catalysts; UV–Vis DRS (e) and Raman (f) spectra of reduced PtxMn/S-1 catalysts; SEM images of reduced Pt/S-1 (g), Pt0.1Mn/S-1 (h), Pt0.3Mn/S-1 (i), Pt0.5Mn/S-1 (j), and Pt1.0Mn/S-1 (k); structural schematic diagram of PtxMn/S-1 catalysts (l)

强度增加, 这可能归因于O^{2-}向孤立的四面体Mn^{3+}物种的电荷转移能力增强. 此外, 400~550 nm处的吸收峰可归因于载体表面上存在的MnO_x物种[31]. 随着Mn负载量的增加, 这些峰的强度有所下降, 但并未消失, 表明部分Mn物种在还原后仍保持氧化态; 这些氧化态的锰物种可以促进活性PtMn位点的稳定. 同样, 还原后PtxMn/S-1催化剂的拉曼光谱(图1(f))显示出归属于MFI结构(310、390、810和840 cm^{-1})和表面Si–OH基团(980 cm^{-1})的特征峰[32]. 此外, 高Mn含量的催化剂在约647 cm^{-1}处显示出归属于MnO_x的拉曼带[33], 然而,

在XRD中未发现对应的MnO_x的衍射峰，这可能是由于MnO_x的结晶度相对较低或其高度分散所致．Pt/S-1和Pt*x*Mn/S-1催化剂的SEM和STEM/EDS图像如图1(g)~(k)所示．对于Pt/S-1样品，S-1载体以六边形结构存在，颗粒大小相对均匀，约为200 nm．对于Pt*x*Mn/S-1催化剂，在S-1载体表面出现了纳米颗粒；这些纳米颗粒的大小和数量随着Mn负载量的增加而增加．根据Pt0.3Mn/S-1催化剂的SEM图像及其对应的EDS图谱，S-1载体上的纳米颗粒为MnO_x，而Pt可能以亚纳米簇的形式锚定于MnO_x纳米颗粒中．

图2(a)，(b)通过结合STEM图像、EDS元素分布和粒径分布分析，进一步提供了关于Pt和Mn在S-1载体表面的分布信息．由图可见，Pt或PtMn团簇在MnO_x上形成了纳米级甚至亚纳米级颗粒，颗粒大小约为1 nm．随着Mn含量的增加，颗粒的平均直径减小．为了更清晰地了解Pt和Mn在催化剂表面的分布情况，对Pt0.3Mn/S-1催化剂进行了更详细的TEM分析，如图2(e)所示．纯Pt(111)和Pt(100)晶面的晶格条纹间距分别为0.22和0.19 nm[34]，而Pt0.3Mn/S-1(e)催化剂的TEM表征显示晶格间距在0.21~0.26 nm，其中~0.26 nm为MnO_x的晶面间距；另外，由于铂中掺入了更小的锰原子，导致Pt颗粒的晶面间距减小，其(111)晶面减小为~0.21 nm，揭示了PtMn团簇的存在．Pt0.3Mn/S-1催化剂上元素线扫谱图中可见Pt与Mn存在两者信号的同步波动趋势，表明Pt0.3Mn/S-1催化剂上二者也存在形成合金相的可能性．催化剂的结构示意如图1L所示．上述表征结果表明，MnO_x充当了Pt与S-1载体之间可调节的纳米级“黏结剂”．一方面，它锚定了Pt物种以防止它们聚集；另一方面，它通过高度分散的氧化物层增强了Pt与载体之间的相互作用，从而显著提高了Pt的分散度和稳定性．

为了阐明Mn含量对Pt*x*Mn/S-1催化剂中Pt-Mn相互作用的影响，对焙烧后的Pt*x*Mn/S-1催化剂进行了H_2-TPR表征，结果如图3(a)所示．对于Pt0.1Mn/S-1，仅在200~350°C出现一个还原峰，这可能归因于孤立的MnO_x物种[35]．对于Pt0.3Mn/S-1催化剂，除了在200~350°C出现类似的H_2消耗峰外，还在100~200°C出现了另一个峰，对应于Pt–O–Mn簇的还原．这表明部分靠近Pt原子的MnO_x物种与Pt发生了相互作用，而另一部分则均匀分散在S-1载体上，这与UV–Vis DRS结果一致．随着Mn含量的增加，Pt0.5Mn/S-1和Pt1.0Mn/S-1催化剂中Pt–O–Mn簇的还原峰强度显著增强，而归因于孤立MnO_x的还原峰温度则向低温方向移动．这可能是由于随着Mn含量增加，孤立MnO_x物种的聚集程度增加所致．

图3(b)为Pt*x*Mn/S-1系列催化剂的NH_3-TPD表征结果．所有催化剂在100~200°C温度区间内出现弱酸性位点吸附氨的脱附峰，且酸性位点数量随Mn负载量增加

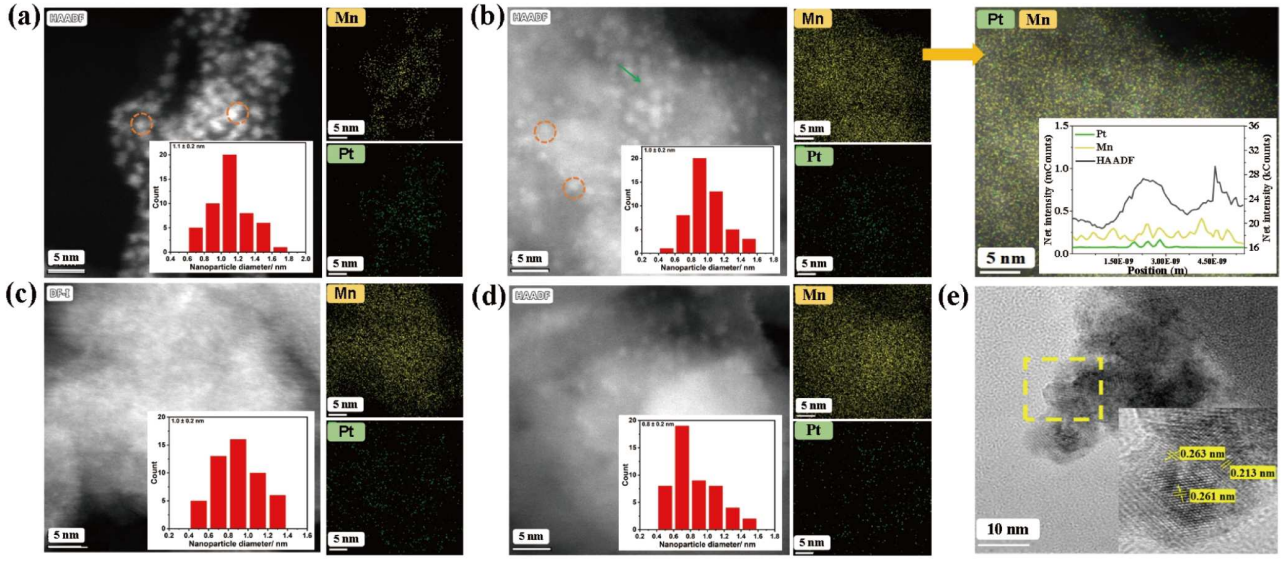


图 2 (网络版彩色)Pt*x*Mn/S-1催化剂的形貌表征．还原后的Pt0.1Mn/S-1(a)、Pt0.3Mn/S-1(b)、Pt0.5Mn/S-1(c)和Pt1.0Mn/S-1(d)催化剂的STEM图像、粒径分布和EDS元素分布图；还原后的Pt0.3Mn/S-1(e)催化剂的HRTEM图像

