

Les catalyseurs intermétalliques Fe-Al

Une alternative au palladium pour les réactions d'hydrogénation ?

Résumé La découverte récente de plusieurs catalyseurs intermétalliques a renouvelé l'intérêt pour ces matériaux. Parmi eux, la phase $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 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 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 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.

Mots-clés Fer, composé intermétallique, catalyse hétérogène, surface, DFT, hydrogénation, approximant quasicristallin $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$.

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

The recent discovery of several catalytic intermetallic compounds has stimulated a renewed interest for these materials. Among them, the $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 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 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 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.

Keywords Iron, intermetallic compound, heterogeneous catalysis, surface, DFT, hydrogenation, $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ quasicrystalline approximant.

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, de l'énergie, dans la construction, mais aussi dans 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 combinent 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 des structures contenant des atomes placés aléatoirement sur les sites cristallographiques. Lorsque la structure de l'alliage est ordonnée avec une stœchiométrie définie (voir encadré 1), on parle de composés intermétalliques. Ces derniers offrent plusieurs avantages par rapport aux alliages précédents, généralement 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 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ formé d'éléments non critiques. Ce composé 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, les composés intermétalliques de composition Fe-Al sont présentés brièvement, et 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 ci-après. 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 pour la découverte et l'élaboration de nouveaux catalyseurs intermétalliques efficaces, composés d'éléments peu coûteux et largement disponibles.

Les 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

Encadré 1

Quels sont les différents types d'alliage ?

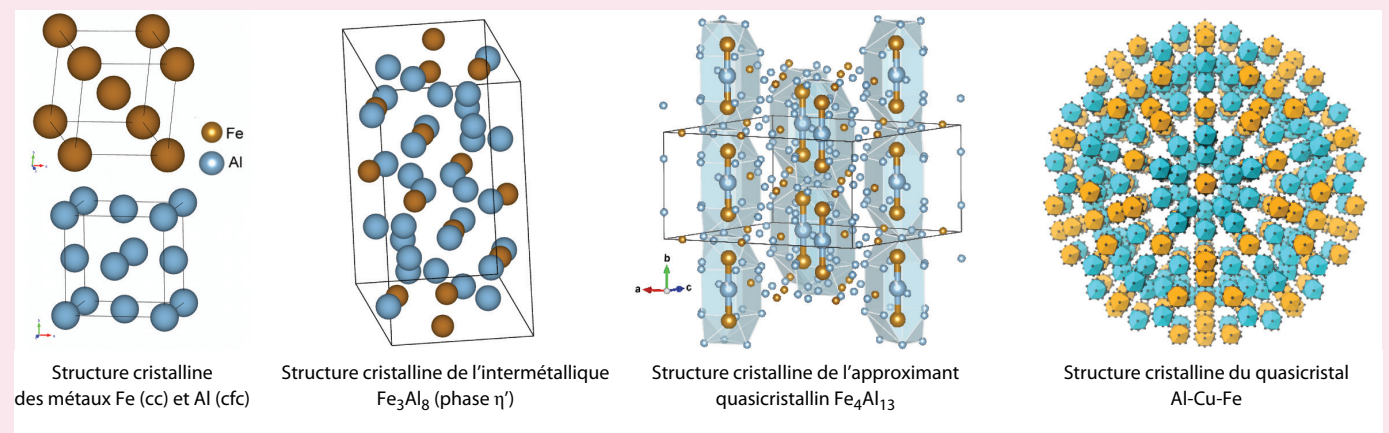
Les métaux ne sont généralement pas utilisés purs, mais sous forme d'alliages, c'est-à-dire combinés entre eux, afin d'optimiser les performances – mécaniques, chimiques, etc. – vis-à-vis d'applications. Lorsque les éléments métalliques ne sont que partiellement miscibles, le matériau est constitué de 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, soit en s'adaptant dans l'espace entre les atomes du solvant, c'est-à-dire dans des positions interstitielles. 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 maximale (limite de solubilité) en atomes de soluté au-delà de laquelle la structure cristalline est modifiée.

Lorsque la structure de l'alliage est ordonnée avec une stœchiométrie définie, on parle de *composé intermétallique*. La structure cristalline d'un tel composé défini est 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, mais 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, 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 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ (102 atomes par maille) est considéré comme un approximant des phases quasicristallines décagonales.



Le modèle structural du quasicristal est adapté de [3]. © 2017 American Chemical Society.
cc : cubique centré ; cfc : cubique à faces centrées. Codes couleur : orange : Fe ; bleu : Al.

