

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 489**

51 Int. Cl.:

B01J 21/00	(2006.01) C07C 1/04	(2006.01)
B01J 21/18	(2006.01) H01M 4/80	(2006.01)
B01J 23/40	(2006.01) H01M 4/90	(2006.01)
B01J 23/28	(2006.01) C04B 35/26	(2006.01)
B01J 23/745	(2006.01)	
B01J 23/75	(2006.01)	
B01J 23/755	(2006.01)	
B01J 23/835	(2006.01)	
B01J 23/881	(2006.01)	
B01J 37/025	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2019 PCT/IL2019/050384**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2019 WO19193594**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2019 E 19781678 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024 EP 3774027**

54 Título: **Electrocatalizadores, su preparación y uso de los mismos para la síntesis de amoníaco**

30 Prioridad:

02.04.2018 US 201862651310 P
17.09.2018 US 201862731992 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2024

73 Titular/es:

ARIEL SCIENTIFIC INNOVATIONS LTD. (100.0%)
Kiryat Hamada, PO Box 3
4070000 Ariel, IL

72 Inventor/es:

SCHECHTER, ALEX;
REVANASIDDAPPA, MANJUNATHA;
GOLDSHTEIN, VALENTINA y
KARAJIC, ALEKSANDAR

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 985 489 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrocatalizadores, su preparación y uso de los mismos para la síntesis de amoníaco

5 Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad a la solicitud de patente provisional de Estados Unidos núm. 62/651,310 presentada el 2 de abril de 2018, de título "ELECTROCATALYSTS, THE PREPARATION THEREOF, AND USING THE SAME FOR AMMONIA SYNTHESIS" y la solicitud de patente provisional de Estados Unidos núm. 62/731,992 presentada el 17 de septiembre de 2018, de título "ELECTROCHEMICAL AMMONIA GENERATION DIRECTLY FROM NITROGEN AND AIR USING IRON-OXIDE/TITANIA BASED CATALYST AT AMBIENT CONDITIONS".

15 Campo de la invención

La presente invención, en algunas de sus modalidades, se refiere a catalizadores a base de metales y sus usos para, por ejemplo, la síntesis de amoníaco.

20 Antecedentes de la invención

El amoníaco se produce ampliamente mediante el uso del proceso Haber-Bosch desarrollado en el siglo XIX, que requiere presión y temperatura muy altas. Las industrias producen anualmente más de 200 millones de toneladas de amoníaco con este método y la mayor parte se usa para la producción de fertilizantes. El hidrógeno necesario para este proceso se genera a partir de la regeneración de vapor, que consume del tres al cinco por ciento de la producción total del gas natural y libera a la atmósfera una enorme cantidad de dióxido de carbono de efecto invernadero.

Por tanto, una síntesis alternativa de amoníaco más ecológica, eficiente desde el punto de vista energético, y de suaves condiciones, es uno de los principales desafíos globales. El principal cuello de botella en la síntesis de amoníaco es la disociación de la molécula inerte de dinitrógeno en la superficie del catalizador y la subsecuente reacción de reducción del nitrógeno (NRR).

El documento WO 2011/089522 A2 describe composiciones catalíticas que comprenden una estructura núcleo-envoltura, el núcleo contiene Pt, una aleación de Pt, Ru, Re, Pd o Ir, mientras que la envoltura comprende una o más capas de un metal precioso, por ejemplo, Pt o Ir, y sus aleaciones que puede incluir uno o más metales preciosos diferentes, por ejemplo, Ru, Re, y Pd, y opcionalmente uno o más metales de transición, por ejemplo, Mo, Co y Cr. El documento WO 01/54216 A2 describe polvos nanométricos de Pt y aleaciones, recubiertos con metales catalíticamente activos tales como Pt, Pd, Ru, Re, Ir, Au, Ag, Co, Fe, Ni, Y, y Mn. El documento US 2006/134505 A1 describe catalizadores de nanopartículas de Pd o aleación de Pd recubiertos con metales de transición del grupo principal, y enlazados a negro de carbón de manera que el material resultante se usa en un cátodo de una celda electroquímica. El documento US 2012/308467 A1 describe la síntesis catalítica de amoníaco mediante el uso de nanopartículas de óxido de hierro de núcleo-envoltura.

Resumen de la invención

45 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición que comprende un primer componente metálico y un segundo componente metálico caracterizado por una relación molar de dicho primer componente metálico a dicho segundo componente metálico que está en el intervalo de 1:9 a 9:1, en donde: (i) al menos una superficie de dicho segundo componente metálico se recubre con dicho primer componente metálico; (ii) el primer componente metálico comprende Fe_2O_3 o Fe_3O_4 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$ y en donde dicho segundo componente metálico comprende TiO_2 , y (iii) dicha composición tiene forma de partículas.

En algunas modalidades, las partículas tienen un tamaño en el intervalo de 1 nm a 50 μm .

55 En algunas modalidades, la composición comprende además un sustrato, en donde el primer componente metálico y el segundo componente metálico se depositan sobre al menos una superficie del sustrato.

En algunas modalidades, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en: negro de carbón, carbón activado, grafito, nanotubo de carbón, y cualquiera de sus combinaciones.

60 En algunas modalidades, el negro de carbón se selecciona del grupo que consiste en: nanotubo de carbón, grafeno, Vulcan XC-72, Black Pearls 700, Black Pearls 800, Vulcan XC-605, Regal 350, Regal 250, Black Pearls 570, y Vulcan XC-68.

En algunas modalidades, el negro de carbón es Vulcan XC-72.

65

En algunas modalidades, el sustrato está presente en una concentración de 5 % a 50 %, en peso total de la composición.

En algunas modalidades, la composición es un catalizador.

En algunas modalidades, la composición es para su uso en la síntesis electroquímica de amoníaco.

De acuerdo con un aspecto de algunas modalidades de la presente invención, se proporciona una celda electroquímica que comprende el catalizador de la presente invención, en donde el catalizador es un cátodo.

En algunas modalidades, la celda electroquímica comprende además un contenedor de la celda electrolítica que comprende una entrada y una salida; un distribuidor, en donde el distribuidor está en comunicación de fluidos con el cátodo y la entrada; y un ánodo, en donde: (i) el ánodo y el cátodo se separan entre sí dentro del contenedor; (ii) el ánodo está en comunicación eléctrica con el cátodo; (iii) la dimensión más grande del ánodo y del cátodo se define por las dimensiones de la sección transversal del contenedor de la celda electrolítica; y (iv) el cátodo es al menos 50 veces más grueso que el ánodo.

En algunas modalidades, el contenedor se configura para permitir que un gas nitrógeno entre a través de la entrada y entre en contacto con el distribuidor.

En algunas modalidades, el distribuidor se configura para distribuir uniformemente el gas sobre una superficie del cátodo.

En algunas modalidades, el cátodo, el ánodo o ambos, son al menos parcialmente porosos.

En algunas modalidades, el contenedor se configura para permitir que un gas nitrógeno entre en el mismo, y entre en contacto con el cátodo.

En algunas modalidades, la celda electroquímica se configura para conectar eléctricamente un potencial eléctrico al ánodo y al cátodo.

En algunas modalidades, la celda electroquímica se configura para sintetizar amoníaco a una velocidad de 1×10^{-11} mol s⁻¹cm⁻² a 1×10^{-7} mol s⁻¹cm⁻² a 1 atm de N₂.

En algunas modalidades, la celda electroquímica se configura para sintetizar amoníaco a una velocidad de al menos 1×10^{-9} mol cm⁻² s⁻¹ sobre el catalizador a 1 atm de N₂.

En algunas modalidades, la celda electroquímica se configura además para sintetizar hidrógeno.

En algunas modalidades, el ánodo se dimensiona para frenar la producción de hidrógeno.

En algunas modalidades, el gas restante se dirige a través de la salida hacia una cámara colectora.

En algunas modalidades, la cámara colectora es una trampa de ácido.

En algunas modalidades, el ánodo comprende níquel, hierro, zinc, cobalto, cromo, titanio, o cualquier óxido o una de sus combinaciones.

En algunas modalidades, el contenedor comprende además una solución electrolítica alcalina.

En algunas modalidades, la solución electrolítica se satura con nitrógeno.

En algunas modalidades, la solución electrolítica alcalina es una solución de hidróxido de sodio (NaOH), una solución de hidróxido de potasio (KOH) o una solución de hidróxido de litio (LiOH).

En algunas modalidades, la solución electrolítica alcalina está presente en una concentración de 0,1 a 5 M.

De acuerdo con un aspecto de algunas modalidades de la presente invención, se proporciona un proceso de síntesis de amoníaco, el proceso comprende: (i) poner en contacto un gas nitrógeno con el cátodo de la celda electroquímica de la presente invención, y (ii) aplicar un potencial eléctrico al ánodo y al cátodo, de esta manera se obtienen el amoníaco.

En algunas modalidades, la síntesis se realiza a una temperatura de 20 °C a 80 °C.

En algunas modalidades, la temperatura está en el intervalo de 20 °C a 60 °C.

En algunas modalidades, la síntesis se caracteriza por una eficiencia faradaica en el intervalo de 1 % a 30 %.

En algunas modalidades, la velocidad de producción de amoníaco está en el intervalo de $1 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $1 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Modalidades adicionales y el alcance total de aplicabilidad de la presente invención serán más evidentes a partir de la descripción detallada proporcionada en lo adelante. Sin embargo, debe entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos, si bien indican las modalidades preferidas de la invención, se proporcionan solamente a modo de ilustración, ya que varios cambios y modificaciones dentro del alcance de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción detallada.

A menos que se defina de cualquier otra manera, todos los términos técnicos y/o científicos que se usan en la presente descripción tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece la invención. Aunque los métodos y los materiales similares o equivalentes a aquellos que se describen en la presente descripción pueden usarse en la práctica o la prueba de las modalidades de la invención, los métodos y/o materiales ilustrativos se describen más abajo. En caso de conflicto, prevalecerá la memoria descriptiva de la patente, que incluye las definiciones. Además, los materiales, los métodos y los ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser necesariamente limitantes.

Breve descripción de las figuras

Algunas modalidades de la invención en la presente descripción se describen, a manera de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos. Con referencia específica ahora a los dibujos en detalle, se subraya que los detalles mostrados son a manera de ejemplo y con fines de discusión ilustrativa de las modalidades de la invención. Con respecto a esto, la descripción tomada con los dibujos pone de manifiesto para los expertos en la técnica cómo se pueden poner en práctica las modalidades de la invención.

En las figuras:

Las Figuras 1A-1D presentan gráficos que muestran voltamogramas de barrido lineal (LSV) de electrodos modificados Vulcan XC-72 (Figura 1A), Pt/C (Figura 1B), Ru/C (Figura 1C) y RuPt/C (Figura 1D) en solución de KOH 1,0 M saturada de argón (curva "1") y saturada de nitrógeno (curva "2"). Velocidad de escaneo: 15 mV/s; Las Figuras 2A-2C presentan ilustraciones esquemáticas no limitantes de la celda electroquímica usada para la reacción de reducción del nitrógeno (Figuras 2A y B), y una imagen fotográfica que muestra la formación de amoníaco tanto en el electrolito (KOH 1,0 M) como en la trampa de ácido (1 mM H₂SO₄) (Figura 2C); Las Figuras 3A-3E presentan gráficos que muestran cronoamperogramas de electrodos modificados con RuPt/C en KOH 1,0 M bajo atmósfera de nitrógeno a varios potenciales aplicados (Figura 3A); la curva de calibración del electrodo MMO (KOH 1,0 M) con respecto al electrodo de hidrógeno reversible (RHE). (E(RHE) = E(MMO) + 0,825V); MMO: mercurio óxido mercúrico (Figura 3B); correlación entre la velocidad de formación de amoníaco y la eficiencia faradaica a diferentes potenciales (Figura 3C); cronoamperometría de electrodos modificados con RuPt/C en KOH 1,0 M bajo atmósfera de nitrógeno a diferentes temperaturas (Figura 3D); y la velocidad de formación de amoníaco y la eficiencia faradaica a varias temperaturas (Figura 3E); Las Figuras 4A-B presentan el espectro de masas de la corriente de gas producida en el catalizador RuPt/C en KOH 1,0 M a 50 °C bajo potencial de circuito abierto; Las Figuras 5A-5D presentan espectrogramas de masas de hidracina (Figura 5A); amoníaco (Figura 5B), hidrógeno (Figura 5C) y cronoamperogramas del electrodo modificado con RuPt/C (Figura 5D) en KOH 1,0 M bajo una atmósfera de nitrógeno a varios potenciales aplicados; La Figura 6 presenta un gráfico que muestra la densidad de corriente del perfil de RuPt/C a un potencial aplicado de 0,023 V frente a RHE; Las Figuras 7A-D presentan patrones XRD del compuesto Fe₂O₃ (Figura 7A) and Fe₂O₃/TiO₂ (Figura 7B); imágenes SEM de Fe₂O₃/TiO₂ (Figura 7C), e imágenes EDX del material compuesto (Figura 7D); Las Figuras 8A-B presentan la optimización de las relaciones molares de Fe(NO₃)₃ y TiO₂ (Figura 8A) y espectro EDX del compuesto α-Fe₂O₃/TiO₂/C; Las Figuras 9A-D presentan LSV de electrodos de espuma de níquel (Figura 9A); TiO₂/C (Figura 9B); Fe₂O₃ (Figura 9C) y Fe₂O₃/TiO₂ (Figura 9D) recubiertos de espuma de níquel en una solución de KOH 1,0 M saturada de argón y saturada de nitrógeno; velocidad de escaneo: 5 mV/s; Las Figuras 10A-B presentan XRD de catalizadores hematita/TiO₂ antes (Figura 10A) y después (Figura 10B) del potencial aplicado (-0,277 V frente a RHE); Las Figuras 11A-C presentan cronoamperogramas de electrodos de espuma de níquel recubiertos con Fe₂O₃/TiO₂/C en KOH 1,0 M bajo atmósfera de nitrógeno a varios potenciales aplicados (Figuras 11A, B), y la correlación entre la velocidad de formación de amoníaco y la eficiencia faradaica a diferentes potenciales (Figura 11C); Las Figuras 12A-C presentan cronoamperogramas de electrodos de espuma de níquel recubiertos con Fe₂O₃/TiO₂/C en KOH 1,0 M bajo atmósfera de nitrógeno a varias temperaturas (Figura 12A), la correlación entre la velocidad de formación de amoníaco y la eficiencia faradaica a varias temperaturas (Figura 12B), y la energía de activación calculada del catalizador Fe₂O₃/TiO₂/C para NRR (Figura 12C);

Las Figuras 13A-B presentan cronoamperogramas de electrodos de espuma de níquel recubiertos con $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ en solución de KOH 1,0 M saturada de nitrógeno y saturada de aire (Figura 13A), y la prueba de estabilidad de electrodos de espuma de níquel recubiertos con $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ (cinco mediciones NRR consecutivas) a un potencial aplicado de -0,377 V (Figura 13B);

Las Figuras 14A-D presentan espectros de masas de un generador de amoníaco y de una corriente de gas saliente en un catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ en KOH 1,0 M a temperatura ambiente bajo potencial de circuito abierto (Figura 14A) y un potencial aplicado de -0,477 V (Figura 14B), espectrogramas de masas de hidrógeno (Figura 14C) y amoníaco (Figura 14D) a diferentes potenciales;

La Figura 15 presenta la oxidación electroquímica de amoníaco sobre un electrodo de lámina de níquel; condiciones: velocidad de escaneo - 5 mV s^{-1} , TP estándar, KOH 1,0 M, electrodo de lámina de Ni - de trabajo, MMO (KOH 1,0 M) - referencia y contra de Ni;

Las Figuras 16A-C presentan curvas de calibración del método de indofenol (Figura 16A), espectros UV-Vis registrados a $\lambda=655 \text{ nm}$ para diferentes concentraciones de amoníaco (Figura 16B), y curvas de calibración del método de Nessler (Figura 16C);

La Figura 17 presenta una imagen STEM de nanopartículas de RuSn unidas al soporte de carbono;

Las Figuras 18A-B presentan LSV de RuSn/C y Ru/C (línea discontinua) registrados en una solución de Na_2SO_4 0,1 M saturada de nitrógeno a una velocidad de escaneo de 5 mV s^{-1} (Figura 18A) y velocidad de formación de amoníaco y eficiencia faradaica expresada en función de un potencial aplicado (Figura 18B);

Las Figuras 19A-B presentan LSV de RuSn/C y Ru/C (línea discontinua) registrados en una solución de Na_2SO_4 0,1 M saturada con nitrógeno a una velocidad de escaneo de 5 mV s^{-1} , área del electrodo de 2 cm^2 (Figura 19A), y velocidad de formación de amoníaco y eficiencia faradaica expresada en función de un potencial aplicado (Figura 19B);

Las Figuras 20A-B presentan los elementos de la Celda de Combustible (Figura 20A): dos placas de carbono con canales para gases (1), cátodo (2), ánodo (3), membrana (4) y junta (5); y una representación esquemática del estado de funcionamiento de la celda de combustible (Figura 20B);

Las Figuras 21A-B presentan voltamogramas de barrido lineal de la configuración de la celda ánodo de lámina de níquel-membrana alcalina-compuesto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -cátodo bajo una atmósfera de gas nitrógeno (Figura 21A) y régimen de flujo de gas nitrógeno: 20 ml/min (Figura 21B); cronoamperogramas de la configuración de celda anterior a 0,4 V;

La Figura 22 presenta una imagen de la celda de botella: 1 - electrodo de trabajo (cátodo); 2 - recipiente; 3 - introducción de N_2 ; 4 - tubo de ánodo con electrodo; 5 - tapón de goma;

La Figura 23 presenta una representación esquemática de una celda electroquímica de dos electrodos sin membrana (Prototipo 3);

La Figura 24 presenta la velocidad de formación de amoníaco a lo largo del tiempo a RT y 50 °C mediante el uso del Prototipo 3;

La Figura 25 presenta el efecto de la concentración de KOH sobre la velocidad de formación electroquímica de amoníaco (Prototipo 3); y

La Figura 26 presenta la estabilidad del electrodo $\text{Fe}_2\text{TiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$.

Descripción detallada de la invención

La presente invención, en algunas de sus modalidades, se refiere a catalizadores que comprenden un primer componente metálico y un segundo componente metálico, y a sus usos para la reducción del nitrógeno, por ejemplo, para la síntesis electroquímica de amoníaco a temperatura y presión ambiente, mediante el uso de agua y gas nitrógeno puro o aire.

De acuerdo con algunas modalidades, la presente invención se refiere a una composición que comprende uno o más elementos metálicos. En algunas modalidades, la presente invención se refiere a una composición que comprende un catalizador bimetálico. En algunas modalidades, la composición comprende dos o más componentes catalíticamente activos. En algunas modalidades, los componentes catalíticamente activos inducen un efecto sinérgico entre sí.

En algunas modalidades, la composición tiene una alta actividad electrocatalítica hacia la reducción de nitrógeno. En algunas modalidades, la reducción electrocatalítica de nitrógeno se lleva a cabo a presión y temperatura ambiente en medios acuosos mediante el uso de, o bien aire o nitrógeno puro como fuentes de nitrógeno.

Antes de explicar al menos una modalidad de la invención en detalle, debe entenderse que la invención no está necesariamente limitada en su aplicación a los detalles de construcción y el arreglo de los componentes y/o métodos establecidos en la siguiente descripción y/o ilustrados en los dibujos y/o los Ejemplos. La invención es capaz de incluir otras modalidades o de realizarse o llevarse a la práctica de varias formas.

La composición

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición que comprende un primer componente metálico y un segundo componente metálico caracterizado por una relación molar de dicho primer componente metálico a dicho segundo componente metálico que está en el intervalo de 1:9 a 9:1, en donde: (i) al menos una superficie de dicho segundo componente metálico se recubre con dicho primer componente metálico; (ii) el primer

componente metálico comprende Fe_2O_3 o Fe_3O_4 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$ y en donde dicho segundo componente metálico comprende TiO_2 , y (iii) dicha composición tiene forma de partículas.

5 En modalidades que quedan fuera del alcance de la invención, la composición comprende un primer componente metálico que comprende uno o más metales aleados con un segundo componente metálico que comprende uno o más metales.

10 En algunas modalidades, la relación molar del primer componente metálico al segundo componente metálico está en el intervalo de 1:9 a 9:1, 2:9 a 9:1, 3:9 a 9:1, 4:9 a 9:1, 5:9 a 9:1, 6:9 a 9:1, 7:9 a 9:1, 8:9 a 9:1, 9:9 a 9:1, 1:9 a 9:2, 1:9 a 9:3, 1:9 a 9:4, 1:9 a 9:5, 1:9 a 9:6, 1:9 a 9:7, 1:9 a 9:8, o 1:9 a 9:9, que incluyen cualquier intervalo intermedio.

15 En algunas modalidades, las partículas tienen un tamaño en el intervalo de 1 nm a 50 μm , 3 nm a 50 μm , 5 nm a 50 μm , 10 nm a 50 μm , 25 nm a 50 μm , 50 nm a 50 μm , 100 nm a 50 μm , 250 nm a 50 μm , 500 nm a 50 μm , 1 nm a 900 nm, 1 nm a 800 nm, 1 nm a 500 nm, 1 nm a 250 nm, o 1 nm a 100 nm, que incluye cualquier intervalo intermedio.

En modalidades que quedan fuera del alcance de la invención, el primer componente metálico y/o el segundo componente metálico comprenden dos metales.

20 En modalidades que quedan fuera del alcance de la invención, el primer componente metálico comprende Ru, Pt, Pd, Sn, Co, Mo, y cualquiera de sus combinaciones.

En modalidades que quedan fuera del alcance de la invención, el segundo componente metálico comprende Sn, Ru, Fe, Pt, Pb, Bi, Hg, Cd, y cualquiera de sus combinaciones.

25 De acuerdo con la invención, el primer componente metálico comprende el metal activo. De acuerdo con la invención, el segundo componente metálico comprende un cocatalizador. Los ejemplos no limitantes de otros cocatalizadores que no están de acuerdo con la presente invención incluyen Sn, Pb, Bi, Hg, Cd, y sus correspondientes óxidos, sulfuros, seleniuros, nitruros, y fosfuros.

30 En algunas modalidades, una composición como se describió en la presente descripción es para su uso en la síntesis electroquímica de amoníaco.

35 En algunas modalidades, el segundo componente metálico mejora la actividad del primer componente metálico. En algunas modalidades, una composición que comprende un segundo componente metálico (también denominada "cocatalizador") tiene una mayor producción de amoníaco, cuando se compara con la composición correspondiente sin el segundo componente metálico.

40 En algunas modalidades, la producción de amoníaco mediante el uso de una composición de acuerdo con la presente invención que comprende un segundo componente metálico es al menos 1 vez, al menos 2 veces, al menos 5 veces, al menos 10 veces, al menos 12 veces, al menos 50 veces, o al menos 100 veces mayor que cuando se usa la composición correspondiente sin el segundo componente metálico. En algunas modalidades, el segundo componente metálico no se consume en el proceso.

45 En algunas modalidades, el segundo componente metálico evita la evolución del hidrógeno durante la síntesis electroquímica de amoníaco. En algunas modalidades, el segundo componente metálico evita la formación de hidrógeno junto al primer componente metálico.

50 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición que comprende Fe_2O_3 , Fe_3O_4 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$ y TiO_2 . La composición comprende Fe_2O_3 , Fe_3O_4 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$ como el primer componente metálico y TiO_2 como el segundo componente metálico, en una relación molar en el intervalo de 1:9 a 9:1.

En modalidades que quedan fuera del alcance de la invención, el primer componente metálico es Fe y el segundo componente metálico es Sn, en una relación molar en el intervalo de 1:9 a 9:1.

55 En modalidades que quedan fuera del alcance de la invención, el primer componente metálico es Ru o Fe y el segundo componente metálico es Pt o Pd o Sn, en una relación molar en el intervalo de 1:9 a 9:1.

60 En modalidades que quedan fuera del alcance de la invención, el primer componente metálico es Pt y el segundo componente metálico es Ru en una relación molar en el intervalo de 1:9 a 9:1.

Modalidades adicionales descritas en la presente descripción que quedan fuera del alcance de la presente invención se refieren a catalizadores a base de paladio-estaño.

65 En modalidades que quedan fuera del alcance de la invención, se proporciona una composición que comprende rutenio (Ru) y platino (Pt), en donde la relación molar de Ru a Pt está en el intervalo de 1:10 a 10:1, respectivamente.

En modalidades que quedan fuera del alcance de la invención, la relación molar Ru:Pt está en el intervalo de 1:10 a 9:1, respectivamente. En algunas modalidades no reivindicadas, la relación molar Ru:Pt está en el intervalo de 1:9 a 9:1, respectivamente. En algunas modalidades no reivindicadas, la relación molar Ru:Pt está en el intervalo de 1:8 a 8:1, respectivamente. En algunas modalidades no reivindicadas, la relación molar Ru:Pt está en el intervalo de 1:7 a 7:1, respectivamente. En algunas modalidades no reivindicadas, la relación molar Ru:Pt está en el intervalo de 1:6 a 6:1, respectivamente. En algunas modalidades no reivindicadas, la relación molar Ru:Pt está en el intervalo de 1:5 a 5:1, respectivamente. En algunas modalidades no reivindicadas, la relación molar Ru:Pt está en el intervalo de 1:4 a 4:1, respectivamente. En algunas modalidades no reivindicadas, la relación molar Ru:Pt está en el intervalo de 1:3 a 3:1, respectivamente. En algunas modalidades no reivindicadas, la relación molar Ru:Pt está en el intervalo de 1:2 a 2:1, respectivamente. En algunas modalidades no reivindicadas, la relación molar Ru:Pt es 1:1, respectivamente.

En algunas modalidades no reivindicadas, la relación molar Ru:Pt es 10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, o 1:10, respectivamente, que incluye cualquier valor e intervalo entre ellos.

En modalidades ilustrativas no reivindicadas, la relación molar de Ru a Pt es aproximadamente 1:1 ($\pm 20\%$).

En algunas modalidades, la composición tiene forma de una estructura de núcleo-envoltura en la que la partícula del núcleo comprende partículas metálicas recubiertas con la capa exterior que comprende un metal o una de sus aleaciones. En algunas modalidades, la composición tiene forma de una estructura de núcleo-envoltura en la que la partícula del núcleo comprende unas primeras partículas del componente metálico recubiertas con la capa exterior que comprende un segundo componente metálico como se describió en la presente descripción.

En algunas modalidades no reivindicadas, la composición tiene forma de una estructura de núcleo-envoltura en la que la partícula del núcleo comprende partículas metálicas recubiertas con la capa exterior que comprende un metal o una de sus aleaciones.

En algunas modalidades, el término "envoltura" se refiere al dominio de recubrimiento que rodea el núcleo.

Por "recubierto por una envoltura" se entiende que se refiere a una composición de dos o más entidades, específicamente una entidad que define un recinto (la entidad envolvente, es decir, la envoltura) y la entidad (o entidades) que se envuelven al menos parcialmente en el mismo. En algunas modalidades, el recubrimiento puede adaptarse con el contorno exacto del núcleo. En algunas modalidades, el núcleo comprende o se hace de una pluralidad de partículas.

Las partículas recubiertas por una envoltura pueden caracterizarse por una superficie interna y exterior discreta en donde la superficie interna constituye el límite del área o espacio cerrado. El área o espacio cerrado puede aislarse del área exterior del espacio que se limita únicamente por la superficie exterior.

En el contexto de la presente invención, el cierre de la entidad envolvente puede depender del tamaño, la forma y la composición química de la entidad que se encierra en la misma, de manera que la entidad envolvente puede estar "cerrada" para una entidad y al mismo tiempo estará "abierto" para otra entidad. Por ejemplo, las estructuras presentadas en la presente descripción están cerradas con respecto a determinadas entidades químicas que no pueden atravesar su capa envolvente, mientras que las mismas estructuras "cerradas" no están cerradas con respecto a otras entidades.

Como se usa en la presente descripción, el término "aleación" se refiere a un material metálico monofásico o polifásico de un sistema binario o polinario. Los componentes de partida (elementos de aleación) pueden entrar en interacciones metalúrgicas entre sí y de esta manera conducir a la formación de nuevas fases (por ejemplo, cristales mixtos, compuestos intermetálicos, superredes).

En algunas modalidades, la aleación puede incluir la deposición de dos o más materiales objetivos, para formar una nanoestructura disegmentada (por ejemplo, si dos o más metales objetivo se depositan secuencialmente), una nanoestructura trisegmentada (por ejemplo, si tres o más metales objetivos se depositan secuencialmente), etc. Al menos uno de los metales depositados puede grabarse en etapas posteriores del proceso. El proceso puede incluir la deposición de uno o más de tales materiales.

En la presente descripción, la expresión "depositado sobre al menos una superficie" se denomina, además, en la presente descripción, por simplicidad, un recubrimiento sobre un sustrato o una superficie de un sustrato.

En algunas modalidades, el término "recubrimiento", o cualquiera de sus derivados gramaticales, se define como un recubrimiento que (i) se coloca encima del sustrato, (ii) no está necesariamente en contacto con el sustrato, es decir pueden disponerse uno o más recubrimientos intermedios entre el sustrato y el recubrimiento en cuestión (sin embargo, puede estar en contacto con el sustrato), y (iii) no necesariamente recubre completamente el sustrato.

Sustrato

En algunas modalidades, la composición comprende además un sustrato. En algunas modalidades, un primer componente metálico y un segundo componente metálico se depositan sobre al menos una superficie del sustrato.

En algunas modalidades, el sustrato comprende carbono.

En algunas modalidades, el sustrato comprende un cocatalizador. En algunas modalidades, un cocatalizador es un sustrato del material activo y ayuda a impedir la reacción competitiva de reducción del hidrógeno.

El sustrato que puede usarse de acuerdo con algunas modalidades de la presente invención puede tener, por ejemplo, superficies orgánicas o inorgánicas.

En algunas modalidades, el sustrato se selecciona de, pero no se limita a, carbono, un óxido metálico, un polímero, o cualquiera de sus combinaciones.

Los sustratos ilustrativos no limitantes se seleccionan de carbón activado, grafito, nanotubo de carbón, malla o espuma metálica, espuma de Ni, espuma de Sn, o tejidos, materiales cerámicos, papel Toray, tela de carbón, papel carbón, o cualquiera de sus combinaciones.

El carbono ilustrativo no limitante se selecciona de negro de carbón, carbón activado, grafito, nanotubo de carbón, y cualquiera de sus combinaciones.

El negro de carbón puede seleccionarse de, sin limitarse a los mismos, nanotubo de carbón, grafeno, Vulcan XC-72, Black Pearls 700, Black Pearls 800, Vulcan XC-605, Regal 350, Regal 250, Black Pearls 570, y Vulcan XC-68, o cualquiera de sus combinaciones.

En modalidades ilustrativas, el carbono comprende Vulcan XC-72.

En algunas modalidades, la composición descrita en la presente descripción se identifica para su uso como un catalizador o como un electrocatalizador. En algunas modalidades, el catalizador es un cátodo.

