

Le fer en catalyse

Le fer en catalyse : éléments d'introduction

Le fer, un élément d'avenir : pourquoi ?

Parler du fer en catalyse, alors que l'expression « catalyse par les métaux » évoque davantage, *a priori*, les métaux employés dans les grands procédés de catalyse homogène, de catalyse hétérogène et d'électrochimie que sont le platine, le palladium ou le nickel, c'est tout d'abord parler de la caractéristique immédiate qui fait l'intérêt du fer : son abondance, un critère incontournable lorsque l'on traite de la maîtrise de l'exploitation des ressources naturelles, en l'occurrence des ressources minérales. Remplacer les catalyseurs au platine, au palladium ou au nickel, ou pallier leurs limites, en leur substituant des catalyseurs au fer, utilisé seul ou en combinaison : c'est le leitmotiv que vous retrouverez au long de ce dossier, décliné selon les thématiques abordées.

Le fer représente environ 5 % de la masse de la croûte terrestre (soit 63 000 ppm), ce qui fait de lui le deuxième métal le plus abondant après l'aluminium. Il s'inscrit loin devant, par exemple, le nickel (90 ppm) et le cobalt (20 ppm), ou, à l'autre extrême de l'échelle d'abondance, le platine (0,004 ppm) et le rhodium (0,0007 ppm). Les propriétés catalytiques du platine sont certes connues et exploitées depuis deux siècles, mais sa production annuelle est limitée à quelque 180 tonnes et cantonnée presque uniquement à deux zones géographiques, l'Afrique australe pour 80 % (Afrique du Sud, Zimbabwe) et la Russie pour 12 %. À titre de comparaison, la production

de minerai de fer s'est élevée en 2021 à 2,6 milliards de tonnes – utilisées à 98 % en sidérurgie. Les ressources mondiales sont quant à elles estimées à plus de 800 milliards de tonnes de minerai exploitable [1]. Le fer étant de surcroît un métal dont le recyclage est effectif, la pénurie pour la chimie n'est pas pour demain [2].

En tant que ressource facile d'accès, le fer présente un prix évidemment extrêmement attractif (il est à noter que contrairement aux autres métaux, le cours du fer ne s'établit pas par rapport au métal, mais par rapport à ses minerais). Pour illustration, le *tableau* regroupe les prix des métaux des groupes 8 à 12 du tableau périodique (ont été exclus l'osmium, très peu utilisé en catalyse du fait de sa rareté et de sa toxicité, et le mercure, pour les spécificités de son état physique en conditions ambiantes... et sa toxicité). Le prix au kg accessible sur les sites de courtage a été converti en prix par mole de métal, puis comparé à celui du fer pris comme référence. Il en ressort des écarts de coût considérables qui s'étalent sur six ordres de grandeur, difficiles à amortir simplement en diminuant dans le réacteur la quantité de métal onéreux.

L'innocuité de la plupart des composés au fer, autre critère à prendre en compte lorsque l'on vise une « chimie plus verte », participe également à son intérêt. Ceci le distingue en particulier du nickel, recensé comme allergisant et comme cancérigène possible à l'état métallique, et dont la poussière et les dérivés sont connus pour leur toxicité. Comme le

Tableau - Prix des métaux des groupes 8 à 12 sur la période janvier-février 2022 et comparaison (source : www.dailymetalprice.com, consultée le 16 février 2022⁽¹⁾). Le changement de couleur des cases traduit un changement d'ordre de grandeur dans le coût du métal rapporté à 1 mol, relativement à celui du fer. Il a été considéré pour le calcul que le minerai de fer était constitué de magnétite Fe₃O₄.