Figure 2 (Color online) The morphological characterizations of Pt*x*Mn/S-1 catalysts. STEM images, particle size distributions, and EDS mappings of reduced Pt0.1Mn/S-1 (a), Pt0.3Mn/S-1 (b), Pt0.5Mn/S-1 (c), and Pt1.0Mn/S-1 (d) catalysts; HRTEM images of reduced Pt0.3Mn/S-1 (e) catalyst

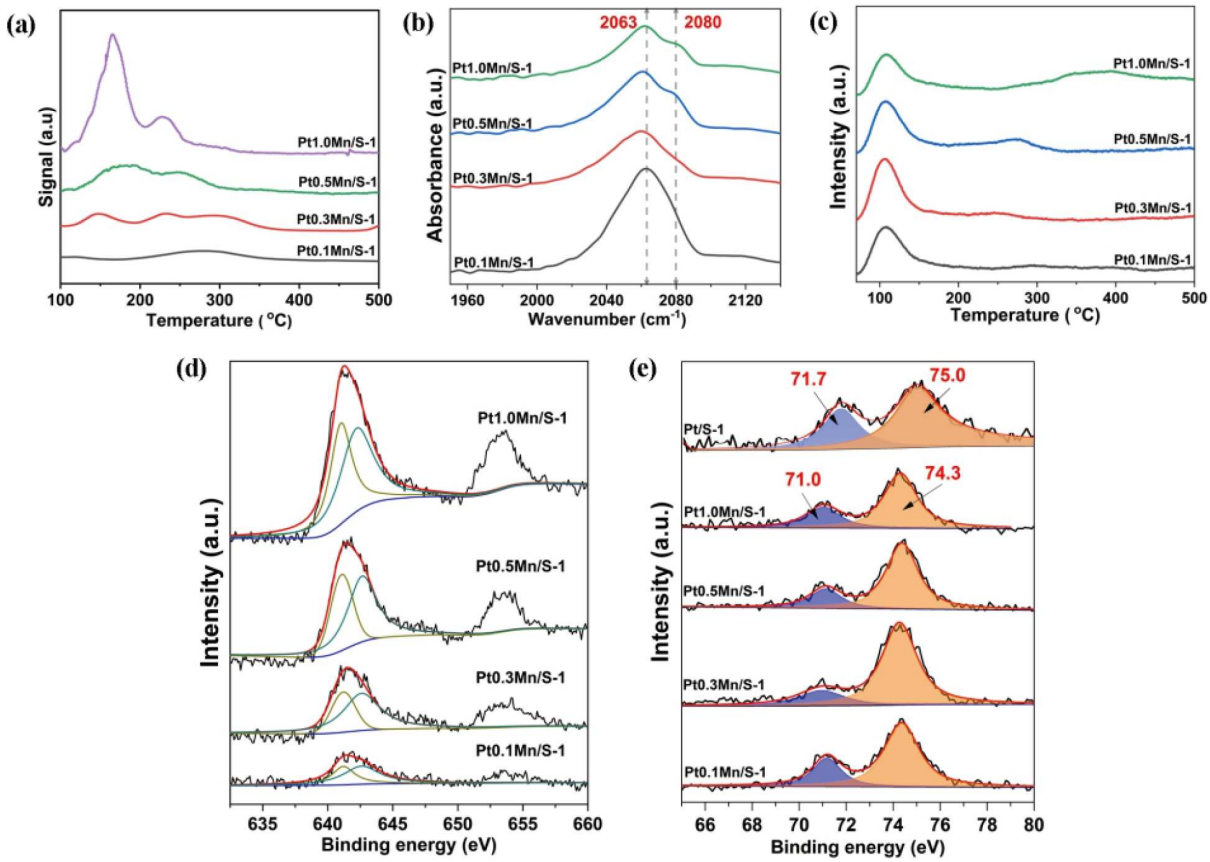


图 3 (网络版彩色)PtxMn/S-1催化剂的结构表征. (a) 焙烧后PtxMn/S-1催化剂的H_2-TPR曲线图; 还原后PtxMn/S-1催化剂的CO-DRIFTS谱图(b)、NH_3-TPD曲(c)、Mn $2p_{3/2}$(d)和Pt $4f_{5/2}$(e)XPS谱图

Figure 3 (Color online) The structural characterization of PtxMn/S-1 catalysts. (a) H_2-TPR curves of calcined PtxMn/S-1 catalysts; CO-DRIFTS spectra (b), NH_3-TPD profiles (c), XPS profiles of Mn $2p_{3/2}$ (d) and Pt $4f_{5/2}$ (e) levels for reduced PtxMn/S-1 catalysts

而降低; 其中, Pt0.5Mn/S-1和Pt1.0Mn/S-1样品检测到中强酸位点, 并且所有样品均没有检测到强酸位点. NH_3-TPD结果证实, Mn的引入可有效增强催化剂酸性; 其中, Pt0.3Mn/S-1催化剂具有适量弱酸性位, 这可能是其具有较高PDH反应性能的原因之一.

XPS与CO-DRIFTS的表征结果一致揭示了Mn对Pt电子结构的调控作用. 图3(c)的CO-DRIFTS显示, 所有样品在~2063 cm^{-1}处均出现吸收峰, 且随Mn含量增加发生红移, 表明Mn的引入改变了Pt的电子密度[36]. 在所有催化剂中, Pt0.3Mn/S-1的红移最为显著, 说明其发生了最大程度的Mn→Pt电子转移. 此外, Pt0.5Mn/S-1与Pt1.0Mn/S-1在~2080 cm^{-1}处出现新的吸收峰, 对应于CO在配位饱和的Pt平台或晶面上线式吸附, 表明Mn负载量的变化改变了Pt的活性位点, 且Mn的引入促进了Pt物种的分散. 这与TEM结果一致; 图3(d)中Mn $2p_{3/2}$在电子结合能为641.2与642.7 eV出现的峰分别归属为Mn^{2+}与Mn^{3+}[37,38]; 图3(e)中Pt/S-1催化剂上71.7与75.0 eV的峰对应Pt^0的Pt $4f_{7/2}$与Pt $4f_{5/2}$[39]. 随Mn负载量增加, 这两个峰在PtxMn/S-1中移至约71.0与74.3 eV, 表明发生了Mn→Pt的电子转移, 其中Pt0.3Mn/S-1的电子修饰效应最显著. 综上, 适量Mn(0.3 wt.%)可最大化Mn–Pt电子相互作用并提高的Pt分散.

