



HAL
open science

Les catalyseurs intermétalliques Fe-Al: une alternative au palladium pour les réactions d'hydrogénation ?

Emilie Gaudry, Laurent Piccolo

► **To cite this version:**

Emilie Gaudry, Laurent Piccolo. Les catalyseurs intermétalliques Fe-Al: une alternative au palladium pour les réactions d'hydrogénation ?. *L'Actualité Chimique*, 2022, 473-474, pp.53-61. hal-03736260

HAL Id: hal-03736260

<https://hal.science/hal-03736260v1>

Submitted on 22 Jul 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Catalyseurs intermétalliques Fe-Al : une alternative au palladium pour les réactions d'hydrogénation ?

Intermetallic Fe-Al catalysts: an alternative to palladium for hydrogenation reactions?

Émilie Gaudry^{1*} et Laurent Piccolo²

¹ Université de Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour, 2 allée André Guinier, 54000 Nancy, France

² Université de Lyon, CNRS, IRCELYON, F-69626 Villeurbanne, France

E-mail : Emilie.Gaudry@univ-lorraine.fr

Mots-clés : composé intermétallique ; catalyse hétérogène ; surface ; théorie de la fonctionnelle de la densité ; hydrogénation ; approximant quasicristallin Fe₄Al₁₃

Résumé : La découverte récente de plusieurs composés intermétalliques catalytiques a renouvelé l'intérêt pour ces matériaux. Parmi eux, la phase Fe₄Al₁₃ a montré des performances inattendues en hydrogénation sélective. Ce composé, formé à partir d'éléments abondants et non toxiques, est apparu comme une alternative prometteuse au palladium pour l'hydrogénation partielle d'alcynes et d'alcènes. Dans cet article, à partir d'études expérimentales et théoriques, les performances catalytiques de Fe₄Al₁₃ sont présentées et discutées en lien avec la structure atomique et électronique originale de ce matériau complexe. Enfin, quelques pistes pour stimuler la recherche sur les composés intermétalliques à base de fer sont suggérées.

Keywords: intermetallic compound; heterogeneous catalysis; surface; density functional theory; hydrogenation; quasicrystalline approximant Fe₄Al₁₃

Abstract: The recent discovery of several catalytic intermetallic compounds has stimulated a renewed interest for these materials. Among them, the Fe₄Al₁₃ phase exhibits unexpected catalytic properties in selective hydrogenation. This compound, formed from abundant and environmentally friendly elements, has appeared as a promising alternative to palladium for the partial hydrogenation of alkynes and alkenes. In this article, based on experimental and theoretical studies, the catalytic performance of Fe₄Al₁₃ is presented and discussed with respect to the original atomic and electronic structure of this complex material. Finally, some leads for further research on catalytic Fe-based intermetallics are suggested.

Des alliages à base de fer en catalyse ?

Le fer est sans doute le métal le plus employé dans notre vie quotidienne, principalement sous forme d'alliages, c'est-à-dire en le combinant à d'autres éléments métalliques pour améliorer ses propriétés. Les alliages de fer les plus connus sont ceux du système Fe-C, c'est-à-dire la fonte et l'acier, largement utilisés pour la fabrication de pièces mécaniques et d'objets variés, dans l'industrie de l'armement, de l'automobile, dans la construction mais aussi dans l'énergie et l'agro-alimentaire. Pour améliorer les performances des aciers tout en évitant le recours aux métaux coûteux, plusieurs types d'alliages alternatifs ont été développés. C'est notamment le cas du système Fe-Al, puisque les aluminures de fer donnent lieu à des matériaux combinant des propriétés mécaniques intéressantes (résistance à l'usure), une faible densité (alliages légers) et un coût de production relativement modeste.

Les alliages à base de fer, issus de la métallurgie, trouvent également des applications dans d'autres domaines. En chimie, des développements récents montrent que plusieurs d'entre eux sont de bons catalyseurs, par exemple Fe-Co, Fe-Ni et Fe-Cu [1]. Ils forment généralement des solutions solides, c'est-à-dire que les atomes qui les composent sont placés aléatoirement dans la maille cristalline. Les composés intermétalliques, en d'autres termes les solides formés de métaux avec une stœchiométrie définie et une structure cristalline ordonnée (voir Encadré 1), offrent plusieurs avantages par rapport aux alliages précédents, notamment (souvent) une grande stabilité structurale, y compris en conditions de réaction. Dans cette famille, les quasicristaux représentent un cas limite : leur structure est ordonnée à longue distance, mais sans symétrie de translation. Ces derniers peuvent jouer un rôle en catalyse. Par exemple, ils montrent de bonnes performances pour le vaporeformage du méthanol [2].

La combinaison de plusieurs éléments métalliques est une stratégie efficace pour concevoir des catalyseurs avec une plus grande activité, sélectivité et/ou stabilité que les métaux simples. Étant donné la grande diversité d'intermétalliques – plus de 20 000 compositions connues à ce jour, cristallisant dans plus de 2 100 types de structures – la mise au point de nouveaux catalyseurs performants est attendue. Cela a été démontré récemment avec l'intermétallique $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, qui présente d'excellentes performances en hydrogénation sélective d'alcynes ou de diènes en l'alcène correspondant (sans formation d'alcane), offrant une alternative séduisante à l'utilisation de catalyseurs à base de palladium, métal rare et cher, dans l'industrie pétrochimique.

Dans la suite, après une brève présentation des composés intermétalliques de composition Fe-Al, les performances de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ vis-à-vis de l'hydrogénation partielle (ou semi-hydrogénation) de l'acétylène et du butadiène sont détaillées. Les méthodes de la chimie théorique donnent des clés pour faire le lien entre les propriétés catalytiques originales de cette phase complexe et les arrangements atomiques spécifiques en surface. Enfin quelques pistes sont suggérées à la fin de cet article, pour la découverte de nouveaux catalyseurs intermétalliques efficaces, composés d'éléments peu coûteux et largement disponibles.

Quels sont les différents types d'alliage ?

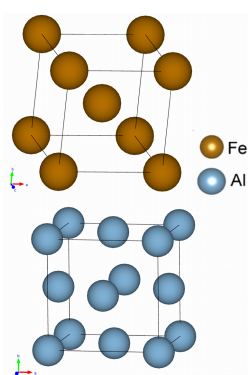
Les métaux ne sont généralement pas utilisés purs, mais sous forme d'alliages, c'est-à-dire combinés entre eux, afin d'optimiser les performances – mécaniques, chimiques, etc. – vis-à-vis d'applications. Lorsque les éléments métalliques ne sont que partiellement miscibles, le matériau est constitué de plusieurs phases de structure cristalline et de composition différentes. Lorsque ces éléments sont miscibles, cela peut donner lieu à des solutions solides ou des phases intermétalliques.

Une solution solide présente une structure monocristalline pour une gamme de compositions. Les atomes du soluté peuvent s'incorporer dans le réseau cristallin formé par les atomes du solvant soit par substitution, en remplaçant ces derniers dans le réseau, ou de manière interstitielle, en s'adaptant dans l'espace entre les atomes de solvant. Dans certains cas, les éléments en présence sont miscibles en toutes proportions. C'est le cas par exemple de l'or et de l'argent. Plus généralement, il existe une concentration limite (limite de solubilité) en atomes de soluté au-delà de laquelle la structure cristalline est modifiée.

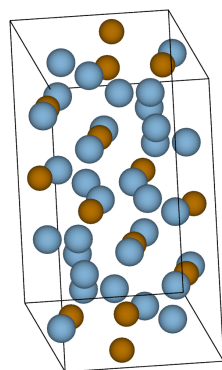
Lorsqu'une solution solide formée à partir d'éléments métalliques existe dans un domaine limité de concentration, on parle de composé intermétallique. La structure cristalline d'un tel composé défini est ordonnée et différente de celles des métaux purs à partir desquels il est formé.