Fe (minerai) 0,1 \$ / kg 0,008 \$ / mol mét 1 (référence)	Co 70 \$ / kg 4,1 \$ / mol mét 500	Ni 22 \$ / kg 1,3 \$ / mol mét 170	Cu 10 \$ / kg 0,6 \$ / mol mét 80	Zn 4 \$ / kg 0,3 \$ / mol mét 40
Ru 17 000 \$ / kg 1 700 \$ / mol mét 210 000	Rh 534 000 \$ / kg 55 000 \$ / mol mét 6 900 000	Pd 64 000 \$ / kg 6 800 \$ / mol mét 850 000	Ag 750 \$ / kg 80 \$ / mol mét 10 000	Cd 320 \$ / kg 36 \$ / mol mét 4 500
	Ir 127 000 \$ / kg 24 400 \$ / mol mét 3 000 000	Pt 32 000 \$ / kg 6 200 \$ / mol mét 780 000	Au 59 000 \$ / kg 11 600 \$ / mol mét 1 500 000	

rappellent plusieurs articles de ce numéro, le fer est enfin un élément central dans les processus biologiques. Tant les hémoprotéines que les enzymes au fer servent d'inspiration aux chimistes dans la création de systèmes biomimétiques, versions « simplifiées » et néanmoins efficaces des catalyseurs naturels (articles de V. Artero, F. Jaouen, A.B. Sorokin et coll.) [3].

Le fer n'est pas un nouveau venu

Les contributions à ce numéro spécial ont toutes trait à des applications en chimie de synthèse, ou en transformation/production de petites molécules inorganiques dans le domaine de l'énergie (principalement H₂, O₂ et CO₂). Vous découvrirez que les travaux récents présentés ici s'inscrivent parfois dans la lignée de résultats obtenus dans la seconde moitié du XX^e siècle, et restés parfois anecdotiques face à la compétition de systèmes catalytiques plus performants à base de métaux précieux, ou en raison de la difficulté à élucider les mécanismes de réaction.

Mais il faut rappeler que le fer est déjà central dans d'autres domaines de la catalyse, en chimie de dépollution (oxydation catalytique de polluants gazeux, décomposition des polluants azotés par des zéolithes au fer, catalyse de type Fenton en phase liquide) et en production de gros tonnage. Le fer est le constituant principal du catalyseur de synthèse de l'ammoniac dans le procédé Haber-Bosch (N₂ + 3 H₂ = 2 NH₃), l'un des principaux procédés de l'industrie chimique de base. L'affinité du fer pour les ligands nitrure ou diazote et sa capacité à catalyser la réduction de N₂ sont rappelées dans plusieurs contributions (C. Darcel, M. Robert, A.B. Sorokin et coll.). J.-L. Dubois (Arkema) présente dans son article un rappel des procédés catalytiques construits sur le fer pour lesquels existent des applications industrielles.

Sous forme de carbure formé sous l'action des réactifs, le fer catalyse également une réaction actuellement en plein renouveau, la synthèse de Fischer-Tropsch, transformation du gaz de synthèse CO/H₂ en hydrocarbures longs ou en alcools, selon les éléments promoteurs ajoutés au catalyseur ou les conditions expérimentales. Plusieurs articles récents de *L'Actualité Chimique* sur ce sujet pourront être utilement consultés [4], et l'utilisation de nanocarbures de fer pour cette réaction de création de liaisons C-C est abordée dans l'article de F. Delpech. Une interview de chercheurs du CEA Grenoble montre que cette réaction s'applique également à la valorisation directe de CO₂ dans le cadre de la chaîne de procédé « power to X ».

Suivre la chimie du fer

L'optimisation des systèmes catalytiques au fer se heurte souvent à une difficulté : la compréhension de mécanismes de réaction bâtis sur des intermédiaires dont l'existence est particulièrement fugace, et sur des sites actifs, parfois mélangés à d'autres espèces spectatrices ou compétitrices, dont la structure est difficile à déterminer. Le défi ne concerne donc pas seulement la maîtrise de la réaction catalytique et la synthèse contrôlée du catalyseur, il concerne aussi la caractérisation du fer, avant et pendant la réaction. Certaines techniques spécifiques de caractérisation figurent ainsi comme un fil rouge au travers des articles qui suivent.

Avec un nombre d'électrons *d* variant de 8 pour le degré d'oxydation 0 à 3 pour le degré +V, le fer possède des propriétés magnétiques variées et de multiples états de spin. La très riche chimie de coordination de l'ion ferreux Fe²⁺ présente par exemple un large panel de complexes haut-spin (*S* = 2), bas-spin (*S* = 0) et de spin intermédiaire (*S* = 1) qui se prêtent aussi bien à la résonance magnétique nucléaire (RMN, paramagnétique ou non), à la résonance paramagnétique électronique (RPE), qu'à la spectroscopie ENDOR qui couple les deux techniques.