En algunas modalidades, el sustrato está presente en una concentración de 2 % a 50 %, en peso total de la composición. En algunas modalidades, el sustrato está presente en una concentración de 2 % a 30 %, en peso total de la composición. En algunas modalidades, el sustrato está presente en una concentración de 3 % a 25 %, en peso total de la composición. En algunas modalidades, el sustrato está presente en una concentración de 4 % a 20 %, en peso total de la composición. En algunas modalidades, el sustrato está presente en una concentración de 5 % a 15 %, en peso total de la composición. En algunas modalidades, el sustrato está presente en una concentración de 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, 11 %, 12 %, 13 %, 14 %, 15 %, 16 %, 17 %, 18 %, 19 %, 20 %, 21 %, 22 %, 23 %, 24 %, 25 %, 26 %, 27 %, 28 %, 29 %, o 30 %, en peso total de la composición, que incluye cualquier valor e intervalo entre ellos. En algunas modalidades, el sustrato está presente en una concentración de aproximadamente 10 %, en peso total de la composición.

El aparato

La Figura 2B presenta una ilustración esquemática de un aparato que contiene una celda electroquímica usada para la reacción de reducción del nitrógeno.

El aparato 100 puede usarse para sintetizar amoniaco mediante el uso de un electrolito alcalino. El aparato 100 puede usarse para sintetizar hidrógeno. El aparato 100 puede tener una cámara o un contenedor 105 configurado para contener el electrolito alcalino. El aparato 100 puede tener un electrodo de trabajo (por ejemplo, un cátodo) 110 y un ánodo 120. El electrodo de trabajo 110 y el ánodo 120 pueden disponerse por separado entre sí en la cámara 105.

En algunas modalidades, puede sintetizarse amoniaco en una interfaz del cátodo 110.

El aparato 100 puede tener una membrana de separación de electrodos 125. La membrana de separación de electrodos 125 puede disponerse en la cámara 105. La membrana de separación de electrodos 125 puede disponerse en la cámara 105 entre el cátodo 110 y el ánodo 120 y puede separar eléctricamente el cátodo 110 y el ánodo 120, por ejemplo, al dividir la cámara 105 para definir una zona del cátodo 112 y una zona del ánodo 114. En la presente descripción se describen electrodos de trabajo ilustrativos no limitantes 110 (por ejemplo, cátodo). Los ánodos ilustrativos 120 no limitantes comprenden níquel (Ni), hierro, zinc, cobalto, cromo, titanio, o cualquier óxido o una de sus combinaciones.

La cámara 105 puede tener una entrada de nitrógeno 130 (también denominada "primera entrada de nitrógeno"). La entrada 130 puede ubicarse en una parte inferior de la cámara 105, por ejemplo, en la zona del cátodo 112. La entrada de nitrógeno 130 puede incluir una tubería de varias formas y tamaños, conectada a, unida a, o formada integralmente con la cámara 105. La entrada de nitrógeno 130 puede permitir que el gas (por ejemplo, nitrógeno) entre en la cámara 105. Opcionalmente, el gas (nitrógeno) puede humidificarse con vapor de agua.

El aparato 100 puede conectarse a una unidad de suministro de nitrógeno 150 que permite suministrar nitrógeno a través de la entrada de nitrógeno 130. El gas nitrógeno puede entrar en la unidad de suministro de nitrógeno 150, y, opcionalmente, el nitrógeno puede humidificarse en la unidad de suministro de nitrógeno 150.

El aparato 100 puede tener una salida de amoníaco 160. La salida de amoníaco 160 puede ubicarse en la cámara 105, por ejemplo, en la zona del cátodo 112. La salida de amoníaco 160 puede permitir la salida de amoníaco de la cámara 105. La salida de amoníaco 160 puede permitir además que el gas hidrógeno generado salga de la cámara 105. La salida de amoníaco 160 puede permitir además que otros gases implicados en la síntesis de amoníaco, por ejemplo, nitrógeno o agua, salgan de la cámara 105.

El aparato 100 puede tener una trampa de amoníaco 170. La trampa de amoníaco 170 puede tener forma de un contenedor configurado para contener un ácido (por ejemplo, ácido sulfónico). La trampa de amoníaco 170 puede tener una entrada 180, que permite que un gas (por ejemplo, amoníaco y otros gases) que sale de la salida de amoníaco 160 entre en la trampa de amoníaco 170. La trampa de amoníaco 170 puede tener una primera salida 190 que permite la salida de amoníaco de la misma. La primera salida 190 puede ubicarse en una parte inferior de la trampa de amoníaco 170. La primera salida 190 puede incluir una válvula que permite controlar la velocidad de flujo del amoníaco que sale de la salida 190. La trampa de amoníaco 170 puede tener una segunda salida 200 que permite que los gases (por ejemplo, nitrógeno e hidrógeno) salgan de la misma. La salida 190 puede ubicarse en una parte superior de la trampa de amoníaco 170.

La cámara 105 puede tener otra entrada de nitrógeno 210 (también denominada "segunda entrada de nitrógeno"). La entrada 210 puede ubicarse en una parte inferior de la cámara 105, por ejemplo, en la zona del ánodo 114. La entrada de nitrógeno 210 puede incluir una tubería de varias formas y tamaños, conectada a, unida a, o formada integralmente con la cámara 105. La entrada de nitrógeno 130 puede permitir además que los gases (por ejemplo, nitrógeno) que salen de la segunda salida 200 vuelvan a entrar, o recirculen a la cámara 105.

El aparato 100 puede tener una salida de gas 220. La salida de gas 220 puede ubicarse en la cámara 105, por ejemplo, en la zona del ánodo 114. La salida de gas 220 puede permitir que los gases (por ejemplo, gases implicados en la síntesis de amoníaco, tales como nitrógeno o agua) salgan de la cámara 105. La salida de gas 220 puede incluir una tubería de varias formas y tamaños, conectada a, unida a, o formada integralmente con la cámara 105. Opcionalmente, puede permitirse que los gases que salen de la cámara 105 a través de la salida de gas 220 vuelvan a entrar, o recirculen, a la cámara 105 a través de la entrada de nitrógeno 130.

En algunas modalidades, el aparato 100 se configura para sintetizar amoníaco a una velocidad (en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) de 1×10^{-8} , al menos 5×10^{-8} , al menos 1×10^{-9} , 2×10^{-9} , al menos 3×10^{-9} , 4×10^{-9} , al menos 5×10^{-9} , que incluye cualquier valor e intervalo entre ellos, por ejemplo, a 1 atm de N_2 .

En algunas modalidades, el aparato 100 se configura para sintetizar amoníaco a una velocidad (en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) de 1×10^{-8} , al menos 5×10^{-8} , al menos 1×10^{-9} , 2×10^{-9} , al menos 3×10^{-9} , 4×10^{-9} , al menos 5×10^{-9} , que incluye cualquier valor e intervalo entre ellos, por ejemplo, a 1 atm de N_2 .

Ahora se hace referencia a la Figura 23, que es una vista en planta simplificada de un aparato ilustrativo que contiene una celda electroquímica usada para la reacción de reducción del nitrógeno, de acuerdo con algunas modalidades de la presente invención. En algunas modalidades, el aparato 200 comprende un contenedor de la celda electrolítica 202 que comprende una entrada 210 y una salida 220, un cátodo 206, un distribuidor 208 en comunicación de fluidos con el cátodo 206 y la entrada 210, y un ánodo 204.

En algunas modalidades, el ánodo 204 y el cátodo 206 se separan entre sí dentro del contenedor 202. En algunas modalidades, el ánodo 204 tiene comunicación eléctrica 222 con el cátodo 206.

En algunas modalidades, cuanto mayor sea el área superficial del cátodo, y en algunas modalidades, además el área superficial del ánodo, mejor será el rendimiento de la celda electroquímica. Sin embargo, el área superficial del ánodo 204 y el cátodo 206 se limita, y por tanto se determina, por la pared de la celda electroquímica y, por tanto, por la sección transversal del contenedor de la celda electrolítica 202. Por tanto, la dimensión más grande del ánodo 204 y del cátodo 206 se define por las dimensiones de la sección transversal del contenedor de la celda electrolítica 202.

En algunas modalidades, el cátodo 206 es al menos 50 veces más grueso que el ánodo 204. En algunas modalidades, el cátodo 206 es al menos 60 veces, al menos 65 veces, al menos 70 veces, al menos 75 veces, al menos 80 veces, al menos 85 veces, al menos 90 veces, al menos 95 veces, al menos 100 veces, al menos 110 veces, al menos 120 veces, o al menos 150 veces más grueso que el ánodo 204.

En algunas modalidades, el contenedor 202 de la celda electroquímica 200 se configura para permitir que un gas nitrógeno entre a través de la entrada 210 y entre en contacto con el distribuidor 208.

La entrada 210 se ubica a través de una pared del contenedor en el lado del cátodo del aparato frente al distribuidor 208, por ejemplo, en la zona del cátodo 206. El distribuidor 208 se dispone entre la entrada 210 y el cátodo 206. La

entrada 210 puede incluir una tubería de varias formas y tamaños, conectada a, unida a, o formada integralmente con el contenedor 202. La entrada 210 permite que el gas (por ejemplo, nitrógeno) entre en el contenedor 202, donde entra en contacto (por ejemplo, entra) con el distribuidor 208 y se distribuye uniformemente sobre una superficie del cátodo 206. En algunas modalidades, el cátodo 206 es al menos parcialmente poroso y el gas que sale del distribuidor 208 se distribuye uniformemente por todo el cátodo 206. Opcionalmente, el gas (nitrógeno) puede humidificarse con vapor de agua.

En algunas modalidades, el cátodo 206 es al menos parcialmente poroso. En algunas modalidades, el distribuidor 208 se configura para distribuir uniformemente el gas entrante y/o la solución que contiene gas. Por ejemplo, el distribuidor 208 puede fabricarse de un material poroso, comprende un tamiz o tener una estructura similar a la de un cabezal de ducha, o similar y se coloca en contacto con o muy cerca del cátodo 206, y que presiona el mismo, con el fin de permitir la distribución de gas dentro del cátodo 206. El distribuidor 208 se configura para distribuir uniformemente el gas o la solución que contiene gas sobre la superficie del cátodo 206.

En algunas modalidades, el ánodo 204 comprende un material al menos parcialmente poroso, y se configura para permitir el paso de una solución electrolítica 230. En algunas modalidades, el ánodo 204 se sumerge en la solución electrolítica 230.

Los ánodos ilustrativos 204 no limitantes comprenden níquel (Ni), hierro, zinc, cobalto, cromo, titanio, o cualquier óxido o una de sus combinaciones.

En algunas modalidades, en el proceso de reacción de reducción del nitrógeno, existe una reacción competitiva de evolución del hidrógeno. El ánodo 204 se dimensiona para frenar la producción de hidrógeno. En algunas modalidades, el ánodo 204 es capaz de oxidar el hidrógeno. El ánodo 204, captura el hidrógeno formado que puede usarse, ahorrando energía del proceso total. En algunas modalidades, el ánodo 204 evita la generación excesiva de hidrógeno.

En algunas modalidades, el aparato 200 tiene una salida 220. En algunas modalidades, la salida 220 soporta el flujo de gas. En algunas modalidades, la salida 220 es una salida para el amoníaco formado durante un proceso de reacción de reducción del nitrógeno. En algunas modalidades, la salida 220 puede ubicarse en el contenedor 202, frente al ánodo 204. La salida 220 se configura para proporcionar una trayectoria para que el gas hidrógeno generado en el proceso, así como también otros gases implicados en la síntesis de amoníaco, por ejemplo, nitrógeno o agua, salgan del contenedor 202.

En algunas modalidades, el aparato 200 comprende una cámara colectora 240. En algunas modalidades, la cámara colectora 240 comprende una trampa de ácido. La cámara colectora 240 puede tener la forma de un contenedor configurado para contener un ácido (por ejemplo, ácido sulfónico). La cámara colectora 240 comprende una entrada 242, a través de la cual el gas (por ejemplo, amoníaco y otros gases) que sale a través de la salida 220 entra en la cámara colectora 240.

En algunas modalidades, el aparato 200 puede funcionar con una cantidad mínima de electrolito 230. Dado que el amoníaco se disuelve en una solución acuosa, el amoníaco generado electroquímicamente se satura rápidamente en el electrolito 230 y sale de la celda a través de la salida 220 y se recoge en la cámara colectora 240.

En algunas modalidades, el aparato 200 se configura para sintetizar amoníaco a una velocidad (en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) de 1×10^{-8} a 5×10^{-9} .

En algunas modalidades, el aparato 200 se configura para sintetizar amoníaco a una velocidad (en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) de 1×10^{-8} a 5×10^{-9} .

El aparato 100 y el aparato 200 pueden tener varios componentes del aparato descrito en la presente descripción, tales como cualquiera de las válvulas, sensores, vertederos, extractores, ventiladores, válvulas amortiguadoras, o bombas, etc.

La operación del caudal del gas en la entrada, salida y las tuberías, y los caudales de recirculación podrán controlarse mediante una unidad de control asistida por válvulas, sensores, vertederos, extractores, ventiladores, válvulas amortiguadoras, o bombas, etc.

Las dimensiones de cada componente del aparato se seleccionan para que sean suficientes, para una fluidización deseada determinada y para proporcionar un tiempo de contacto suficiente para proporcionar, por ejemplo, un nivel deseado de consumo de agua/nitrógeno y/o regeneración de amoníaco.

Las condiciones pueden monitorearse mediante el uso de cualquier tipo de dispositivo de monitoreo adecuado, por ejemplo, un sistema implementado por ordenador. Las variables que pueden rastrearse incluyen, sin limitación, pH, temperatura, potencial eléctrico, conductividad, turbidez, velocidad del flujo de gas en cada entrada o salida, concentración de la solución alcalina. Estas variables pueden registrarse en todo el aparato 100 y el aparato 200.

Pueden usarse, además, un dispositivo de monitoreo, una unidad de control, o un controlador (por ejemplo, ordenador) para monitorear, controlar y/o automatizar la operación de los varios componentes de los sistemas descritos en la presente descripción, tales como cualquiera de las válvulas, sensores, vertederos, extractores, ventiladores, válvulas amortiguadoras, bombas, etc.

La presente invención puede ser un sistema, un método, y/o un producto de programa informático. El producto de programa informático puede comprender un medio de almacenamiento legible por ordenador. El medio de almacenamiento legible por ordenador puede tener incorporado un código de programa. El medio de almacenamiento legible por ordenador puede ser un dispositivo tangible que puede retener y almacenar instrucciones para su uso por parte de un dispositivo de ejecución de instrucciones. El medio de almacenamiento legible por ordenador puede ser, por ejemplo, pero no se limita a, un dispositivo de almacenamiento electrónico, un dispositivo de almacenamiento magnético, un dispositivo de almacenamiento óptico, un dispositivo de almacenamiento electromagnético, un dispositivo de almacenamiento semiconductor, o cualquier combinación adecuada de los anteriores. Una lista no exhaustiva de ejemplos más específicos del medio de almacenamiento legible por ordenador incluye los siguientes: un disco de ordenador portátil, un disco duro, una memoria de acceso aleatorio (RAM), una memoria de sólo lectura (ROM), una memoria de sólo lectura programable y borrable (EPROM o memoria Flash), una memoria estática de acceso aleatorio (SRAM), una memoria de sólo lectura de disco compacto portátil (CD-ROM), un disco versátil digital (DVD), un lápiz de memoria, un dispositivo codificado mecánicamente, tales como tarjetas perforadas o estructuras en relieve en una ranura que tienen instrucciones grabadas en ellas, y cualquier combinación adecuada de los anteriores. Un medio de almacenamiento legible por ordenador, como se usa en la presente descripción, no debe interpretarse como señales transitorias per se, tal como ondas de radio u otras ondas electromagnéticas que se propagan libremente, ondas electromagnéticas que se propagan a través de una guía de ondas u otros medios de transmisión (por ejemplo, pulsos de luz que pasan a través de un cable de fibra óptica), o señales eléctricas transmitidas a través de un cable.

Las instrucciones del programa legible por ordenador descritas en la presente descripción pueden descargarse a los respectivos dispositivos informáticos/de procesamiento desde un medio de almacenamiento legible por ordenador o a un ordenador externo o dispositivo de almacenamiento externo a través de una red, por ejemplo, Internet, una red de área local, una red de área amplia y/o una red inalámbrica. La red puede comprender cables de transmisión de cobre, fibras de transmisión óptica, transmisión inalámbrica, enrutadores, cortafuegos, conmutadores, ordenadores de puerta de enlace y/o servidores periféricos. Una tarjeta adaptadora de red o interfaz de red en cada dispositivo informático/de procesamiento recibe instrucciones de programas legibles por ordenador desde la red y reenvía las instrucciones de programas legibles por ordenador para su almacenamiento en un medio de almacenamiento legible por ordenador dentro del dispositivo informático/de procesamiento respectivo.

Las instrucciones de programa legibles por ordenador para llevar a cabo las operaciones de la presente invención pueden ser instrucciones de ensamblador, instrucciones de arquitectura de conjunto de instrucciones (ISA), instrucciones de máquina, instrucciones dependientes de la máquina, microcódigo, instrucciones de microprograma, datos de configuración de estado, o bien código fuente o código objeto escritos en cualquier combinación de uno o más lenguajes de programación, que incluyen un lenguaje de programación orientado al objeto tal como Java, Smalltalk, C++ o similares, lenguajes de programación procedimentales convencionales, tales como lenguaje de programación "C" o lenguajes de programación similares. Las instrucciones del programa legible por ordenador pueden ejecutarse completamente en el ordenador del usuario, en parte en el ordenador del usuario, como un paquete de software independiente, parcialmente en el ordenador del usuario y en parte en un ordenador remoto, o completamente en el ordenador o servidor remoto. En el último escenario, el ordenador remoto puede conectarse al ordenador del usuario a través de cualquier tipo de red, que incluye una red de área local (LAN) o una red de área amplia (WAN), o la conexión puede realizarse a un ordenador externo (por ejemplo, a través de Internet mediante el uso de un proveedor de servicios de Internet). En algunas modalidades, los circuitos electrónicos que incluyen, por ejemplo, circuitos lógicos programables, matrices de puertas programables en campo (FPGA), o matrices lógicas programables (PLA) pueden ejecutar las instrucciones de programa legibles por ordenador mediante el uso de la información de estado de las instrucciones de programa legibles por ordenador para personalizar los circuitos electrónicos, con el fin de realizar aspectos de la presente invención.

La celda electroquímica

De acuerdo con un aspecto de algunas modalidades de la presente invención, se proporciona una celda electrolítica que tiene un electrocatalizador que comprende la composición descrita en una de sus modalidades. En algunas modalidades, el electrocatalizador es el cátodo.

En algunas modalidades, el término "electrocatalizador" se refiere a una forma específica de un catalizador que funciona en las superficies de los electrodos o, en algunas modalidades, puede ser la propia superficie del electrodo.

El término "celda electroquímica" o "celda" como se usa en la presente descripción se refiere generalmente a un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica, o energía eléctrica en energía química. Generalmente, las celdas electroquímicas tienen dos o más electrodos y un electrolito, en donde las reacciones de los electrodos que

ocurren en las superficies de los electrodos resultan en procesos de transferencia de carga. Los ejemplos de celdas electroquímicas incluyen, pero no se limitan a otros, baterías y sistemas electrolíticos.

5 En algunas modalidades, la celda electroquímica se configura para sintetizar amoníaco a una velocidad de 1×10^{-11} mol s⁻¹cm⁻² a 1×10^{-7} mol s⁻¹cm⁻² a 1 atm de N₂.

10 En algunas modalidades, la celda electroquímica se configura para sintetizar amoníaco a una velocidad de 1×10^{-11} mol s⁻¹cm⁻² a 1×10^{-7} mol s⁻¹cm⁻², 5×10^{-11} mol s⁻¹cm⁻² a 1×10^{-7} mol s⁻¹cm⁻², 10×10^{-11} mol s⁻¹cm⁻² a 1×10^{-7} mol s⁻¹cm⁻², 1×10^{-10} mol s⁻¹cm⁻² a 1×10^{-7} mol s⁻¹cm⁻², 10×10^{-10} mol s⁻¹cm⁻² a 1×10^{-7} mol s⁻¹cm⁻², 1×10^{-11} mol s⁻¹cm⁻² a 1×10^{-8} mol s⁻¹cm⁻², o 1×10^{-10} mol s⁻¹cm⁻² a 1×10^{-8} mol s⁻¹cm⁻², que incluyen cualquier intervalo intermedio.

En algunas modalidades, la celda electroquímica se configura para sintetizar hidrógeno.

15 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que el electrocatalizador descrito mejora la reacción de reducción del nitrógeno.

En algunas modalidades, la reacción de reducción del nitrógeno se realiza en una solución electrolítica alcalina. En algunas modalidades, la solución se refiere a una solución acuosa.

20 En algunas modalidades, la solución se refiere a una solución no alcalina.

Los ejemplos no limitantes de soluciones no alcalinas de acuerdo con la presente invención incluyen Na₂SO₄, NaCl, KCl, KBr, KNO₃, NaNO₃, NaClO₄, KClO₄, y KH₂PO₄.

25 La solución acuosa alcalina se refiere a que la solución acuosa es básica y, como se usa en la presente descripción, la solución acuosa alcalina denota un hidróxido de un elemento metálico alcalino o metálico alcalinotérreo.

30 En algunas modalidades, la solución electrolítica alcalina tiene un valor de pH de al menos pH 11. En algunas modalidades, la solución electrolítica alcalina tiene un valor de pH de al menos pH 12. En algunas modalidades, la solución electrolítica alcalina tiene un valor de pH de al menos pH 13. En algunas modalidades, la solución electrolítica alcalina comprende una solución de hidróxido de sodio (NaOH). En algunas modalidades, la solución electrolítica alcalina comprende una solución de hidróxido de potasio (KOH). En algunas modalidades, la solución electrolítica alcalina comprende una solución de hidróxido de litio (LiOH). En algunas modalidades, la concentración de electrolito alcalino está en el intervalo de 0,001 M a 5 M. En algunas modalidades, la concentración de electrolito alcalino está en el intervalo de 0,01 M a 3 M. En algunas modalidades, la concentración de electrolito alcalino está en el intervalo de 0,05 M a 1 M. En algunas modalidades, la concentración de electrolito alcalino está en el intervalo de 0,05 M a 0,5 M.

40 En algunas modalidades, la concentración de electrolito alcalino está en el intervalo de 0,5 M a 3,5 M. En algunas modalidades, la concentración de electrolito alcalino es aproximadamente 3 M.

Síntesis de amoníaco

45 En algunas modalidades, el amoníaco puede sintetizarse mediante el uso de la celda electrolítica descrita en la presente descripción.

50 En algunas modalidades, se proporciona un proceso de síntesis de amoníaco, el proceso que comprende: (i) poner en contacto un gas nitrógeno humidificado con el cátodo de la celda electroquímica descrita en la presente descripción en cualquiera de sus modalidades, y (ii) aplicar un potencial eléctrico al ánodo y al cátodo, de esta manera se obtiene el amoníaco.

El amoníaco se sintetiza mediante el uso de una solución alcalina como se describió anteriormente, de acuerdo con una modalidad.

55 En algunas modalidades, el amoníaco se sintetiza mediante el uso de una solución acuosa.

En algunas modalidades, la solución se refiere a una solución no alcalina.

60 Los ejemplos no limitantes de soluciones no alcalinas de acuerdo con la presente invención incluyen Na₂SO₄, NaCl, KCl, KBr, KNO₃, NaNO₃, NaClO₄, KClO₄, y KH₂PO₄.

65 En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se realiza a una temperatura de 10 °C a 80 °C, 20 a 80 °C, 10 °C a 70 °C, 20 °C a 70 °C, 30 °C a 80 °C, 30 °C a 70 °C, 30 °C a 65 °C, o 30 °C a 60 °C, que incluye cualquier intervalo intermedio.

En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se realiza a una temperatura de 25 a 30 °C. En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se realiza a una temperatura de 30 a 50 °C.

5 En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se realiza a una presión de 500 a 2000 mm Hg. En algunas modalidades, la síntesis se realiza a una presión de 500 a 1000 mm Hg.

10 En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se realiza a temperatura ambiente. En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se realiza a presión ambiente. En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se realiza a presión ambiente y a temperatura ambiente.

10 En algunas modalidades, el término "presión ambiental" pretende significar aproximadamente 740 mm Hg a aproximadamente 780 mm Hg.

15 En algunas modalidades, el potencial eléctrico usado en la síntesis del amoníaco está en el intervalo de -0,4 V a 0,2 V, -0,3 V a 0,2 V, -0,3 V a 0,2 V, -0,3 V a 0,2 V, -0,1 V a 0,2 V, 0 V a 0,2 V, -0,4 V a 0,1 V, -0,4 V a -0,1 V, o -0,4 V a -0,2 V, que incluye cualquier intervalo intermedio.

20 En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se realiza a un potencial eléctrico bajo. En algunas modalidades, el potencial eléctrico bajo evita reacciones competitivas de evolución del hidrógeno.

20 En algunas modalidades, la velocidad de producción de amoníaco puede aumentarse mediante el aumento del potencial eléctrico.

25 En algunas modalidades, la síntesis de amoníaco se caracteriza por una eficiencia faradaica en el intervalo de 1 % a 30 %, 1 % a 25 %, 1 % a 20 %, 1 % a 15 %, 1 % a 10 %, 3 % a 30 %, 5 % a 30 %, 5 % a 25 %, 5 % a 20 %, 5 % a 15 %, o 5 % a 10 %, que incluye cualquier intervalo intermedio.

30 En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se caracteriza por una eficiencia faradaica de al menos 1 % en donde el potencial eléctrico es 0,023 V. En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se caracteriza por una eficiencia faradaica de al menos 3 %, 5 %, 8 %, 10 %, 12 %, 15 %, 18 %, 20 %, o 25 %, en donde el potencial eléctrico es 0,023 V.

35 En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se caracteriza por una eficiencia faradaica de al menos 1 % en donde el potencial eléctrico es 0,123 V. En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se caracteriza por una eficiencia faradaica de al menos 2 % en donde el potencial eléctrico es 0,123 V. En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se caracteriza por una eficiencia faradaica de al menos 3 % en donde el potencial eléctrico es 0,123 V. En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se caracteriza por una eficiencia faradaica de al menos 4 % en donde el potencial eléctrico es 0,123 V. En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se caracteriza por una eficiencia faradaica de al menos 5 % en donde el potencial eléctrico es 0,123 V.

40 En algunas modalidades, la síntesis del amoníaco se caracteriza por una velocidad de producción de amoníaco que está en el intervalo de $1 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $1 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, $5 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $1 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, $10 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $1 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, $1 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $1 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, $10 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $1 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, $1 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $1 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, o $1 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $1 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, que incluyen cualquier intervalo intermedio.

General

50 Los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "que tiene" y sus conjugados significan "que incluye, pero sin limitarse a". El término "que consiste en" significa "que incluye y se limita a". El término "que consiste esencialmente en" significa que la composición, método o estructura puede incluir ingredientes, etapas y/o partes adicionales, pero solo si los ingredientes, etapas y/o partes adicionales no alteran materialmente las características básicas y novedosas de la composición, método o estructura reivindicados.

55 La palabra "ilustrativo" se usa en la presente descripción para significar "que sirve como un ejemplo, caso, o ilustración". Cualquier modalidad descrita como "ilustrativa" no debe interpretarse necesariamente como preferida o ventajosa sobre otras modalidades y/o para excluir la incorporación de características de otras modalidades.

60 La palabra "opcionalmente" se usa en la presente descripción para significar "se proporciona en algunas modalidades y no se proporciona en otras modalidades". Cualquier modalidad particular de la invención puede incluir una pluralidad de características "opcionales" a menos que dichas características entren en conflicto.

65 Como se usa en la presente descripción, la forma singular "un", "una" y "el/la" incluye las referencias al plural a menos que el contexto indique claramente de cualquier otra manera. Por ejemplo, el término "un compuesto" o "al menos un compuesto" puede incluir una pluralidad de compuestos, que incluyen sus mezclas.

A lo largo de la presente solicitud, varias modalidades de la presente invención pueden presentarse en un formato de intervalos. Debe entenderse que la descripción en formato de intervalo es solamente para conveniencia y brevedad y no debe interpretarse como una limitación inflexible del alcance de la invención. En consecuencia, debe considerarse que la descripción de un intervalo describe específicamente todos los posibles subintervalos, así como también los valores numéricos individuales dentro de ese intervalo. Por ejemplo, debe considerarse que la descripción de un intervalo tal como del 1 al 6 tiene subintervalos descritos específicamente, tal como del 1 al 3, del 1 al 4, del 1 al 5, del 2 al 4, del 2 al 6, del 3 al 6, etc., así como también a los números individuales dentro de ese intervalo, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, y 6. Esto se aplica independientemente de la amplitud del intervalo.

Siempre que se indique un intervalo numérico en la presente descripción, se pretende incluir cualquier número citado (fraccional o integral) dentro del intervalo que se indica. Las expresiones "que varía/varía entre" un primer número indicado y un segundo número indicado y "que varía/varía de" un primer número indicado "a" un segundo número indicado se usan en la presente descripción indistintamente y se destinan a incluir el primer y el segundo número indicado y todos los números fraccionales e integrales intermedios.

Como se usa en la presente descripción, el término "método" se refiere a los modos, medios, técnicas y procedimientos para llevar a cabo una tarea determinada, que incluyen, pero sin limitarse a, los modos, medios, técnicas y procedimientos, ya sean conocidos o fácilmente desarrollados a partir de modos, medios, técnicas y procedimientos conocidos por los profesionales de las técnicas químicas, y electroquímicas.

En aquellos casos donde una convención análoga a "al menos uno de A, B, o C, etc." se usa, en general, tal construcción se pretende en el sentido de que un experto en la técnica comprendería la convención (*por ejemplo*, "un sistema que tiene al menos uno de A, B y C" incluiría, pero no se limitaría a sistemas que tienen solo A, solo B, solo C, A y B juntos, A y C juntos, B y C juntos, y/o A, B, y C juntos, etc.).

Se entenderá además por parte de los entendidos en la técnica que virtualmente cualquier palabra y/o frase disyuntiva que presente dos o más términos alternativos, ya sea en la descripción, las reivindicaciones, o los dibujos debe entenderse que contempla las posibilidades de incluir uno de los términos, o bien, los términos, o ambos términos. Por ejemplo, se entenderá que la frase "A o B" se entenderá que incluye las posibilidades de "A" o "B" o "A y B."

Se aprecia que determinadas características de la invención, que son, para mayor claridad, que se describen en el contexto de las modalidades separadas, pueden proporcionarse además en combinación en una sola modalidad. Por el contrario, varias características de la invención que son, por razones de brevedad, descritas en el contexto de una sola modalidad, pueden proporcionarse además por separado o en cualquier subcombinación adecuada o como sea adecuado en cualquier otra modalidad de la invención descrita. Determinadas características que se describen en el contexto de varias modalidades no deben considerarse características esenciales de esas modalidades, a menos que la modalidad no sea operativa sin esos elementos.

Ejemplos

Se hace referencia ahora a los siguientes ejemplos, que junto con las descripciones anteriores ilustran algunas modalidades de la invención de forma no limitativa.