图1(b)的XRD结果显示, 还原后的Pt0.5Mn/S-1与Pt1.0Mn/S-1催化剂上存在$PtMn_3$相. 然而, 对于Pt0.1Mn/S-1与Pt0.3Mn/S-1催化剂无法判断其长程有序结构(合金相), 因而Pt0.1Mn/S-1与Pt0.3Mn/S-1上形成的PtMn活性位的结构尚不明确. 为此, 进一步开展XANES分析, 以确认Pt0.1Mn/S-1与Pt0.3Mn/S-1催化剂的电子结构及局域结构, 并探究Pt0.3Mn/S-1高催化活性与稳定性的根源.

图4(a)给出了Pt0.1Mn/S-1、Pt0.3Mn/S-1催化剂以及Pt箔和PtO_2标样的Pt L_3边XANES谱. 两催化剂的白线强度与 Pt箔接近, 表明Pt主要以Pt^0形式存在[40,41]. 图4(b)和表1显示, Pt0.1Mn/S-1与Pt0.3Mn/S-1的Pt–Mn键

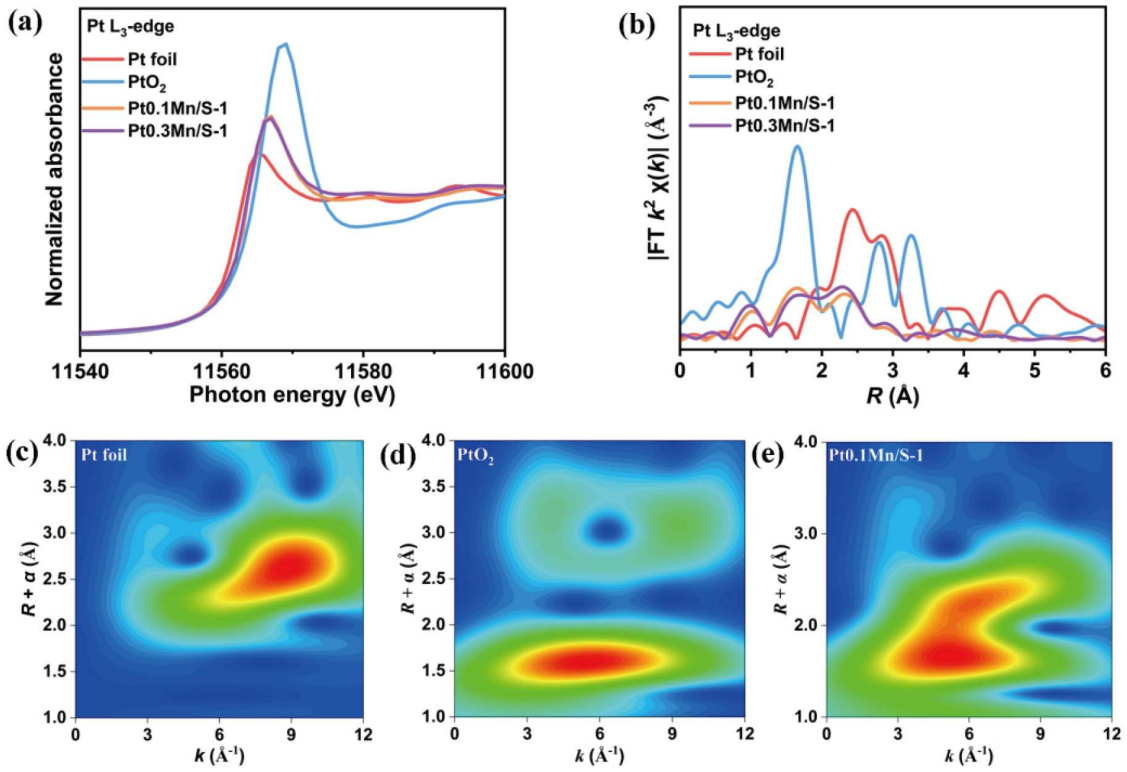


图 4 (网络版彩色)催化剂的Pt L_3边X射线吸收精细结构表征. Pt0.1Mn/S-1和Pt0.3Mn/S-1催化剂的XANES谱图(a)、EXAFS谱图(b)和小波变换分析(c~e)

Figure 4 (Color online) Pt L_3-edge X-ray absorption fine structure characterization of catalysts. XANES spectra (a), EXAFS spectra (b), and wavelet transform analysis (c–e) of Pt0.1Mn/S-1 and Pt0.3Mn/S-1 catalysts

长均为2.69 Å, 明显小于Pt箔中的Pt–Pt键长(2.76 Å), 说明可能形成PtMn合金. 小波分析进一步证实: Pt箔的Pt–Pt散射信号位于R≈2.6 Å、k≈9.0 Å^{-1}; 而还原后的PtxMn/S-1催化剂k值和R值均显著降低, 表明Pt的第一配位壳层中出现原子量更轻的Mn[42]. 对于Pt0.3Mn/S-1, Pt–Pt与Pt–Mn的配位数比约为1:1, 推测为Pt_2Mn团簇[21,43,44]. 低Mn含量的Pt0.1Mn/S-1其Pt–Pt/Pt–Mn配位数比~3.3:2.4, 高于Pt_2Mn团簇的1:1, 说明形成的是富Pt物种, 其中仍含Pt_2Mn团簇. 图1(b)的XRD谱仅在Pt0.5Mn/S-1和Pt1.0Mn/S-1上检测到$PtMn_3$衍射峰; 而XANES证明Pt0.1Mn/S-1与Pt0.3Mn/S-1中均存在Pt_2Mn团簇, 这可能是其具有更高PDH性能的主要原因.