Un quasicristal est un composé intermétallique qui présente des symétries dites *interdites*, c'est-à-dire des rotations d'ordre différent de 1, 2, 3, 4 et 6. En trois dimensions, ces symétries sont incompatibles avec la symétrie de translation. Un quasicristal est ainsi un solide ordonné, distinct d'un cristal classique dont la structure est périodique. On doit la découverte du premier quasicristal, à base d'aluminium et de manganèse, à Dan Shechtman, qui a reçu le prix Nobel de chimie en 2011.

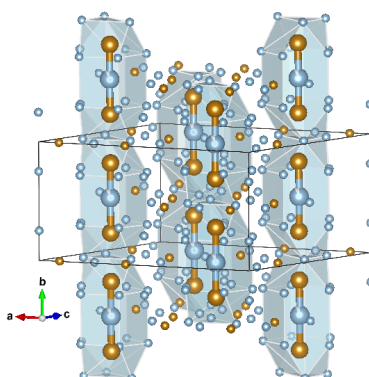
Un approximant quasicristallin est un solide qui présente des arrangements atomiques locaux semblables à ceux des quasicristaux, tout en étant périodique. Sa structure est ainsi décrite par des mailles géantes, contenant généralement de quelques centaines à plusieurs milliers d'atomes. Le composé $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ est considéré comme un approximant des phases quasicristallines décagonales.



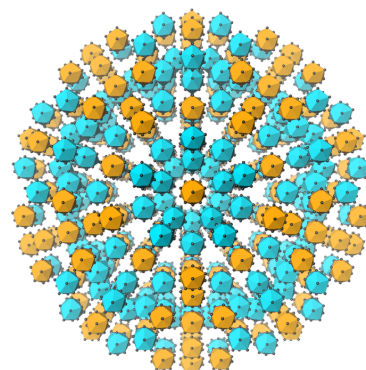
Structure cristalline des métaux Fe (cc) et Al (cfc)



Structure cristalline de l'intermétallique Fe_3Al_8 (phase η')



Structure cristalline de l'approximant quasicristallin $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$



Structure cristalline du quasicristal Al-Cu-Fe

Encadré 1: Quelques définitions relatives aux alliages.

Le modèle structural du quasicristal est adapté de la Ref. [3]. Copyright 2017 American Chemical Society.
cc = cubique centré ; cfc = cubique à faces centrées. Code couleur : orange = Fe, bleu = Al.

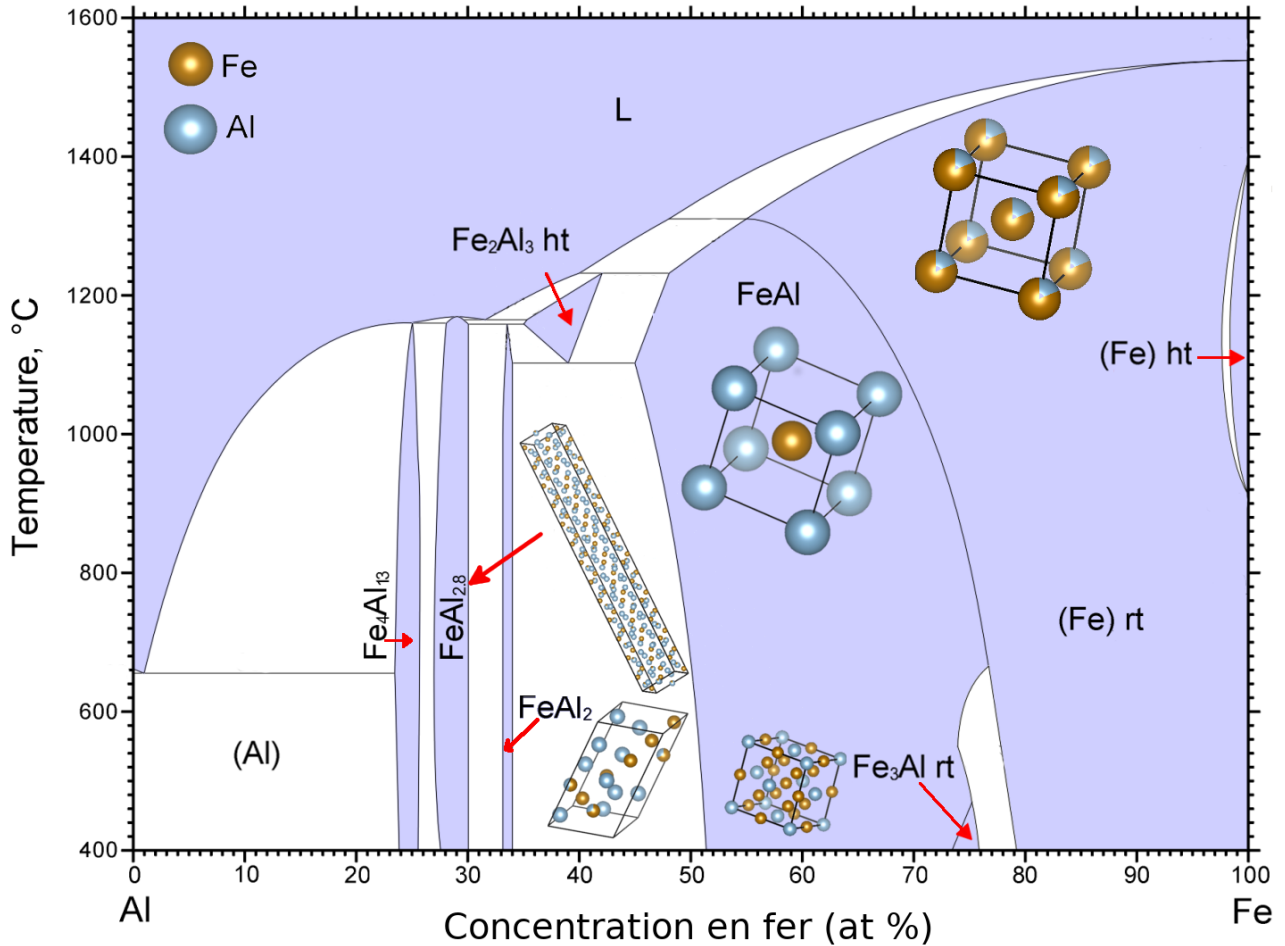


Figure 1 : Diagramme de phase extrait de Massalski et al. [4], augmenté de quelques structures cristallines d'intermétalliques et alliages Fe-Al. ht = structure à haute température; rt = structure à température ambiante.

Intermétalliques Fe-Al : une grande variété de structures, en volume et en surface

Le diagramme de phase expérimental de Fe-Al est reproduit à la Figure 1 [4]. Dans la partie riche en fer apparaissent les phases cubiques Fe, FeAl et Fe₃Al [5,6]. Plusieurs phases complexes sont présentes dans la partie du diagramme riche en aluminium. La structure du dialuminure de fer FeAl₂ est monoclinique. L'intermétallique η -Fe₅Al₈ cristallise dans la structure-type Cu₅Zn₈, une phase dite γ -brass, avec 52 atomes par maille. D'autres phases décrites par des mailles géantes, de structure très anisotrope (mailles allongées selon une direction cristalline, avec une composition Fe_{2.8}Al, sur la figure 1) et pouvant contenir plusieurs dizaines ou centaines d'atomes, existent autour de la composition Fe₂Al₅. Elles résultent d'une incompatibilité de périodicité entre deux motifs atomiques, se rapprochant ainsi des phases dites incommensurées, c'est-à-dire composées de deux types de motifs dont le rapport des périodes est un nombre irrationnel. Il s'agit des phases η -Fe₂Al₅, η' -Fe₃Al₈, η'' -Fe₂Al₅, et η''' -Fe₂Al₅.