Ejemplo 1

Materiales y métodos

El negro de platino rutenio, típicamente Pt 50 %, Ru 50 % (peso atómico), HiSPEC 6000 se adquirió de Alfa Aesar. El Vulcan XC-72 se adquirió de Cabot. El hidróxido de potasio, alcohol isopropílico, solución de PTFE (60 % en peso) y lámina de níquel, se adquirieron de Aldrich. El ionómero aniónico se adquirió de Hephass Energy Co. Ltd. El carbono Toray se adquirió en fuel.cell.store.comtm.

Se preparó una suspensión de RuPt/C, al añadir RuPt y Vulcan XC 72 (9:1) en un vial de vidrio; a esta mezcla se le añadió agua milli-Q, alcohol isopropílico (1:1), solución de PTFE (5 % en peso) e inómero (2 % en peso), y se sometieron a ultrasonidos durante 15 min. La suspensión preparada se recubrió con brocha sobre un electrodo de carbono Toray (1 cm²) y se secó a 80 °C al vacío durante toda la noche.

Se usó la estación de trabajo Biologic VSP para llevar a cabo todos los experimentos electroquímicos. Para el análisis cualitativo de los gases se usó espectrometría de masas analítica Hiden HPR 20. Los experimentos electroquímicos se realizaron mediante el uso de un sistema de tres electrodos que consisten en RuPt/C como electrodo de trabajo, lámina de níquel como contra y óxido mercúrico de mercurio (MMO) como de referencia. Como electrolito se usó una solución de KOH 1,0 M. El oxígeno disuelto en el electrodo se eliminó mediante la purga del gas argón (99,999 % de pureza) durante 15 minutos. Para la síntesis electroquímica de amoniaco, se purgó gas nitrógeno (99,999 % de pureza) antes del experimento. El gas amoniaco producido electroquímicamente quedó atrapado en solución de H₂SO₄ 1 mM y la velocidad de formación de amoniaco se calculó mediante el uso de la siguiente ecuación 1:

$$r_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+] \times V}{t \times A} \quad [1]$$

5 donde, $[\text{NH}_4^+]$ es la concentración medida de iones amonio, V es el volumen de solución para la recolección de amoniaco, t es el tiempo de la reacción electroquímica y A es el área del electrodo de trabajo.

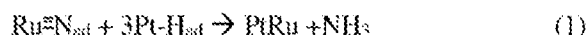
Ejemplo 2

10 La Figura 1A muestra voltamogramas de barrido lineal (LSV) de electrodos de trabajo modificados Vulcan XC 72 en solución saturada de argón y nitrógeno. Como se esperaba, el carbono Vulcan XC-72 no mostró ninguna actividad catalítica para la reacción de reducción del nitrógeno (NRR).

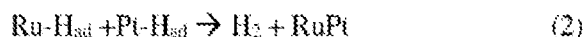
15 En el presente trabajo, el electrodo modificado Pt/C no ilustró ninguna actividad catalítica hacia la reacción antes mencionada (Figura 1B). Sin embargo, se observó un pico de reducción de aproximadamente 0,2 V, lo que podría deberse a la desorción del hidrógeno depositado con bajo potencial.

20 De manera similar, la Figura 1C muestra los LSV de rutenio/carbono (Ru/C) hacia NRR. En este gráfico puede observarse que no existen cambios significativos en el potencial de inicio de la reacción en soluciones saturadas de argón y nitrógeno. Sin embargo, el electrodo catalizado RuPt/C exhibió un potencial de inicio más bajo (aproximadamente 0,05 V) que los electrodos de carbono de platino (Pt/C, aproximadamente 0,025 V) y carbono de rutenio (Ru/C, aproximadamente 0,1 V) en solución saturada de nitrógeno, lo cual es obviamente debido a la NRR (véase Figura 1D). El potencial de inicio observado de la NRR es más positivo (es decir, -0,077 V frente a RHE). En un potencial de celda más negativo, la velocidad de formación de amoniaco disminuyó significativamente debido a la
25 reacción de reducción del hidrógeno y se volvió más dominante que la de NRR.

30 Sin estar unido a ningún mecanismo en particular, se supone que los potenciales de inicio más bajos y las corrientes de NRR más altas se atribuyen al mecanismo bifuncional, donde el N_2 se adsorbe en el sitio Ru mientras que el Pt-H proporciona el hidrógeno en los catalizadores de PtRu. De acuerdo con la reacción (1):



35 Alternativamente, la bifuncionalidad de PtRu puede atribuirse, además, a la eliminación de hidrógeno de los sitios de Ru mediante la reacción 2:

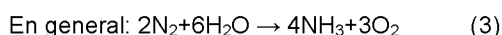
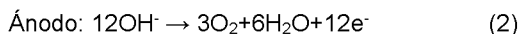
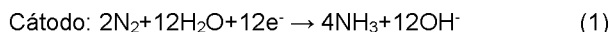


40 El potencial de efecto y la temperatura

45 Como se mencionó anteriormente, la síntesis electroquímica de amoniaco se llevó a cabo en una celda electroquímica que consiste en un electrodo de trabajo RuPt/C, una lámina de níquel como contraelectrodo y MMO (KOH 1,0 M) como electrodo de referencia en una solución de KOH 1,0 M.

50 Durante el curso de la reacción, se alimentó continuamente un volumen conocido de gas nitrógeno en la cercanía del cátodo como se muestra en las Figuras 2A-C junto con una reacción plausible para la formación de amoniaco. Al potencial aplicado, el gas nitrógeno se redujo a gas amoniaco en el electrodo catódico.

55 En procedimientos ilustrativos, los gases producidos se burbujearon en la trampa de H_2SO_4 1 mM. Se requiere un potencial umbral mínimo por debajo del cual electroquímicamente no es posible producir amoniaco:



60 La Figura 3A representa el efecto de varios potenciales aplicados hacia la NRR en el electrodo RuPt/C en la configuración de celda descrita anteriormente. En el presente trabajo, todos los potenciales se midieron frente a MMO y se convirtieron en electrodos de hidrógeno reversibles (RHE) mediante calibración como se muestra en la Figura 3B. La velocidad de amoniaco formado electroquímicamente y la eficiencia faradaica correspondiente a diferentes potenciales aplicados se proporcionan en la Figura 3C y se resumen en la Tabla 1. Se observó una eficiencia faradaica máxima de 13,2 % a un potencial aplicado de 0,123 V con una velocidad de formación de amoniaco de $3,0 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Por el contrario, a -0,077 V se produce la cantidad máxima de amoniaco ($6,37 \times 10^{-10} \text{ mols}^{-1} \text{cm}^{-2}$) con una
65

eficiencia farádica de 1,1 %. De hecho, estos resultados obtenidos fueron bastante comparables a los de artículos informados anteriormente con condiciones de reacción similares, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 1. Efecto del potencial aplicado sobre la síntesis electroquímica de amoníaco

Potencial aplicado E/V frente a RHE	Cuantificación de amoníaco mediante el uso del reactivo de Nessler / $\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$	Formación de amoníaco (Teórico)	Formación de amoníaco (Experimental)	Eficiencia del amoníaco producido / %
0,123	$3,0 \times 10^{-10}$	0,136 mg	0,018 mg	13,2
0,023	$6,12 \times 10^{-10}$	0,936 mg	0,037 mg	4
-0,077	$6,37 \times 10^{-10}$	3,3 mg	0,038 mg	1,15
-0,177	$5,95 \times 10^{-10}$	4,78 mg	0,036 mg	0,75
-0,277	$5,45 \times 10^{-10}$	9,56 mg	0,033 mg	0,35

Tabla 2. Comparación de varios catalizadores usados para la síntesis electroquímica de amoníaco bajo condiciones similares

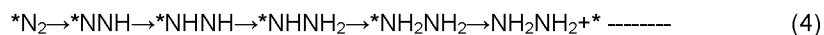
Catalizador	Rendimiento de NH_3 $\text{g}_{\text{NH}_3} \text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$	Método usado para la cuantificación de NH_3	Condiciones	Referencia
Electrodo en base a Ru	$3,57 \times 10^{-10}$	método de fenato	20-90 °C y presión atmosférica	Kordali y otros Chem. Commun. (2000) 1673.
Fe_2O_3 -CNT	$6,11 \times 10^{-10}$	electrodo selectivo de iones amoníaco y medición espectrofotométrica con ácido salicílico	Temperatura ambiente y presión atmosférica	Bao y otros Adv. Mater. 29 (2017) 1.
Nanovarillas de Au	$4,57 \times 10^{-10}$	Reactivo de Nessler y kit de ensayo colorimétrico de amoníaco	Temperatura ambiente y presión atmosférica	Li y otros Nat. Chem. 4 (2012) 934.
Nanopartículas amorfas de Au sobre soporte RGO- CeO_x	$2,3 \times 10^{-9}$	Método de azul de indofenol	Temperatura ambiente y presión atmosférica	Kitano y otros Nat. Chem. 4 (2012) 934
Subnano clústeres de Au sobre TiO_2	$5,9 \times 10^{-9}$	Método de azul de indofenol	Temperatura ambiente y presión atmosférica	Bielawa y otros Angew. Chemie - Int. Ed. 40 (2001) 1061.
RuPt/C	$1,04 \times 10^{-8}$	Reactivo de Nessler	50 °C y presión atmosférica	Presente descripción

La velocidad de formación de amoníaco aumentó de un potencial de 0,123 a -0,077 V, y luego disminuyó. Sin embargo, la eficiencia faradaica disminuyó a medida que aumentó el potencial aplicado. Esto ilustra que a un potencial relativamente bajo predominaba la reacción de reducción del nitrógeno, que compite con la evolución del hidrógeno a un potencial más alto.

La velocidad de la NRR se midió a 30, 50 y 70 °C como se muestra en la Figura 3D. La formación electroquímica de amoníaco aumenta de 30 a 50 °C al aumentar la temperatura, pero disminuye ligeramente a 70 °C. La Figura 3E presenta la velocidad de formación de amoníaco y la eficiencia faradaica a varias temperaturas. Las pruebas de amoníaco disuelto mediante el uso del reactivo de Nessler confirmaron la presencia de amoníaco en el electrolito, que se forma durante la reducción electroquímica del nitrógeno. A 70 °C la solubilidad del amoníaco en el electrolito disminuye significativamente de $3 \times 10^{-10} \text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ a $9 \times 10^{-11} \text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$. La concentración de amoníaco en una solución alcalina disminuye a medida que aumenta la temperatura; por ejemplo, la solubilidad del amoníaco disminuyó de 39,54 g/litro a 19,71 g/litro cuando la temperatura se elevó de 50 a 70 °C.

Especificidad y estabilidad del RuPt/C

Sin estar unido a ninguna teoría en particular, los mecanismos de reacción asociativa y disociativa son dos posibles trayectorias propuestas para que la reacción de reducción del nitrógeno forme amoníaco. Aunque teóricamente ambos mecanismos son factibles en dependencia de la superficie metálica, no existe evidencia experimental que pueda explicar específicamente, o bien, uno o ambos mecanismos. Sin embargo, durante el curso de la reacción de reducción del nitrógeno, además puede producirse hidracina junto con amoníaco, como se ve en la superficie de las nanovarillas de oro tetrahedrales mediante la siguiente reacción.



El estudio de selectividad de la formación de amoníaco en RuPt/C se llevó a cabo mediante el análisis de la corriente de gas que se desprende del cátodo durante la reacción. La mezcla de gases resultante se muestreó en línea y se introdujo en un analizador de espectrometría de masas. En la Figura 4 se muestra un espectro de masas de la corriente de gas producida a 50 °C bajo un potencial de circuito abierto de 0,06 V, los iones de fragmentos en m/z 17 y 18 asignados para vapores de agua. De manera similar, se encontró que los iones de fragmentos de nitrógeno están en m/z 14 y 28.

En la presente descripción se ha empleado el modo de detección de múltiples iones para detectar hidracina, amoníaco e hidrógeno al aplicar sus masas correspondientes. Las Figuras 5A, B y C muestran la masa M^+ de detección de hidracina ($M^+=31$), amoníaco ($M^+=17$) e hidrógeno ($M^+=2$), respectivamente. Existen cambios abruptos tras cambios en el potencial aplicado que varían de 0,075 a -0,375 V (Figura 5D) que correlacionan la corriente con la evolución de amoníaco e hidrógeno. Por otra parte, no existieron cambios en la traza de hidracina a este potencial y representó una señal de muy baja intensidad en comparación con el amoníaco.

Puede concluirse que ninguna reacción de NRR se produce mediante la formación de hidracina como producto final estable de la reducción de nitrógeno. Además, a medida que el potencial aumentó de 0,075 a -0,375 V, los gases de amoníaco e hidrógeno se liberaron en la celda electroquímica y se detectaron en espectrometría de masas como se muestra en las Figuras 5B y C, respectivamente.

Para aplicaciones prácticas, la estabilidad del catalizador es uno de los parámetros importantes. Para determinar la estabilidad del electrodo RuPt/C se llevó a cabo una prueba cronoamperométrica. La Figura 6 muestra que RuPt/C representa una estabilidad decente para la reacción de reducción del nitrógeno durante hasta 45 largas horas. Existió aproximadamente 58 % de retención en la eficiencia de la corriente después de 45 horas, lo que sugiere que el electrodo RuPt/C mostró una estabilidad apreciable.

En conjunto, RuPt/C se usó como catalizador para la síntesis electroquímica de amoníaco mediante el uso de agua y nitrógeno a presión ambiente y temperatura más baja. Los experimentos voltamétricos de barrido lineal de Ru/C, Pt/C y RuPt/C representaron claramente que este último mostró una actividad de reacción de reducción del nitrógeno superior. Por lo tanto, la alta velocidad de formación de amoníaco se debió al efecto sinérgico de la aleación RuPt. Tanto la temperatura como el potencial aplicado tienen una influencia significativa en la velocidad de formación de amoníaco. El presente catalizador mostró mejor estabilidad y especificidad hacia la reacción de reducción del nitrógeno para formar amoníaco.

Ejemplo 3

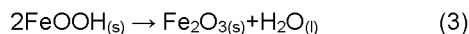
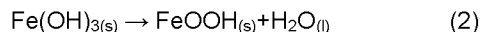
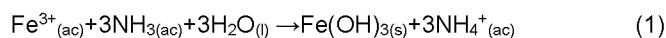
Materiales y métodos

El nitrato de hierro nonahidrato se adquirió de Strem Chemicals. El Vulcan XC-72 se adquirió de Cabot. El hidróxido de potasio, el alcohol isopropílico, la solución concentrada de amoníaco (28 % en peso), el dióxido de titanio (anatasa de malla 325) y la lámina de níquel se adquirieron de Aldrich. La tinta $Fe_2O_3/TiO_2/C$ se preparó mediante el mezclado del catalizador, carbono Vulcan XC-72 y Nafion® (84, 8 y 8 % en peso, respectivamente) en un vial de vidrio, al añadir agua y alcohol isopropílico (1:1 v/v) a la mezcla. Esta suspensión se agitó durante toda la noche en un agitador magnético, se recubrió con brocha sobre espuma de níquel y se secó a 90 °C durante 2 h en un horno de convección de aire. Los catalizadores comerciales, tales como polvo de titanio, nanopartículas de titanio, hidruro de titanio, se adquirieron de Strem Chemicals. El negro de platino, el negro de paladio y la aleación de rutenio y platino se adquirieron de Alfa Aesar. Las membranas aniónicas (polisulfona de amonio cuaternario, grosor 40 µm) se compraron de Hephass Energy Co. Ltd.

Síntesis de Fe_2O_3/TiO_2

Se disolvieron 6 mmol (2,4 g) de nitrato de hierro (III) nonahidrato en 30 ml de agua destilada. A esta mezcla de reacción se le añadieron 0,18 g de dióxido de titanio y se sonicó durante 10 minutos. La mezcla se colocó en un agitador magnético y se añadieron gota a gota 7 ml de solución de amoníaco concentrada (28-30 % en peso) bajo agitación constante hasta que se alcanzó el pH 10 (lo que indica un pequeño exceso de solución de amoníaco). Durante la síntesis, la mezcla de reacción de color amarillo claro se convirtió en una suspensión espesa de color marrón oscuro. Este producto se calentó gradualmente hasta 80 °C durante 2-3 horas hasta que desapareció el olor a amoníaco. La masa espesa resultante se transfirió a una bomba hidrotermal, y se añadió una cantidad adecuada de agua hasta que 70 % del volumen total de la bomba hidrotermal se rellenó de líquido. Finalmente, la reacción hidrotermal se llevó a cabo a 100 °C durante 15 horas. Después, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. El producto final se filtró y se lavó exhaustivamente con agua Milli-Q® para eliminar el nitrato de amonio formado durante la reacción (la eliminación completa del nitrato de amonio se confirmó mediante el reactivo de Nessler). El producto obtenido se secó a 80 °C durante toda la noche como se describió anteriormente. Los iones Fe^{3+} se precipitaron como óxido de hierro (III) hidratado bajo condiciones alcalinas, y el producto obtenido se transformó

aún más en FeOOH, como se muestra en las Reacciones (1) y (2), respectivamente. Bajo calentamiento, el Fe(III)OOH se convirtió en Fe₂O₃, como se indica en la Reacción (3).



Instrumentación y métodos

En todos los experimentos electroquímicos se usó un potenciostato BioLogic VSP. Se usó un espectrómetro de masas Hiden Analytical HPR-20 para el análisis cualitativo de gases. Los experimentos electroquímicos se realizaron mediante el uso de un sistema de tres electrodos que consiste en espuma de níquel recubierta de Fe₂O₃/TiO₂/C como electrodo de trabajo, lámina de níquel como contraelectrodo y mercurio/óxido de mercurio (MMO, KOH 1,0 M) como electrodo de referencia. En todos los experimentos se usó una solución de KOH 1,0 M como electrolito. Todos los potenciales se midieron frente a un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio y se convirtieron mediante un método de calibración en un potencial frente a un electrodo de hidrógeno reversible (RHE). Cuando se usó lámina de níquel como electrodo de trabajo (incluso con sobrepotenciales elevados) no se detectó oxidación de amoníaco. Por tanto, en el presente trabajo se usó lámina de níquel puro como contraelectrodo sin riesgo de posible consumo de amoníaco producido electroquímicamente. El oxígeno disuelto se eliminó del electrolito mediante la purga con gas argón (99,999 % de pureza) durante 20 min. Para la síntesis electroquímica de amoníaco, se purgó gas nitrógeno de alta pureza (99,999 % de pureza) antes del experimento durante 20 minutos. El gas amoníaco producido electroquímicamente quedó atrapado en una solución de H₂SO₄ 1 mM, y la velocidad de formación de amoníaco se calculó mediante el uso de la siguiente ecuación (Ecuación 4):

$$\Gamma_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+] \times V}{t \times A} \quad (4)$$

donde: [NH₄⁺] es la concentración medida de iones amonio, V es el volumen de solución usada para la recolección de amoníaco, t es el tiempo de la reacción electroquímica, y A es el área del electrodo de trabajo. Durante la reacción electroquímica se introdujo en la celda un flujo constante de, o bien, nitrógeno o aire a un régimen de flujo de 50 cm³ min⁻¹. Al potencial aplicado, el gas nitrógeno se redujo a amoníaco en el cátodo, como se muestra en la Figura 2A. La trampa de ácido y las soluciones de electrolitos alcalinos se usaron para la cuantificación del amoníaco producido electroquímicamente al añadir reactivo de Nessler y medir la absorbancia a 420 nm (Figura 2A). La concentración exacta de amoníaco se determinó mediante regresión lineal (curva de calibración de 5 puntos). La cantidad final de amoníaco obtenida de la NRR se calculó al añadir el contenido de amoníaco encontrado en la trampa de ácido al presente en el electrolito alcalino.

Caracterización del Fe₂O₃/TiO₂

El polvo de Fe₂O₃ se sintetizó mediante el uso del protocolo de síntesis antes mencionado en solución de amoníaco. Las Figuras 7A-B muestran los patrones de difracción de rayos X de los compuestos a base de Fe₂O₃ y TiO₂, respectivamente. Los picos en 24,14, 33,16, 35,60, 40,83, 49,45, 54,08, 62,43 y 63,99° (Figura 7A) muestran buena concordancia con los datos de la literatura correspondientes a Fe₂O₃ (núm. 33-0664: a = 5,0356 Å, c = 13,7489 Å). Por otra parte, los picos 2-theta en 25,27, 37,77, 48,01, 53,88, 55,03, 62,66, 68,78, 70,30 y 75,04° corresponden a los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215) planos de una fase anatasa cristalina de TiO₂ (Figura 1B). De acuerdo con las ecuaciones 2 y 3, se formaron partículas de FeOOH durante la adición de una solución de amoníaco a la suspensión del soporte de TiO₂ y luego se convirtieron a una fase cristalina de Fe₂O₃ durante el tratamiento hidrotermal. Las figuras 7C-D muestran el mapeo de SEM y EDX del compuesto Fe₂O₃/TiO₂. La imagen SEM muestra el agregado de partículas de Fe₂O₃ en la superficie del TiO₂ subyacente (40 micras). De acuerdo con los resultados del mapeo EDX, los compuestos de Fe₂O₃/TiO₂ contienen 26,5 y 10,8 % atómico de Fe y Ti, respectivamente. La relación óptima de materiales de partida (es decir, 6 mmol Fe(NO₃)₃ y 2 mmol de TiO₂) se optimiza mediante la determinación de la relación de formación de amoníaco más alta para diferentes cantidades de nitrato de hierro (III) y dióxido de titanio usados para la síntesis del catalizador, como se muestra en la Figura S5. Mediante el uso de las relaciones óptimas de los precursores determinadas experimentalmente, se calculó teóricamente que las relaciones atómicas de Fe, Ti y O eran 28, 9,5 y 62 %, respectivamente. Estos valores están muy cerca de la relación encontrada mediante el análisis EDX (como se muestra en la Figura 8), lo que demuestra que en este trabajo se usó la composición óptima del catalizador.

Mediciones electroquímicas

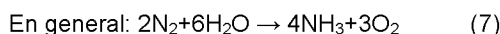
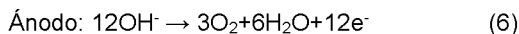
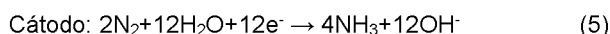
En la Figura 9A se muestran los voltamogramas de barrido lineal (LSV) de los electrodos de trabajo de espuma de níquel en una solución saturada de KOH 1,0 M. No existieron cambios obvios en los LSV cuando se usó espuma de níquel desnuda como electrodo de trabajo en, o bien, electrolitos saturados de argón o nitrógeno. Por tanto, la espuma de níquel puede usarse como un excelente sustrato, debido a su alta porosidad e inercia electroquímica hacia la NRR en la ventana de potencial aplicada. De manera similar, el electrodo TiO_2/C no mostró ninguna NRR en presencia del electrolito saturado de N_2 , como se muestra en la Figura 9B. Sin embargo, el electrodo de espuma de níquel recubierto de Fe_2O_3 (carga: 15 mg cm^{-2}) en la solución de KOH 1,0 M saturada de nitrógeno exhibió un aumento en la corriente de reducción sin ningún cambio significativo en el potencial de inicio ($-0,183 \text{ V}$ frente a RHE), por el contrario, con el electrolito saturado de argón. Sin embargo, la velocidad de formación de amoníaco en el electrodo de espuma de Ni recubierto de Fe_2O_3 fue $2 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ a un potencial aplicado de $-0,277 \text{ V}$ frente a RHE. El potencial de inicio del HER registrado en la solución saturada de argón en el electrodo compuesto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fue de $-0,2 \text{ V}$. Ese valor es menor que el inicio de NRR obtenido del LSV registrado bajo saturación de nitrógeno (de $-0,2 \text{ V}$ en Ar a $-0,15 \text{ V}$ en N_2); las condiciones mostraron una diferencia de $0,05 \text{ V}$ en los potenciales de inicio entre estos dos procesos cuando el argón fue reemplazado por nitrógeno. Además, se observó una clara disminución de $-0,027 \text{ V}$ en el sobrepotencial entre los voltamogramas registrados mediante el uso de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ en la solución saturada de nitrógeno, que muestra la actividad mejorada del primero. Estos resultados confirmaron que el efecto sinérgico del compuesto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ juega un papel importante en la mejora de la reacción electroquímica del amoníaco. En el catalizador empleado en este trabajo, la relación molar entre Fe_2O_3 y TiO_2 fue 60% y 40% , respectivamente, calculado a partir de las cantidades iniciales de nitrato de hierro (III) y dióxido de titanio. Se descubrió que la velocidad de formación de amoníaco era casi un orden de magnitud mayor en el catalizador soportado en TiO_2 ($1,2 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) en comparación con un catalizador de óxido de hierro sin soporte ($2,0 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) a un potencial aplicado de $-0,277 \text{ V}$ frente a RHE. La velocidad aumentó aún más a $1,9 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ con la misma carga cuando se añadió 10% en peso de carbono Vulcan-XC para mejorar el proceso de transferencia de carga de electrones entre el catalizador y el colector de corriente. Como se mencionó anteriormente, algunos artículos de investigación ya han informado sobre catalizadores a base de hierro para la NRR, pero a temperaturas y presiones elevadas. La mayor actividad electrocatalítica del $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ para la NRR no puede explicarse únicamente por la actividad del Fe_2O_3 solo. Por tanto, puede concluirse que la presencia de TiO_2 en el compuesto parece tener un efecto significativo sobre la catálisis. De hecho, la velocidad de formación de amoníaco de $-0,277 \text{ V}$ obtenida con el compuesto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ era casi un orden de magnitud mayor, en comparación con el Fe_2O_3 solo. Tanto la forma natural como la sintética del TiO_2 tienen una pequeña deficiencia de oxígeno; por tanto, la fórmula exacta del dióxido de titanio puede expresarse como TiO_{2-x} ($x \sim 0,01$) tanto en forma de anatasa como de rutilo. Esta deficiencia de oxígeno se debe a la presencia en ambas formas de una pequeña cantidad de impurezas Ti^{3+} en la estructura cristalina de la titania. Por ejemplo, Hirakawa y otros han usado anatasa comercial como un fotocatalizador para la síntesis de amoníaco a partir de agua y nitrógeno a presión atmosférica y temperatura ambiente. La actividad fotocatalítica del TiO_2 fue atribuido a las especies superficiales Ti^{3+} que sirven como sitios activos para la reducción de nitrógeno. Por tanto, se asumió que la especie Ti^{3+} inherentemente presentes en el TiO_2 facilita la adsorción y reducción de moléculas de nitrógeno mediante la donación de electrones y la escisión de $\text{N}=\text{N}$. Esto conduce a la formación del complejo azo- Ti^{4+} ; las especies Ti^{3+} se regeneran mediante la formación de amoníaco durante la fotocatalisis. Se informó una mejora similar de la formación de amoníaco en la superficie de algunos metales nobles (Pt, Ru y Pd) cargados en TiO_2 que se usaron como fotocatalizadores y contrastaron favorablemente con sus homólogos sin soporte. La titania por sí sola no tiene ninguna actividad electrocatalítica (Figura 9B), pero cuando se usa como soporte para Fe_2O_3 muestra un rendimiento electrocatalítico superior. En el presente trabajo los inventores asumieron que no sólo el Fe_2O_3 sino, además el TiO_2 (que llevan la especie Ti^{3+}) son los responsables quirúrgicamente responsables de la NRR.

El mecanismo subyacente propuesto para dicha observación experimental podría ser el siguiente: Al polarizar un cátodo a potenciales de electrodo tan negativos, puede esperarse que el óxido de hierro (III) se reduzca parcialmente para formar magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Esto se ha probado experimentalmente mediante registro de la XRD de una capa de catalizador después de que el electrodo se mantuvo a $-0,277 \text{ V}$ frente a RHE (como se muestra en la Figura 10A-B), tiempo durante el cual desapareció completamente el patrón característico de XRD del Fe_2O_3 . Este tipo de electrorreducción ya se ha informado para la reducción electroquímica de un pallet de Fe_2O_3 en una configuración de celda de dos electrodos que opera a $1,61 \text{ V}$ en NaOH al 60% a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. La DRX del producto obtenido mostró claramente la existencia de una fase de magnetita junto con un exceso de Fe_2O_3 e hierro elemental. El posible mecanismo subyacente para el comportamiento sinérgico entre Fe_2O_3 y TiO_2 con respecto a la NRR podría entenderse como en base a la transferencia de carga de intervalencia interfacial entre Ti^{4+} (de TiO_2) y las especies Fe^{2+} que se forman durante la electrorreducción parcial del catalizador de óxido de hierro (III). Estos fenómenos se informaron anteriormente para varios minerales que contienen Fe-Ti. Este tipo de intercambio de electrones podría resultar en la regeneración del catalizador Fe_2O_3 y la formación concomitante de especies Ti^{3+} que presentan sitios activos adicionales para la NRR, como se mencionó anteriormente.

Los efectos del potencial del electrodo aplicados y la temperatura

Los efectos de los potenciales de los electrodos aplicados y la temperatura sobre la velocidad de formación de amoníaco en un electrodo modificado con un compuesto de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ se estudiaron mediante cronoamperometría en electrolito alcalino. A un potencial aplicado, el nitrógeno se redujo a amoníaco en el cátodo, en un proceso general descrito en la Reacción (5), mientras que la evolución de oxígeno se produjo en la superficie del contraelectrodo

(Reacción (6)). El amoníaco obtenido se disolvió parcialmente en electrolito alcalino mientras la cantidad restante se introducía en la trampa de ácido mediante el gas portador (es decir, la corriente de nitrógeno sin reaccionar).



Las Figuras 11A y 11B representan la influencia de potenciales aplicados seleccionados en la NRR en los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Las varias velocidades de formación electroquímica de amoníaco y sus correspondientes eficiencias faradaicas se proporcionan en la Figura 11C y se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Efecto del potencial aplicado sobre la síntesis electroquímica de amoníaco

Potencial aplicado (mV frente a RHE)	Cuantificación de amoníaco mediante el uso del reactivo de Nessler ($\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	Formación de amoníaco Teórico * (mg)	Formación de amoníaco Experimental* * (mg)	Eficiencia (%)***
23	$1,5 \times 10^{-10}$	0,041	0,009	21
-77	$2,3 \times 10^{-10}$	0,082	0,013	15
-177	$6,5 \times 10^{-10}$	0,31	0,039	12
-277	$1,9 \times 10^{-9}$	1,45	0,11	7
-377	$2,4 \times 10^{-9}$	5,2	0,14	2,7
-477	$5,3 \times 10^{-9}$	10,8	0,32	2,9
-577	$6,3 \times 10^{-9}$	20,3	0,38	1,8
-677	$6,2 \times 10^{-9}$	33,2	0,37	1,1
-777	$5,9 \times 10^{-9}$	46,8	0,36	0,8

* Calculado mediante el uso de la Ecuación SE2. ** Calculado en base a resultados experimentales (Ecuación 4).