De plus, parmi les isotopes du fer, le fer 57 (⁵⁷Fe, abondance naturelle de 2,2 %) est important pour la spectroscopie Mössbauer, laquelle consiste en la détection de transitions nucléaires (absorption résonante de rayons γ) sensibles au nombre d'électrons dans l'ion ou dans l'atome, et à leur distribution au sein des orbitales [5]. La spectroscopie Mössbauer permet d'obtenir des informations précieuses sur les états d'oxydation et de spin, sur les propriétés magnétiques de l'élément fer et, dans certains cas, sur la géométrie de sa sphère de coordination. Le déplacement isomérique, qui correspond à la localisation des raies sur le spectre, est sensible à la configuration électronique. La position des raies des ions Fe²⁺ est en particulier singularisée par rapport à celles des ions Fe³⁺ et du fer métallique. La transition entre l'état fondamental (spin nucléaire *I* = 1/2) et l'état excité (*I* = 3/2), dont la dégénérescence peut être levée sous l'effet du champ électrique créé par les électrons au niveau du noyau, voit la raie se dédoubler sous l'effet d'un couplage quadrupolaire, fonction de la symétrie du site. La présence d'un champ magnétique externe ou interne au système fournit de plus un sextuplet de raies caractéristique, dont l'écartement donne accès à une mesure de ce champ. Enfin, la forte pénétration des rayons γ permet d'accomplir des mesures en réacteur, sous atmosphère gazeuse (mesures *in situ*) ou en conditions réactionnelles (mesures *operando*), même à très haute température. L'emploi de sources γ radioactives (⁵⁷Co pour l'analyse du fer) limite cependant la mise en œuvre de cette spectroscopie à une installation sécurisée et à un personnel habilité.

Cette possibilité d'effectuer des mesures en environnement de réaction est partagée avec la spectroscopie d'absorption X (SAX), accessible en synchrotron, pour la même raison de pénétration des photons X incidents. La spectroscopie d'absorption X s'appliquant au domaine d'énergie que l'utilisateur a sélectionné (pour le fer il s'agit le plus souvent du seuil K, qui correspond à l'excitation et à l'abstraction d'un électron 1s, à partir de 7 110 eV), les mesures sont spécifiques de l'élément et le fer peut être étudié à l'instar de n'importe quel métal de transition. Les caractéristiques de la première partie du spectre (XANES), qui recouvre le seuil d'absorption proprement dit et les transitions électroniques le précédant, renseignent sur la symétrie du site et, via la position en énergie du seuil, sur le degré d'oxydation du métal. L'analyse des oscillations EXAFS, qui succèdent au seuil, donne accès à l'environnement local du fer, soit la nature des atomes voisins, leur nombre et les distances interatomiques. Les développements actuels de la SAX permettent une acquisition des spectres avec une résolution temporelle inférieure à la seconde – ce qui autorise le suivi des transformations, même rapides, survenant au sein du solide – et la possibilité d'enregistrer les spectres aux seuils de deux éléments, soit simultanément, soit alternativement, ce qui permet de sonder en une seule expérience les métaux constitutifs d'un système bimétallique.



Les ocres de Roussillon (© E. Marceau).

Des thèmes transversaux

Les articles que vous allez lire couvrent trois domaines de la catalyse : la catalyse par des systèmes moléculaires appliquée à la chimie de synthèse ; les (nano)matériaux alliant le fer à un second élément, utilisés en particulier comme catalyseurs hétérogènes d'hydrogénation ; enfin, les systèmes de catalyse redox employés pour la production et la valorisation de petites molécules. Mais il vous apparaîtra que, malgré leurs différences apparentes, ces trois domaines sont parcourus par plusieurs préoccupations communes :