2.2 催化剂活性评价结果分析

图5与表S2给出了PtxMn/S-1系列催化剂的PDH性能. 其中图5(a), (b)为450°C下测得的本征活性. 在该系列催化剂中Pt0.1Mn/S-1催化剂的C_3H_8转化率最高, 约为11%, 而随着锰含量的增加, 转化率逐渐降低, Pt1.0Mn/S-1催化剂上丙烷转化率约为6%. 图5(b)表明Pt0.3Mn/S-1催化剂具有最高的丙烯选择性, 而其他催化剂的丙烯选择性也相对较高, 均在97%以上. 图5(c), (d)为590°C下PtxMn/S-1催化剂的PDH性能, 其中Pt0.1Mn/S-1催化剂具有最高的初始丙烷转化率50.5%, 反应6 h后降低至47.0%. 随着锰含量的增加, 丙烷转化率呈下降趋势, Pt1.0Mn/S-1催化剂的丙烷转化率最低. 值得注意的是, Pt0.3Mn/S-1、Pt0.5Mn/S-1和Pt1.0Mn/S-1催化剂表现出优异的丙烯选择性(97%~98%), 而Pt0.1Mn/S-1催化剂初始丙烯选择性较低, 为92.3%, 随着反应时间增加逐渐上升最终达到96.8%. 这些结果表明, 适量的Mn加入可以显著提高催化剂的PDH性能. 其中, Pt0.3Mn/S-1催化剂兼具高丙烷转化率与丙烯选择性, 且稳定性最高. 与Pt0.1Mn/S-1和Pt0.3Mn/S-1相比, Pt0.5Mn/S-1和Pt1.0Mn/S-1催化剂的丙烷转化率和稳定性降低, 表明具有Pt_2Mn团簇的Pt0.1Mn/S-1和Pt0.3Mn/S-1催化剂其PDH活性明显高于具有$PtMn_3$晶相的Pt0.5Mn/S-1Pt和1.0Mn/S-1催化剂.

表 1 PtxMn/S-1催化剂的Pt L_3边XANES和EXAFS拟合参数

Table 1 Pt L_3-edge XANES and EXAFS fitting parameters for PtxMn/S-1 catalysts

样品	壳层	键长(Å)	配位数	σ^2(Å^2)
Pt箔	Pt-Pt	2.76±0.01	12.0	0.003±0.002
PtO_2	Pt-O	2.01±0.01	6.0	0.003±0.002
	Pt-O	1.98±0.02	1.7	0.003±0.003
Pt0.1Mn/S-1	Pt-Mn	2.69±0.04	2.4	0.014±0.004
	Pt-Pt	2.73±0.02	3.3	0.007±0.002
	Pt-O	1.99±0.02	1.4	0.004±0.004
Pt0.3Mn/S-1	Pt-Mn	2.69±0.04	3.4	0.017±0.004
	Pt-Pt	2.74±0.02	3.4	0.007±0.002

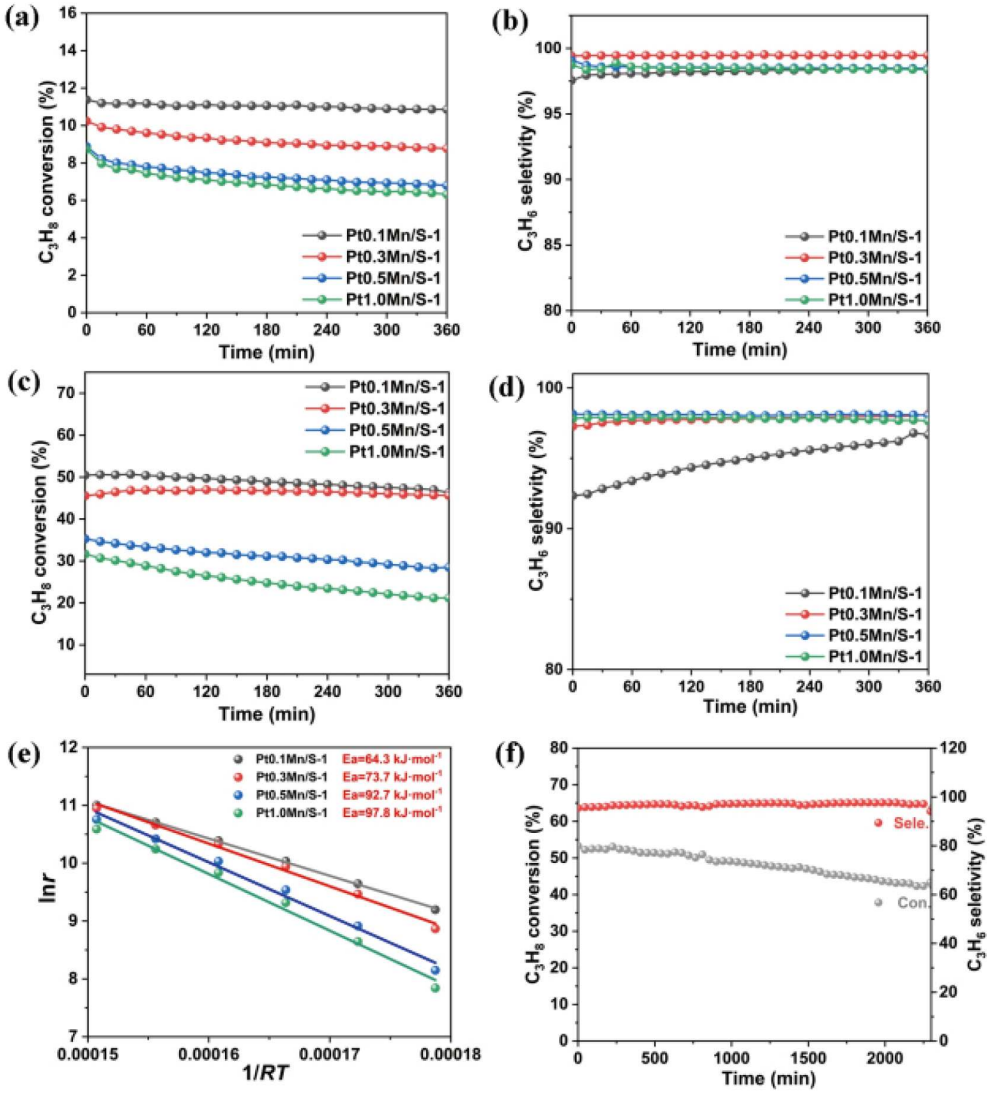


图 5 (网络版彩色)PtxMn/S-1催化剂的性能评价. PtxMn/S-1催化剂在450°C下丙烷转化率(a)和丙烯选择性(b)随时间变化图; PtxMn/S-1催化剂在590°C下丙烷转化率(c)和丙烯选择性(d)随时间变化图; (e) PtxMn/S-1催化剂的活化能; (f) 590°C下Pt0.3Mn/S-1催化剂(100 mg)的长寿命实验

Figure 5 (Color online) Performance evaluation of PtxMn/S-1 catalysts. Time-on-stream dependence of propane conversion (a) and propylene selectivity (b) at 450°C for PtxMn/S-1 catalysts; time-on-stream dependence of propane conversion (c) and propylene selectivity (d) at 590°C for PtxMn/S-1 catalysts; (e) activation energies of PtxMn/S-1 catalysts; (f) time-on-stream dependence of propane conversion and propylene selectivity of Pt0.3Mn/S-1 catalyst