*** Calculado en base a resultados experimentales mediante el uso de la Ecuación SE2.

Se observó una eficiencia faradaica máxima de 21 % a un potencial aplicado bajo de 0,023 V con una velocidad de formación de amoníaco lenta de $1,5 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$. La velocidad máxima de formación de amoníaco de $6,3 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ se logró con un potencial aplicado alto de -0,577 V con una eficiencia faradaica de 1,8 %. A medida que el potencial aplicado aumentó de -0,577 V a -0,777 V, tanto la velocidad de formación de amoníaco como la eficiencia faradaica disminuyeron y finalmente alcanzaron un valor de $5,9 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ y 0,8 %, respectivamente. Esto ilustra la competencia entre la NRR y HER predominantemente a potenciales altos potenciales, dando lugar a eficiencias faradaicas bajas observadas a potenciales por debajo de -0,377 V. Los resultados obtenidos son comparables tanto con catalizadores a base de hierro (nano- Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nano- Fe_3O_4 , y CoFe_2O_4) y no a base de hierro ($\text{Ru/Cs}^+/\text{MgO}$ y $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$), que se informaron anteriormente para los sistemas que operan a temperaturas relativamente altas (como se muestra en la Tabla 1).

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de NRR se estudió mediante la variación de la temperatura de 25 a 60 °C a un potencial de -0,277 V, como se muestra en la Figura 12A. Puede verse que la velocidad de formación electroquímica de amoníaco aumentó al aumentar las temperaturas de reacción hasta 60 °C. A medida que aumentó la temperatura, la constante de velocidad heterogénea para NRR aumentó simultáneamente y, como un resultado, aumentó la velocidad de formación de amoníaco, con una disminución concomitante en la eficiencia faradaica debido a la HER dominante por encima de 60 °C.

Las temperaturas por encima de 60 °C podrían tener un impacto más fuerte en la HER que en la NRR. Por tanto, a temperaturas por encima de 70 °C, la evolución competitiva del hidrógeno comienza a dominar el proceso electroquímico general. Las variaciones en la velocidad de formación de amoníaco y la eficiencia faradaica a varias temperaturas se proporcionan en la Figura 12B y se resumen en la Tabla 4. Mediante el uso de un diagrama de Arrhenius y el ajuste del $\ln(\text{velocidad})$ frente a $1/T$ (Figura 12C), se encontró que la energía de activación para la reducción de nitrógeno era $19,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ en base a la Ecuación SE1).

Tabla 4. Efecto de la temperatura sobre la síntesis electroquímica de amoníaco.

Temp (°C)	Cuantificación de amoníaco mediante el uso del reactivo de Nessler ($\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	Formación de amoníaco Teórico mg	Formación de amoníaco Experimental mg	Eficiencia %
25	$1,9 \times 10^{-9}$	1,04 mg	0,072 mg	7
40	$2,8 \times 10^{-9}$	3,64 mg	0,175 mg	4,8
50	$3,1 \times 10^{-9}$	7,69 mg	0,190 mg	2,5
60	$4,5 \times 10^{-9}$	15,6 mg	0,275 mg	0,3
70	3×10^{-9}	13,9 mg	0,183 mg	0,2

Cálculo de la energía de activación (E_a) en base a la velocidad de formación de amoníaco determinada experimentalmente:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación de Arrhenius}$$

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

$$\text{pendiente} = \frac{-E_a}{R}$$

$$E_a = 2325,43 \times 8,314$$

$$E_a = 19,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

donde: A- constante; R - Constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$); T - temperatura (K); k - velocidad de reacción.

SE2. Cálculo de la formación de amoníaco teórica en base a la ley de Faraday:

$$m = \frac{M * I * t}{z * F}$$

Donde: m- masa (g); M - masa molar (g mol^{-1}); I- corriente (A); t- tiempo (s); z- número de electrones (3); F- constante de Faraday (96486 C mol^{-1})

SE3. Cálculo de la eficiencia faradaica:

$$FE(\%) = \frac{\text{NH}_3 \text{ encontrado experimentalmente}}{\text{NH}_3 \text{ valor teórico}} \times 100$$

Síntesis electroquímica de amoníaco a partir del aire.

El aire contiene alrededor de 78 % v/v de nitrógeno; por lo tanto, presenta una fuente atractiva de nitrógeno molecular que puede usarse para la electrosíntesis de amoníaco. La Figura 13A muestra curvas cronoamperométricas del compuesto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ pintado sobre los electrodos de espuma de níquel en soluciones de KOH 1,0 M saturadas de nitrógeno y aire a un potencial de -0,277 V. El uso del electrolito saturado de aire produjo una velocidad de $1,7 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$, un valor comparable a la velocidad de formación de amoníaco determinada en un electrolito saturado de nitrógeno (es decir, $1,9 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ a -0,277 V). Esto prueba la hipótesis de que el aire puede usarse como un excelente sustituto del nitrógeno puro, independientemente de la presencia de otros gases tales como oxígeno. De manera similar, se encontró que las eficiencias faradaicas en nitrógeno y aire eran de 7 % y 3 %, respectivamente. La velocidad de formación de amoníaco obtenida ($1,9 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$) estaba muy cerca de la velocidad de formación del amoníaco mediante el uso de nitrógeno puro. Sin embargo, la densidad de corriente de alta reducción (-11,14 mA cm^{-2}) se observó en la solución saturada de aire, lo que se atribuyó a la contribución de la reacción de reducción del oxígeno que ocurrió simultáneamente con la NRR en un catalizador a base de hierro.

Estudio de estabilidad

Para la evaluación de la estabilidad de los electrodos de espuma de níquel sobre compuestos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$, se llevaron a cabo mediciones repetitivas de NRR controladas por potencial con un intervalo de tiempo (ciclos) de 30 minutos. Cada experimento se realizó con el mismo electrodo en el que se midió la velocidad de formación de amoníaco (que se muestra en la Figura 13B). Estos ciclos se aplicaron para refrescar las soluciones de los electrolitos y de la trampa de ácido después de la extracción de alícuotas usadas para el análisis, con el fin de garantizar que la cantidad de ácido sulfúrico en la trampa no fuera completamente neutralizada por la corriente de amoníaco, sino que mantuviera su capacidad de captura. Después de cada ciclo, el electrodo de trabajo se enjuagó con agua, se secó, y

se usó electrolito alcalino nuevo para realizar los ciclos de NRR subsecuentes. Después de cinco mediciones consecutivas, se encontró que la eficiencia faradaica y la velocidad de formación de amoníaco eran de 2 % y 2×10^{-9} mol $s^{-1} cm^{-2}$, respectivamente. Esto muestra que la velocidad de producción de amoníaco en este electrodo permaneció estable durante un período de 5 horas.

5 Medición espectrométrica de masas electroquímica directa en línea de gases desprendidos en el electrodo $Fe_2O_3/TiO_2/C$

10 Es muy importante conocer la composición química de los productos gaseosos desprendidos durante la NRR. Las Figuras 14A-B presentan los espectros de masas de la mezcla de gases de salida, antes y después de que se aplicara el potencial del electrodo seleccionado (-0,477 V frente a RHE). A este potencial aplicado, se detectaron tres gases en una amplia ventana de relaciones masa-a-carga (m/z), es decir, los valores m/z de 2, 17 y 32 (correspondientes a hidrógeno, amoníaco y oxígeno, respectivamente). Se descartó la electrooxidación simultánea de amoníaco que pudiera tener lugar en el contraelectrodo, ya que no se encontraron picos que corresponden, ni a NO ni a NO_2 ($m/z=30$) en el espectro a este potencial aplicado. Estos óxidos podrían haberse formado en el electrodo anódico como un subproducto de la oxidación del amoníaco y el agua a N_2 y O_2 , respectivamente. Los inventores atribuyeron esto al sobrepotencial relativamente alto de oxidación de amoníaco en la lámina de Ni (como se ve en la Figura 15).

20 La eficiencia faradaica más alta de 21 % se encontró a un potencial de 0,023 V con una velocidad de formación de amoníaco muy baja (Figura 11A-C). La velocidad aumentó con el valor creciente del potencial del electrodo. A -0,477 V, la velocidad de formación de amoníaco fue significativamente menor, siendo el HER el proceso más favorable. Por el contrario, los potenciales aplicados más bajos dieron la velocidad más alta de la NRR a expensas de una eficiencia faradaica muy baja. Por tanto, se seleccionó -0,477 V para estudios DEMS *en línea*, como se muestra en la Figura 15C; La Figura 15D muestra las mediciones simultáneas de hidrógeno ($m/z=2$) y amoníaco ($m/z=17$).

25 El $Fe_2O_3/TiO_2/C$ se usó como un catalizador para la síntesis electroquímica de amoníaco, mediante el uso de agua y nitrógeno a presión ambiente y temperatura ambiente. Los experimentos cronoamperométricos y voltamperométricos de barrido lineal en el $Fe_2O_3/TiO_2/C$ confirmó claramente que Fe_2O_3 junto con TiO_2 muestra una mejor actividad de reacción de reducción del nitrógeno que el Fe_2O_3 solo. La alta velocidad de formación de amoníaco se debió al efecto sinérgico del óxido de hierro/ TiO_2 . Las temperaturas aplicadas y los potenciales de los electrodos mostraron un impacto significativo en la velocidad de formación del amoníaco. El presente catalizador mostró una actividad notable y buena estabilidad para la NRR, incluso cuando se usó aire como la fuente de nitrógeno.

35 Ejemplo 4

Síntesis de $Fe_2O_3/TiO_2/C$

40 La tinta $Fe_2O_3/TiO_2/C$ se preparó mediante el mezclado del catalizador, carbono Vulcan XC-72 y Nafion® (84, 8 y 8 % en peso, respectivamente) en un vial de vidrio, al añadir agua y alcohol isopropílico (1:1 v/v) a la mezcla. Esta suspensión se agitó durante toda la noche en un agitador magnético, se recubrió con brocha sobre espuma de níquel y se secó a 90 °C durante 2 h en un horno de convección de aire.

Síntesis de $Ru@Fe/Fe_2O_3$

45 En MeOH- H_2O (60 ml/140 ml), se redujo una solución de sulfato de hierro (II) heptahidrato (99 %) (4,5 g en 200 ml de H_2O) con $NaBH_4$ acuoso (0,8 g en 20 ml de H_2O añadido a una velocidad de aproximadamente 2 ml por minuto). Luego, el Fe/Fe_2O_3 resultante se lavó tres veces con 10 ml de metanol, mediante el uso de un imán para inmovilizar las partículas. Posteriormente, se preparó una solución de $RuCl_3$ (10 mg de $RuCl_3$ en 10 ml de metanol) y se añadió gota a gota a la solución sonificadora de nanopartículas de hierro (100 mg en 10 ml). La mezcla resultante se dejó sonicar durante 30 min. El sobrenadante se decantó magnéticamente, y el $Ru@Fe/Fe_2O_3$ resultante se enjuagó tres veces con metanol (10 ml) y se secó antes de su uso.

$RuPt-Ti$

55 Se tomó una cantidad igual de aleación $RuPt$ y nanopulvo de titanio en un mortero, se molió bien y se obtuvo la composición reducida en una mezcla de hidrógeno y argón (20:80) a 350 °C durante tres horas.

$Ru/TiO_2-Ti_2O_3$

60 Se mezclaron bien, $RuCl_3$ y urea en la relación 1:2 y se transfirieron a una celda Swagelok. A esta mezcla se le añadió 1 peso equivalente de isopropóxido de titanio y se cerró herméticamente y se calentó a 500 °C durante tres horas. Después de la terminación de la reacción, se enfrió a temperatura ambiente y se sacó el producto de la celda Swagelok.

65 $CFeMoBi$

BiCl_3 0,1 M, Na_2MoO_4 0,03 M, y FeCl_3 0,03 M disuelto en 22 ml de agua Milli-Q. A esta mezcla se le añadió 0,3 g de carbón perlado negro. Finalmente se añadieron 7,5 ml de etilenglicol y 40 ml de etanol y se agitó durante 20 min. La solución se evaporó y se obtuvo una masa bruta calentada a 900 °C durante 3 horas bajo atmósfera de nitrógeno.

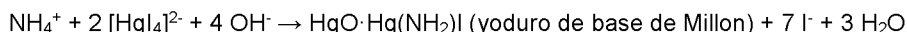
5 Fe-Mo-P

La mezcla de FeSO_4 , Na_2MoO_4 y NaH_2PO_2 (1:1:1 peso equivalente) se muele muy bien en mortero. La mezcla se transfirió a una celda Swagelok calentada a 500 °C durante cuatro horas. Después de la terminación de la reacción, se enfrió a temperatura ambiente y se sacó el producto de la celda Swagelok.

10 Ejemplo 5

Determinación de amoníaco formado durante la reacción de reducción del nitrógeno (NRR)

15 El amoníaco generado durante la reacción electroquímica de reducción del nitrógeno se determinó mediante el uso de dos métodos bien conocidos, específicamente, el método del reactivo de Nessler y el método químico del indofenol (Figura 16A-C). El método del reactivo de Nessler es una forma muy sencilla y rápida de detectar/determinar la presencia de amoníaco. Es un reactivo listo para su uso (solución 0,09 mol/L de tetrayodomercurato(II) de potasio ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) en 2,5 mol/L de hidróxido de potasio) preparado a partir de una solución acuosa de yoduro de mercurio y yoduro de potasio. Este reactivo reacciona con amoníaco y se obtiene un color amarillo debido a la formación de yoduro de base de Millon, como se muestra en la reacción más abajo.



25 En el método químico del indofenol, el amoníaco reacciona en una solución moderadamente alcalina con hipoclorito para obtener monoclaramina que, en presencia de fenol, cantidades catalíticas de iones nitroprusiato y exceso de hipoclorito, se obtiene azul de indofenol como se muestra en la reacción más abajo. Dado que se trata de una reacción química, se necesitan un mínimo de 2 h para la terminación antes de la cuantificación del amoníaco mediante el uso de espectroscopía UV-Vis.

30 Ejemplo 6

Nanopartículas bimetálicas de Ru_xSn_y sobre soporte de carbono para la reacción de reducción del nitrógeno a amoníaco

35 Síntesis del catalizador de aleación Ru_xSn_y

Se ha usado el procedimiento solvotérmico para la síntesis de partículas de Ru_xSn_y soportadas sobre un soporte de carbono de alta área superficial activa. La cantidad calculada de hidrato de cloruro de rutenio (III) (contenido de Ru: 42,28 % en peso) y cloruro de estaño (II) se mezcló con 63 mg de soporte de carbono Vulcan® y una cantidad excesiva del agente reductor (es decir, etilenglicol). La mezcla obtenida de esta manera, se sonicó durante 20 min. y se agitó vigorosamente durante 3 h con el fin de homogeneizar el sistema. A esta mezcla, se añaden 9 ml de etanol absoluto, y se purga argón durante 20 minutos para desplazar el oxígeno disuelto. La solución saturada de argón se transfiere a una autoclave revestida de teflón calentado hasta 200 °C durante 9,5 h. Una vez que la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, el etilenglicol se separó mediante centrifugación y el producto sólido bruto se lavó 5 veces con etanol absoluto. Después de los ciclos de lavado, las muestras de $\text{Ru}_x\text{Sn}_y/\text{C}$ se secaron en una estufa de vacío a 60 °C durante 1 h con un ciclo de secado adicional a 80 °C y presión atmosférica. El Ru/C se sintetizó de la misma forma que $\text{Ru}_x\text{Sn}_y/\text{C}$ mientras que el Sn/C requirió una etapa de reducción adicional en una atmósfera de hidrógeno-argón (20 %-80 % v/v) a 400 °C durante 2 h para reducir las nanopartículas de SnO_2/C en su forma metálica Sn.

50 Resultados

La morfología de las nanopartículas y su tamaño promedio se han determinado mediante imágenes STEM en una rejilla de cobre. La Figura 17 presenta las imágenes STEM de muestras de RuSn/C . La imagen muestra nanopartículas esféricas de RuSn , con una distribución de tamaño que varía de 3-15 nm, adheridas a la superficie del soporte de carbono usado en la síntesis del catalizador.

La voltamperometría de barrido lineal (LSV) y la cronoamperometría se han usado para examinar las propiedades electrocatalíticas del catalizador Ru_xSn_y .

60 Opción N#1 (velocidad expresada en $\text{mol s}^{-1}\text{mg}^{-2}$)

La Figura 18A presenta la LSV de Ru/C y RuSn/C (50 % de cada metal) registrado en Na_2SO_4 0,1 M saturado de nitrógeno. El cambio significativo en un sobrepotencial de la HER (y NRR concomitante) de aproximadamente 100 mV, se ha notado como se esperaba para las aleaciones que contienen elementos "resistentes" a la HER tales como Sn. Aunque la carga total del catalizador, es decir, RuSn/C junto con el aglutinante Nafion, en ambos casos fue similar

(2,2 mg para RuSn/C y 2,4 mg para Ru/C), puede notarse una disminución significativa en la corriente. Esto puede atribuirse al impedimento de la HER en este tipo de catalizadores.

Las velocidades de formación de amoníaco y las eficiencias faradaicas se calculan a partir de curvas cronoamperométricas, registradas en una atmósfera saturada de nitrógeno y un potencial constante durante el período de 2 h. La optimización de la velocidad óptima y las eficiencias faradaicas correspondientes se muestran en la Figura 18B. La velocidad de formación de amoníaco más alta de $2,25 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ se logró a -200 mV (frente a RHE) con una eficiencia faradaica de aproximadamente 1 %. En la Figura 2A, la aparición de la HER (aparecen corrientes negativas) se retrasa entre 100 - 200 mV, lo que permite la entrada de RuSn con mayor eficiencia.

Opción N#2 (velocidad expresada en $\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)

La Figura 19A presenta la LSV de Ru/C y RuSn/C (50 % de cada metal) registrado en Na_2SO_4 0,1 M saturado de nitrógeno. El cambio significativo en un sobrepotencial de la HER (y NRR concomitante) de aproximadamente 100 mV, se ha notado como se esperaba para las aleaciones que contienen elementos "resistentes" a la HER tales como Sn. Aunque la carga total del catalizador, es decir, RuSn/C junto con el aglutinante Nafion, en ambos casos fue similar (2,2 mg para RuSn/C y 2,4 mg para Ru/C), puede notarse una disminución significativa en la corriente. Esto puede atribuirse al impedimento de la HER en este tipo de catalizadores.

La optimización de la velocidad óptima y las eficiencias faradaicas correspondientes se muestran en la Figura 19B. La velocidad de formación de amoníaco más alta de $6,93 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ se logró a -200 mV (frente a RHE) con una eficiencia faradaica de aproximadamente 1,1 %.

Ejemplo 7

Desarrollo de catalizadores de generación 1

Los varios catalizadores sintetizados/disponibles comercialmente se probaron para la síntesis electroquímica de amoníaco. Los resultados obtenidos se tabulan en la Tabla 5. Entre todos los catalizadores probados, el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ como se preparó mediante una precipitación simple seguida del método hidrotermal mostró una mejor producción de amoníaco.

Tabla 5

Composición catalítica	Temperatura en la celda/ °C	Velocidad de producción de amoníaco, $\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Ru @ Fe/ $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\dagger}$	50	2×10^{-10}
Polvo de titanio [‡]	50	2×10^{-10}
Nanopartículas de titanio [‡]	50	$4,5 \times 10^{-11}$
Hidruro de titanio [‡]	50	6×10^{-11}
CFeMOBi [†]	50	$3,5 \times 10^{-11}$
RuPt [‡]	50	$3,5 \times 10^{-10}$
RuPt-Polvo de Ti [†]	50	$2,2 \times 10^{-10}$
Ti-Ftalocianina [‡]	50	$0,5 \times 10^{-10}$
Fe-Mo-P [†]	50	Catalizador no activo para la producción de amoníaco
Pt comercial [‡]	50	Catalizador no activo para la producción de amoníaco
Pd Comercial [‡]	50	Catalizador no activo para la producción de amoníaco
Ru Comercial [‡]	50	$1,0 \times 10^{-11}$
RuPt [‡]	RT	$8,1 \times 10^{-11}$
RuPt/C [‡]	50	$(5 \pm 1) \times 10^{-10}$
Ru/ TiO_2 - $\text{Ti}_2\text{O}_3^{\dagger}$	50	$(9,3 \pm 1) \times 10^{-10}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{C}^{\dagger \dagger}$	50	$(1 \pm 0,5) \times 10^{-8}^{**}$

[†] Catalizador sintetizado, [‡] catalizador disponible comercialmente

** logrado mediante el uso de -100 mg cm^{-2} de este material de bajo coste

El mejor catalizador para la síntesis electroquímica de amoníaco es el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ sintetizado. La velocidad de amoníaco producido con este catalizador es $\sim 17 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2 \text{ s} = 1 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ con una eficiencia coulombica 5 ± 1 %.

Es importante señalar que el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ es un material de muy bajo costo, el método de síntesis requiere condiciones suaves de temperatura y presión y puede ampliarse fácilmente.

La velocidad de formación de amoníaco depende de la temperatura y la resistencia del KOH. La temperatura de la celda de hasta 50 °C y KOH 5,0 M (como un electrolito) conduce a un mayor rendimiento de amoníaco. Por ejemplo, a temperatura ambiente, la velocidad de amoníaco formado es del orden de $(4 \pm 1) \times 10^{-9}$ por otra parte, a 50 °C la velocidad de formación del amoníaco se ha incrementado hasta $(1 \pm 0,5) \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Ejemplo 8

Prototipos de generadores electroquímicos de amoníaco

- 5 Se fabricaron y probaron tres tipos de generadores electroquímicos de amoníaco. Los protocolos de fabricación y prueba se proporcionan más abajo.

Prototipo del generador 1

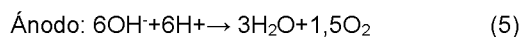
- 10 Configuración de celda de combustible que consiste en un generador electroquímico de dos electrodos. El ensamble de electrodos de membrana (MEA) se diseña para trabajar en una configuración de celda de combustible. El MEA se ha preparado mediante intercalado de un electrodo catódico (catalizador carbono Toray recubierto del catalizador de 4 cm^2) y ánodo (carbono Toray recubierto de Pt/C de 4 cm^2) y una membrana alcalina (polisulfona de amonio cuaternario, $40 \text{ }\mu\text{m}$ de grosor) entre ellos. En el lado del cátodo, se introdujo nitrógeno de alta pureza (99,999) y en el
- 15 otro lado del ánodo se hizo circular continuamente KOH 1,0 M (5 ml/min) mediante el uso de una bomba peristáltica. Se sigue el procedimiento mencionado anteriormente para determinar la cantidad de amoníaco producido durante la reacción electroquímica.

Configuración de la celda de combustible

- 20 Operación del prototipo 1

En este prototipo, el catalizador de la reacción de reducción del nitrógeno y el catalizador de oxidación del electrolito se usaron como cátodo y ánodo respectivamente. Membrana aniónica intercalada entre ánodo y cátodo. La cantidad conocida de nitrógeno humidificado se pasó a través de una capa de difusión de gas recubierta con el catalizador y un electrolito de KOH 1,0 M se hizo circular continuamente hasta el ánodo mediante el uso de una bomba peristáltica. A un potencial aplicado, el gas nitrógeno se redujo a amoníaco en el cátodo (como se muestra en la ecuación 4) y quedó atrapado en H_2SO_4 10 mM para la cuantificación. Por otra parte, en el ánodo el electrolito se oxida a oxígeno como se muestra en la ecuación 5. La reacción neta general se proporciona más abajo.

- 30 Cátodo: $\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^-$ (4)



- 35 Reacción neta: $\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3 + 1,5\text{O}_2$ (6)

Corriente producida bajo control de potencial estático y dinámico

- 40 En la Figura 21A se representa el voltamperograma de barrido lineal (LSV) de la configuración prototipo tipo celda de combustible ánodo de lámina de níquel-membrana alcalina-compuesto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -cátodo bajo una atmósfera de gas nitrógeno. Esta configuración produce corrientes muy altas, debido a la baja resistencia óhmica de la membrana/separador del electrolito.

Los resultados obtenidos se proporcionan en la Tabla 6.

- 45 Tabla 6. Síntesis electroquímica de amoníaco en configuración de celda de combustible a varios potenciales aplicados.

Sl. núm.	Tensión aplicada / V	Formación de amoníaco / $\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$
1	-0,4	7×10^{-10}
2	-1,3	$8,2 \times 10^{-10}$
3	-1,5	$1,6 \times 10^{-10}$
4	-1,7	$3,2 \times 10^{-10}$

- 55 Debido a la falta de disponibilidad de una membrana de intercambio alcalino robusta, duradera y estable, se ha interrumpido la síntesis electroquímica de amoníaco mediante la configuración de celdas de combustible.

Configuración de celda de botella -Prototipo 2

- 60 En esta configuración, la membrana no se usa para la separación de las partes anódicas y catódicas de la celda. La celda consiste en un recipiente de plástico desmontable y un tapón de goma. La parte catódica de la celda es el recipiente (botella o vidrio) que incluye:

El electrodo de trabajo (1 en la Figura 22) que puede tener una forma libre y colocarse en un recipiente. El gas nitrógeno se purga cerca del electrodo de trabajo (3 en la Figura 22) mediante tubos de silicio con orificios para burbujear

65

nitrógeno y se sumerge en el electrolito; el gas amoníaco producido en el electrodo de trabajo sale en un tubo de silicona y queda atrapado en ácido diluido.

La parte anódica de la celda es un tubo de plástico que encaja en el recipiente e incluye un ánodo (lámina de Ni).

La conexión entre las partes anódicas y catódicas de la celda se realiza mediante electrolito en la parte inferior.

Resultados

Los experimentos electroquímicos llevados a cabo para la síntesis electroquímica de amoníaco mediante el uso del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ en configuración de celda de botella a temperatura ambiente y 50°C mediante el uso de un electrodo de tamaño $4,9\text{ cm}^2$. Los resultados de la velocidad de formación de amoníaco determinada por cronoamperogramas de electrodos $\text{Fe}_2\text{TiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ a un potencial aplicado de $-1,8\text{ V}$ a temperatura ambiente y 50°C se tabulan en la Tabla 7.

Tabla 7. Formación electroquímica de amoníaco en electrodos $\text{Fe}_2\text{TiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ a temperatura ambiente y 50°C .

Núm.	Tiempo / min.	Potencial aplicado / V	Corriente observada en el experimento CA / mA/cm ²	Cuantificación de amoníaco mediante el uso de Indofenol / mol s ⁻¹ cm ⁻² (trampa de ácido y solución alcalina)	Formación de amoníaco (teórica)	Formación de amoníaco (Experimental) (En base al método de Indofenol)	Eficiencia del amoníaco producido / %
1	60	-1,8	50 (6,5 cm ²)	$5,4 \times 10^{-9}$	10,4 mg	0,330 mg	3,2
2	30		75 (6,5 cm ²)	$5,9 \times 10^{-9}$	15,6 mg	0,361 mg	2,4
3	30 (50 °C)		60 (4,9 cm ²)	$1,05 \times 10^{-8}$	12,48 mg	0,642 mg	5,1
4	30 (50 °C)		75 (4,9 cm ²)	$1,1 \times 10^{-8}$	15,6 mg	0,673 mg	4,3

La velocidad de la reacción electroquímica de reducción del nitrógeno de los electrodos $\text{Fe}_2\text{TiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ ($4,9\text{ cm}^2$) a 50°C en un sistema de dos electrodos, se encontró que fue $1,05 \times 10^{-8}$ y $1,1 \times 10^{-8}\text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ con eficiencias faradaicas de 5,1 y 4,3.

Celda electroquímica sin membrana- Prototipo 3

Procedimiento de trabajo

En esta configuración, se purga gas nitrógeno a través del cátodo (que se monta sobre una fritta porosa recubierta con una capa de teflón para evitar fugas de electrolito), el ánodo se sumerge en electrolito y se separa del cátodo sin ninguna membrana, como se muestra en la Figura 23.

El amoníaco se disuelve en una solución acuosa (~28 peso); que tiene en cuenta este punto, se ha desarrollado una celda electroquímica que puede funcionar con una cantidad mínima de electrolito. Como un resultado, el amoníaco generado electroquímicamente se satura rápidamente en el electrolito, sale de la celda y se acumula en una trampa de ácido. Por otra parte, el nitrógeno pasa a través del fieltro de carbono recubierto con catalizador; como un resultado, la mayoría de los sitios activos se utilizan para la reacción electroquímica de reducción del nitrógeno.

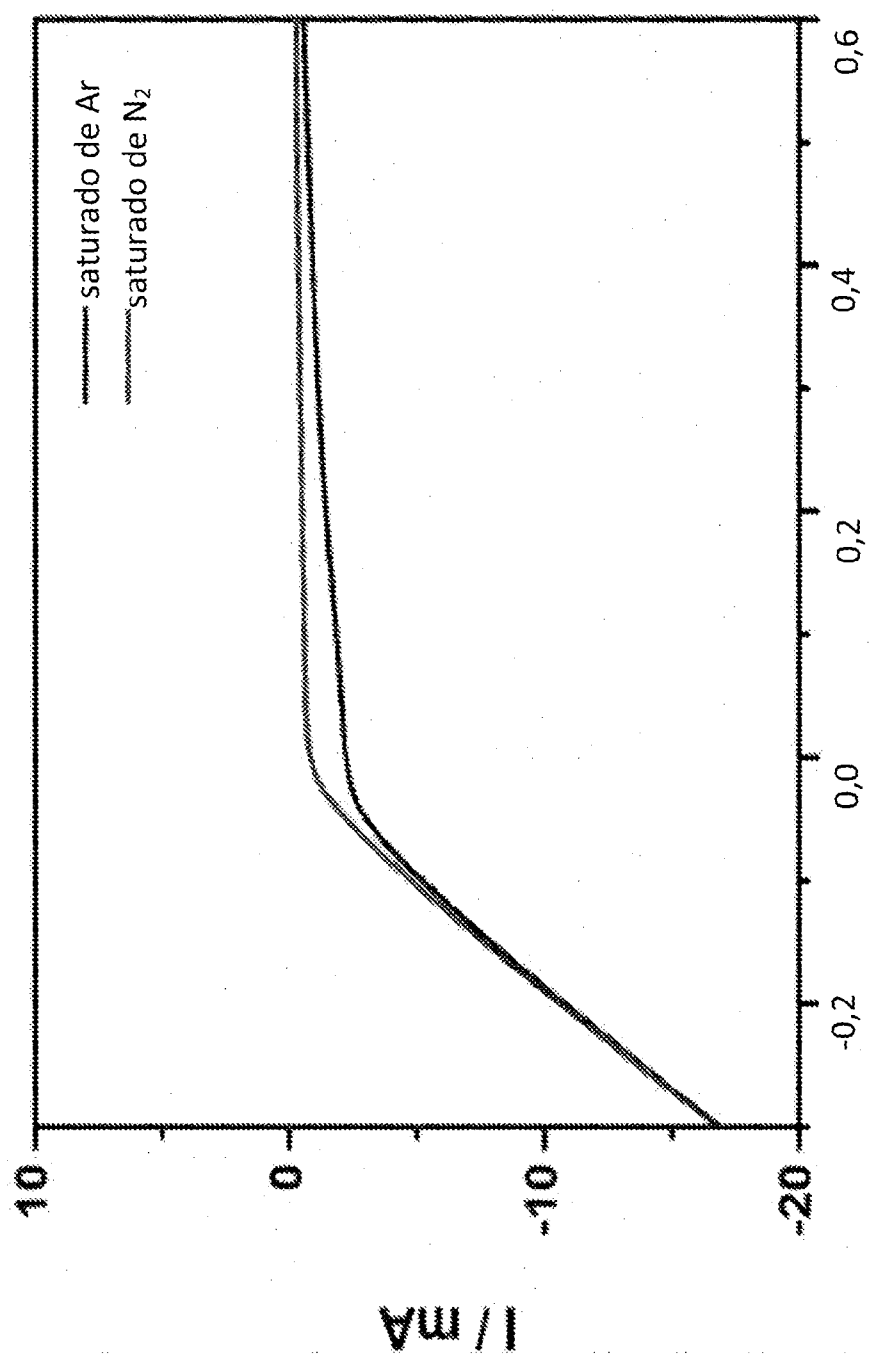
La velocidad de formación electroquímica de amoníaco en catalizador $\text{Fe}_2\text{TiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ a temperatura ambiente y 50°C se muestra en la Figura 24. El efecto de la concentración de KOH y la estabilidad del electrodo se muestran en las Figuras 25 y 26 respectivamente.