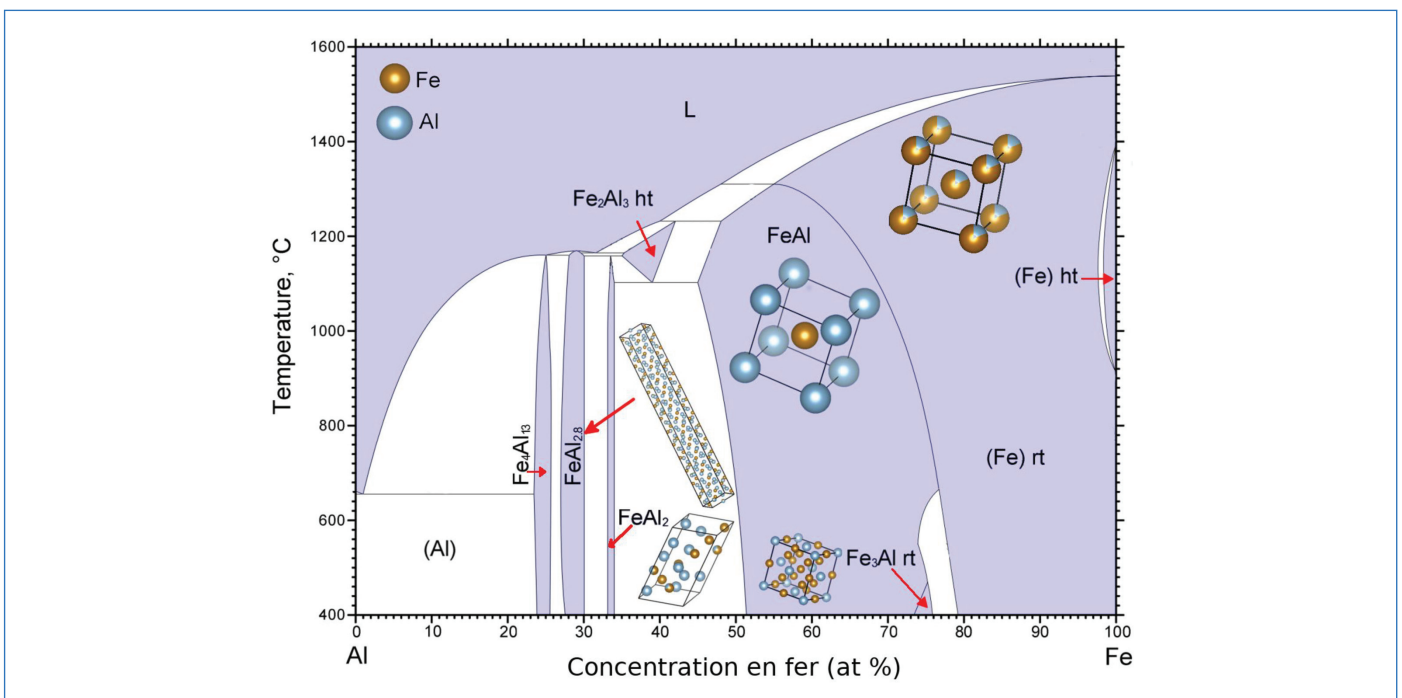


Figure 1 - Diagramme de phase extrait de Massalski *et al.* [4], augmenté de quelques structures cristallines d'intermétalliques et d'alliages Fe-Al. ht : structure à haute température ; rt : structure à température ambiante.

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, comme pour FeAl_{2,8}, 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 Fe-Al 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 (figure 2a et b). 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 Fe₄Al₁₃ sous la forme de colonnes de clusters allongés (encadré 1), sortes de cages contenant le motif Fe-Al-Fe [8].

La structure électronique de Fe₄Al₁₃, 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