L'intermétallique stable le plus riche en aluminium identifié à ce jour est Fe₄Al₁₃ [7]. Ce cristal est considéré comme un approximant de quasicristal, décrit par un empilement de clusters tridimensionnels (clusters de Henley) avec une symétrie locale d'ordre 5 (Fig. 2a). Des calculs de chimie quantique, et une analyse fine par résonance magnétique nucléaire, ont mis en évidence un fragment quasi linéaire, appelé *groupe moléculaire* – Fe-Al-Fe – conduisant à une description de la

structure cristalline de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ sous la forme de colonnes de clusters allongés (Encadré 1), sortes de cages contenant le motif Fe-Al-Fe [8].

La structure électronique de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, décrite à la Figure 2c, est typique de celle des aluminures d'éléments de transition. À faible énergie, les bandes électroniques présentent une forme parabolique, due à la contribution majoritaire des états Al-*sp* (zone orange, Fig. 2c). À plus haute énergie, un maximum apparaît dans la densité d'états, dû aux états Fe-*d* (bandes plates, zone bleue, Fig. 2c). Enfin, un minimum est visible dans la densité d'états au niveau de Fermi, appelé pseudogap [10]. L'existence de ce pseudogap, présent également dans la structure électronique de surface, contribue à la stabilité structurale de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$. Il est attribué en partie à l'hybridation forte entre les états Al-*sp* et Fe-*d*, largement mise en évidence par des mesures de photoémission et des calculs théoriques. Ainsi, la structure électronique de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ diffère sensiblement de celle d'un métal *sp* comme l'aluminium (elle comporte des états localisés Fe-*d*), mais aussi de celle d'un métal de transition comme le fer, qui est caractérisée par des couplages directs et forts entre les états Fe-*d*. L'isolement relatif des atomes de fer dans $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ prohibe ces couplages directs : la bande *d* de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ est ainsi beaucoup plus fine que celle du fer pur.

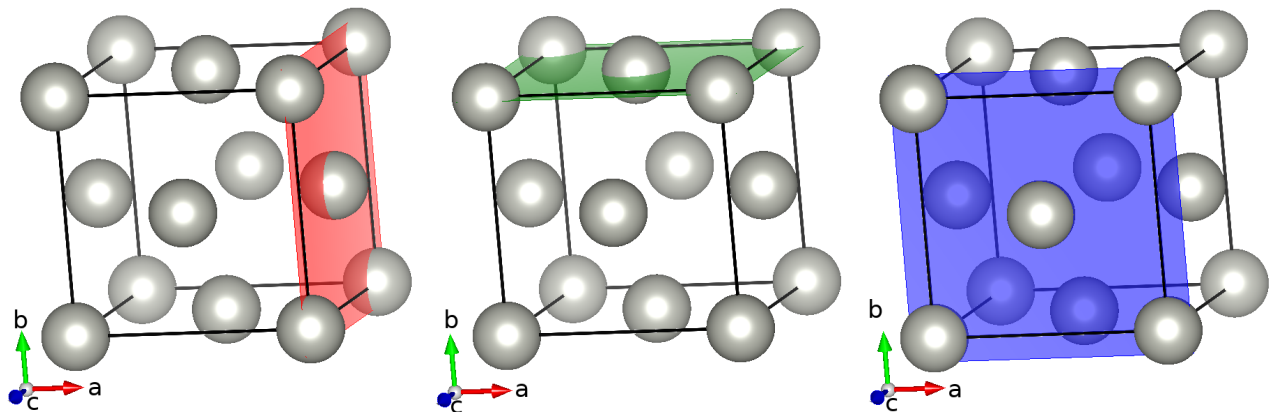
Les structures de surface des intermétalliques peuvent être décrites par simple troncature de la maille cristalline et sélection d'une terminaison en surface lorsque la structure du cristal est décrite par un empilement de plusieurs types de plans. Par exemple la structure de $\text{Fe}_2\text{Al}_9(001)$ – voir Encadré 2 pour la signification des indices permettant de désigner l'orientation d'une surface – est décrite par un pavage de carrés d'atomes d'aluminium [11]. La sélection du plan pur Al à la surface s'explique par la présence énergétiquement défavorable du fer en surface. Des structures de surface plus originales peuvent également être observées. C'est le cas de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$: les clusters de Henley émergent à la surface [12]. La surface présente ainsi une morphologie nanostructurée. Cette structure particulière présente d'excellentes propriétés catalytiques vis-à-vis des réactions d'hydrogénation, qui sont détaillées dans la section suivante.

Comment désigner l'orientation d'une surface cristalline ?

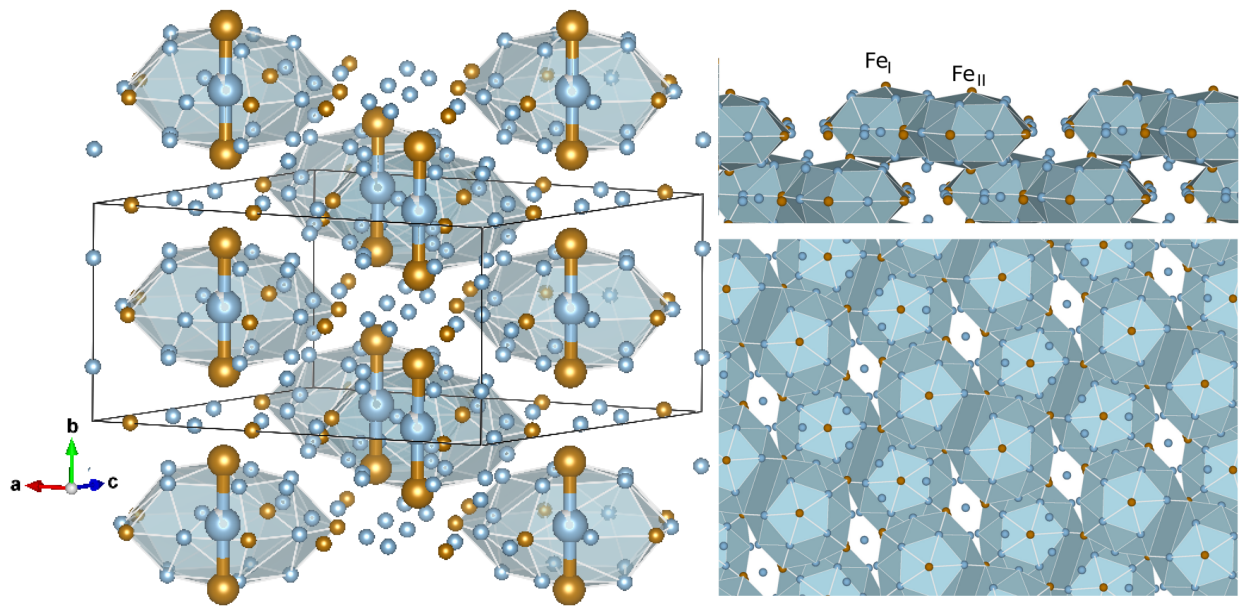
L'orientation d'une surface cristalline est spécifiée par les indices de Miller. Il s'agit d'un ensemble de trois nombres entiers – quatre dans le cas de structures hexagonales – notés entre parenthèses, sans être séparés par des virgules ou autres symboles. Ils sont définis en considérant la façon dont le plan considéré coupe les axes cristallographiques \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de la maille cristalline. Les indices $(h\ k\ l)$ désignent les trois points d'intersection situés aux coordonnées $(a/h, 0, 0)$, $(0, b/k, 0)$ et $(0, 0, c/l)$ dans le repère $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Si la maille est hexagonale, le quatrième indice, noté p , est déterminé par la relation $h+k+p=0$.

Exemple de la surface (100) du palladium, de structure cubique à faces centrées :

Le plan illustré en rouge intersecte l'axe porté par le vecteur \vec{a} au point $(a,0,0)$ et est parallèle aux axes portés par les vecteurs \vec{b} et \vec{c} . Il n'y a pas de point d'intersection entre le plan considéré et ces deux directions. Ainsi on utilise les indices (100) pour désigner l'orientation de ce plan. De même, les plans illustrés en vert et bleu sont les plans (010) et (001). D'après les symétries des structures cubiques, ces trois plans sont équivalents.