- l'élucidation des mécanismes de transfert électronique (articles de G. Lefèvre, J. Hannedouche, V. Artero, M. Robert, A.B. Sorokin et coll.) ;
- l'apport des sites fer isolés en catalyse (Y. Champouret, G. Lefèvre, E. Gaudry, F. Jaouen et coll.) ;
- la coopération entre le fer et un second métal dans la définition du site actif (E. Gaudry, E. Marceau, V. Artero et coll.) ;
- l'utilisation de sites porphyriniques au fer pour des réactions extrêmement variées (F. Jaouen, M. Robert, A.B. Sorokin et coll.) ;

- la valorisation de CO₂ par des moyens également très variés (C. Darcel, F. Delpech, V. Artero, M. Robert et coll.) ;
- la création de liaisons C-C ou C-N (Y. Champouret, G. Lefèvre, J. Hannedouche, F. Delpech, M. Robert et coll.) ;
- la transformation sélective de molécules biosourcées (C. Darcel, F. Delpech, E. Marceau et coll.) ;
- et enfin, les difficultés propres à la synthèse contrôlée de nanomatériaux à base de fer et à la quantification des sites actifs (F. Delpech, E. Marceau, F. Jaouen et coll.).

Nous espérons que quelle que soit la communauté dans laquelle vous vous reconnaissez, vous trouverez de l'intérêt à parcourir les articles de ce dossier. Merci à Hélène Olivier-Bourbigou pour son regard sur l'application de ces travaux de recherche encore fondamentale, mais pour lesquels sont d'ores et déjà attendus de nombreux développements.

L'auteur remercie Guillaume Lefèvre (i-CLeHS, Paris) et Alexander Sorokin (IRCELYON, Villeurbanne) pour les éléments fournis sur les techniques de caractérisation.

⁽¹⁾ C'est-à-dire avant le début de l'invasion de l'Ukraine par l'armée russe et les troubles sur les marchés qui en ont découlé, dont on ne peut prévoir actuellement la durée. Au 20 mars 2022, le prix du nickel est de 35 \$/kg, après un pic à 48 \$/kg le 10 mars. À la même date, le cours du palladium s'envolait à plus de 100 000 \$/kg pour redescendre à 80 000 \$/kg dix jours plus tard. Le cours du platine, moins dépendant des approvisionnements russes, est resté quant à lui relativement stable.

[1] <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-iron-ore.pdf> (consulté le 16 février 2022).

[2] Métal pour demain, mais aussi métal... d'avant-hier, dans le développement technologique des sociétés humaines. Pierre Avenas, dans sa chronique sur la sidérite, rappelait le mystère qui entoure l'étymologie des termes latins, grecs et germano-celtiques pour désigner le fer, si dissemblables qu'ils soulignent le compagnonnage ancien du fer avec les diverses civilisations européennes. Les racines balto-slaves, hongroises, basques, sémitiques..., pour ne se limiter qu'aux langues de l'Europe et de la Méditerranée, sont également on ne peut plus différentes ; voir *L'Act. Chim.*, **2018**, 425, p. 4, et <https://elements.vanderkrogt.net/element.php?sym=Fe> (consulté le 17 février 2022).

[3] Un complément intéressant, traitant de l'implication possible du fer dans le développement de la vie sur Terre, peut être trouvé dans l'article de R. Isnard et J. Moran, *L'Act. Chim.*, **2020**, 455, p. 24-30.

[4] Voir par exemple A. Khodakov, V. Ordonsky, Promotion des catalyseurs hétérogènes, *L'Act. Chim.*, **2020**, 447, p. 12-18 ; A. J. Barrios et al., Une solution pour valoriser des déchets plastiques en oléfines légères, *L'Act. Chim.*, **2021**, 467, p. 18-24.

[5] Une fiche présentant plus en détail la spectroscopie Mössbauer peut être consultée dans *L'Act. Chim.*, **1997**, 205, p. 39-40.

Eric MARCEAU,

Maître de conférences, Université de Lille, Centrale Lille, Université d'Artois, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS – UMR 8181), Lille.

* eric.marceau@univ-lille.fr

Toute l'actualité de la
Société Chimique de France
et bien plus...
societechimiquedefrance.fr