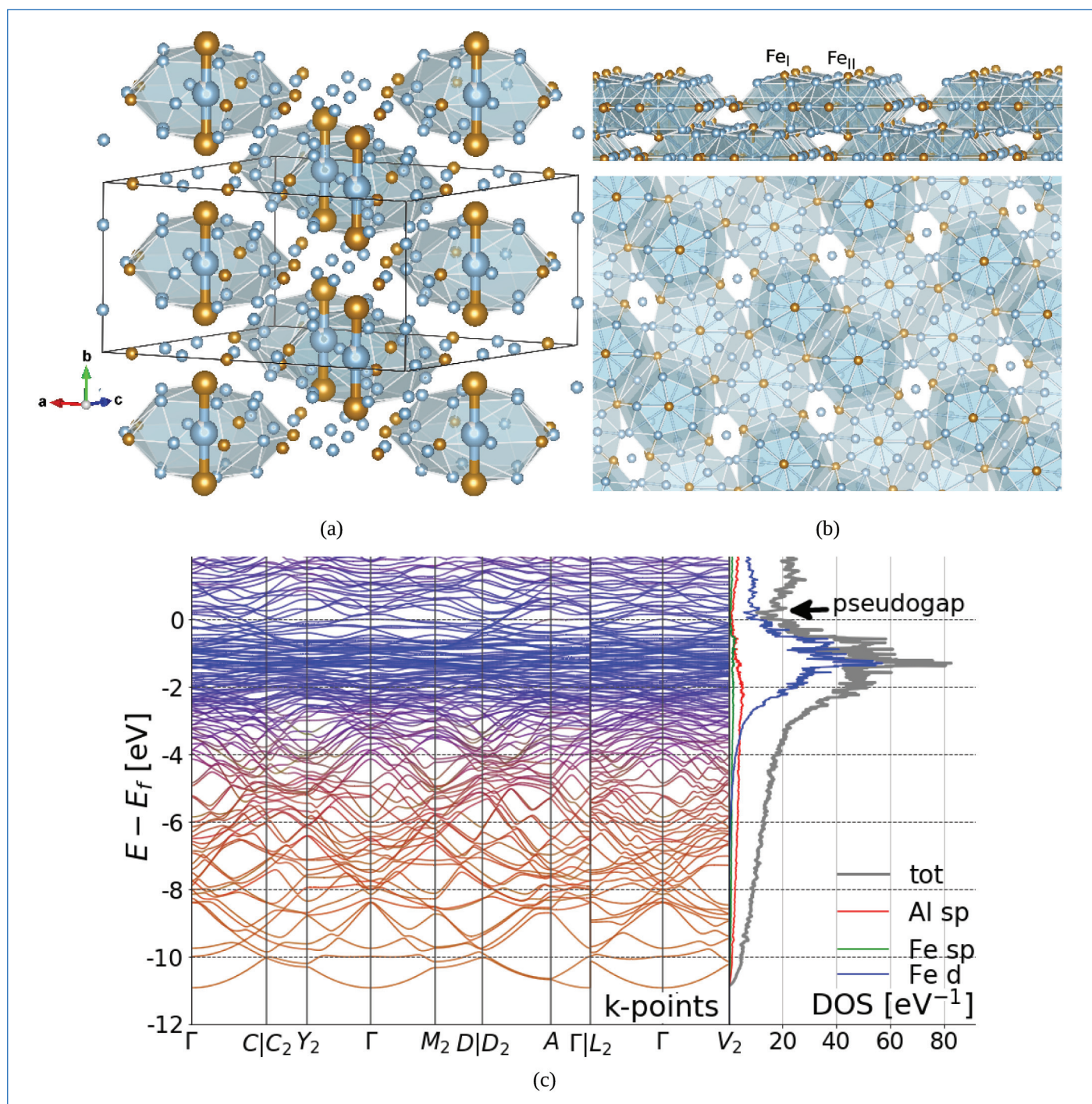


Figure 2 - Structure du cristal Fe₄Al₁₃ (a), structure de la surface Fe₄Al₁₃(010) vue de dessus et de côté (b), et structure électronique de Fe₄Al₁₃ (structure de bande et densité d'états, extraites de [9]). Les clusters de Henley apparaissent en bleu et le groupe moléculaire linéaire Fe-Al-Fe se distingue.

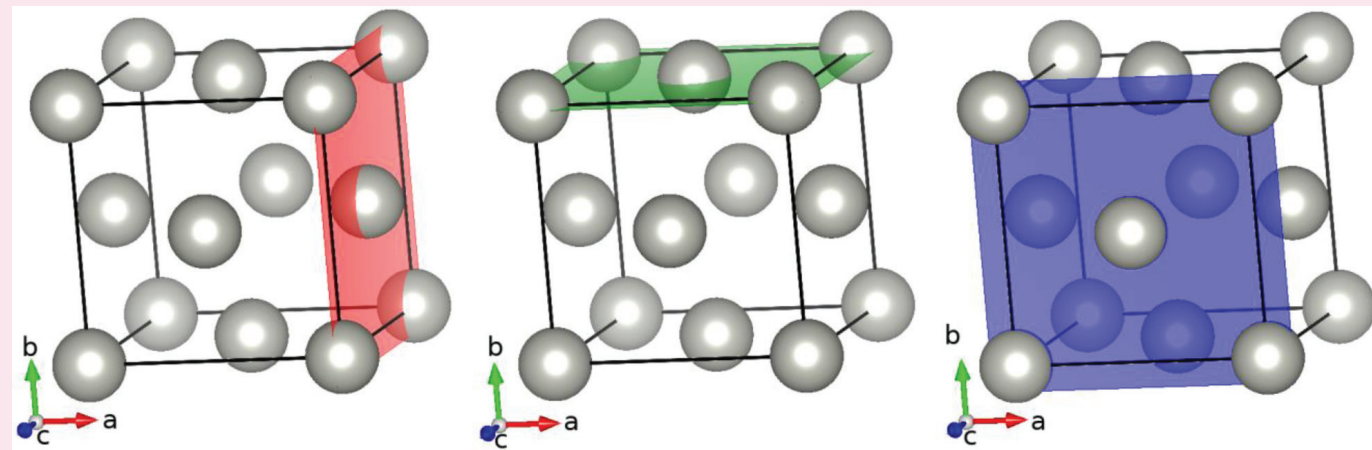
Encadré 2

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 estimant 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) d'un métal 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} . 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.



états Al-*sp* (figure 2c, zone orange). À plus haute énergie, un maximum apparaît dans la densité d'états, dû aux états Fe-*d* (figure 2c, bandes plates, zone bleue). 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 Fe₄Al₁₃. 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 Fe₄Al₁₃ 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 Fe₄Al₁₃ prohibe ces couplages directs : la bande *d* de Fe₄Al₁₃ est ainsi beaucoup plus fine que celle du fer pur [18].

Les structures de surface des intermétalliques peuvent souvent 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 Fe₂Al₉(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 Fe₄Al₁₃(010) (figure 2b) : les clusters de Henley émergent à la surface [12]. La surface présente ainsi une morphologie nanostructurée qui offre d'excellentes propriétés catalytiques vis-à-vis des réactions d'hydrogénation, détaillées ci-après.