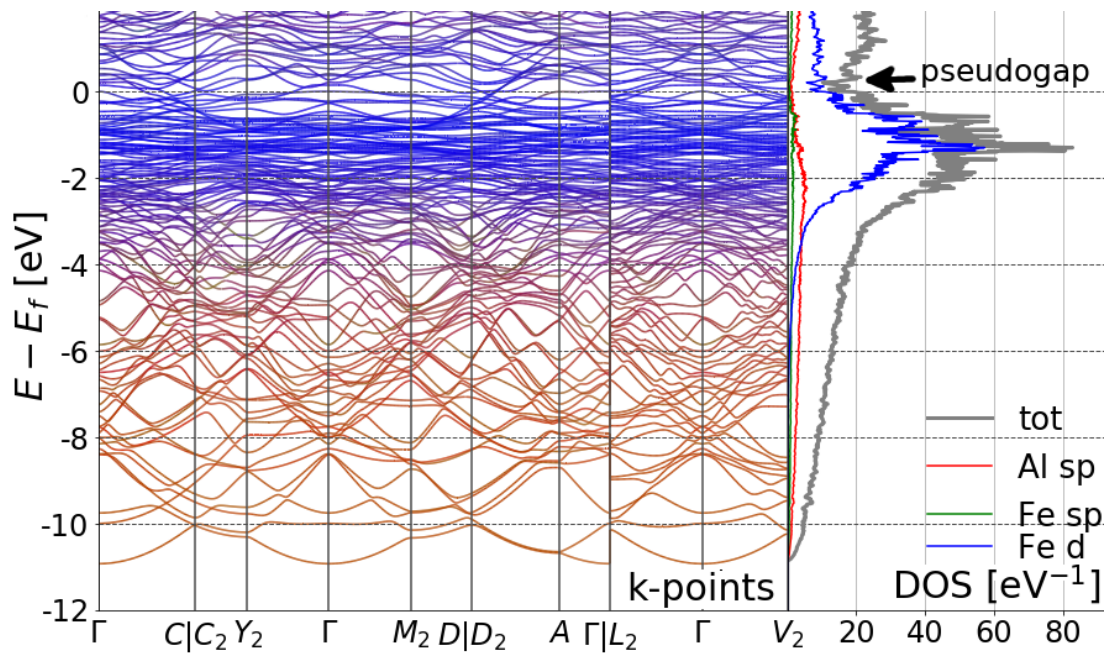


Encadré 2 : Définition des indices de Miller utilisés pour désigner l'orientation d'une surface cristalline.



(a)

(b)



(c)

Figure 2 : Structure du cristal Fe_4Al_{13} (a), structure de la surface $Fe_4Al_{13}(010)$ vue du dessus et de côté (b), et structure électronique de Fe_4Al_{13} (structure de bande et densité d'états, extraites de [9]). Les clusters de Henley apparaissent en bleu et le groupe moléculaire linéaire Fe-Al-Fe (voir texte) se distingue.

Le catalyseur modèle $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$: des performances comparables à celles de $\text{Pd}(100)$ en hydrogénation sélective

En 2012, Armbrüster et al. [14] ont rapporté les performances exceptionnelles de l'intermétallique non-noble $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ en hydrogénation partielle de l'acétylène en éthylène, étudiée en phase gazeuse sous flux à 200 °C (Fig. 3a). Dans ces conditions, l'activité et la sélectivité du catalyseur intermétallique (sélectivité de 84% à 80% de conversion) s'avèrent proches de celles d'un catalyseur de référence industriel à base de palladium (catalyseur de Lindlar), et très supérieures à celles d'un catalyseur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, peu actif et dont la sélectivité en éthylène diminue avec le temps. L'intermétallique a de plus montré une stabilité catalytique élevée [14]. Quant au fer et à l'aluminium seuls, que ce soit sous forme supportée $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou sous forme de poudre pure, ils sont inactifs en hydrogénation de l'acétylène. Les performances inattendues de la phase $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ ont été attribuées à l'isolement des atomes de fer dans la matrice d'aluminium (Fig. 2b), qui conférerait à ces centres actifs des propriétés électroniques particulières favorables à l'adsorption et à la réaction des molécules d'acétylène et d'hydrogène. Les mêmes auteurs ont rapporté des propriétés catalytiques similaires pour la phase $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ [15].

Dans l'étude d'Armbrüster et al. [13], le catalyseur était testé sous forme de poudre issue du broyage d'un monocristal. Cette mise en forme, bien qu'adaptée aux réacteurs catalytiques classiques, rend difficile l'identification des faces cristallographiques impliquées dans la réaction. Il est néanmoins possible de tester les propriétés de catalyseurs modèles, sous forme de monocristaux orientés. La technique de choix pour la croissance de tels monocristaux est la méthode de Czochralski. Elle consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin de petite taille. La croissance est lente (quelques millimètres par heure) et a lieu sous vide pour éviter l'oxydation [15]. Les mesures de performance catalytique sont ensuite réalisées grâce à un appareillage spécifique, permettant la préparation de la surface du matériau sous ultravide et son transfert, sans remise à l'air, dans un réacteur statique dédié.

Ainsi, nous avons montré que $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$ catalysait efficacement l'hydrogénation partielle du butadiène en phase gazeuse, avec une sélectivité initiale en butènes de 100% (Fig. 3b) qui diminue légèrement au profit du butane lorsque la conversion de butadiène augmente [16,17]. À température ambiante, $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$ est aussi actif que $\text{Pd}(100)$ et beaucoup plus actif que les composés isostructuraux des systèmes binaires Co-Al ou Ru-Al (Fig. 3c) [18]. Il est également intéressant d'observer que la distribution des butènes (but-1-ène, *cis*-but-2-ène et *trans*-but-2-ène) est inhabituelle dans le cas de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$. En effet, alors que le rapport *cis/trans* est généralement inférieur à 1 pour les métaux et sulfures (0,1-0,2 pour Pd [19]), il est supérieur à 1 pour l'aluminure de fer (le rapport de sélectivité but-2-ène *cis/trans* est de 1,3 dans les conditions indiquées, et le rapport but-1-ène/but-2-ènes est de 2,4). Ce résultat est attribué à la formation, stériquement favorable, d'espèces π -allyles et butyles adsorbées sur les centres actifs [17].