图5(e)给出了Pt*x*Mn/S-1系列催化剂上PDH反应的表观活化能计算结果, 其值随Mn含量增加而逐步降低. 其中Pt0.1Mn/S-1的活化能最低(64.4 kJ/mol), 表明该催化剂具有最强的丙烷活化能力; 然而其丙烯选择性和稳定性较差. Pt0.3Mn/S-1同样保持较低活化能, 因而丙烷转化率较高. 证实, Pt0.3Mn/S-1中Mn→Pt电子转移程度最高, 促进了丙烯脱附从而提高了其选择性. 综上, Pt0.3Mn/S-1催化剂兼具高活性与高稳定性, 可能是催化剂表面发生Mn→Pt定向电子转移(XPS、CO-DRIFTS证实), 削弱其与丙烯C=C双键的π-backbonding作用, 促进丙烯脱附并抑制深度脱氢与积碳结合. 与文献报道的催化剂相比(表2), 该催化剂仍展现出优良的PDH性能. 图5(f)展示Pt0.3Mn/S-1催化剂的长期稳定性测试: 连续运行2300 min后, 丙烷转化率由53.3%降至43.4%, 丙烯选择性仅从95.4 %微降至94.1 %, 说明该催化剂具有良好的PDH稳定性.

2.3 反应后催化剂结构变化与积碳分析

图6(a)给出了反应前后Pt*x*Mn/S-1催化剂的XRD图. 对于Pt0.3Mn/S-1, 反应前后均未出现Pt物种的特征衍射峰; 而反应前Pt1.0Mn/S-1可见$PtMn_3$衍射峰, 反应6 h后位于40.6°的$PtMn_3$衍射峰强度增强, 表明反应过程中$PtMn_3$颗粒发生聚集, 而Pt0.3Mn/S-1催化剂表面的Pt_2Mn团簇始终保持高度分散.

为考察Mn引入对催化剂积碳的影响, 对反应后样品进行了拉曼光谱表征. 图6(b)显示所有催化剂均在约1385和1600 cm^{-1}处出现D带(无序碳)和G带(类石墨碳)特征峰. D带与G带强度比(I_D/I_G)可反映积碳的石墨化程度, 比值越高, 石墨化程度越低. 对I_D/I_G积分计算得到反应后催化剂的石墨化度列于表S2. Pt1.0Mn/S-1的I_D/I_G最小(0.52), 石墨化程度最高; Pt0.1Mn/S-1的I_D/I_G最大(0.91), 石墨化程度最低; Pt0.3Mn/S-1的I_D/I_G为0.72, 石墨化程度适中. 图6(c)为所有样品的热重曲线, 随着温度升高, 所有催化剂均有失重现象, 尤其在高温段更为明显, 表明参与反应的催化剂表面均有积碳存在, 这与拉曼光谱表征结构一致. 结合NH_3-TPD表征分析发现, 具有中强酸位点的Pt0.5Mn/S-1和Pt1.0Mn/S-1样品有更明显的积碳, 说明催化剂表面中强酸位点容易导致裂解等副反应的发生, 导致催化剂积碳量增加.

结合Pt*x*Mn/S-1催化剂的活性评价与表征结果可知, 适量Mn的负载可诱导形成对PDH反应有利的Pt_2Mn团簇, 与$PtMn_3$活性位相比, Pt_2Mn簇具有良好的

表 2 代表性Pt基催化剂上的PDH性能

Table 2 PDH performance over the representative Pt-based catalysts

催化剂	温度(°C)	进料组成	初始转化率(%)	初始选择性(%)	失活速率常数(h^{-1})	参考文献
$PtSnK/Al_2O_3$	600	C_3H_8:H_2=2:1	39.6	95.7	0.006	[45]
Pt_1Cu_3(111)@C	600	C_3H_8:H_2=1:1	43.5	98.2	0.01	[46]
$PtSn/MgAl_2O_4$	580	C_3H_8:H_2:N_2=1:1:8	43.2	95	0.005	[47]
PtSnK-B0.32	600	C_3H_8:H_2=1:0.5	37.1	82	0.0049	[48]
Pt/0.4Fe-DMSN	590	C_3H_8:N_2=1:2	57.6	90.8	0.044	[49]
Pt/Ge-MFI	585	纯C_3H_8	~42.0	~98.0	-	[50]
Co/Pt@A	590	C_3H_8:H_2:N_2=1:1:2	32.3	88.8	0.09	[51]
PtZn@S-1	600	C_3H_8:H_2:N_2=1:1:2	46.6	>99%	0.003	[52]
Pt-Sn_2/meso-Al_2O_3-600	570	C_3H_8:H_2 =1:1	~42.4	98	0.014	[53]
Pt(0.05)Mn/SiO_2	550	C_3H_8:H_2:Ar=1:1:3	11.2	96.4	0.003	[21]
$PtCu_5/Al_2O_3$	600	C_3H_8:H_2:Ar= 2.5:2.5:95	16	99	-	[54]
PtZn/SiO_2	600	C_3H_8:H_2=1:1	~48.5	96	0.002	[55]
Pt-Zn_3O_x@RUB-15	550	C_3H_8:H_2:Ar=1:1:8	~20	99	0.0068	[56]
PtCuSnAuPd/SiO_2	550	C_3H_8:H_2:Ar=1:1:8	39.4	97.6	0.0012	[57]
PtZn@S-1-Fin	600	纯C_3H_8	48.3	97.1	0.0017	[58]
Pt/2Mn-Al_2O_3	600	C_3H_8:H_2:N_2=2:1:1	37.5	89.7	0.073	[22]
Pt-A-2h(31)-R(Pt_4-Ge_2-d4r@UTL)	500	C_3H_8:N_2=1:19	>54.0	>99.0	-	[59]
Pt0.3Mn/S-1	590	C_3H_8:N_2=1:2	45.5	97.3	0.014	本文