Le catalyseur modèle Fe₄Al₁₃(010) : des performances comparables à celles de Pd(100) en hydrogénation sélective

Dès 2009, Armbrüster *et al.* ont rapporté les performances exceptionnelles de l'intermétallique non noble Fe₄Al₁₃ en hydrogénation partielle de l'acétylène en éthylène, étudiée en phase gazeuse sous flux à 200 °C [13-14] (figure 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 Pd/Al₂O₃, peu actif et dont la sélectivité en éthylène diminue avec le temps. L'intermétallique a de plus montré une stabilité catalytique élevée. Quant au fer et à l'aluminium seuls, que ce soit sous forme supportée Fe/Al₂O₃ ou sous forme de poudre pure, ils sont inactifs en hydrogénation de l'acétylène. Les performances inattendues de la phase Fe₄Al₁₃ ont été attribuées à l'isolement des atomes de fer dans la matrice d'aluminium (figure 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 Co₄Al₁₃. Dans l'étude d'Armbrüster *et al.*, 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 impossible 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

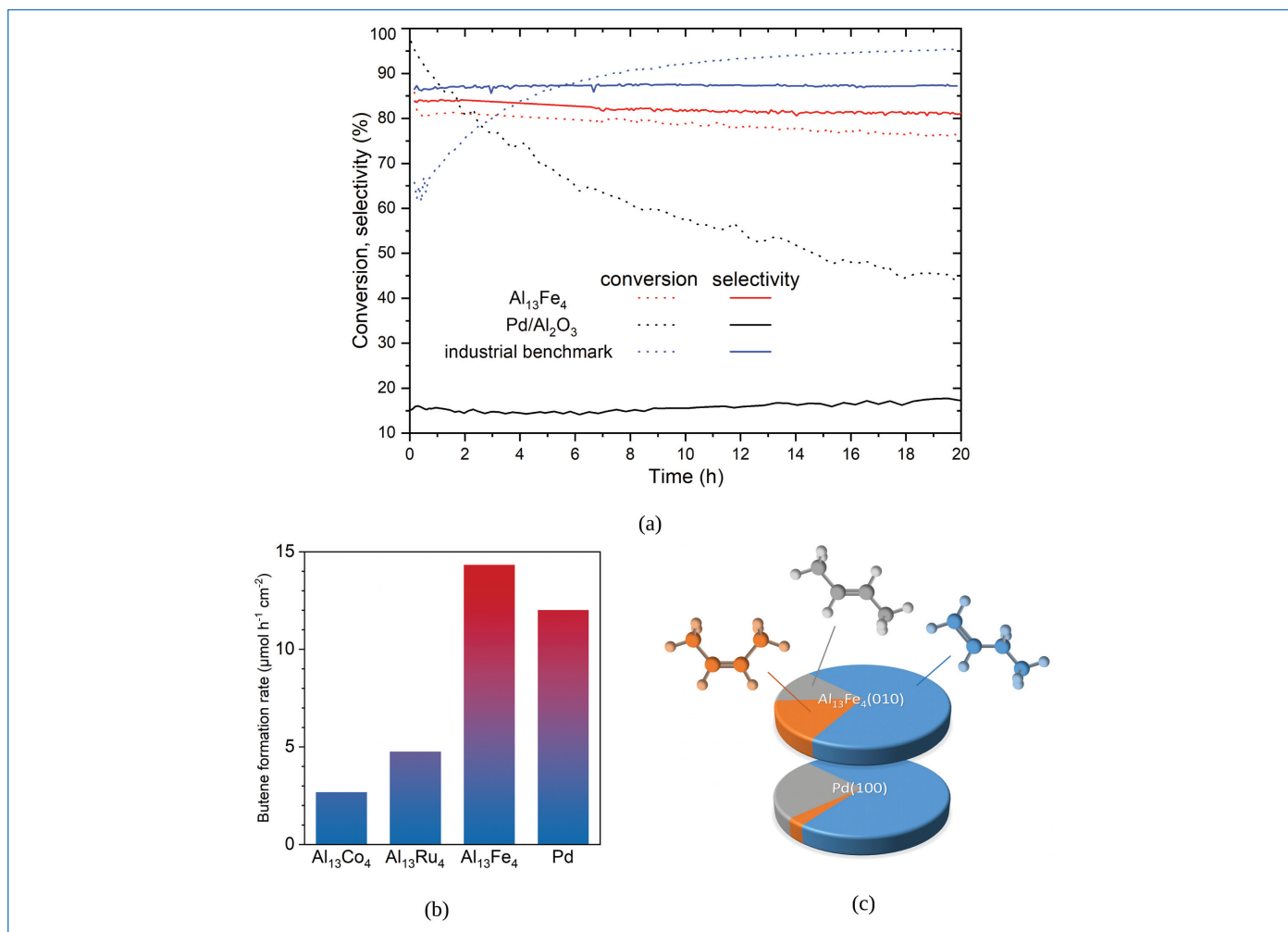


Figure 3 - (a) Conversion et sélectivité en éthylène des catalyseurs Fe₄Al₁₃ et Pd/Al₂O₃, et d'un catalyseur industriel de référence en semi-hydrogénation de l'acétylène (conditions réactionnelles : 0,5 % C₂H₂, 5 % H₂, 50 % C₂H₄ dans He à pression atmosphérique, débit total 30 ml/min, 20 mg). Image adaptée de [14]. (b) Comparaison des vitesses initiales de formation du butène par hydrogénation du butadiène (pressions initiales : C₄H₆ 60 Pa, H₂ 600 Pa, température 24 °C) sur les surfaces (100) des monocristaux Co₄Al₁₃ et Ru₄Al₁₃, la surface (010) du monocristal Fe₄Al₁₃ et la surface (100) du monocristal Pd. Adapté de [18]. (c) Distributions des produits d'hydrogénation du butadiène sur des catalyseurs modèles monocristallins Fe₄Al₁₃ et Pd (conditions identiques à b)). Adapté de [17].

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.

Nous avons ainsi montré que Fe₄Al₁₃(010) catalysait efficacement l'hydrogénation partielle du butadiène en phase gazeuse, avec une sélectivité initiale en butène de 100 % qui diminue légèrement au profit du butane lorsque la conversion de butadiène augmente [16-17]. À température ambiante, Fe₄Al₁₃(010) est aussi actif que Pd(100) et beaucoup plus actif que les composés isostructuraux des systèmes binaires Co-Al ou Ru-Al [18] (figure 3b). Il est également intéressant d'observer que la distribution des butènes (but-1-ène, *cis*-but-2-ène et *trans*-but-2-ène, figure 3c) est inhabituelle dans le cas de Fe₄Al₁₃(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].

Malgré les performances exceptionnelles et inattendues du système Fe₄Al₁₃ 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 Fe₄Al₁₃(010) peut être régénérée par chauffage à 750 °C sous ultravide. De même, les poudres ont pu être régénérées par traitement réducteur [14].