La velocidad de formación de amoníaco es mayor a 50°C que a temperatura ambiente. A medida que aumentaba la concentración de electrolitos de KOH, la velocidad de formación de amoníaco aumenta. Esto podría deberse a que los sitios activos del catalizador están disponibles para la reacción de reducción del nitrógeno y no para la reacción de evolución del hidrógeno. Más importante aún, el catalizador $\text{Fe}_2\text{TiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ mostró una estabilidad satisfactoria como se muestra en la Figura 26.

Aunque la invención se ha descrito junto con sus modalidades específicas, es evidente que muchas modificaciones y variaciones serán evidentes para los expertos en la técnica. En consecuencia, se pretenden abarcar todas estas modificaciones y variaciones que caen dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

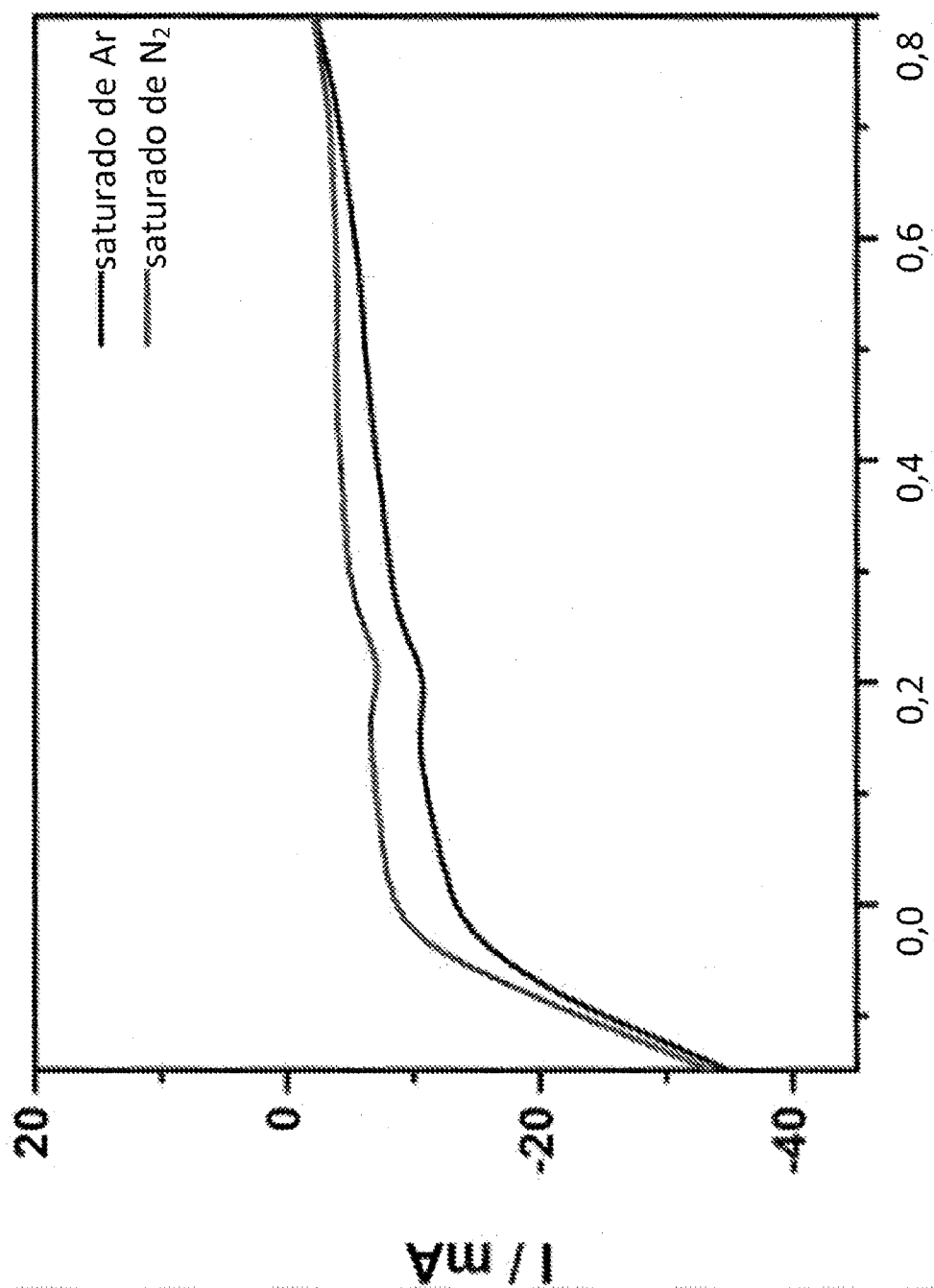
REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un primer componente metálico y un segundo componente metálico caracterizada por una relación molar de dicho primer componente metálico a dicho segundo componente metálico está en el intervalo de 1:9 a 9:1, en donde:
 - (i) al menos una superficie de dicho segundo componente metálico se recubre con dicho primer componente metálico;
 - (ii) el primer componente metálico comprende Fe_2O_3 o Fe_3O_4 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$ y en donde dicho segundo componente metálico comprende TiO_2 , y
 - (iii) dicha composición tiene forma de partículas.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas partículas tienen un tamaño en el intervalo de 1 nm a 50 μm , determinado mediante imágenes STEM.
3. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende además un sustrato, en donde dicho primer componente metálico y dicho segundo componente metálico se depositan sobre al menos una superficie de dicho sustrato, opcionalmente en donde dicho sustrato se selecciona del grupo que consiste en: negro de carbón, carbón activado, grafito, nanotubo de carbón, y cualquiera de sus combinaciones, además opcionalmente en donde dicho negro de carbón se selecciona del grupo que consiste en: nanotubo de carbón y grafeno.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en donde dicho sustrato está presente en una concentración de 5 % a 50 %, en peso total de dicha composición.
5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicha composición es un catalizador.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en donde dicho catalizador se caracteriza por una actividad electrocatalítica hacia la reducción del nitrógeno.
7. Una celda electroquímica caracterizada por tener un cátodo que comprende el catalizador de acuerdo con la reivindicación 5.
8. La celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende un electrolito alcalino, en donde la celda electroquímica se configura para la síntesis electroquímica de amoníaco.
9. La celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende, además:
 - un contenedor de la celda electrolítica que comprende una entrada y una salida;
 - un distribuidor, en donde dicho distribuidor está en comunicación de fluidos con dicho cátodo y dicha entrada; y
 - un ánodo, en donde:
 - (i) dichos ánodo y cátodo se separan entre sí dentro del contenedor;
 - (ii) dicho ánodo está en comunicación eléctrica con dicho cátodo;
 - (iii) la dimensión más grande de dicho ánodo y dicho cátodo se define por las dimensiones de la sección transversal de dicho contenedor de la celda electrolítica; y
 - (iv) dicho cátodo es al menos 50 veces más grueso que dicho ánodo.
10. La celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 9, en donde uno cualquiera de: (i) dicho contenedor se configura para permitir que un gas nitrógeno entre a través de dicha entrada y entre en contacto con dicho distribuidor; (ii) dicho distribuidor se configura para distribuir uniformemente dicho gas sobre una superficie de dicho cátodo; (iii) en donde dicho cátodo, dicho ánodo o ambos, son al menos parcialmente porosos; (iv) en donde dicho contenedor se configura para permitir que un gas nitrógeno entre al mismo y entre en contacto con dicho cátodo; (v) dicha celda electroquímica se configura para sintetizar amoníaco a una velocidad de $1 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ a $1 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ a 1 atm de N_2 ; y (ii) en donde el gas restante se dirige a través de dicha salida a una cámara colectora, opcionalmente en donde dicha cámara colectora es una trampa de ácido.
11. Un proceso de síntesis de amoníaco, el proceso caracterizado por una eficiencia faradaica en el intervalo de 1 % a 30 %, y que comprende las etapas de: (i) poner en contacto un gas nitrógeno con el cátodo de la celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 10, y (ii) aplicar un potencial eléctrico al ánodo y al cátodo, de esta manera se obtiene dicho amoníaco, opcionalmente en donde: dicha síntesis se realiza a una temperatura de 20 °C a 80 °C; o la velocidad de producción de amoníaco está en el intervalo de $1 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ a $1 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$.