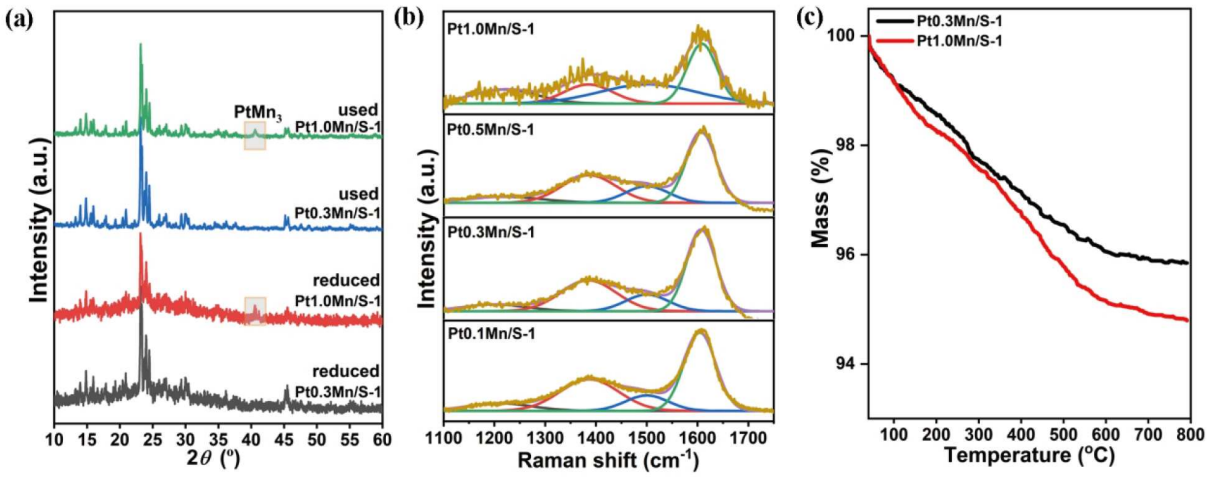


图 6 (网络版彩色)Pt*x*Mn/S-1催化剂的结构表征. 反应前后Pt*x*Mn/S-1催化剂的XRD图谱(a); 反应6 h后的Pt*x*Mn/S-1催化剂的拉曼光谱(b)和热重曲线(c)

Figure 6 (Color online) The structural characterization of Pt*x*Mn/S-1 catalysts. XRD patterns (a) of Pt*x*Mn/S-1 catalysts before and after reaction; Raman spectra (b) and thermogravimetric curves (c) of Pt*x*Mn/S-1 catalyst after reaction for 6 h

丙烷活化能力, 同时削弱了丙烯吸附, 促进其脱附并提高选择性, 抑制深度脱氢和积碳. 其中, 具有Pt_2Mn簇的Pt0.3Mn/S-1催化剂具有最优的PDH性能. 因此, 丙烷活化与中间体脱附的平衡由Pt_xMn_y组成及其带来的电子/几何结构共同决定, 凸显了精准调控双金属协同效应对于实现优异PDH性能的关键作用.

3 结论

本研究制备了不同Mn负载量的系列Pt*x*Mn/S-1催化剂, 系统考察其对PDH性能的影响规律. 结果表明, MnO_x充当“黏结剂”通过增强金属-载体相互作用稳定PtMn团簇, 适量Mn的负载可实现Pt位点的高分散与电子调控. 含Pt_2Mn团簇的Pt0.3Mn/S-1催化剂具有最佳的PDH活性及长期稳定性. 综上, 通过优化Mn负载量可有效调控Pt基催化剂的活性与稳定性. 本研究为高效PDH催化剂的设计提供了理论与实验依据, 未来将进一步探索Mn与其他助剂的协同效应以全面提升材料的PDH性能.

参考文献

1 Zhou H, Li H, Wang L, et al. Cobaltosilicate zeolite beyond platinum catalysts for propane dehydrogenation. Nat Catal, 2025, 8: 357–367
2 Chen J, Yue Y, Liu W. Harnessing light for propane dehydrogenation: a single-atom catalyst milestone achieved under mild conditions. Sci China Chem, 2025, 68: 2776–2778
3 Deng H H, Sun Q, Wu L Z. The selective propylene synthesis via coupling propane dehydrogenation and surface oxidation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 3715–3717 [邓辉辉, 孙琴, 吴立志. 丙烷脱氢耦合表面氧化过程选择性制备丙烯. 科学通报, 2023, 68: 3715–3717]
4 Hong H, Xu Z, Bao X, et al. Self-regenerating Pt-based catalyst for propane dehydrogenation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4592–4594 [洪惠真, 徐志康, 鲍晓军, 等. 可自愈再生丙烷脱氢Pt基催化剂, 科学通报, 2025, 70: 4592–4594]
5 Nakaya Y, Hirayama J, Yamazoe S, et al. Single-atom Pt in intermetallics as an ultrastable and selective catalyst for propane dehydrogenation. Nat Commun, 2020, 11: 2838
6 Wang Y, Wang X, Qiao M, et al. Color center-rich γ-Al_2O_3 promotes propane dehydrogenation. Sci China Chem, 2024, 67: 4134–4141
7 Gao Y, Jiang H, Xu L. Germanosilicate confined subnanonetric Pt clusters for efficient propane dehydrogenation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 3712–3714 [高岩, 蒋晗, 徐乐. 硅锗分子筛限域亚铂团簇高效催化丙烷脱氢反应. 科学通报, 2023, 68: 3712–3714]
8 Fan X, Yang Y, Song J, et al. Stable Pt catalysts anchored by Mn-SBA-15 support for propane dehydrogenation. Appl Catal A-Gen, 2024, 670: 119559
9 Hannagan R T, Giannakakis G, Réocreux R, et al. First-principles design of a single-atom–alloy propane dehydrogenation catalyst. Science, 2021, 372: 1444–1447
10 Sun X, Xue J, Ren Y, et al. Catalytic property and stability of subnanometer Pt cluster on carbon nanotube in direct propane dehydrogenation. Chin