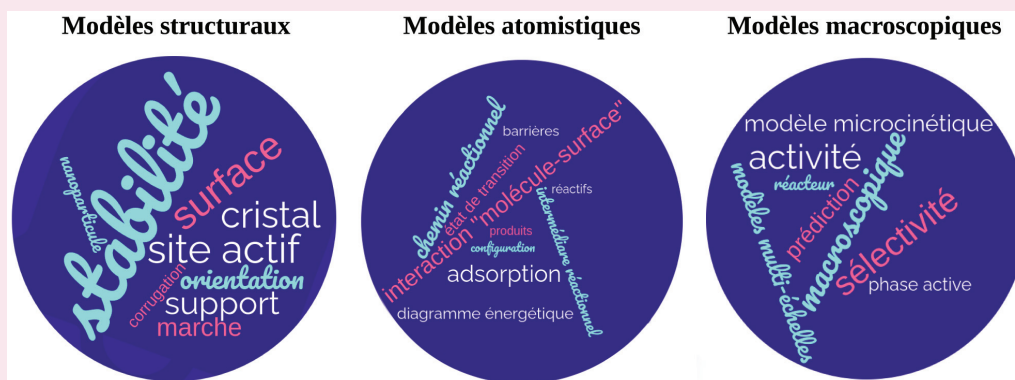
Relations structure-propriétés catalytiques : apports de la chimie théorique

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 Co₄Al₁₃ [20-23] qui peuvent servir de point de départ à l'étude de Fe₄Al₁₃(010). Malgré des indices de Miller différents dus aux groupes d'espace dans lesquels cristallisent les deux composés, les arrangements atomiques locaux à la surface sont identiques. Les calculs

Encadré 3

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.



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 [20-21], pourrait évoluer sous conditions réactives vers une terminaison nanostructurée S_{nano} , formée des clusters de Henley décrits plus haut [24]. Dans le cas de $Fe_4Al_{13}(010)$, le modèle structural S_{nano} est cohérent avec les observations expérimentales sous ultravide [12] (figure 2b et figure 4). 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 (la distance Fe-Fe la plus courte est d'environ 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} [25-26]. Sur les deux surfaces S_{nano} , le butadiène s'adsorbe sur l'atome de fer et les atomes d'aluminium voisins, alors que 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 (figure 4). Les énergies d'adsorption indiquées, issues de calculs DFT réalisés à $T = 0$ et $P = 0$, évoluent sous conditions de réaction ($T = 300$ K, $P = 660$ Pa), mais les tendances restent identiques [24]. Ces calculs donnent des clés pour comprendre les mesures expérimentales montrant une sélectivité en butène plus grande sur $Co_4Al_{13}(100)$ que sur $Fe_4Al_{13}(010)$. Ainsi, le but-1-ène, une fois formé sur $Co_4Al_{13}(100)$, désorbe spontanément en conditions de réaction, ce qui rend impossible son hydrogénation en butane. Au contraire, sur $Fe_4Al_{13}(010)$, la désorption du but-1-ène formé n'est pas spontanée, rendant ainsi possible la formation de butane. Les calculs des chemins réactionnels réalisés sur $Co_4Al_{13}(100)$ en utilisant les modèles S_{nano} et S_{flat} vont également dans le sens d'une sélectivité importante de $Co_4Al_{13}(100)$ vis-à-vis de l'hydrogénation de l'acétylène [22, 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 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. 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 [27-28] (figure 5). 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 pour le modèle S_{nano} de $Co_4Al_{13}(100)$ [22], le chemin de la réaction sur $Fe_4Al_{13}(010)$ pourrait être le suivant : l'adsorption du dihydrogène aurait lieu sur l'un des atomes de fer (Fe_I , figure 2b), tandis que l'atome voisin (Fe_{II} , figure 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 Fe_4Al_{13} , bien qu'isolés au centre des arrangements atomiques pentagonaux des clusters de Henley (figure 2b), offrirait une configuration favorable à l'hydrogénation.