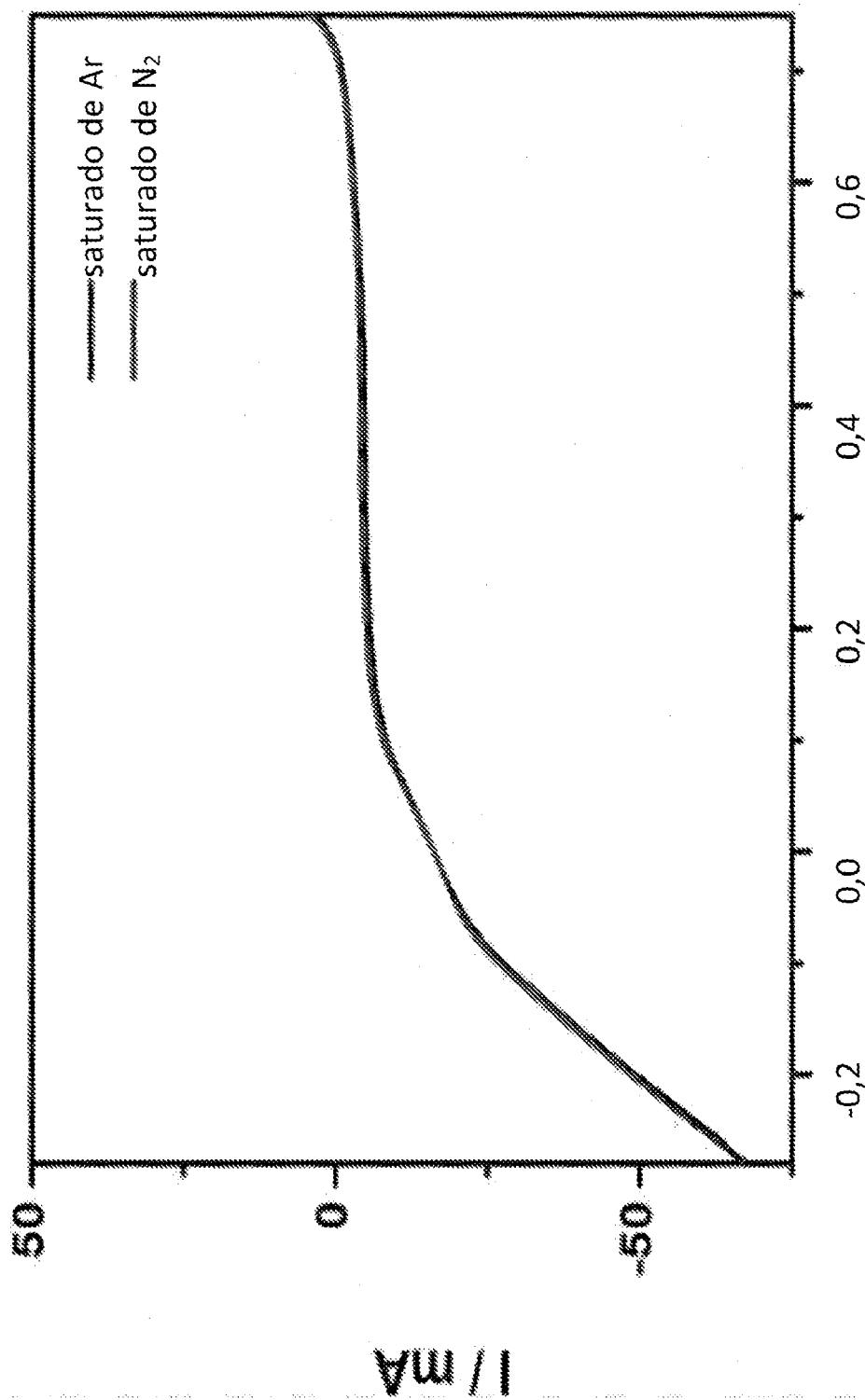
E / V frente a RHE

Figura 1A



E / V frente a RHE

Figura 1B



E / V frente a RHE

Figura 1C

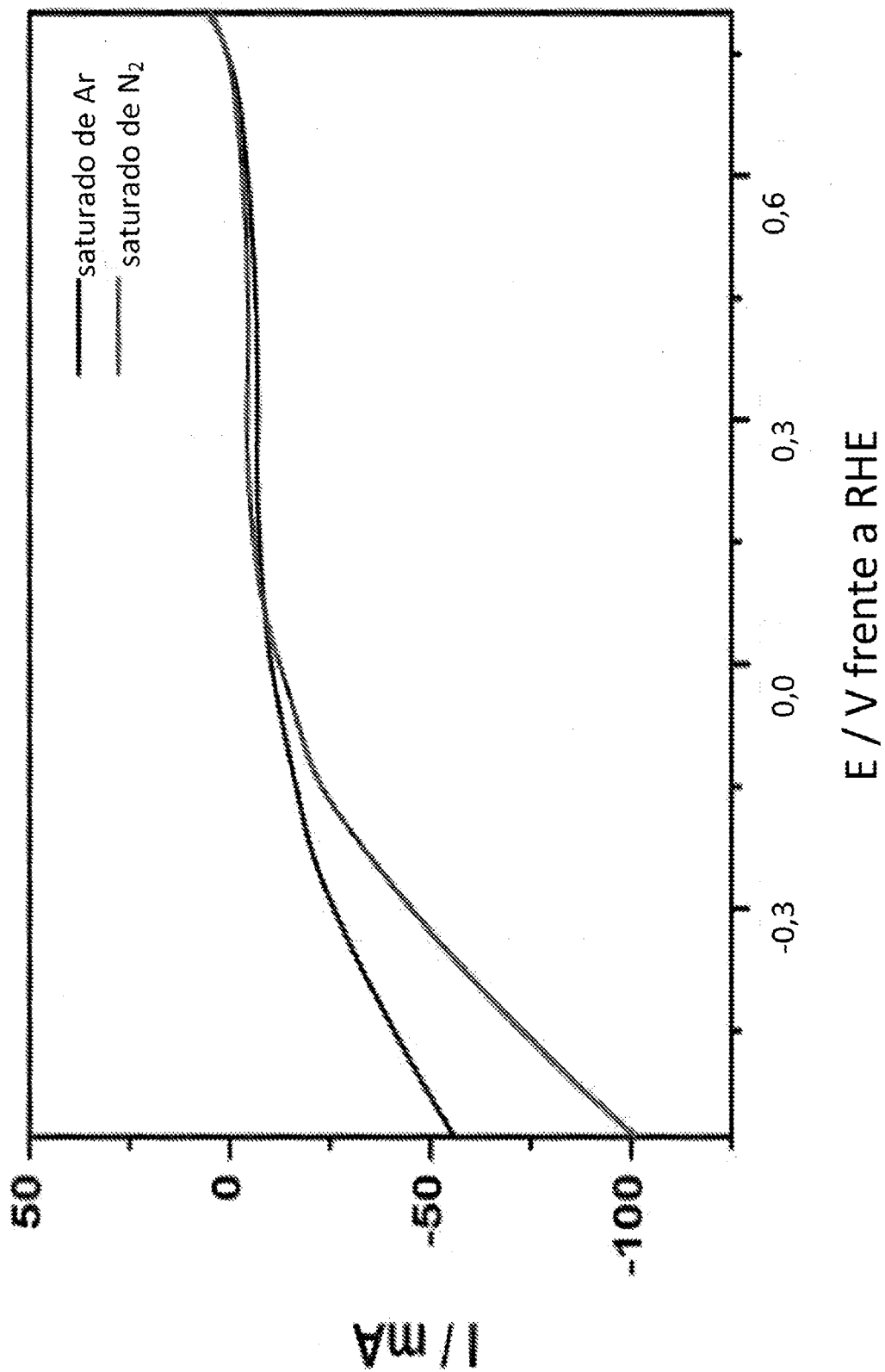


Figura 1D

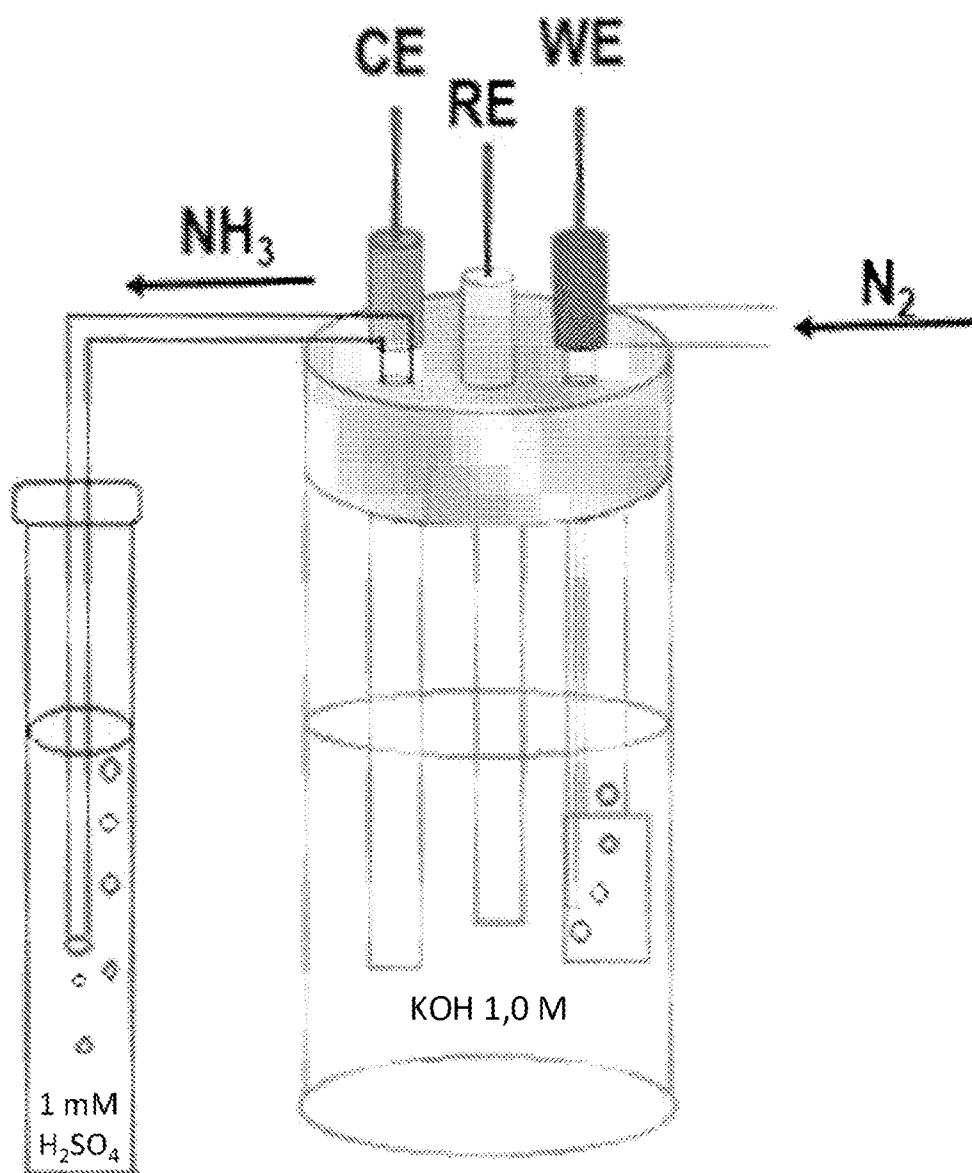


Figura 2A

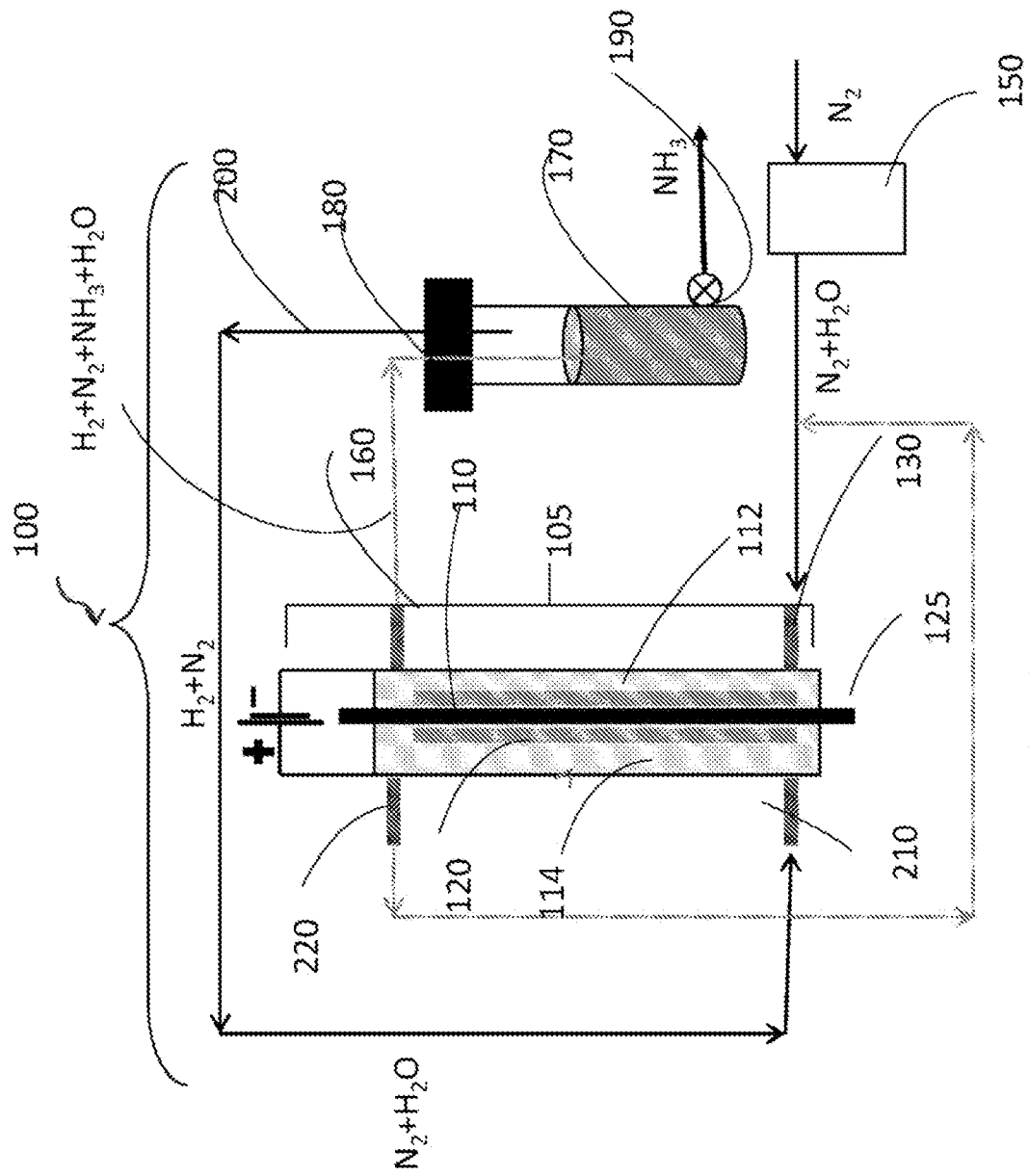


Figura 2B

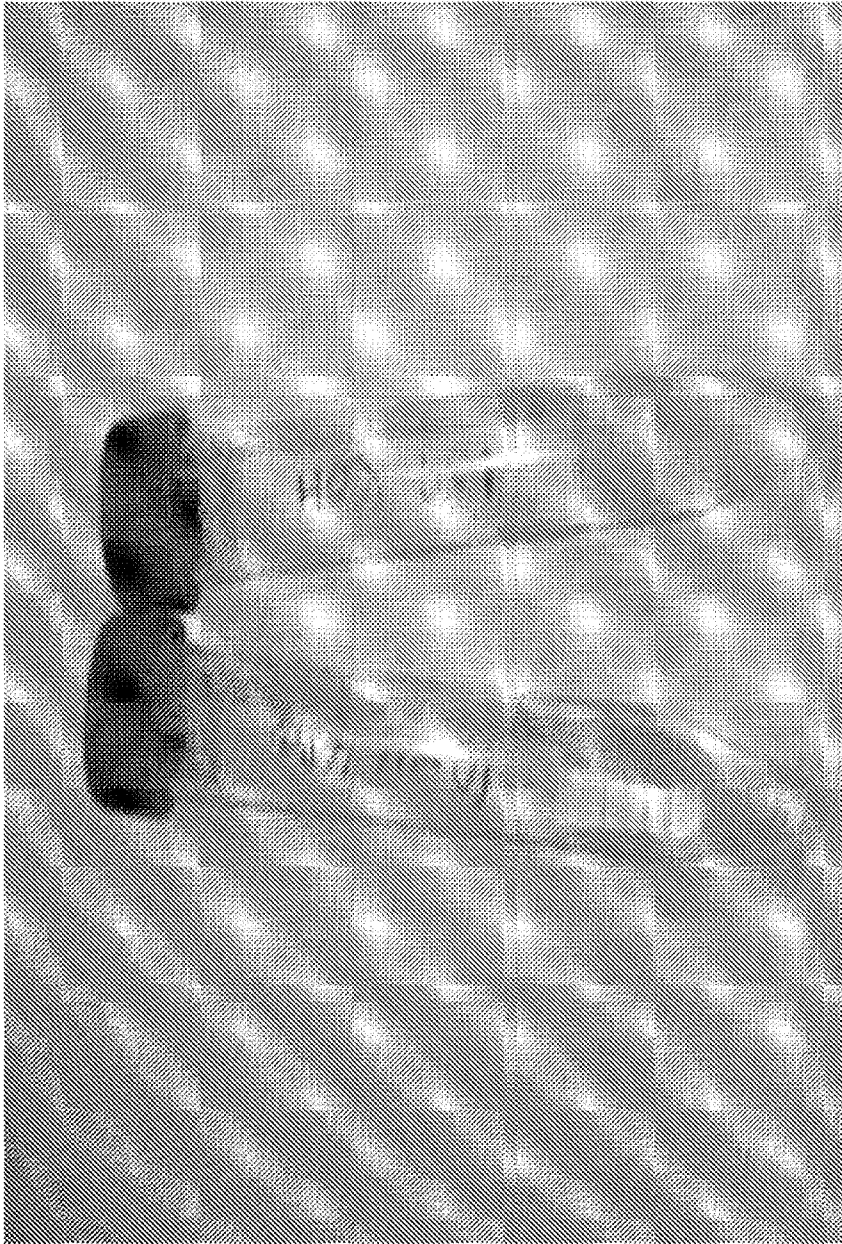


Figura 2C

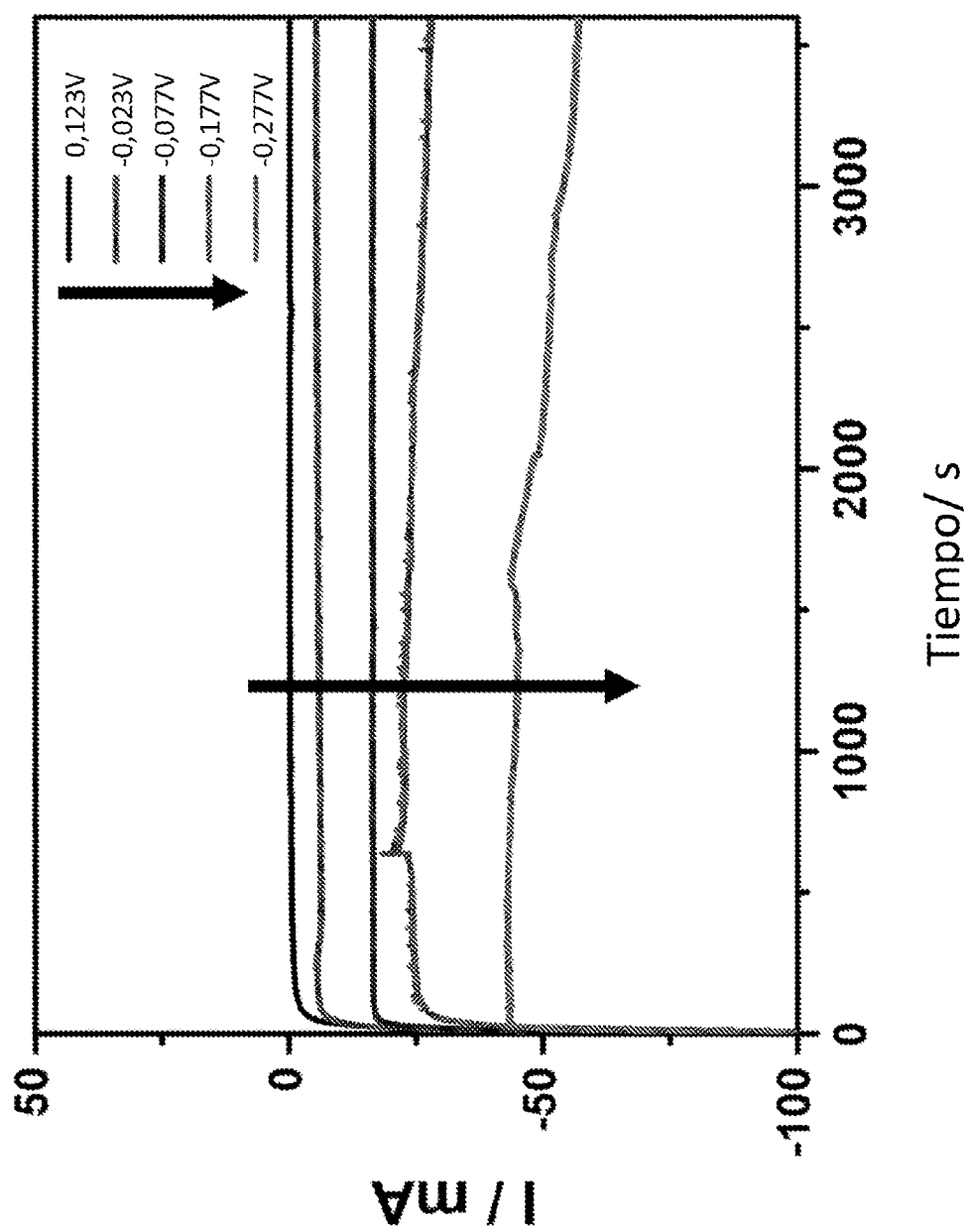


Figura 3A

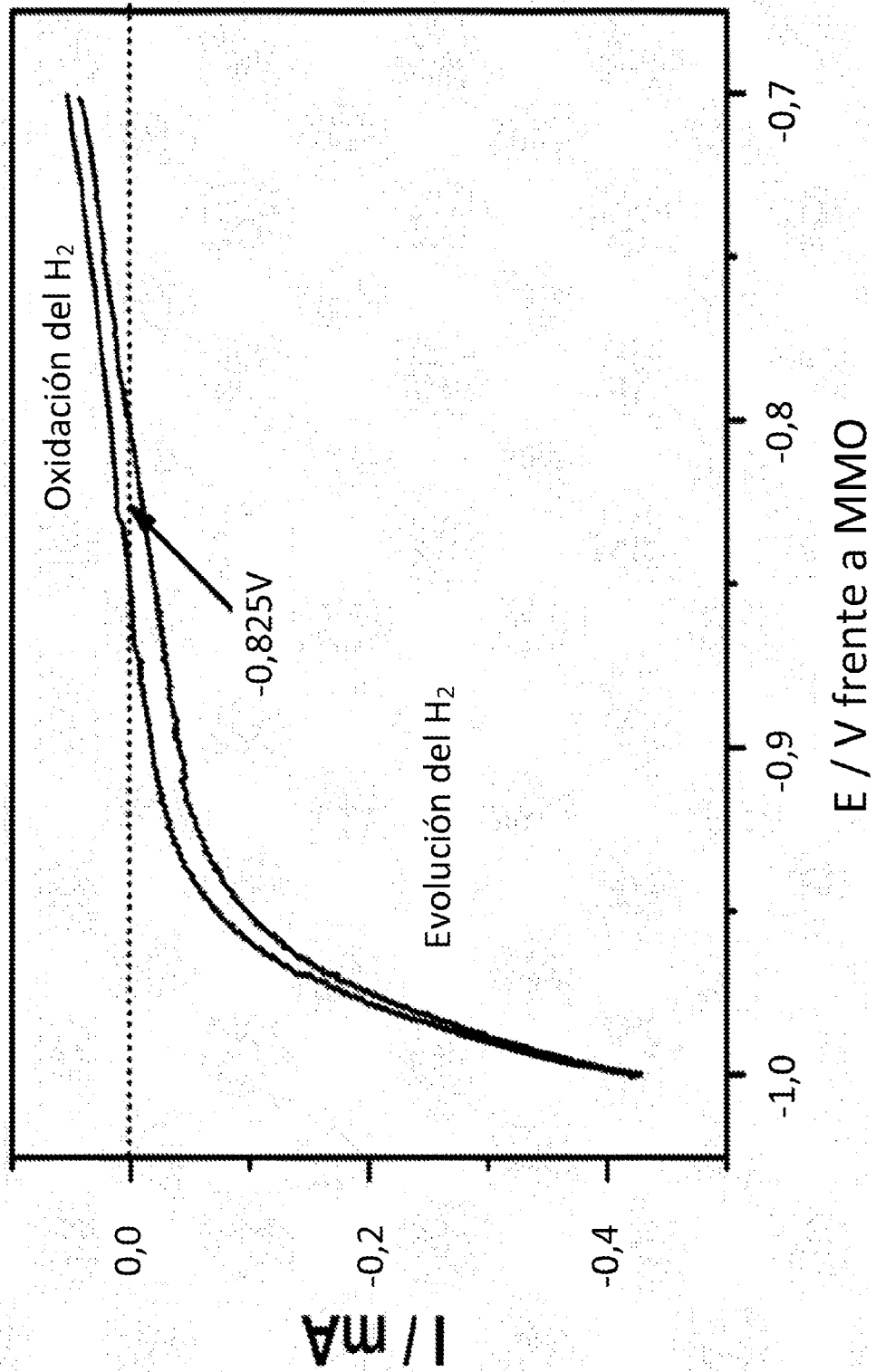


Figura 3B

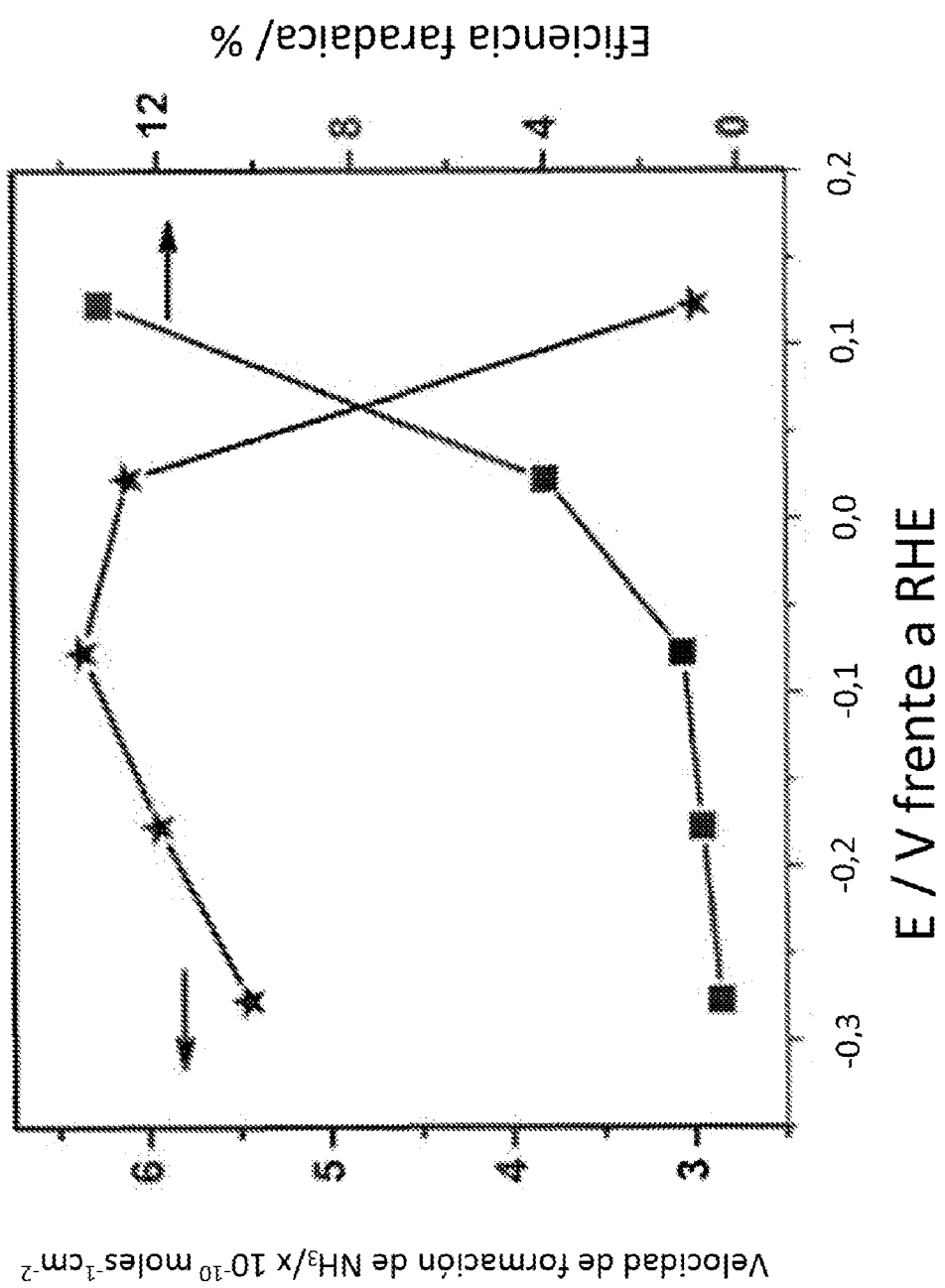


Figura 3C

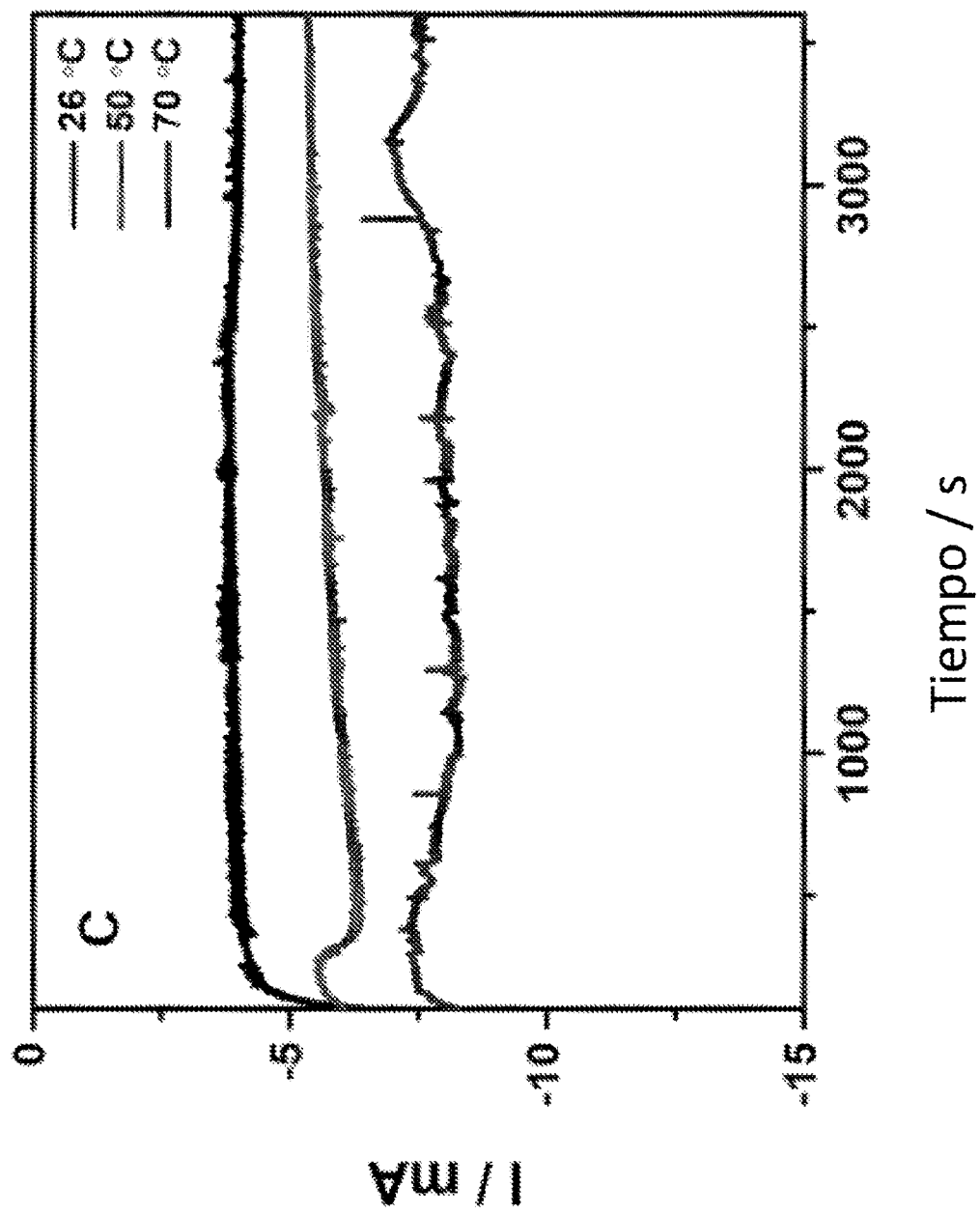


Figura 3D

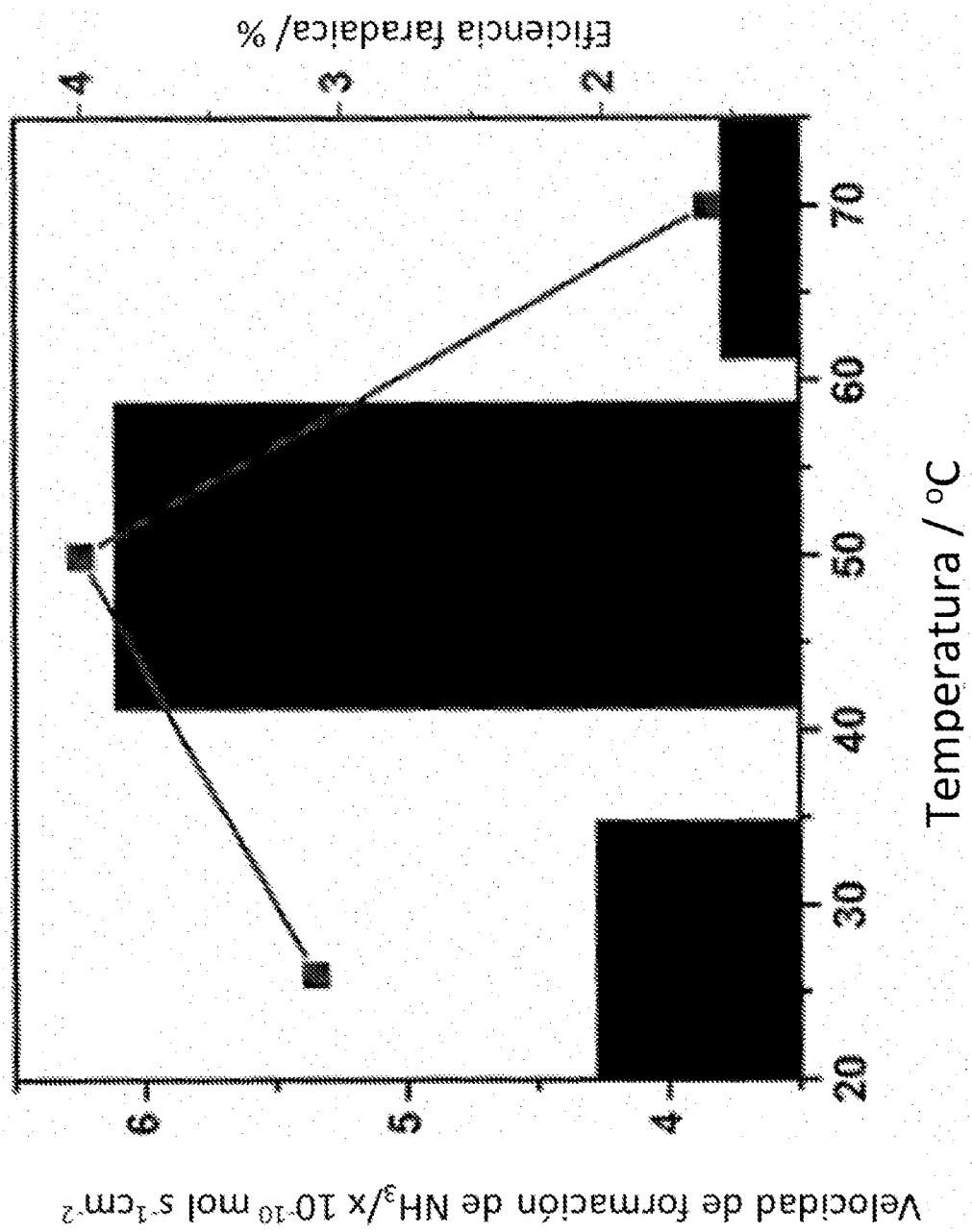


Figura 3E

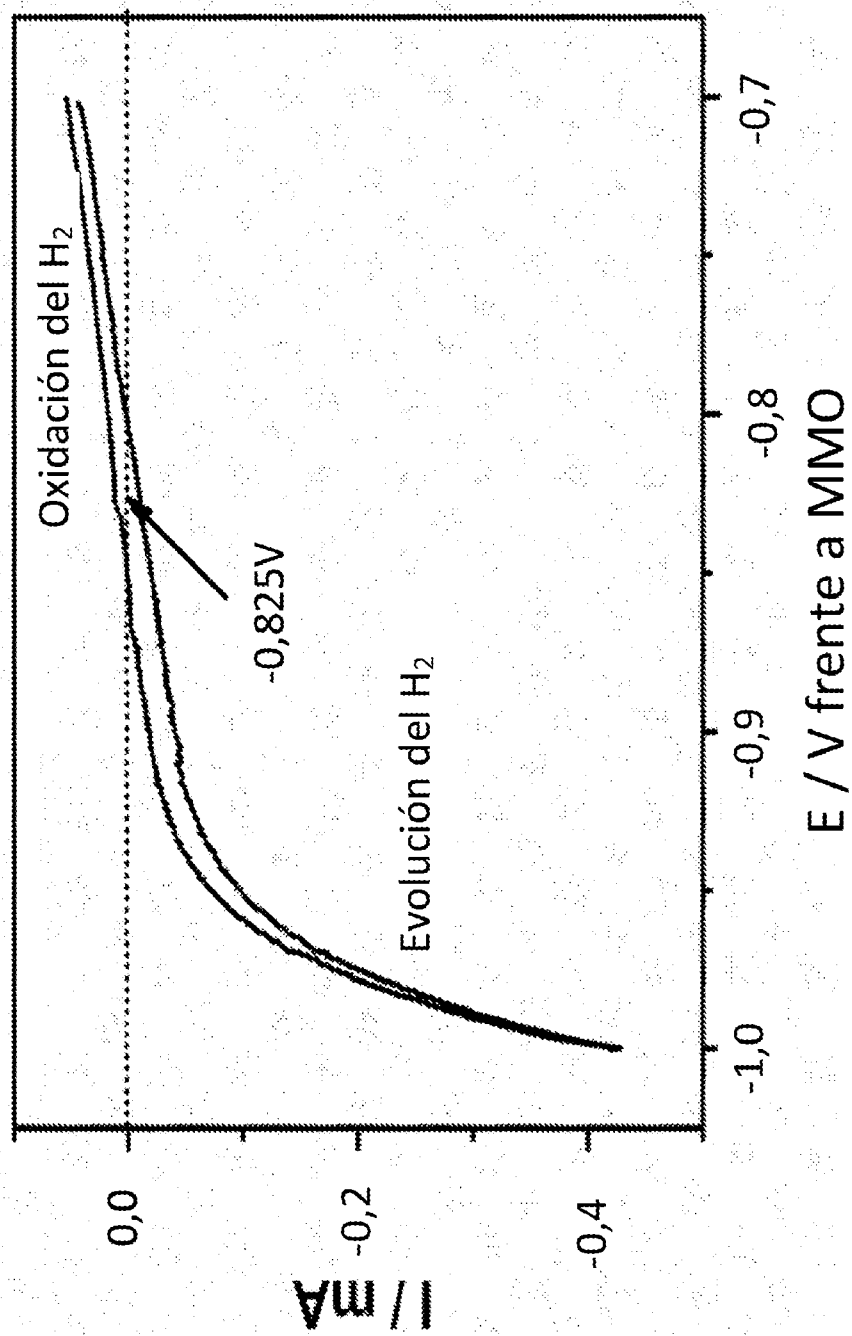


Figura 4A

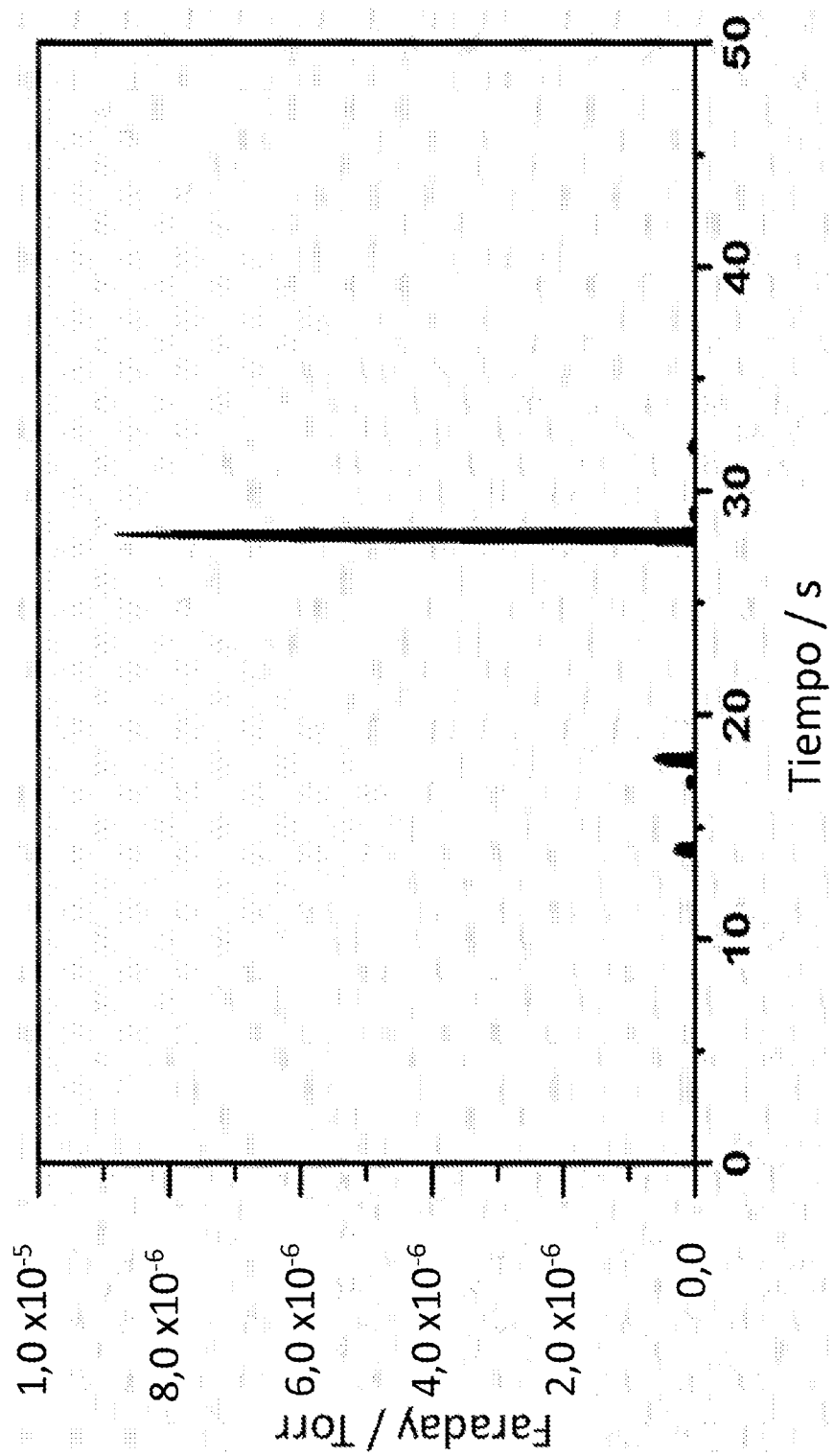


Figura 4B

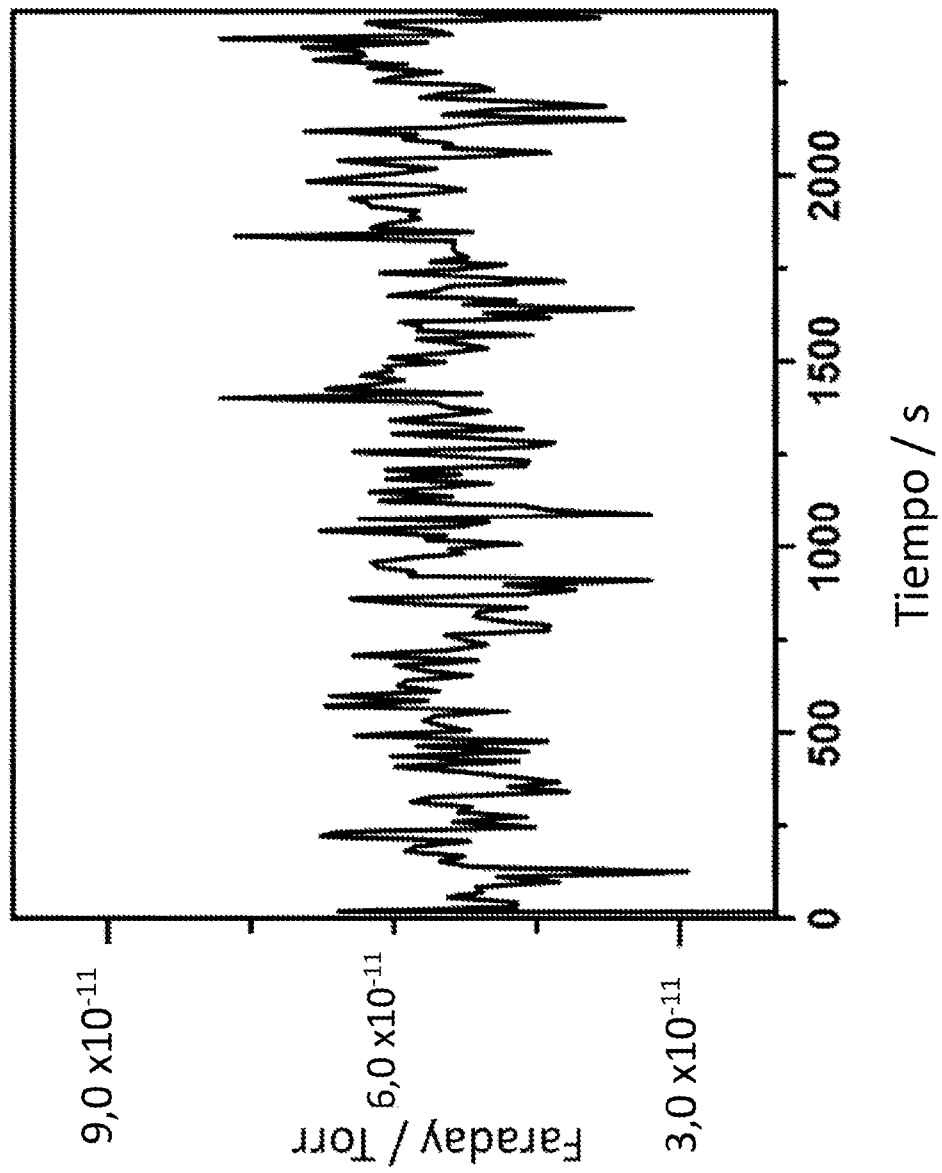