J Chem, 2021, 39: 661–665
11 Wang H, Li W C, Gao X, et al. Structure evolution of porous alumina during aging process and its support effect on PtSn/Al_2O_3 catalyzed propane dehydrogenationon. Chem Eng J, 2024, 480: 148235
12 Motagamwala A H, Almallahi R, Wortman J, et al. Stable and selective catalysts for propane dehydrogenation operating at thermodynamic limit. Science, 2021, 373: 217–222
13 Han S W, Park H, Han J, et al. PtZn intermetallic compound nanoparticles in mesoporous zeolite exhibiting high catalyst durability for propane dehydrogenation. ACS Catal, 2021, 11: 9233–9241
14 Sun Q, Wang N, Fan Q, et al. Subnanometer bimetallic platinum–zinc clusters in zeolites for propane dehydrogenation. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 19450–19459
15 Wang Y, Hu Z P, Lv X, et al. Ultrasmall PtZn bimetallic nanoclusters encapsulated in silicalite-1 zeolite with superior performance for propane dehydrogenation. J Catal, 2020, 385: 61–69
16 Zeng L, Cheng K, Sun F, et al. Stable anchoring of single rhodium atoms by indium in zeolite alkane dehydrogenation catalysts. Science, 2024, 383: 998–1004
17 Xu Z, Gao M, Wei Y, et al. Pt migration–lockup in zeolite for stable propane dehydrogenation catalyst. Nature, 2025, 643: 691–698
18 Fareed B, Sher F, Zafar F, et al. Advanced monometallic and bimetallic catalysts for energy efficient propylene production via propane dehydrogenation pathways–A review. Appl Energy, 2025, 397: 126285
19 Fan X, Liu D, Sun X, et al. Mn-doping induced changes in Pt dispersion and Pt_xMn_y alloying extent on Pt/Mn-DMSN catalyst with enhanced propane dehydrogenation stability. J Catal, 2020, 389: 450–460
20 Li S, Wang L, Niu M, et al. Platinum nanoparticles confined in Zn-S-1 for efficient propane dehydrogenation. Chem Eng J, 2025, 505: 159748
21 Rochlitz L, Pessemesse Q, Fischer J W A, et al. A robust and efficient propane dehydrogenation catalyst from unexpectedly segregated Pt_2Mn nanoparticles. J Am Chem Soc, 2022, 144: 13384–13393
22 Tian X, Cai L, Zhao Y, et al. *In situ*-formed PtMn intermetallic subnanoclusters on Mn-doped mesoporous Al_2O_3 as efficient catalysts for propane dehydrogenation. ACS Appl Nano Mater, 2024, 7: 17052–17061
23 Wu Z, Bukowski B C, Li Z, et al. Changes in catalytic and adsorptive properties of 2 nm Pt_3Mn nanoparticles by subsurface atoms. J Am Chem Soc, 2018, 140: 14870–14877
24 Zhang C, Chu S, Jiang J, et al. Minute-scale synthesis of nano silicalite-1 zeolites. Front Chem, 2022, 10: 860795
25 Wang W, Hu H, Song J, et al. Propane dehydrogenation over silicalite-1 supported PtMn catalyst with low Pt loading. ChemCatChem, 2025, 17: e202401799
26 Jones J, Xiong H, DeLaRiva A T, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping. Science, 2016, 353: 150–154
27 Liao X, Yang Z, Sun C, et al. Insights into dopant-driven strong metal-support interactions for highly active and ultra-stable diesel oxidation catalysts. Appl Catal B-Environ Energy, 2026, 381: 125882
28 Wang Y, Zhuo H, Sun H, et al. Implanting Mo atoms into surface lattice of Pt_3Mn alloys enclosed by high-indexed facets: promoting highly active sites for ethylene glycol oxidation. ACS Catal, 2019, 9: 442–455
29 Zamanzad Ghavidel M R, Easton E B. Thermally induced changes in the structure and ethanol oxidation activity of $Pt_{0.25}Mn_{0.75}$/C. Appl Catal B-Environ, 2015, 176-177: 150–159
30 Meng Y, Genuino H C, Kuo C H, et al. One-step hydrothermal synthesis of manganese-containing MFI-type zeolite, Mn–ZSM-5, characterization, and catalytic oxidation of hydrocarbons. J Am Chem Soc, 2013, 135: 8594–8605
31 Biswas S, Pal A. Visible light assisted Fenton type degradation of methylene blue by admicelle anchored alumina supported rod shaped manganese oxide. J Water Process Eng, 2020, 36: 101272
32 Markovski M, Amedlous A, Dib E, et al. The impact of “empty-corner” tetrahedra in the synthesis of MFI type zeolites: unveiling selenium stereoactivity. Inorg Chem Front, 2025, 12: 3886–3897
33 Song J, Ren Y, Gao X, et al. Ce-driven Ce-MnO_x/Na_2WO_4/SiO_2 composite catalysts for low-temperature oxidative coupling of methane. ACS Catal, 2024, 14: 5116–5131
34 Jin X, Zeng C, Yan W, et al. Lattice distortion induced electronic coupling results in exceptional enhancement in the activity of bimetallic PtMn nanocatalysts. Appl Catal A-Gen, 2017, 534: 46–57
35 Wang P, Duan J, Wang J, et al. Elucidating structure-performance correlations in gas-phase selective ethanol oxidation and CO oxidation over metal-doped γ-MnO_2. Chin J Catal, 2020, 41: 1298–1310
36 Searles K, Chan K W, Mendes Burak J A, et al. Highly productive propane dehydrogenation catalyst using silica-supported Ga–Pt nanoparticles generated from single-sites. J Am Chem Soc, 2018, 140: 11674–11679
37 Tatarchuk T, Bilovol V, Shyichuk A, et al. Mesoporous Co-Mn ferrites as highly radical-forming catalysts for wet peroxide oxidation of 4-nitrophenol. Appl Surf Sci, 2025, 690: 162610