Malgré leurs arrangements atomiques similaires, les surfaces $Co_4Al_{13}(100)$ et $Fe_4Al_{13}(010)$ présentent donc des propriétés bien distinctes, tant du point de vue de l'adsorption de molécules (figure 4) que de l'activité catalytique (figure 3c). Cela suggère que les facteurs électroniques, notamment la modulation de la position en énergie de la bande d (figure 2c), jouent un rôle important dans les propriétés catalytiques, comme dans le cas des SAC (« single-atom catalysts ») [29-30]. L'adsorption plus forte du butadiène sur Fe_4Al_{13} que sur

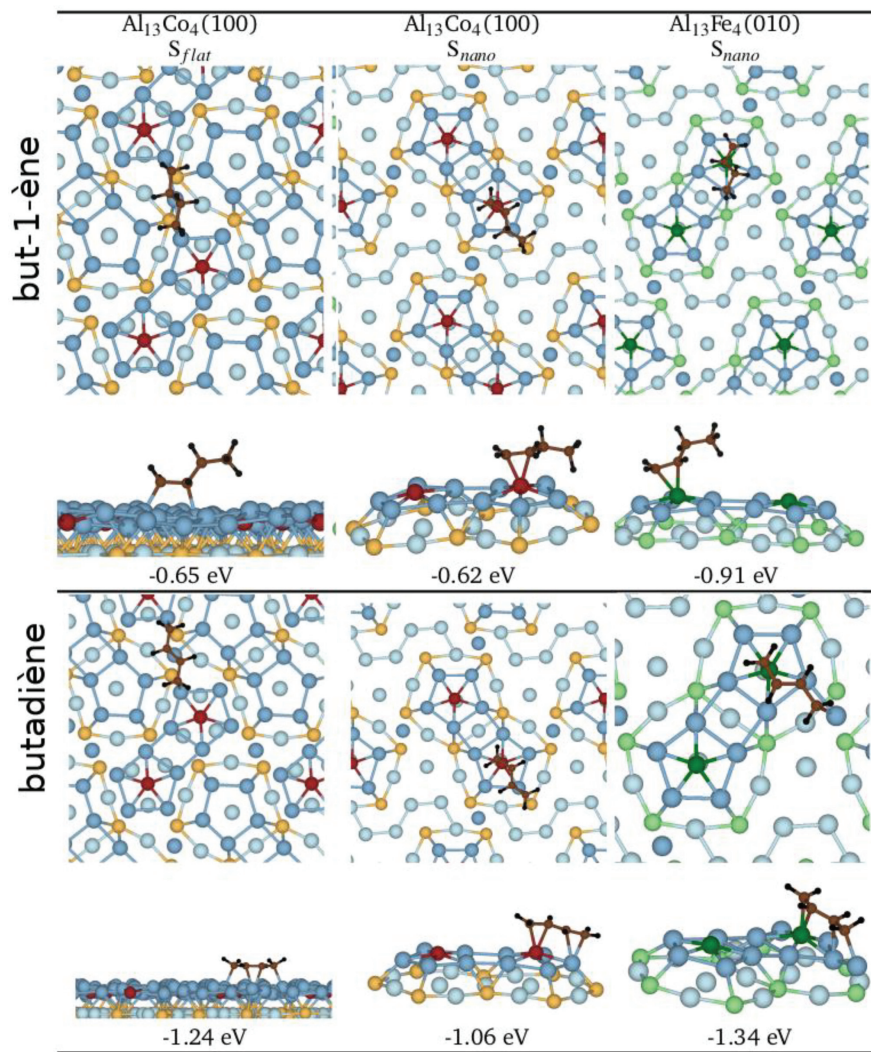


Figure 4 - Modèles DFT d'adsorption du but-1-ène et du butadiène sur $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ et $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$. Malgré les indices de Miller différents dus aux groupes d'espace différents dans lesquels cristallisent les deux composés, les arrangements atomiques à la surface sont identiques. La terminaison S_{flat} est observée sous ultravide pour $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ alors que S_{nano} est observée sous ultravide pour $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}(010)$. La phase active prédite sous conditions de réaction est S_{nano} . Les énergies d'adsorption sont indiquées. (Adapté de [24]).