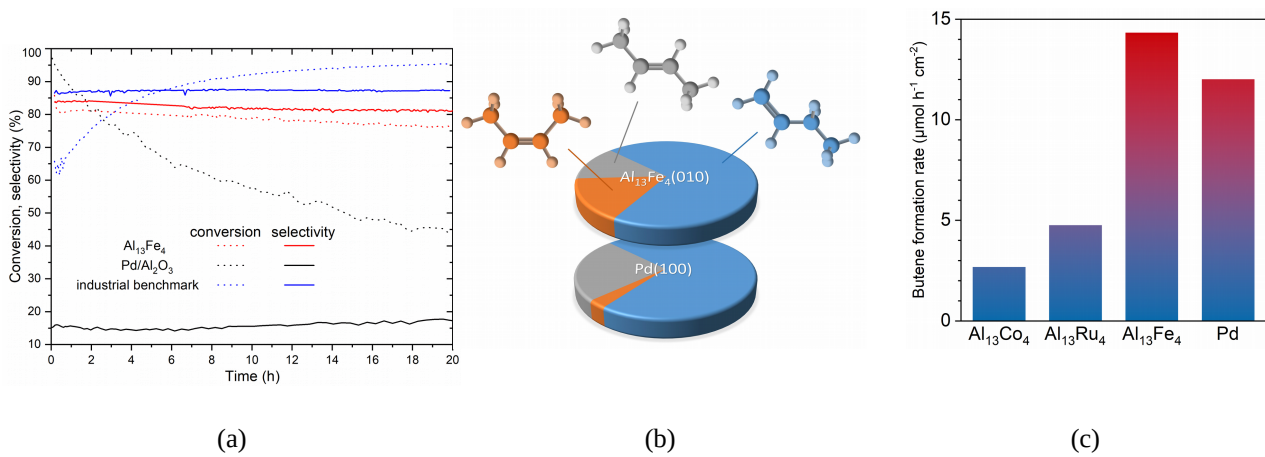


Figure 3 : (a) Conversion et sélectivité en éthylène des catalyseurs $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ et $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, et d'un catalyseur industriel de référence en semi-hydrogénation de l'acétylène (conditions réactionnelles : 0.5% C_2H_2 , 5% H_2 , 50% C_2H_4 dans He à pression atmosphérique, débit total 30 ml/min, 20 mg). Image adaptée de la référence [14] par M. Armbrüster. (b) Distributions des produits d'hydrogénation du butadiène sur des catalyseurs modèles monocristallins $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ et Pd (pressions initiales : C_4H_6 60 Pa, H_2 600 Pa, température 24 °C). Adapté de [17] (c) Comparaison des vitesses initiales de formation du butène par hydrogénation du butadiène (conditions identiques à (b)) sur les surfaces (100) des monocristaux $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ et $\text{Ru}_4\text{Al}_{13}$, la surface (010) du monocristal $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ et la surface (100) du monocristal Pd. Adapté de [18].

Malgré les performances exceptionnelles et inattendues du système $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ en hydrogénation sélective, le point faible des aluminures réside dans la réactivité de l'aluminium vis-à-vis de toute trace d'oxygène, qui peut conduire à la formation d'oxyde en surface et à l'empoisonnement du catalyseur [14,17]. Dans le cas des surfaces modèles, la passivation progressive des surfaces a été attribuée aux traces de vapeur d'eau inévitablement présentes dans les bouteilles de réactifs. Cependant, à condition que l'empoisonnement par l'oxygène soit modéré, la surface $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$ peut être régénérée par chauffage à 750 °C sous ultravide. De même, les poudres ont pu être régénérées par traitement réducteur [14].

Relations structure-propriétés catalytiques : apports de la chimie théorique

Les calculs de chimie quantique, souvent basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont utiles pour étudier les propriétés catalytiques de composés intermétalliques à l'échelle atomique (Encadré 3). La littérature rapporte plusieurs études de la surface (100) de $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ [21,22,23] qui peuvent servir de point de départ à l'étude de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$. Malgré des indices de Miller différents dus aux groupes d'espaces dans lesquels cristallisent les deux composés, les arrangements atomiques locaux à la surface sont identiques. Les calculs d'énergie de surface identifient au moins deux terminaisons stables pour ce système. La terminaison "plate" S_{flat} , dense et formée d'atomes d'aluminium, observée sous ultravide [21,22], pourrait évoluer sous conditions réactives vers une terminaison nanostructurée S_{nano} , formée des clusters de Henley décrits plus haut [20]. Dans le cas de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$, le modèle structural S_{nano} est cohérent avec les observations expérimentales sous ultravide (Fig. 2b et Fig. 4) [13]. Les atomes de cobalt ou de fer sont situés au centre de motifs pentagonaux formés d'atomes d'aluminium (issus des pyramides bipentagonales de Henley) et assemblés par paires. Ils sont donc isolés les uns des autres, mais distants de 2.8-2.9 Å. Ils ressortent à la surface sur S_{nano} , mais pas sur S_{flat} .

La morphologie et la composition de surface ont toutes les deux un impact sur les propriétés d'adsorption. L'hydrogène atomique est adsorbé plus fortement sur S_{nano} que sur S_{flat} [24,25]. Sur les deux surfaces S_{nano} , le butadiène s'adsorbe sur l'atome de fer et les atomes d'aluminium voisins, et le but-1-ène ne s'adsorbe que sur l'atome de fer. Les deux molécules sont adsorbées plus fortement sur le composé Fe-Al que sur Co-Al (Fig. 4). Les énergies d'adsorption indiquées, issues de calculs DFT réalisés à $T = 0$ K et $P = 0$ Pa, évoluent sous conditions de réaction ($T = 300$ K, $P = 660$ Pa), mais les tendances restent identiques [20]. Ces calculs donnent des clés pour comprendre les mesures expérimentales montrant une sélectivité en butènes plus grande sur $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ que sur $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$. Ainsi, le but-1-ène, une fois formé sur $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$, désorbe spontanément en conditions de réaction, ce qui rend peu propice l'hydrogénation (non sélective) du butadiène vers le butane. Au contraire, sur $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$, la désorption du but-1-ène formé n'est pas spontanée, rendant ainsi possible l'hydrogénation du butadiène en butane. Les calculs des chemins réactionnels réalisés sur $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ en utilisant les modèles S_{nano} et S_{flat} , vont également dans le sens d'une sélectivité importante de $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ vis-à-vis de l'hydrogénation de l'acétylène [23,27].

Les arrangements atomiques spécifiques des surfaces d'intermétalliques mettent en jeu des sites actifs avec des configurations singulières, susceptibles d'ouvrir des chemins réactionnels nouveaux, et permettent ainsi d'accéder à des propriétés catalytiques originales en regard de celles d'alliages plus classiques. Dans le cas de l'hydrogénation sélective du butadiène ou de l'acétylène, le site d'adsorption du composé insaturé inclut l'atome de fer isolé au centre d'un pentagone (motif FeAl_5), et deux atomes d'aluminium voisins, dans une géométrie triangulaire (Fig. 4). Ce schéma se retrouve sur plusieurs intermétalliques formés à partir d'un élément de transition et d'un métal pauvre (Al, Ga, etc), comme PdGa (Fig. 5) [27,28]. De façon semblable à ce qui a été montré sur la Fig. 4 pour le butadiène, l'acétylène est adsorbé en configuration di- σ , lié aux deux atomes de métal pauvre. Une fois hydrogéné (éthylène formé), la molécule se retrouve en configuration π à l'aplomb du métal de transition à la surface, et interagit moins fortement avec cette dernière. Par extension de ce qui a été établi sur le modèle S_{nano} de $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ [23], le chemin de la réaction sur $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$ pourrait être le suivant : l'adsorption du dihydrogène aurait lieu sur l'un des atomes de fer (Fe_I , Fig. 2b) tandis que l'atome voisin (Fe_{II} , Fig. 2b), immobiliserait la molécule à hydrogéner (butadiène ou acétylène). L'hydrogène atomique, formé par la dissociation de H_2 sur Fe_I , diffuserait alors vers Fe_{II} pour l'étape d'hydrogénation. La proximité relative des atomes de fer à la surface de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, bien qu'isolés au centre des arrangements atomiques pentagonaux des clusters de Henley (Fig. 2b), offrirait une configuration favorable à l'hydrogénation.

Malgré leurs arrangements atomiques similaires, les surfaces $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ et $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$ présentent des propriétés bien distinctes, tant du point de vue de l'adsorption de molécules (Fig. 4) que de l'activité catalytique (Fig. 3c). Cela suggère que les facteurs électroniques, notamment la modulation de la position en énergie de la bande d (Fig. 2c), joue un rôle important dans les propriétés catalytiques, comme dans le cas des SACs (*single-atom catalysts*) [29,30]. L'adsorption plus forte du butadiène sur $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ que sur $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ (Fig. 4) est cohérente avec une bande d d'états électroniques localisée plus près du niveau de Fermi pour $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ que pour $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ (la bande antiliante du système {molécule+surface} est moins remplie), comme le prédit le *modèle de la bande d* proposé par Nørskov [31] pour rationaliser les propriétés catalytiques des métaux de transition. Mais ce modèle est insuffisant pour rationaliser le comportement relativement similaire de Pd et $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, substantiellement différents, à la fois du point de vue de leur structure atomique et de leur structure électronique : bande d large et centrée à 1.83 eV en dessous du niveau de Fermi pour Pd, bande d étroite et centrée à 1.41 eV en dessous du niveau de Fermi pour $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ [18].