38 Yuan D, Ma S, Kong X, et al. Confined Mn^{2+} enables effective aerobic oxidation catalysis. Sci China Chem, 2024, 67: 1545–1553
39 Wang W, Tang L, Chen C, et al. Engineering Pt–S–Mo and Pd–S–Mo sites in hierarchical porous MoS_2 for boosted oxygen reduction activity in microbial fuel cell. J Power Sources, 2024, 598: 234143
40 Hou Z, Chen M, Liu Y, et al. Enhanced moisture resistance and catalytic stability of ethylene oxidation at room temperature by the ultrasmall MnO cluster/Pt hetero-junction. Appl Catal B-Environ, 2023, 339: 123115
41 Wang W, Tang L, Chen C, et al. Engineering atomically dispersed dual Pt–Ni sites on nitrogen-doped carbon with spherical core-shell structure for enhanced oxygen reduction activity towards microbial fuel cell. J Power Sources, 2024, 610: 234747
42 Liu Y, Zhang G, Liu S, et al. Promoting *n*-butane dehydrogenation over $PtMn/SiO_2$ through structural evolution induced by a reverse water-gas shift reaction. ACS Catal, 2022, 12: 13506–13512
43 Alcala R, Dean D P, Chavan I, et al. Strategies for regeneration of Pt-alloy catalysts supported on silica for propane dehydrogenation. Appl Catal A-Gen, 2023, 658: 119157
44 Chang C W, Pham H N, Alcala R, et al. Dehydroaromatization pathway of propane on $PtZn/SiO_2$ + ZSM-5 bifunctional catalyst. ACS Sustain Chem Eng, 2021, 10: 394–409
45 Shi Y, Li X, Rong X, et al. Effect of aging temperature of support on catalytic performance of $PtSnK/Al_2O_3$ propane dehydrogenation catalyst. Catal Lett, 2020, 150: 2283–2293
46 Lin J, Yang J, Li T, et al. Surface structure engineering of PtCu clusters enhances the performance of propane dehydrogenation. Nano Res, 2025, 18: 94907357
47 Xie J, Jiang H, Qian Y, et al. Fine tuning the morphology of spinel as ultra-stable catalyst support in propane dehydrogenation. Adv Mater Inter, 2021, 8: 2101325
48 Liu M, Han S, Zhang W, et al. Boron-induced redispersion of Pt species during propane dehydrogenation. ACS Catal, 2025, 15: 4251–4258
49 Liu D, Hu H, Yang Y, et al. Restructuring effects of Pt and Fe in Pt/Fe-DMSN catalysts and their enhancement of propane dehydrogenation. Catal Today, 2022, 402: 161–171
50 Hong H, Xu Z, Mei B, et al. A self-regenerating Pt/Ge-MFI zeolite for propane dehydrogenation with high endurance. Science, 2025, 388: 497–502
51 Wang X, Wu C, Luo J, et al. Pt–Co spatially separated catalyst for efficient and stable propane dehydrogenation reaction. J Catal, 2026, 453: 116490
52 Zhang B, Li G, Zhai Z, et al. PtZn intermetallic nanoalloy encapsulated in silicalite-1 for propane dehydrogenation. AIChE J, 2021, 67: e17295
53 Zhu X, Wang T, Xu Z, et al. Pt-Sn clusters anchored at Al^{3+} penta sites as a sinter-resistant and regenerable catalyst for propane dehydrogenation. J Energy Chem, 2022, 65: 293–301
54 Werghi B, Saini S, Chung P H, et al. Dynamic behavior of Pt multimetallic alloys for active and stable propane dehydrogenation catalysts. J Am Chem Soc, 2024, 146: 30966–30975
55 Chen S, Zhao Z J, Mu R, et al. Propane dehydrogenation on single-site $[PtZn_4]$ intermetallic catalysts. Chem, 2021, 7: 387–405
56 Liu D, Jiang F, Zhang Q, et al. Pt–ZnO_x interfacial effect on the performance of propane dehydrogenation and mechanism study. ACS Nano, 2024, 18: 34671–34682
57 Luo J, Li X, Ye Y, et al. Progressive fabrication of a Pt-based high-entropy-alloy catalyst toward highly efficient propane dehydrogenation. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202419093
58 Zhang B, Li G, Liu S, et al. Boosting propane dehydrogenation over PtZn encapsulated in an epitaxial high-crystallized zeolite with a low surface barrier. ACS Catal, 2022, 12: 1310–1314
59 Ma Y, Song S, Liu C, et al. Germanium-enriched double-four-membered-ring units inducing zeolite-confined subnanometric Pt clusters for efficient propane dehydrogenation. Nat Catal, 2023, 6: 506–518

补充材料

表S1 PtxMn/S-1样品的元素含量与织构参数
表S2 PtxMn/S-1催化剂的PDH催化性能

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “锰氧化物诱导的稳定Pt_2Mn团簇催化剂高效催化丙烷脱氢”

Manganese oxide-induced stable Pt_2Mn cluster catalysts for highly efficient propane dehydrogenation

Jiaxin Song[1†], Huimin Hu[1†], Dong Li[1†], Xiaoqiang Fan[1*], Xuehua Yu[1] & Zhen Zhao[1,2*]

[1] *Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China*
[2] *State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China*
† Equally contributed to this work
* Corresponding authors, E-mail: fanxiaoqiang1986@126.com; zhenzhao@cup.edu

Propane dehydrogenation (PDH) has become one of the most promising and crucial technologies to meet the rapidly growing global demand for propylene, a key building block for manufacturing polypropylene, acrylonitrile, and propylene oxide in the petrochemical industry. Among various catalytic systems for PDH, platinum (Pt)-based catalysts stand out because of their superior activity and environmental benignity. However, the harsh reaction conditions lead to the deactivation of Pt-based catalysts, mainly caused by the aggregation of Pt active species and coke deposition on active sites. Therefore, the rational design of Pt-based catalysts with highly dispersed, structurally stable active sites and optimized electronic properties has become the key research focus for improving the PDH performance of these systems.

In this work, a series of Pt catalysts supported on Mn-modified silicalite-1 (S-1) zeolite (Pt*x*Mn/S-1) were fabricated via a facile stepwise impregnation method, where manganese oxide (MnO_x) nanoparticles were constructed on the S-1 surface to serve as robust anchoring sites for Pt species. The effects of the Mn/Si molar ratio on the catalyst structure, metal-support interaction, electronic properties of Pt active sites, and PDH catalytic performance were systematically investigated by a combination of advanced characterization techniques, including X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), CO diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (CO-DRIFTS), and X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. The catalytic activity and long-term stability of the prepared catalysts were evaluated in a fixed-bed microreactor under atmospheric pressure at 590°C, using a propane weight hourly space velocity (WHSV) of 9.4 h^{-1} and a C_3H_8/N_2 feed ratio of 1:2.

Characterization results revealed that MnO_x nanoparticles serve as “nanobinders” between Pt species and the S-1 support; this not only significantly enhances the metal-support interaction, suppressing the aggregation of Pt species, but also induces directional electron transfer from Mn to Pt, thus regulating the electron density of Pt active sites. The optimized Pt0.3Mn/S-1 catalyst forms highly dispersed subnanometric Pt_2Mn clusters as the dominant active sites. Activity evaluation tests demonstrated that the Pt0.3Mn/S-1 catalyst exhibits optimal PDH catalytic performance, with an initial propane conversion of 45.5%, a propylene selectivity above 97%, and a deactivation rate constant of 0.014 h^{-1}. Long-term stability tests further revealed that the Pt0.3Mn/S-1 catalyst maintains a propane conversion of 43.4% and a propylene selectivity of 94.1% even after continuous operation for 2300 min, highlighting its high structural and catalytic stability.

The enhanced PDH performance of the Pt0.3Mn/S-1 catalyst is mainly attributed to the synergistic effects of the Pt_2Mn cluster-based active sites: the MnO_x anchoring sites stabilize the Pt_2Mn clusters to avoid aggregation, whereas the increased electron density of Pt promotes the rapid desorption of propylene and inhibits the deep dehydrogenation side reaction. In contrast, an excessive Mn loading leads to the formation of $PtMn_3$ crystalline phases, reducing the propane activation ability and catalytic stability, while an insufficient Mn loading fails to effectively regulate the electronic properties of Pt and stabilize the active sites.

This study provides a simple and effective strategy for the design of high-performance Pt-based PDH catalysts, involving the construction of metal oxide anchoring sites to regulate the structure and electronic properties of Pt bimetallic clusters, serving as active sites. These findings advance our understanding of the structure–activity relationship between PtMn bimetallic clusters and PDH catalytic performance and provide important experimental and theoretical insights to guide the rational design of stable and efficient bimetallic cluster catalysts for light alkane dehydrogenation reactions.

propane dehydrogenation (PDH), catalyst stability, PtMn clusters, MnO_x binder

doi: 10.1360/CSB-2025-5743