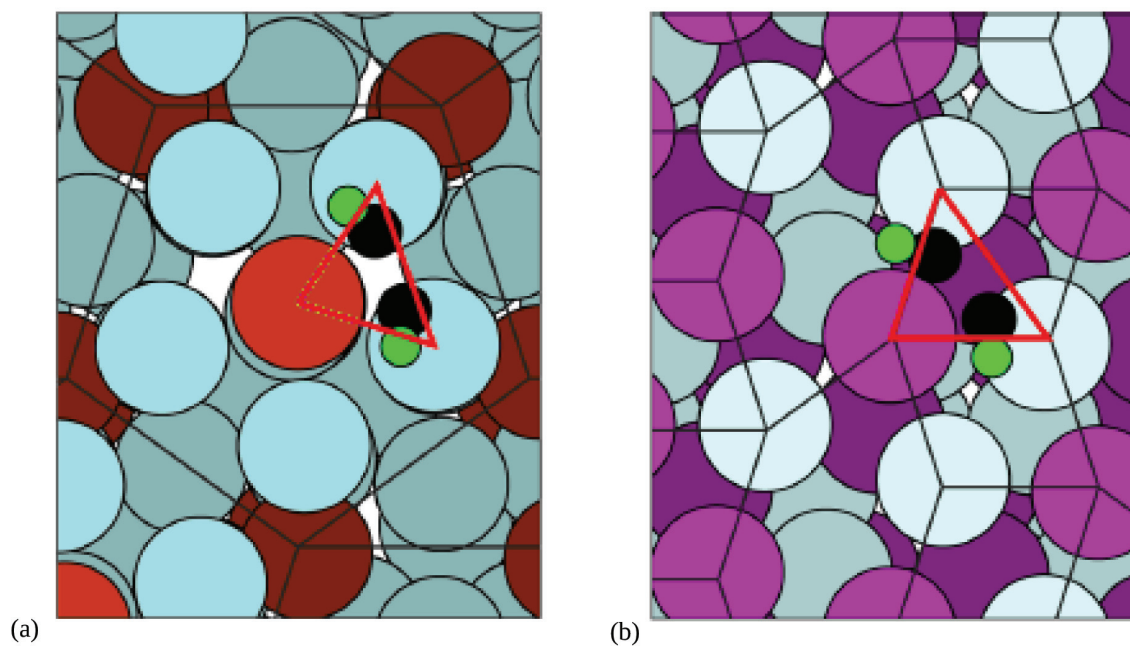


Figure 5 - Sites actifs des catalyseurs modèles $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$ (a) et $\text{PdGa}(210)$ (b). La géométrie triangulaire (en rouge) de ces sites d'adsorption de l'acétylène est similaire, ce qui expliquerait les propriétés comparables de ces surfaces en hydrogénation sélective. Codes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

$\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ (figure 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 *et al.* pour rationaliser les propriétés catalytiques des métaux de transition [31]. 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].

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 $\text{Co}_4\text{Al}_{13}(100)$.

Vers de nouveaux catalyseurs prometteurs

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 ci-après.

Vers l'élaboration contrôlée de nanoparticules métalliques

À la suite des travaux fondateurs décrits précédemment, 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 consisterait à soumettre le système métal/oxyde parent à un traitement thermique réducteur [35]. 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 de fin de série-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 [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 ionocovalent, 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 »), 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 [24].

Quelles phases intermétalliques ?

Plusieurs autres phases existent dans le diagramme binaire Fe-Al (figure 1) qui 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, Si ou Zn sont également prometteurs en catalyse hétérogène [37-39]. 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 en semi-hydrogénation de l'acétylène pour $x \sim 0,3$ [40]. Cet exemple illustre les perspectives offertes par les intermétalliques ternaires, dont seules quelques phases ont été testées en catalyse.

Enfin, avec l'engouement actuel pour les SAC et leur déclinaison en SAA (« single-atom alloys ») [30], il est prévisible que les intermétalliques présentant 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 de F. Jaouen et coll. dans ce numéro).

[1] S.A. Theofanidis, V.V. Galvita, C. Konstantopoulos, H. Poelman, G.B. Marin, Fe-based nanomaterials in catalysis, *Materials*, **2018**, *11*, 831.

[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*, p. 23-26.

[3] S.-T. Hong, Three-dimensional modeling of quasicrystal structures from X-ray diffraction: an icosahedral Al-Cu-Fe alloy, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, p. 7354-59.

[4] T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., 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*, p. 16-37.

[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.