Quels apports de la chimie quantique pour les catalyseurs intermétalliques ?

Les calculs de chimie quantique se déroulent en plusieurs étapes, avec d'abord la détermination d'un modèle structural pour le catalyseur. Les approches les plus courantes débutent par le calcul des énergies de surface d'un ensemble de modèles structuraux issus de l'intuition ou d'une approche plus systématique, afin d'identifier le ou les modèles stables, c'est-à-dire présentant l'énergie de surface minimale dans le cas de surfaces étendues. L'étape suivante est généralement le calcul des propriétés d'adsorption de la surface vis-à-vis des réactifs, produits et intermédiaires réactionnels. Le nombre de sites d'adsorption peut être très grand vu la complexité structurale de certains intermétalliques, et le modèle de surface le plus stable peut évoluer en fonction de l'adsorption des réactifs. Enfin, les calculs de chimie quantique permettent la construction de scénarios atomistiques – chemins réactionnels – basés sur le calcul de profils d'énergie potentielle. Des modélisations multi-échelles permettent ensuite de prédire l'activité et la sélectivité du catalyseur à l'échelle macroscopique.

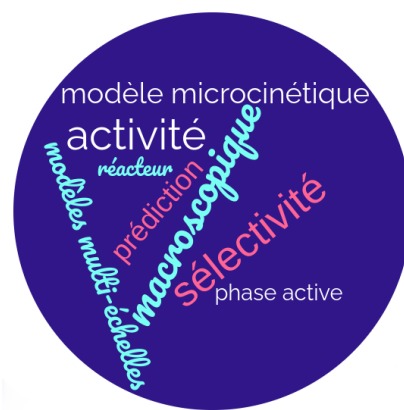
Modèles structuraux



Modèles atomistiques



Modèles macroscopiques



Encadré 3 : Vocables utilisés dans la modélisation de systèmes catalytiques hétérogènes.

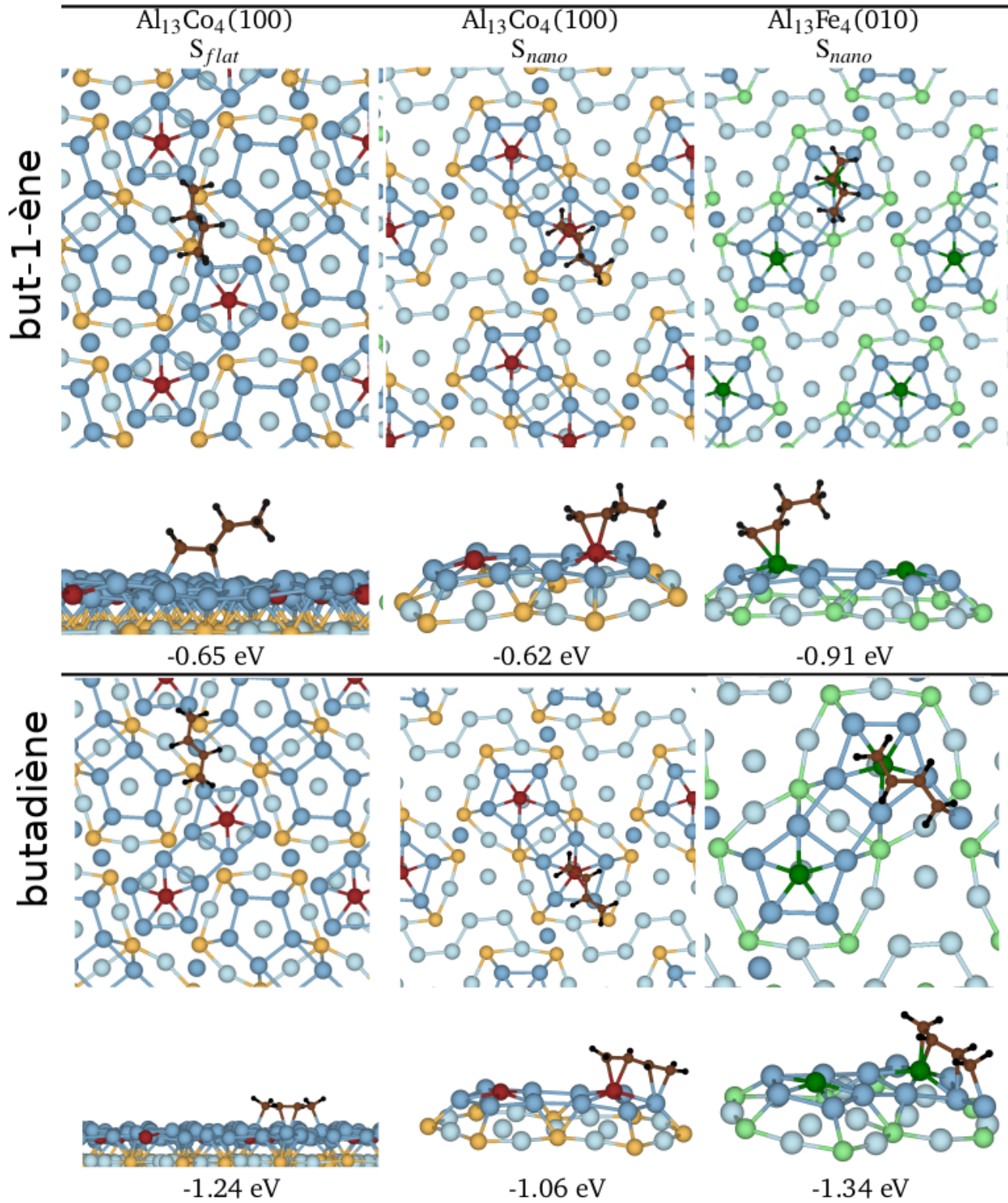


Figure 4 : Modèles DFT d'adsorption du but-1-ène et du butadiène sur $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ et $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$. Malgré les indices de Miller différents dus aux groupes d'espaces différents dans lesquels cristallisent les deux composés, les arrangements atomiques à la surface sont identiques. La terminaison S_{flat} est observée sous ultraviolet pour $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$. La phase active prédite sous conditions de réaction est S_{nano} . Les énergies d'adsorption sont indiquées. Adapté de [20].