Figura 5A

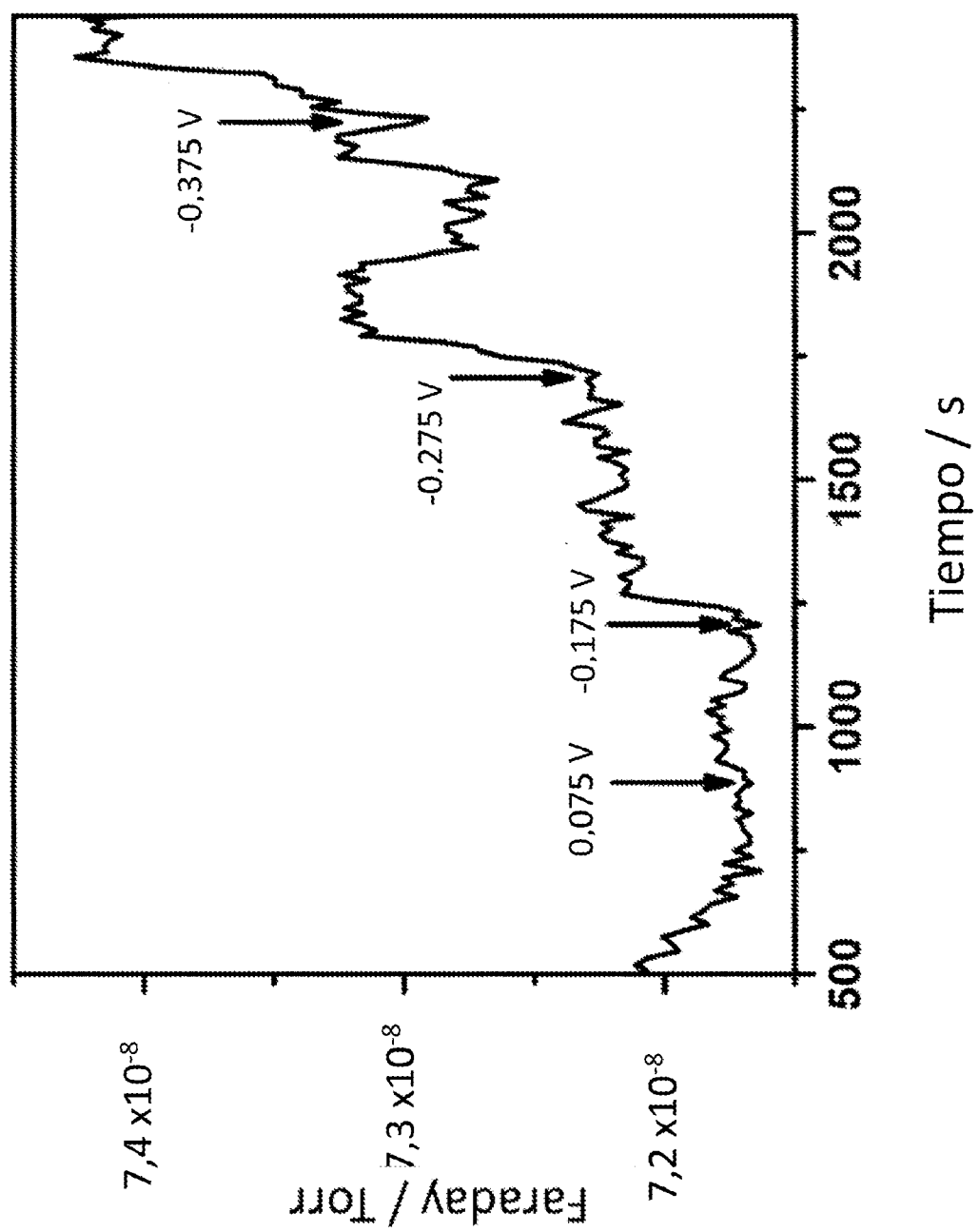


Figura 5B

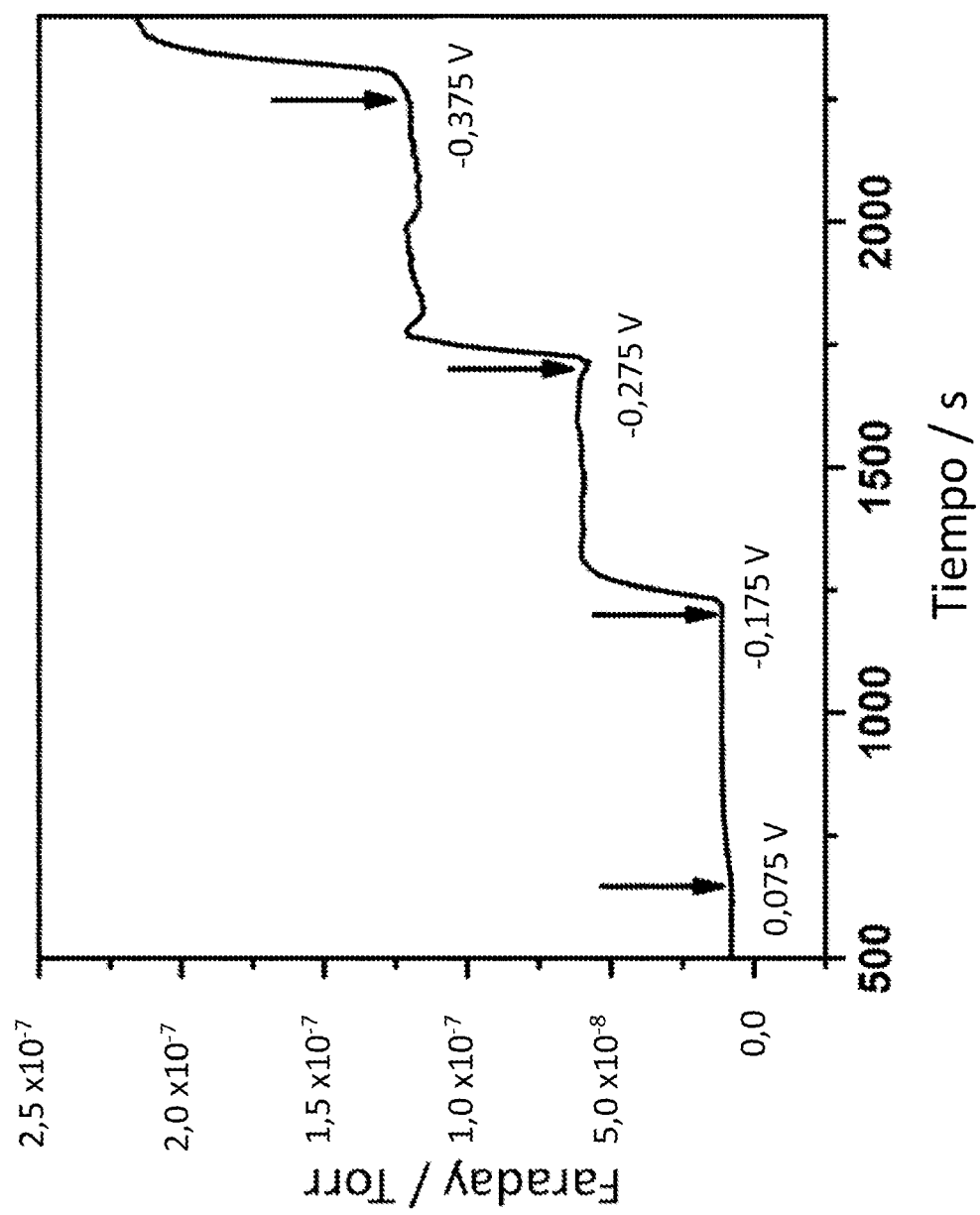


Figura 5C

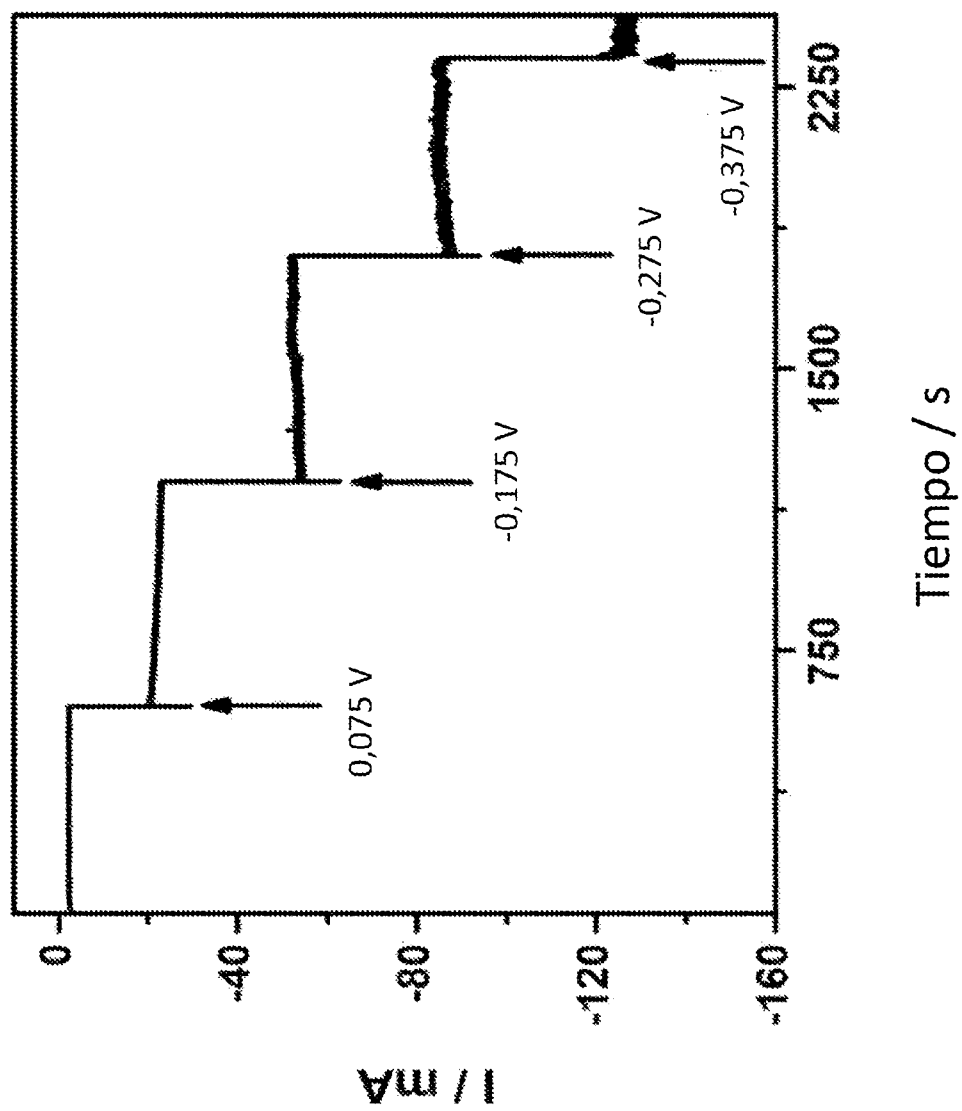


Figura 5D

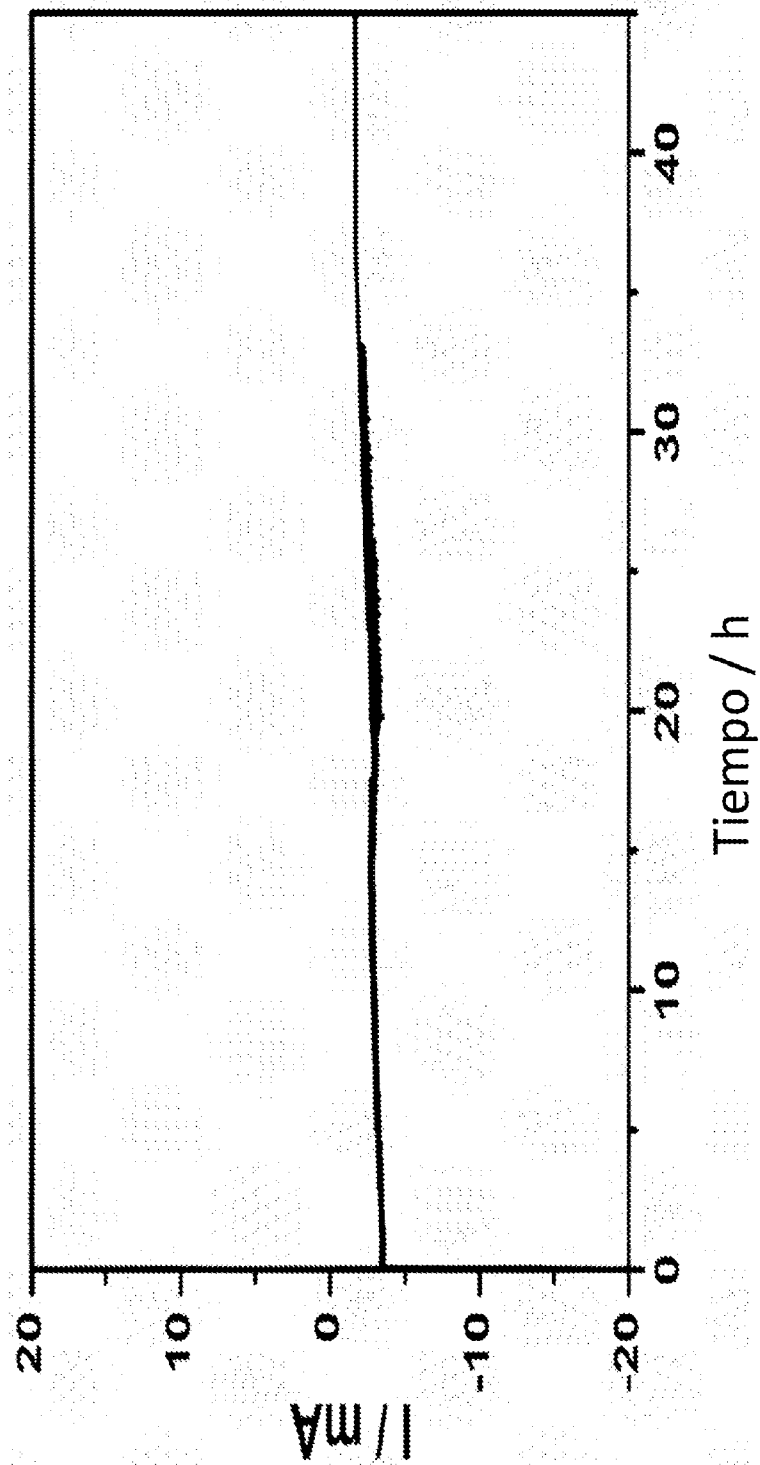


Figura 6

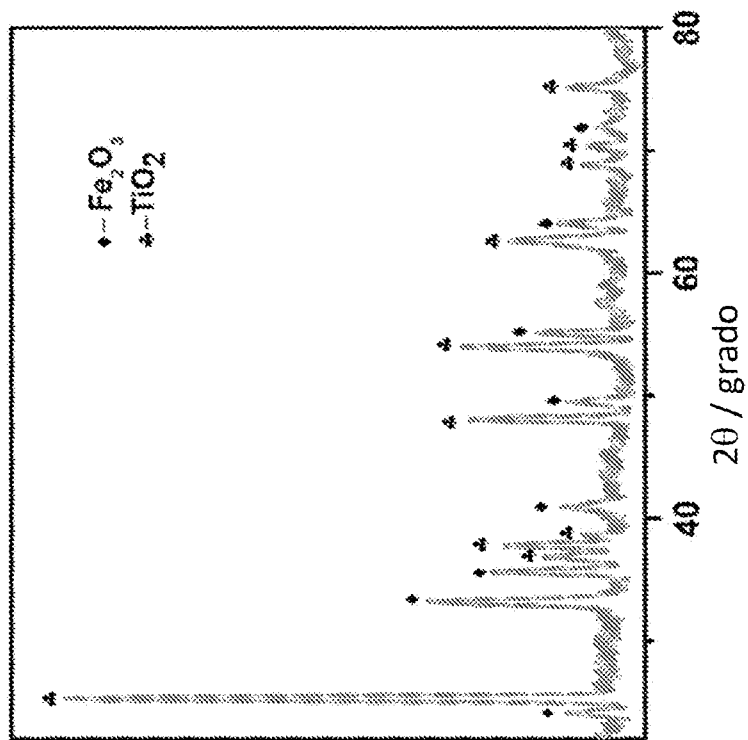


Figura 7B

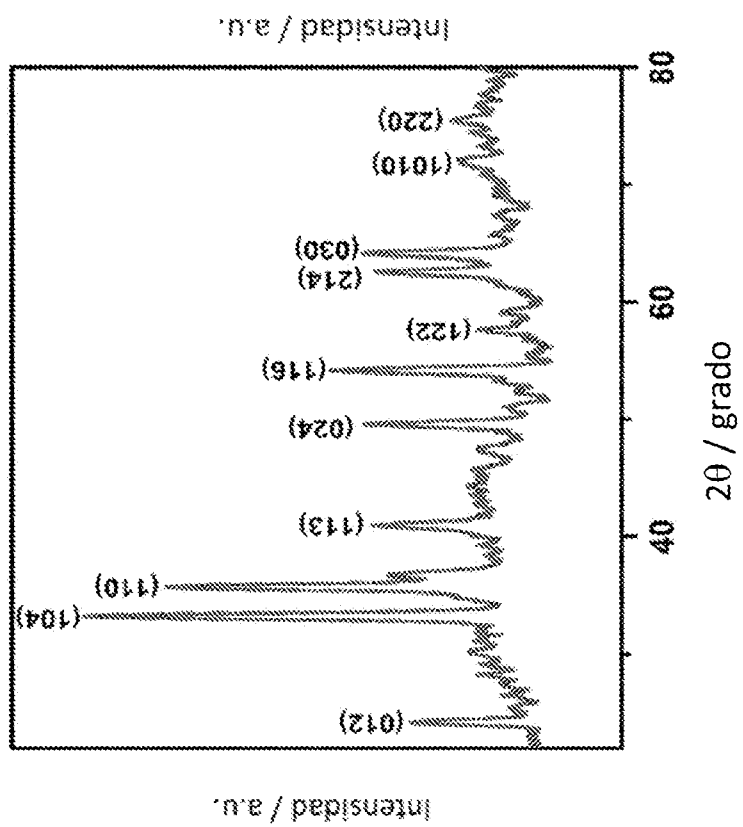


Figura 7A

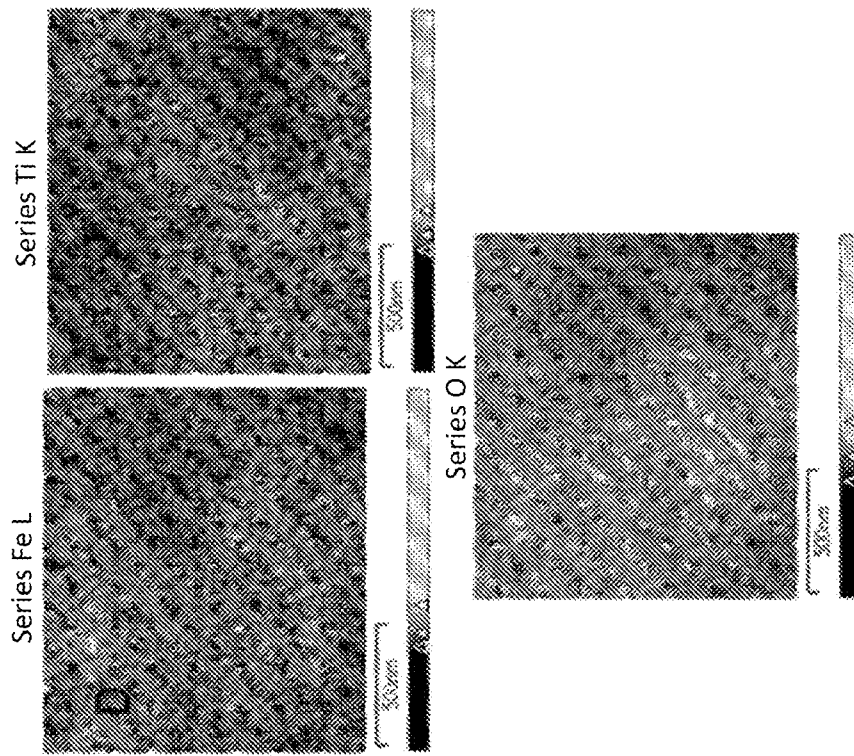


Figura 7D

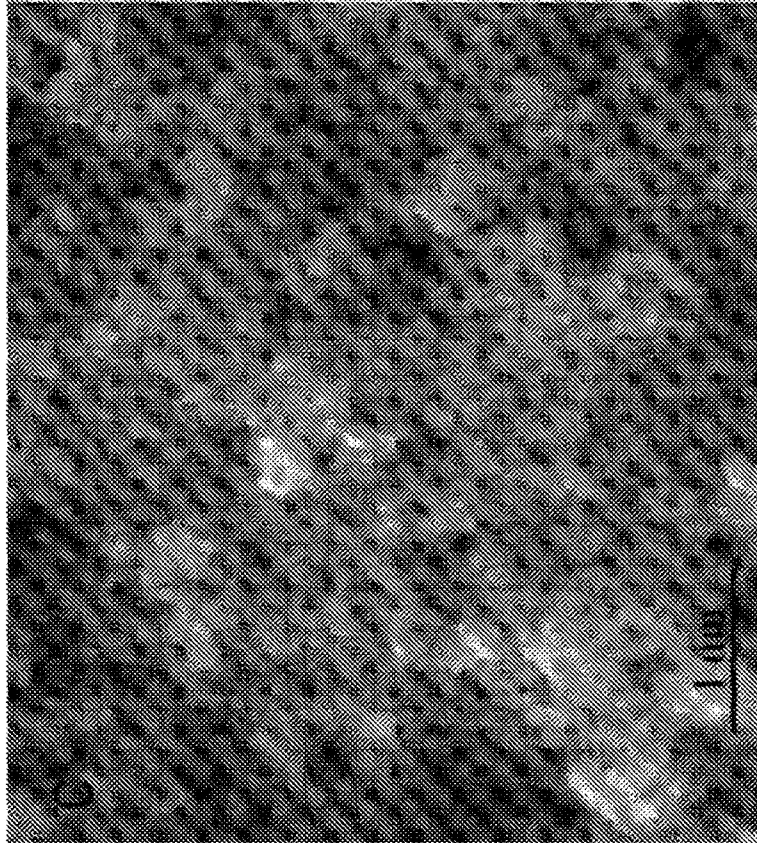


Figura 7C

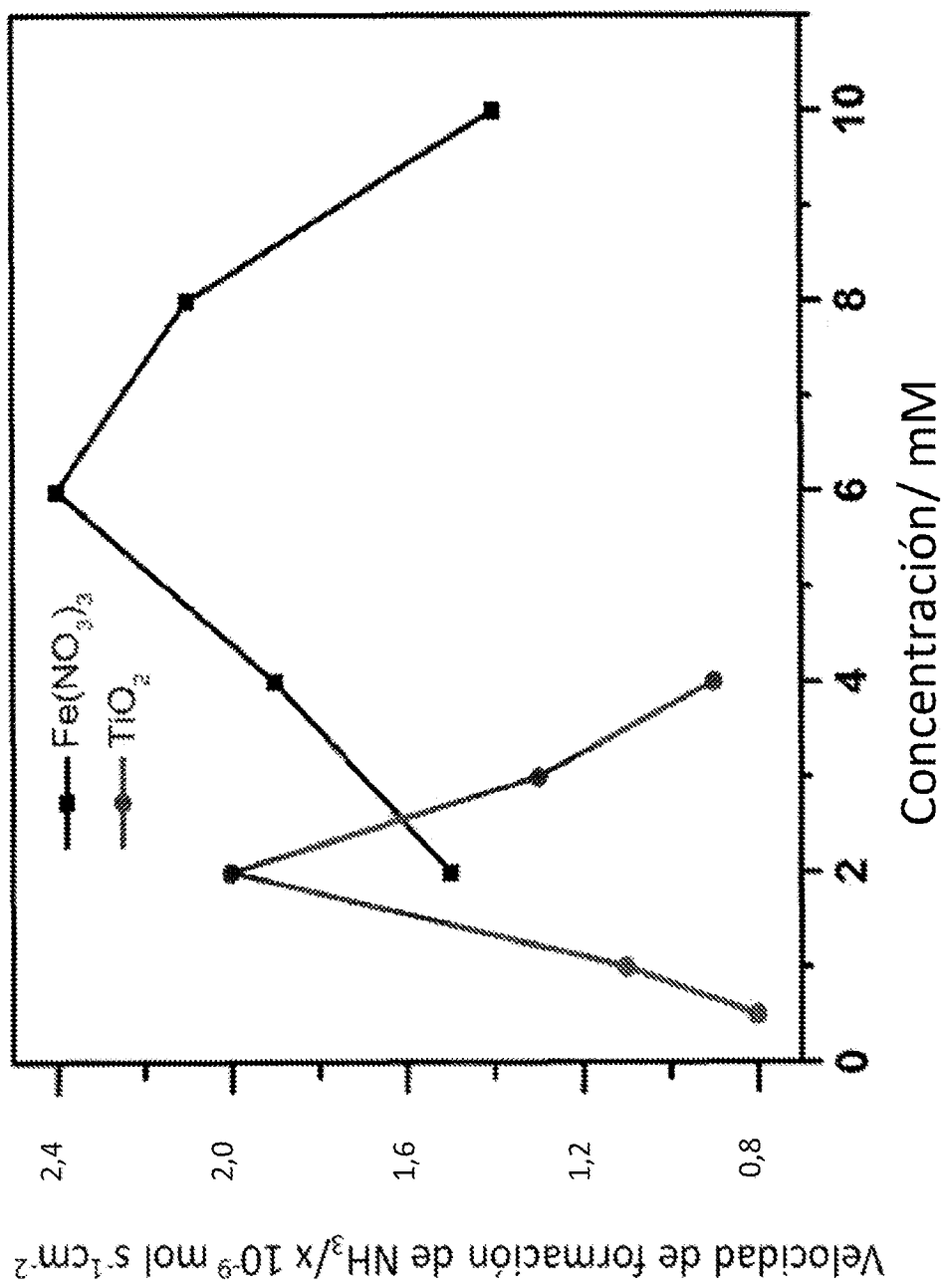


Figura 8A

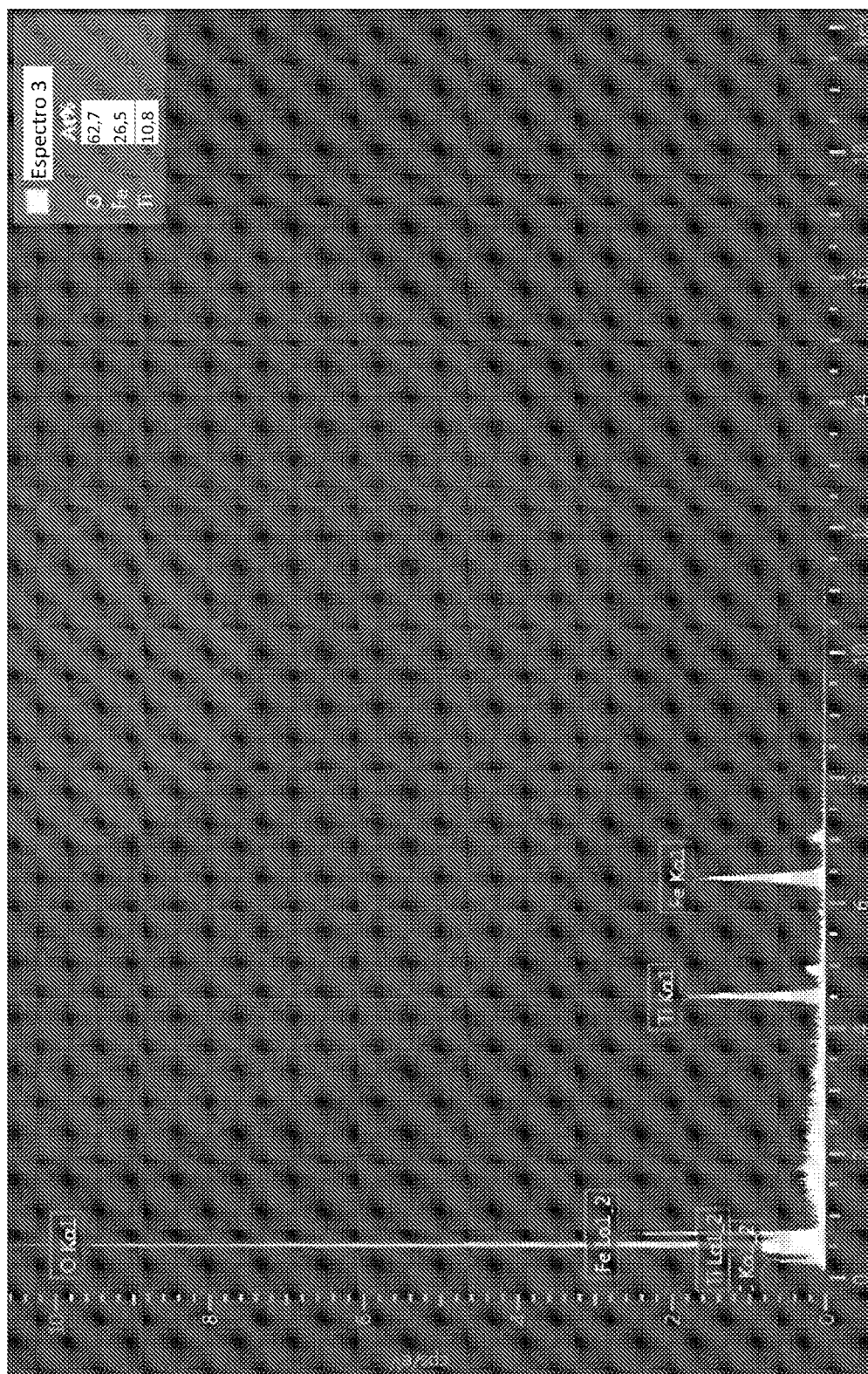


Figura 8B

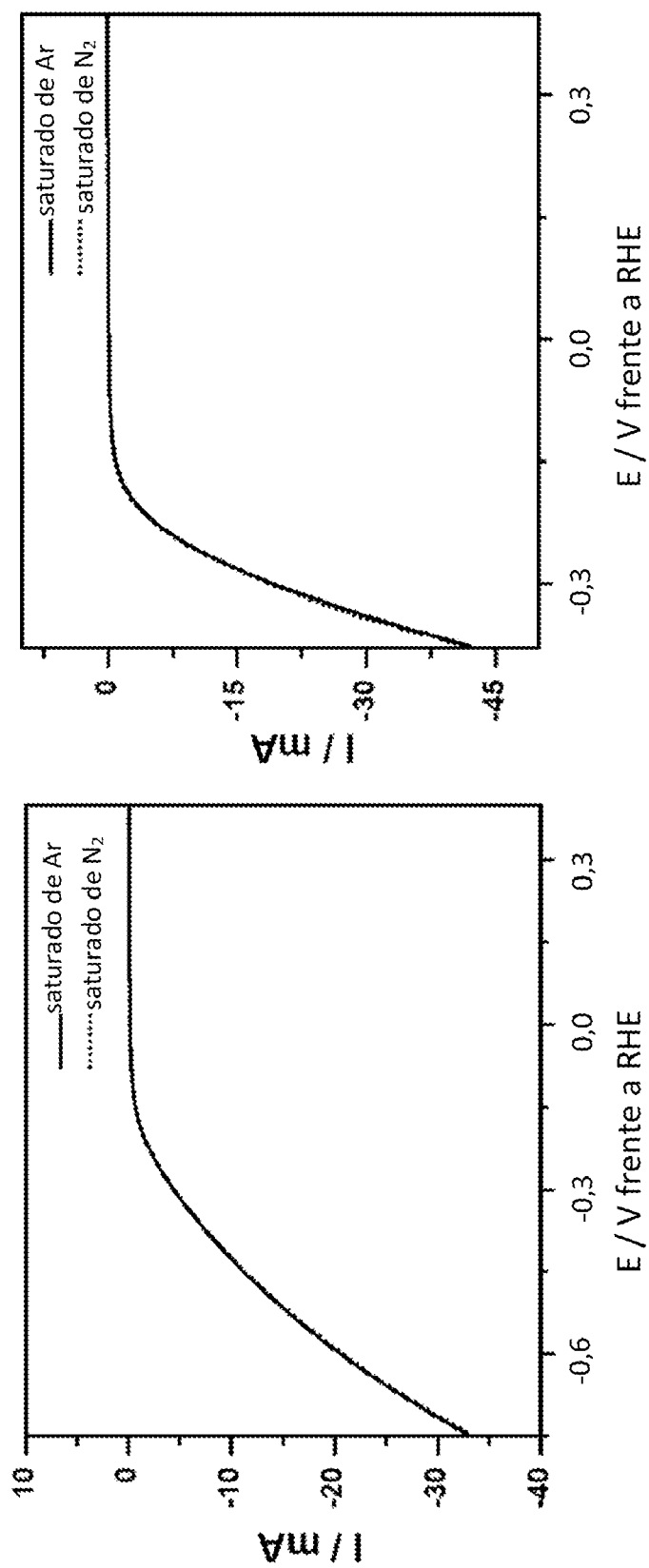


Figura 9B

Figura 9A

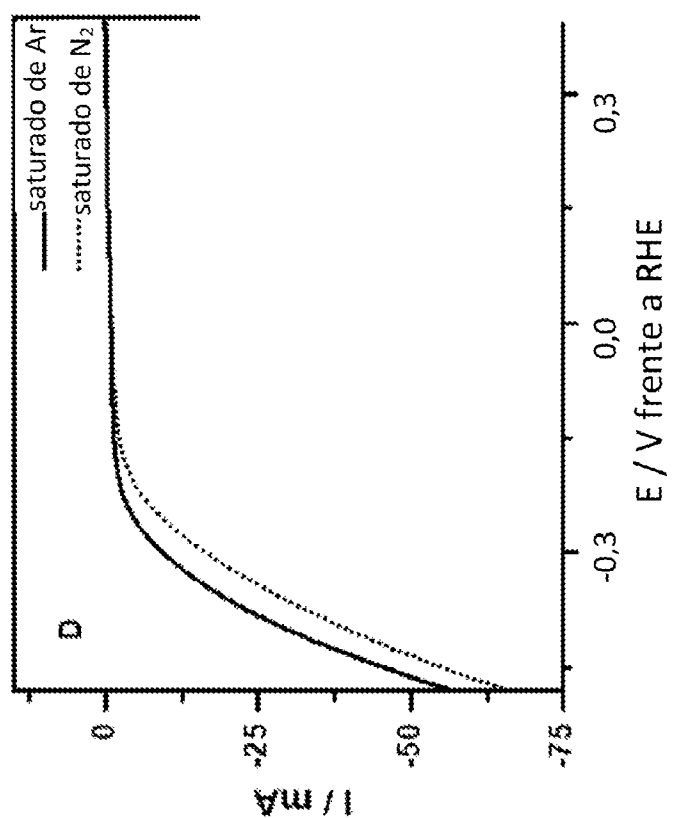


Figura 9D

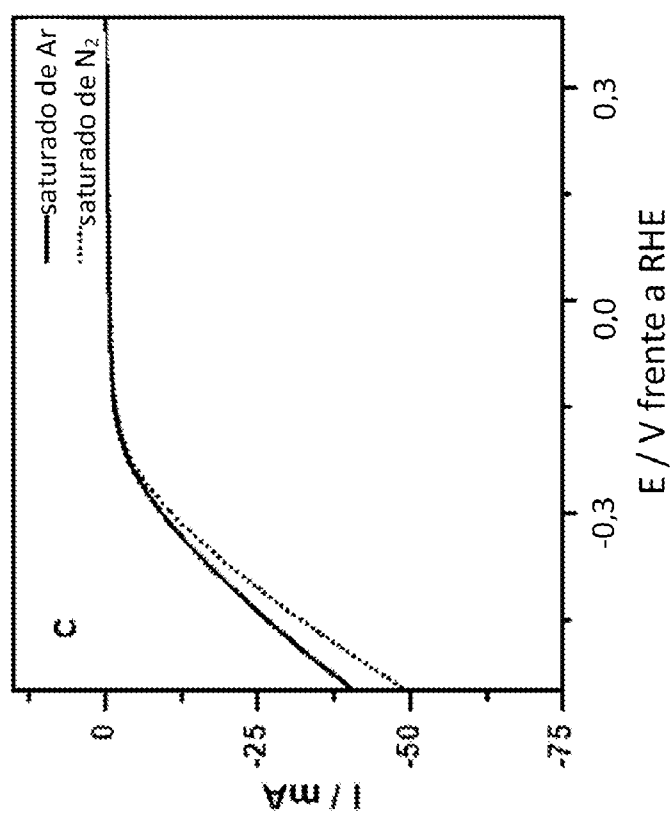


Figura 9C