- [7] J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, K. Peters, Refinement of the $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ structure and its relationship to the quasihomological homeotypical structures, *Z. Kristallogr.*, **1994**, 209, p. 479-487.
- [8] P. Jeglic *et al.*, M-Al-M groups trapped in cages of Al_{13}M_4 (M=Co, Fe, Ni, Ru) complex intermetallic phases as seen via NMR, *Phys. Rev. B*, **2010**, 82, 104201.
- [9] P. Scheid, C. Chatelier, J. Ledieu, V. Fournée, É. Gaudry, Bonding network and stability of clusters: the case study of the $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ pseudo-tenfold surfaces, *Acta Crystallogr. A*, **2019**, 75, p. 314-324.
- [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, p. 679-788.
- [11] D. Dubaux *et al.*, Metastable Al-Fe intermetallic stabilised by epitaxial relationship, *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 533, 147492.
- [12] J. Ledieu *et al.*, Structural investigation of the (010) surface of the $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ catalyst, *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, 110, 076102.
- [13] M. Armbrüster *et al.*, Ordered cobalt-aluminium and iron-aluminium intermetallic compounds as hydrogenation catalysts, European Patent 09157875.7, **2009**.
- [14] M. Armbrüster *et al.*, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ as a low-cost alternative for palladium in heterogeneous hydrogenation, *Nat. Mater.*, **2012**, 11, p. 690-693.
- [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, p. 1016-1020.
- [16] L. Piccolo, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ selectively catalyzes the hydrogenation of butadiene at room temperature, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, p. 9149-51.
- [17] L. Piccolo, L. Kibis, The partial hydrogenation of butadiene over $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$: a surface-science study of reaction and deactivation mechanisms, *J. Catal.*, **2015**, 332, p. 112-118.
- [18] L. Piccolo *et al.*, Catalytic properties of $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ complex intermetallics: influence of the transition metal and the surface orientation on butadiene hydrogenation, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **2019**, 20, p. 557-567.
- [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, p. 251-259.
- [20] H. Shin *et al.*, Structure of the orthorhombic $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ surface using LEED, STM and ab initio studies, *Phys. Rev. B*, **2011**, 84, 085411.
- [21] E. Gaudry *et al.*, Structure of the $\text{Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ surface: combination of surface X-ray diffraction and ab initio calculations, *Phys. Rev. B*, **2016**, 94, 165406.
- [22] M. Krajčí, J. Hafner, Complex intermetallic compounds as selective hydrogenation catalysts – A case study for the (100) surface of $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, *J. Catal.*, **2011**, 278, p. 200-207.
- [23] D. Kandaskalov, V. Fournée, J. Ledieu, E. Gaudry, Catalytic semihydrogenation of acetylene on the (100) surface of the $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ quasicrystalline approximant: density functional theory study, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, p. 18738-745.
- [24] 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, p. 7422-31.
- [25] D. Kandaskalov, V. Fournée, J. Ledieu, E. Gaudry, Adsorption properties of the $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4(100)$ surface towards molecules involved in the semi-hydrogenation of acetylene, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, p. 23032-041.
- [26] C. Chatelier *et al.*, The pseudo-twofold surface of the $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ catalyst: structure, stability, and hydrogen adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, p. 39787-797.
- [27] J. Hafner, M. Krajci, Surfaces of complex intermetallic compounds: insights from density functional calculations, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, p. 3378-84.
- [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, p. 6-18.
- [29] L. Piccolo, Restructuring effects of the chemical environment in metal nanocatalysis and single-atom catalysis, *Catal. Today*, **2021**, 373, p. 80-97.
- [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, p. 67-73.
- [31] J.K. Norskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, Density functional theory in surface chemistry and catalysis, *PNAS*, **2011**, 108, p. 937-943.
- [32] L. Rössner, M. Armbrüster, Electrochemical energy conversion on intermetallic compounds: a review, *ACS Catal.*, **2019**, 9, p. 2018-62.
- [33] K. Soussi, S. Mishra, E. Jeanneau, J.-M.M. Millet, S. Daniele, Asymmetrically substituted triazines as poor electron donor ligands in the precursor chemistry of iron(II) for iron-based metallic and intermetallic nanocrystals, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, p. 13055-064.
- [34] L. Aviziotis *et al.*, Chemical vapor deposition of $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ highly selective catalytic films for the semi-hydrogenation of acetylene, *Phys. Status Solid A*, **2017**, 215, 1700692.
- [35] S. Penner, M. Armbrüster, Formation of intermetallic compounds by reactive metal-support interaction: a frequently encountered phenomenon in catalysis, *ChemCatChem*, **2015**, 7, p. 374-392.
- [36] F. Brix, V. Desbuis, L. Piccolo, É. Gaudry, *J. Phys. Chem. Letters*, **2020**, 11, p. 7672-78.
- [37] T.E.L. Smitshuysen *et al.*, Optimizing Ni-Fe-Ga alloys into Ni_2FeGa for the hydrogenation of CO_2 into methanol, *ChemCatChem*, **2020**, 12, p. 3265-73.
- [38] X. Chen *et al.*, Structure investigation and dibenzothiophene hydrodesulfurization properties of Fe-substituted Ni-Si intermetallics, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, p. 29052-061.
- [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, p. 1320-22.
- [40] O. Matselko *et al.*, Revealing electronic influences in the semihydrogenation of acetylene, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, p. 21891-896.

Émilie GAUDRY*¹, professeure, et Laurent PICCOLO², chargé de recherche au CNRS.

¹ Université de Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour, Nancy.

² Université de Lyon, UCBL et CNRS, IRCELYON, Villeurbanne.

* Emilie.Gaudry@univ-lorraine.fr

Congrès SCF2023

26 au 28 juin 2023

Cité des Congrès de Nantes

Chimie, Lumière, Couleur

Week-end Grand Public
au Muséum de Nantes : 24 et 25 juin 2023

<http://scf2023.fr/> | contact@scf2023.fr

- Ouverture des inscriptions et des soumissions : 1^{er} septembre 2022
- Fermeture des soumissions : fin février 2023