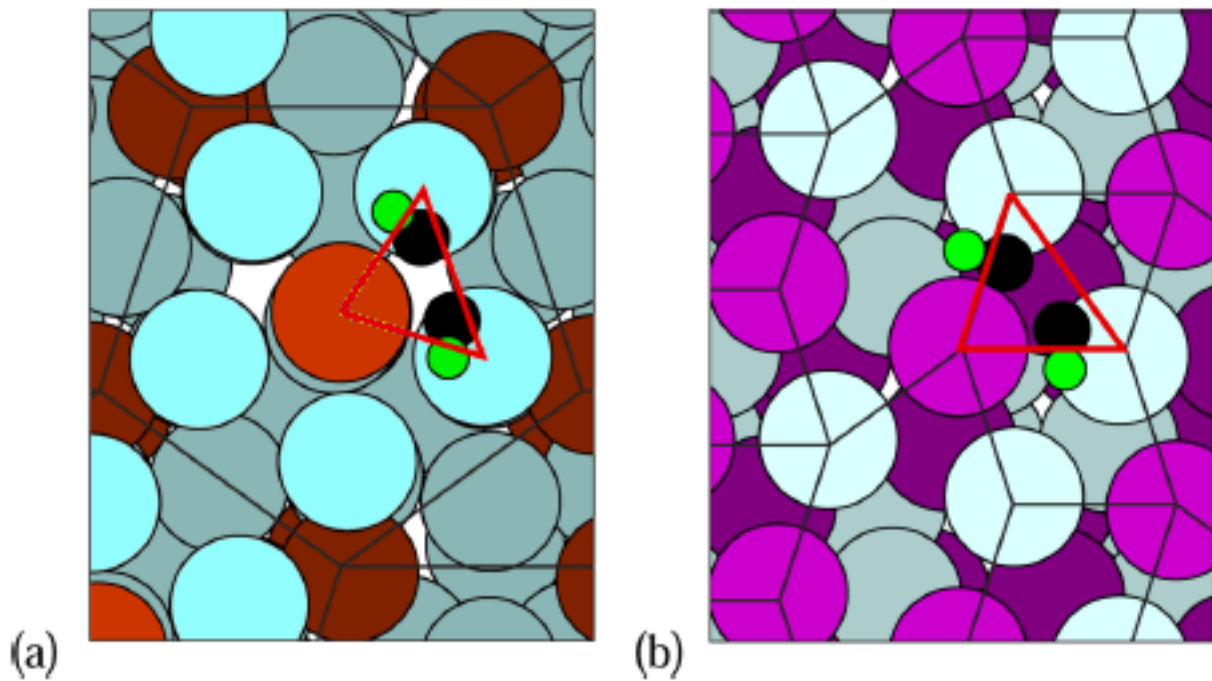


Figure 5 : Sites actifs des catalyseurs modèles $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ (a) et $\text{PdGa}(210)$ (b). La géométrie triangulaire (en rouge) de ces sites d'adsorption de l'acétylène est similaire, ce qui expliquerait les propriétés comparables de ces surfaces en hydrogénation sélective. Code couleur : Al = bleu, Co = brun, Pd = rose, Ga = blanc, C = noir, H = vert. Adapté de [27].

La compréhension des relations entre les propriétés catalytiques et la structure des catalyseurs intermétalliques complexes comme $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ n'est pas encore complète. Outre les effets liés au caractère ordonné de la structure atomique, la discussion précédente montre qu'il est nécessaire de prendre en compte à la fois des facteurs géométriques, liés aux arrangements atomiques spécifiques à la surface de ces composés, et des facteurs électroniques. Enfin, les propriétés intrinsèques des surfaces de ces matériaux peuvent être fortement modifiées par les conditions de réaction, comme le montre l'exemple de $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$...

Perspectives

Le développement de catalyseurs intermétalliques est rapide, pour un grand nombre de réactions chimiques en thermocatalyse, électrocatalyse ou photocatalyse [32]. Des obstacles freinent néanmoins leur utilisation industrielle, liés notamment à la difficulté de synthèse de nanoparticules intermétalliques de structure contrôlée. Quelques pistes pour stimuler les recherches sont suggérées.

Vers l'élaboration contrôlée de nanoparticules métalliques

À la suite des travaux fondateurs décrits dans les sections précédentes, des nanoparticules et films minces $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ supportés ont été élaborés par voies chimiques, respectivement dépôt en solution à partir de précurseurs triazènes [33] et dépôt en phase vapeur [34]. Cependant, des difficultés subsistent en termes de complexité/coût d'élaboration et d'instabilité catalytique. Des progrès dans l'élaboration de nanoparticules Fe-Al supportées par des approches de chimie verte sont donc attendus. Une voie possible et simple d'élaboration reposant sur l'interaction réactive métal-support [35], consisterait à soumettre le système métal/oxyde parent à un traitement thermique réducteur. Il s'agit en fait du processus inverse de l'oxydation préférentielle d'un métal très oxophile au sein d'un système bimétallique (e.g. Al dans Al-Fe), qui peut conduire à la séparation des phases (e.g. Fe/ Al_2O_3) [29].

Vers des modélisations plus efficaces

Comme illustré précédemment, les méthodes numériques, souvent basées sur la DFT, sont devenues un outil majeur de compréhension et de prédiction en nanocatalyse. Cependant, force est de constater que l'essentiel des études théoriques se sont jusqu'à présent concentrées sur les (nano)alliages de métaux de transition. Pourtant, les intermétalliques de type métal de transition-métal pauvre sont non seulement des catalyseurs efficaces mais permettent également de limiter la consommation de métaux rares. La combinaison de deux métaux permet également de contrôler les chemins réactionnels, via la stabilisation spécifique de certains intermédiaires réactionnels [36]. La modélisation des propriétés atomiques et électroniques de ces catalyseurs prometteurs, ainsi que des processus en jeu à leurs surfaces, est toutefois délicate. En effet, ils sont formés d'éléments chimiques présentant des propriétés électroniques relativement distinctes – métaux de transition marqués par une bande *d* étroite vs. métaux *sp* sujets à une forte délocalisation électronique – favorisant l'émergence de liaisons chimiques à caractère iono-covalent, tout en conservant un caractère métallique. De plus, leur complexité structurale rend ardue la détermination des sites actifs. Les méthodes d'apprentissage automatique (*machine learning* en anglais) permettant de déduire les propriétés d'adsorption à partir de l'apprentissage sur un nombre limité de sites, pourraient contribuer à une identification plus rapide de catalyseurs prometteurs. Enfin, des modélisations plus réalistes des propriétés catalytiques, incluant l'effet de la pression et de la température, sont attendues.

Quelles phases intermétalliques ?

Plusieurs autres phases existent dans le diagramme binaire Fe-Al (voir ci-dessus), et on pourrait raisonnablement penser qu'elles pourraient présenter des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis des réactions d'hydrogénation. Cette piste a été explorée dans le cas des composés riches en aluminium du diagramme binaire Co-Al : il s'est avéré que le comportement du catalyseur $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ était relativement unique parmi les binaires de la famille Co-Al. Outre les aluminures, d'autres systèmes intermétalliques constitués de fer ou/et nickel alliés à des éléments tels que Ga [37], Si [38] ou Zn [39] sont également prometteurs en catalyse hétérogène. Contrairement à la substitution du métal de transition (par exemple Co par Fe), qui implique un changement radical de structure électronique via notamment le déplacement de la bande *d* de plus de 500 meV, la substitution partielle

du métal pauvre par un élément chimique voisin permet de contrôler plus finement la structure électronique, et par conséquent d'optimiser les performances catalytiques. Ainsi $\text{Pd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x$ montre une activité maximale pour la semi-hydrogénation de l'acétylène pour $x \sim 0,3$ [40]. Cet exemple illustre également les perspectives offertes par les intermétalliques ternaires, dont seules quelques phases ont été testées en catalyse.

Enfin, avec l'engouement actuel pour les SACs et leur déclinaison en SAAs (*single-atom alloys*) [30], il est prévisible que les intermétalliques qui stabilisent à leur surface des centres actifs isolés – comme les atomes de fer dans $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ – aux propriétés électroniques et catalytiques inédites, se développent à l'avenir. Dans ce domaine, il sera intéressant de comprendre et contrôler l'influence de la nature du ligand coordonnant l'atome de fer, en comparant des systèmes tels que $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ et Fe-N-C (cf. article Jaouen *et al.* dans ce numéro).

Références

- [1] S.A. Theofanidis, V.V. Galvita, C. Konstantopoulos, H. Poelman, G.B. Marin, Fe-Based Nano-Materials in Catalysis, *Materials* **2018**, *11*, 831 <https://doi.org/10.3390/ma11050831> (DOI)
- [2] S. Kameoka, T. Tanabe, A.-P. Tsai, Al-Cu-Fe quasicrystals for steam reforming of methanol : a new form of copper catalysts. *Catal. Today* **2004**, *93-95*, 23-26 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.05.010> (DOI)
- [3] S.-T. Hong, Three-Dimensional Modeling of Quasicrystal Structures from X-ray Diffraction : An Icosahedral Al-Cu-Fe Alloy. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7354-7359 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00245> (DOI)
- [4] T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition* ; Edition ASM International, **1990**.
- [5] A. Taylor, R.M. Jones, Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 16-37 [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90213-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90213-0) (DOI)
- [6] A. Mulyawan, T. Terai, T. Fukuda, Interpretation of Fe-rich part of Fe-Al phase diagram from magnetic properties of A2-, B2-, and DO3-phases. *J. Alloys Compd* **2020**, *834*, 155140 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155140> (DOI)
- [7] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, K. Peters, Refinement of the Fe₄Al₁₃ structure and its relationship to the quasihomological homeotypical structures. *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 479-487 <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.6.479> (DOI)
- [8] P. Jeglic et al., M-Al-M Groups Trapped in Cages of Al₁₃M₄ (M=Co, Fe, Ni, Ru) Complex Intermetallic Phases as Seen via NMR, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 104201 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.104201> (DOI)
- [9] Ph. Scheid, C. Chatelier, J. Ledieu, V. Fournée, É. Gaudry, Bonding Network and Stability of Clusters : The Case Study of the Al₁₃TM₄ Pseudo-10fold Surfaces, *Acta Crystallogr. A* **2019**, *75*, 314-324 <https://doi.org/10.1107/S2053273319000202> (DOI)
- [10] G. T. de Laissardière, D. N. Manh, D. Mayou, Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides, *Prog. Mater. Sci.* **2005**, *50*, 679-788 <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.01.001> (DOI)
- [11] D. Dubaux et al., Metastable Al-Fe intermetallic stabilised by epitaxial relationship, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *533*, 147492 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147492> (DOI)
- [12] J. Ledieu et al., structural Investigation of the (010) Surface of the Al₁₃Fe₄ Catalyst, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 076102 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.076102> (DOI)
- [13] M. Armbrüster et al., Al₁₃Fe₄ as a Low-Cost Alternative for Palladium in Heterogeneous Hydrogenation. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 690–693, <https://doi.org/10.1038/nmat3347> (DOI)
- [14] M. Armbrüster et al., *Ordered Cobalt-Aluminium and Iron-Aluminium Intermetallic Compounds as Hydrogenation Catalysts*, European Patent 09157875.7, **2009**.
- [15] P. Gille, B. Bauer, M. Hahne, A. Smontara, J. Dolinsek, Single crystal growth of Al-based intermetallic phases being approximants to quasicrystals. *J. Cryst. Growth* **2011**, *318*, 1016-1020 <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.021> (DOI)
- [16] L. Piccolo, Al₁₃Fe₄ Selectively Catalyzes the Hydrogenation of Butadiene At Room Temperature, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9149-9151 <https://doi.org/10.1039/C3CC44987D> (DOI)
- [17] L. Piccolo, L. Kibis, The Partial Hydrogenation of Butadiene over Al₁₃Fe₄ : A Surface-Science Study of Reaction and Deactivation Mechanisms. *J. Catal.* **2015**, *332*, 112, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.09.018> (DOI)
- [18] L. Piccolo et al., Catalytic Properties of Al₁₃TM₄ Complex Intermetallics : Influence of the Transition Metal and the Surface Orientation On Butadiene Hydrogenation, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2019**, *20*, 557–567 <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1608792> (DOI)
- [19] R.R. Moyes, P. B. Wells, J. Grant, N. Salman, Electronic effects in butadiene hydrogenation catalysed by the transition metals. *Appl Catal A.* **2002**, *229*, 251-259 [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00033-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00033-9) (DOI)
- [20] E. Gaudry et al., Catalytic activation of a non-noble intermetallic surface through nanostructuring under hydrogenation conditions revealed by atomistic thermodynamics. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 7422-7431 <https://doi.org/10.1039/D0TA01146K> (DOI)
- [21] H. Shin et al., et al. Structure of the Orthorhombic Al₁₃Co₄(100) Surface Using LEED, STM and Ab Initio Studies. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 085411 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085411> (DOI)
- [22] E. Gaudry et al., Structure of the Al₁₃Co₄(100) Surface : Combination of Surface X-Ray Diffraction and Ab Initio Calculations, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 165406 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.165406> (DOI)
- [23] M. Krajčí, J. Hafner, Complex Intermetallic Compounds as Selective Hydrogenation Catalysts – A Case Study for the (100) Surface of Al₁₃Co₄, *J. Catal.* **2011**, *278*, 200-207 <https://doi.org/10.1021/jp212317u> (DOI)
- [24] D. Kandaskalov, V. Fournée, J. Ledieu, E. Gaudry, Adsorption Properties of the o-Al₁₃Co₄(100) Surface Towards Molecules Involved in the Semi-Hydrogenation of Acetylene, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 23032-2304 <https://doi.org/10.1021/jp504906r> (DOI)
- [25] C. Chatelier et al., The pseudo-twofold surface of the Al₁₃Co₄ catalyst : structure, stability, and hydrogen adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 39787-39797 <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09702> (DOI)
- [26] D. Kandaskalov, V. Fournée, J. Ledieu, E. Gaudry, Catalytic Semihydrogenation of Acetylene on the (100) Surface of the o-Al₁₃Co₄ Quasicrystalline Approximant : Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 18738-18745 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06175> (DOI)

- [27] J. Hafner, M. Krajci, Surfaces of Complex Intermetallic Compounds : Insights from Density Functional Calculations, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3378–3384 <https://doi.org/10.1021/ar500043z> (DOI)
- [28] M. Krajci, A.-P. Tsai, J. Hafner, Understanding the Selectivity of Methanol Steam Reforming on the (111) Surfaces of NiZn, PdZn and PtZn : Insights from DFT, *J. Catal.* **2015**, *330*, 6-18 <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.020> (DOI)
- [29] L. Piccolo, Restructuring effects of the chemical environment in metal nanocatalysis and single-atom catalysis. *Catal. Today*, **2021**, *373*, 80-97 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.052> (DOI)
- [30] E. H. Sykes, P. Christopher, Recent advances in single-atom catalysts and single-atom alloys : opportunities for exploring the uncharted phase space in-between, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2020**, *29*, 67-73 <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.06.004> (DOI)
- [31] J. K. Norskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, Density functional theory in surface chemistry and catalysis, *PNAS* **2011**, *108*, 937-943 <https://doi.org/10.1073/pnas.1006652108> (DOI)
- [32] L. Rössner, M. Armbrüster, Electrochemical Energy Conversion on Intermetallic Compounds : A Review. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2018–2062, <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04566> (DOI)
- [33] K. Soussi, S. Mishra, E. Jeanneau, J.-M. M. Millet, S. Daniele, Asymmetrically substituted triazenes as poor electron donor ligands in the precursor chemistry of iron(II) for iron-based metallic and intermetallic nanocrystals. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13055-13064, <https://doi.org/10.1039/C7DT02755A> (DOI)
- [34] L. Aviziotis et al., Chemical Vapor Deposition of Al₁₃Fe₄ Highly Selective Catalytic Films for the Semi-Hydrogenation of Acetylene. *Phys. Status Solidi A*, 2017, *215*, 1700692, <https://doi.org/10.1002/pssa.201700692> (DOI)
- [35] S. Penner, M. Armbrüster, Formation of Intermetallic Compounds by Reactive Metal-Support Interaction : A Frequently Encountered Phenomenon in Catalysis, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 374-392 <https://doi.org/10.1002/cctc.201402635> (DOI)
- [36] F. Brix, V. Desbuis, L. Piccolo, É. Gaudry, *J. Phys. Chem. Letters* **2020** *11* 7672-7678 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c02011> (DOI)
- [37] T.E.L. Smitshuysen et al., Optimizing Ni-Fe-Ga alloys into Ni₂FeGa for the Hydrogenation of CO₂ into Methanol. *ChemCatChem*. **2020**, *12*, 3265–3273 <http://doi.org/10.1002/cctc.202000174> (DOI)
- [38] X. Chen et al., Structure Investigation and Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Properties of Fe-Substituted Ni-Si Intermetallics, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 29052–29061 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10773> (DOI)
- [39] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sorensen, C. H. Christensen, J. Norskov, Identification of Non-Precious Metal Alloy Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene *Science* **2008**, *320*, 1320-1322 <https://doi.org/10.1126/science.1156660> (DOI)
- [40] O. Matselko et al., M. Revealing Electronic Influences in the Semihydrogenation of Acetylene. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 21891-21896 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05732> (DOI)