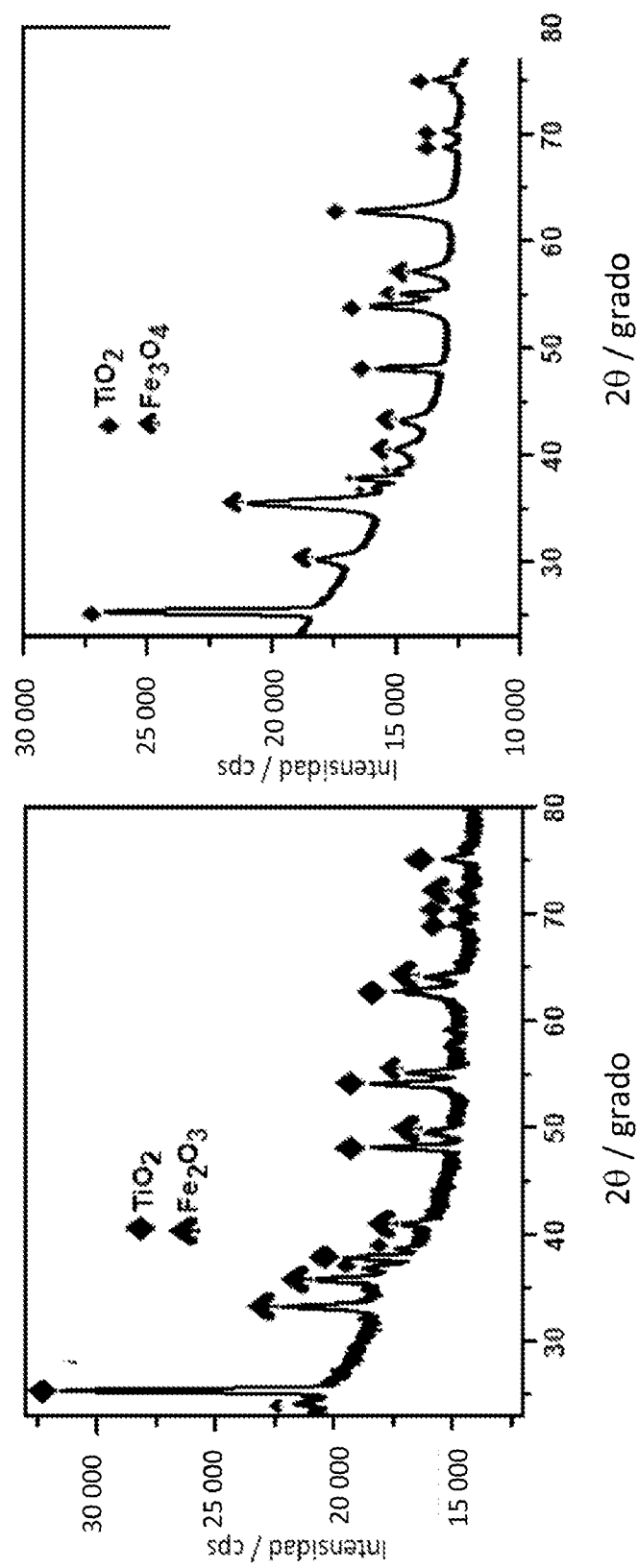


Figura 10B

Figura 10A

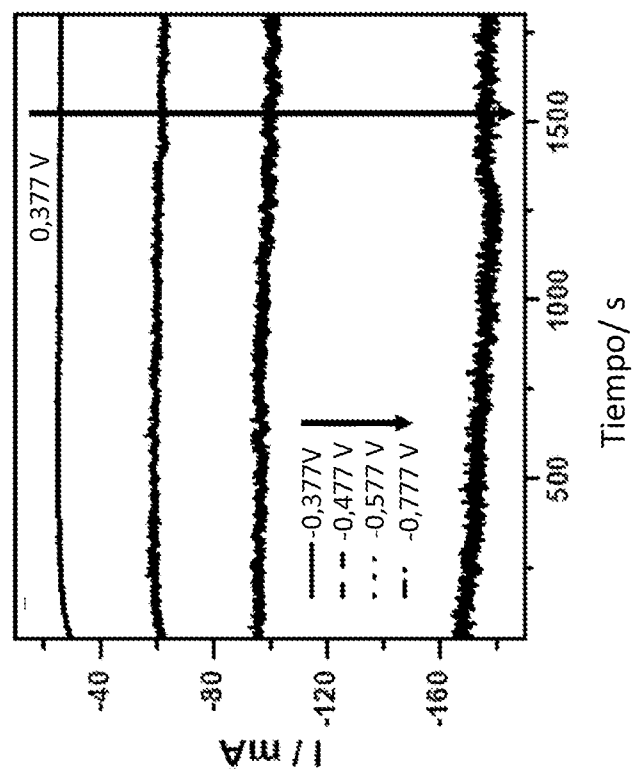


Figura 11A

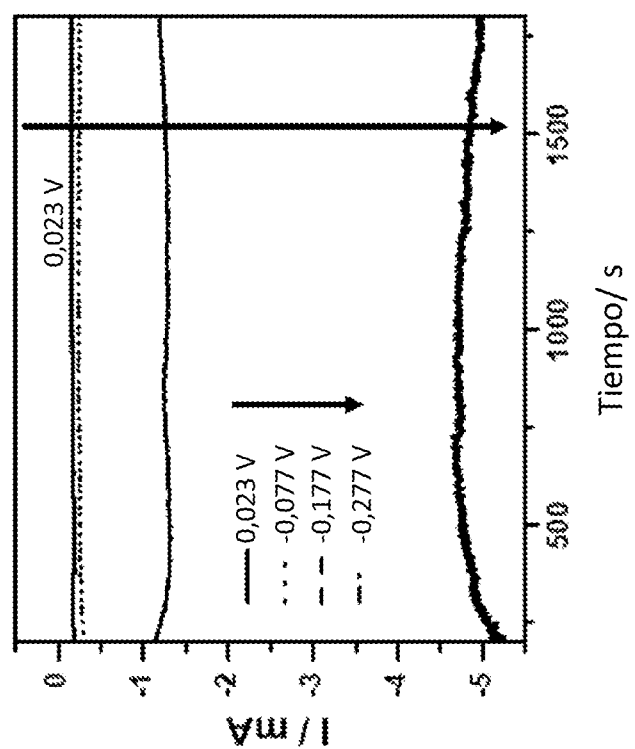


Figura 11B

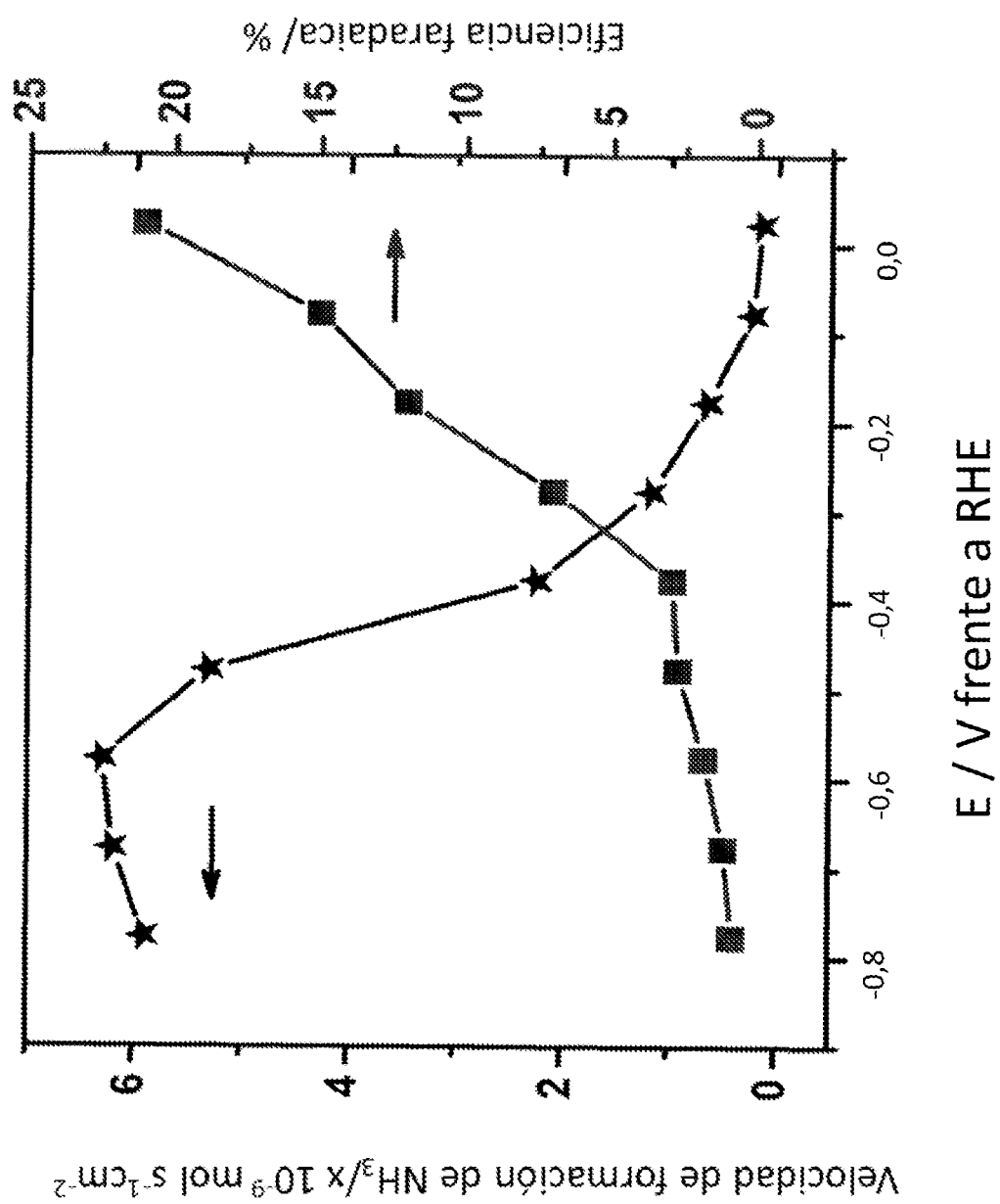


Figura 11C

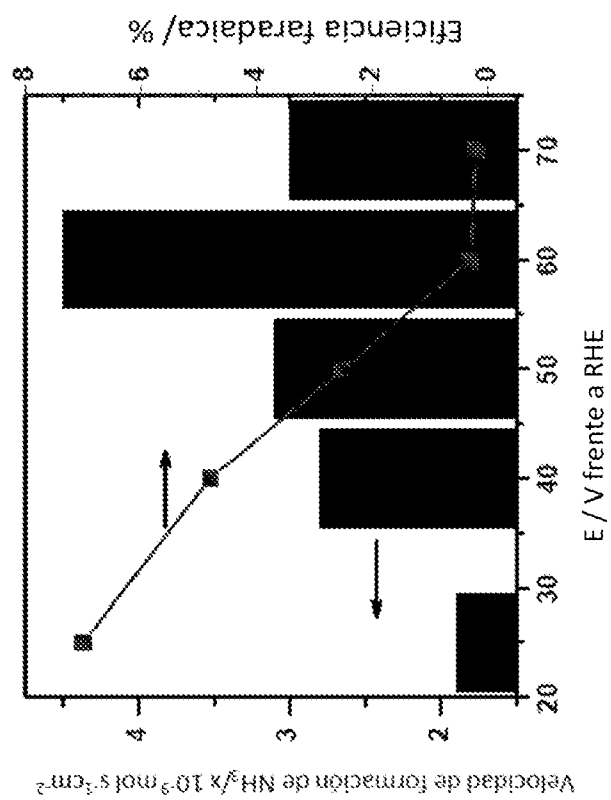


Figura 12 B

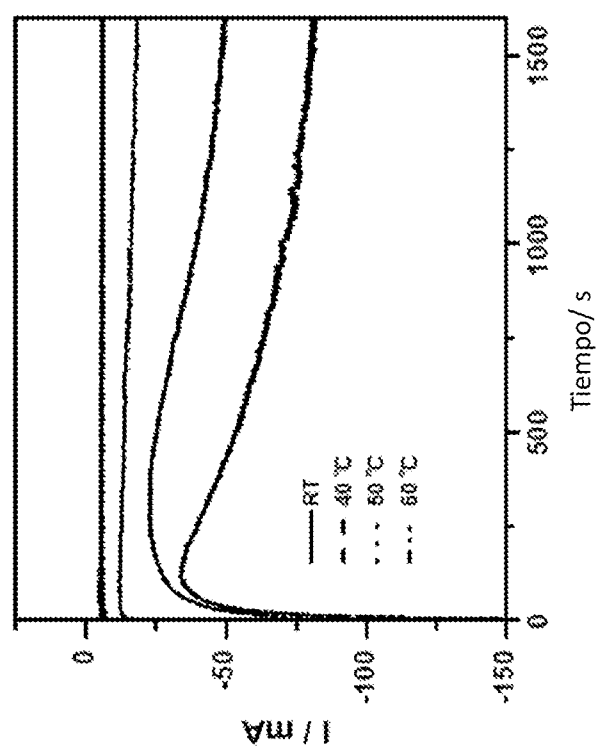


Figura 12 A

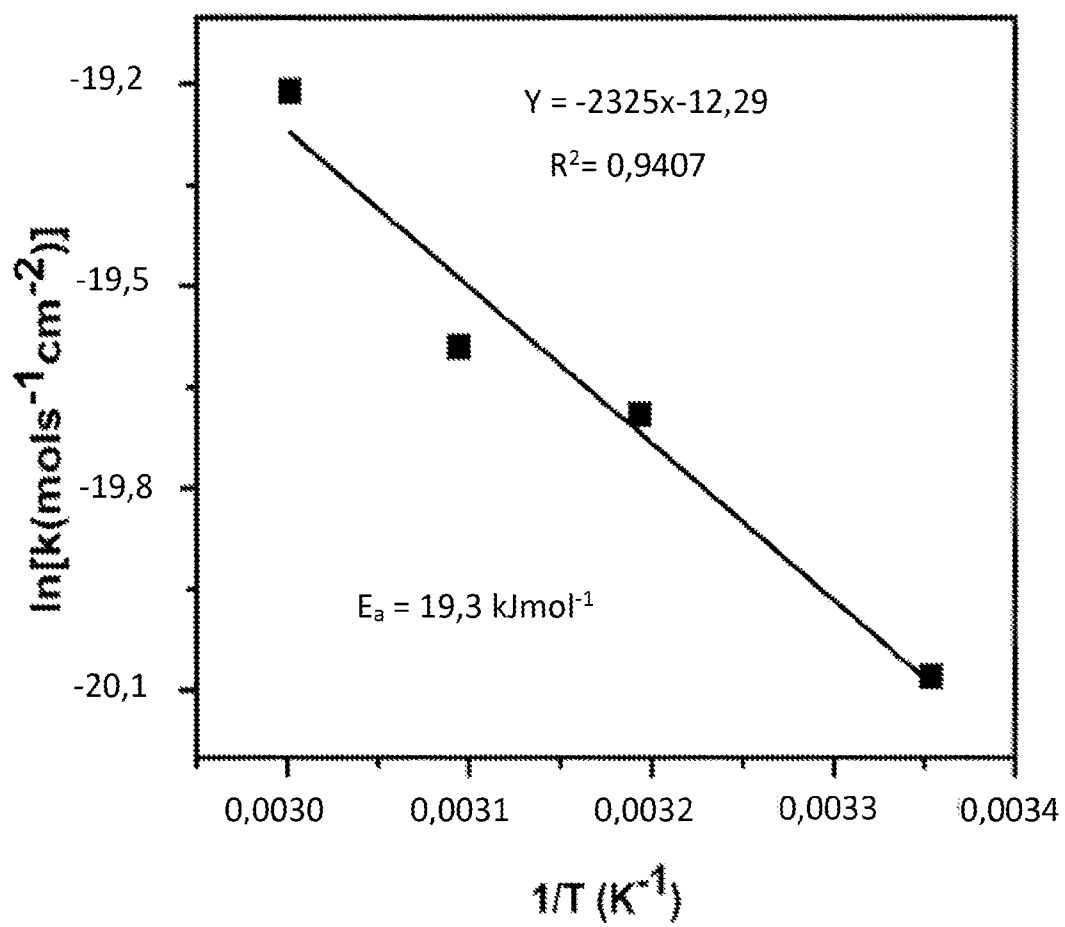


Figura 12 C

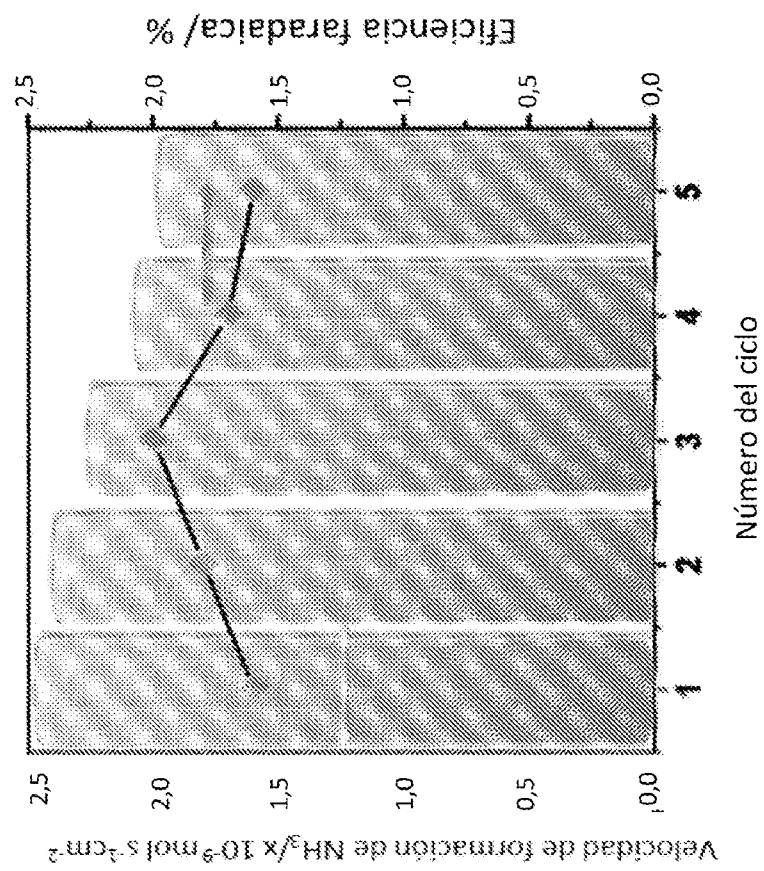


Figura 13 B

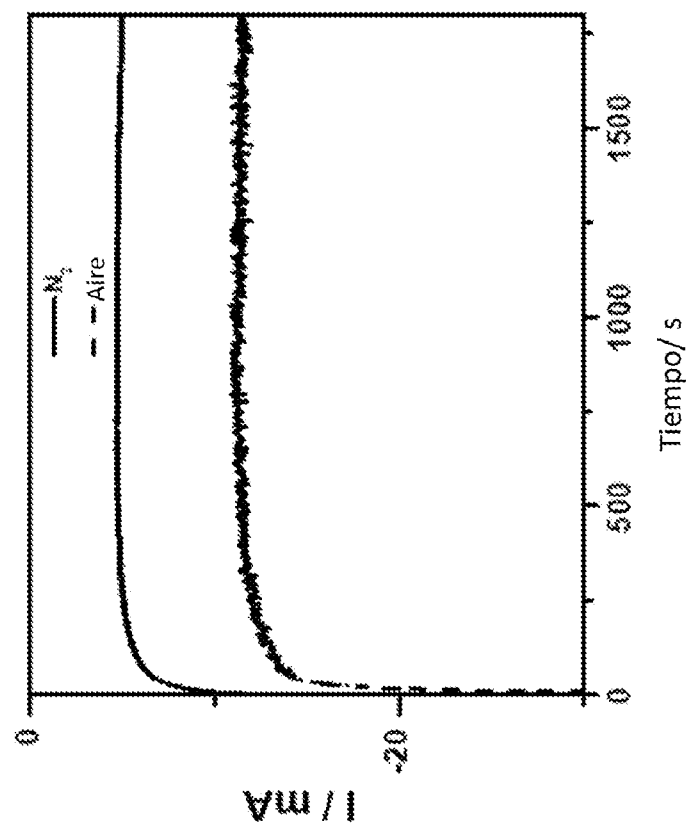


Figura 13 A

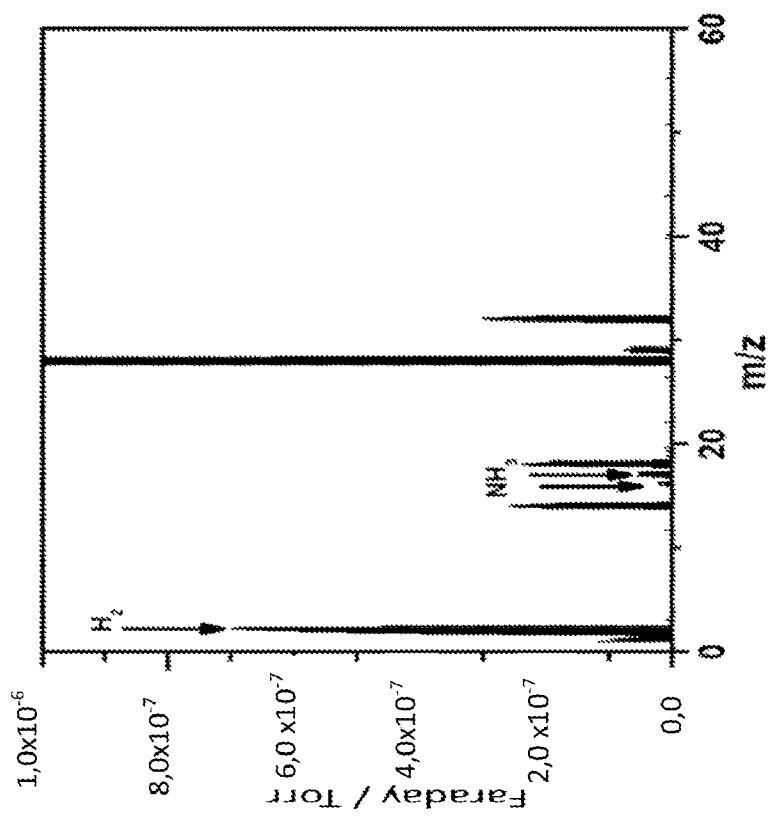


Figura 14B

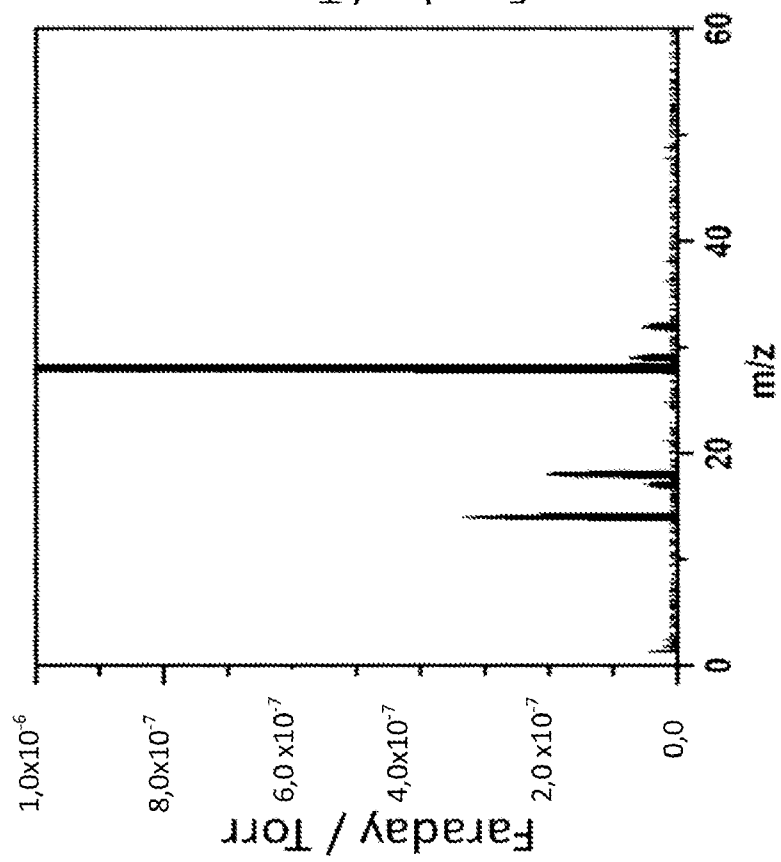


Figura 14A

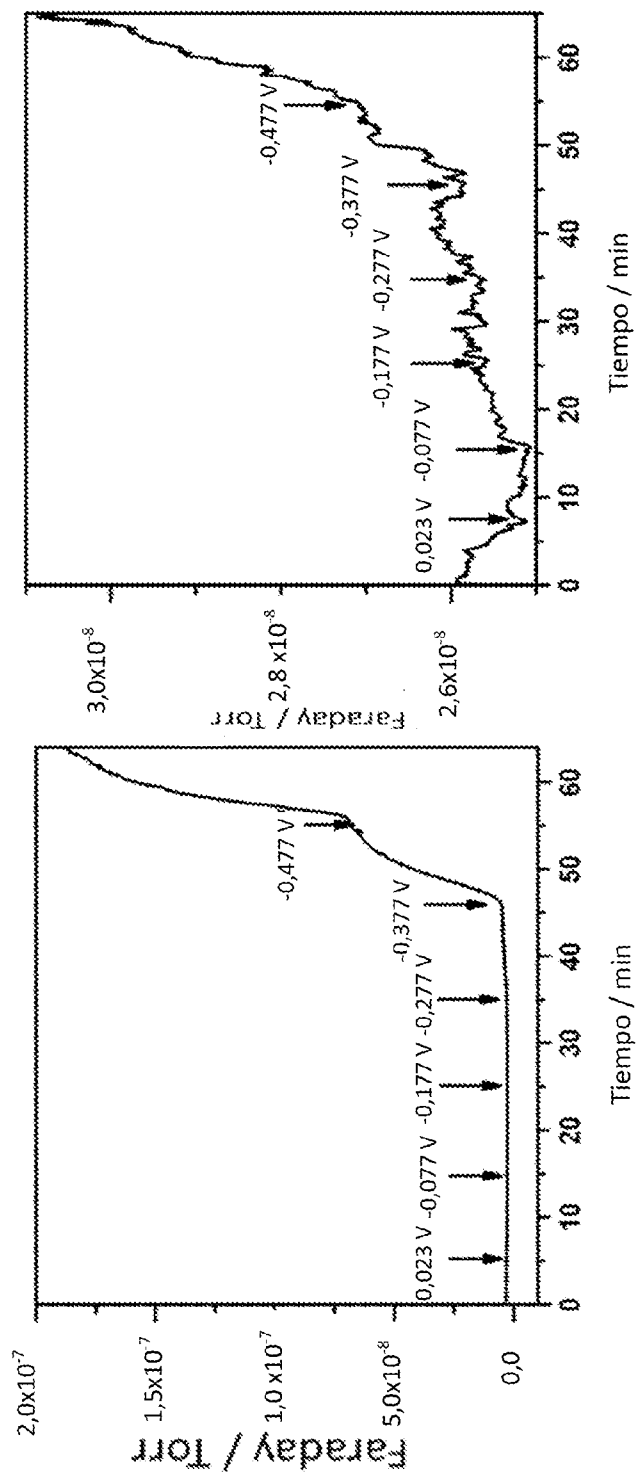


Figura 14C

Figura 14D

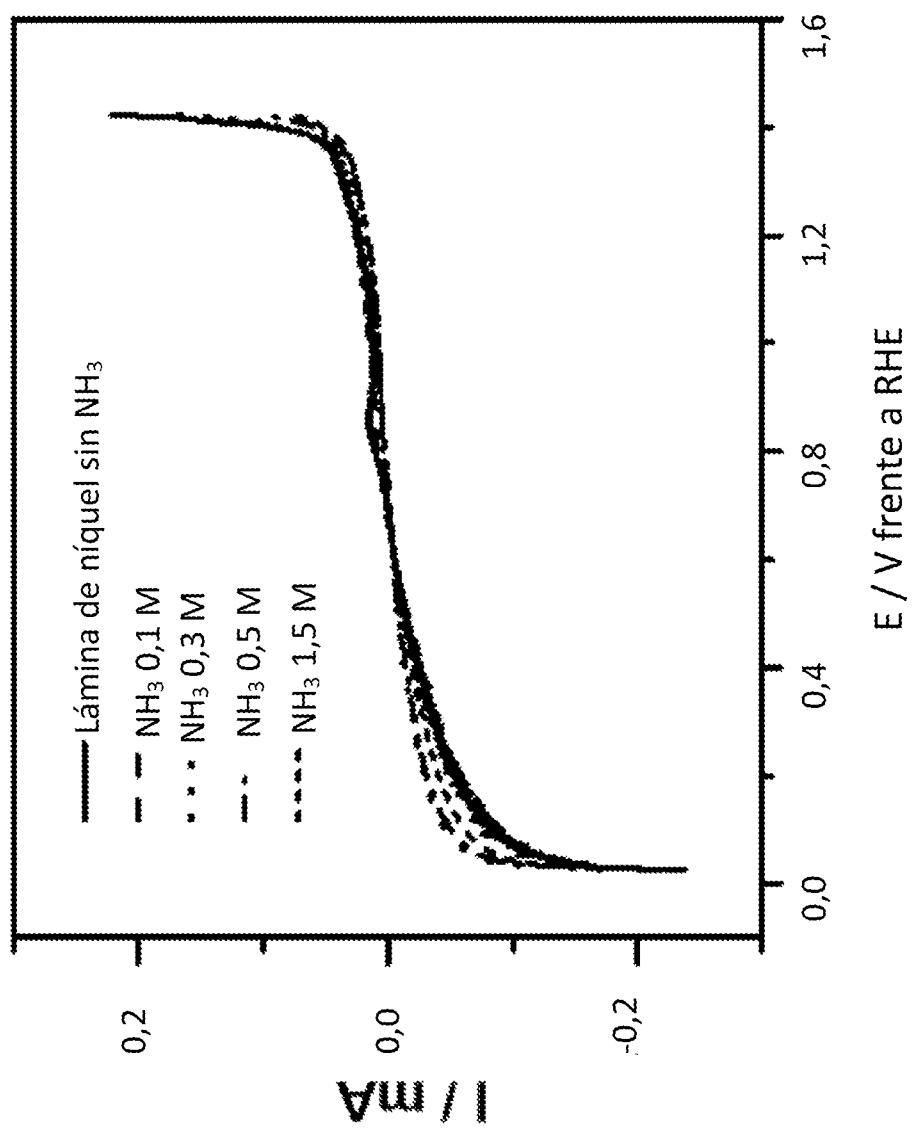


Figura 15

Método de Indófenol

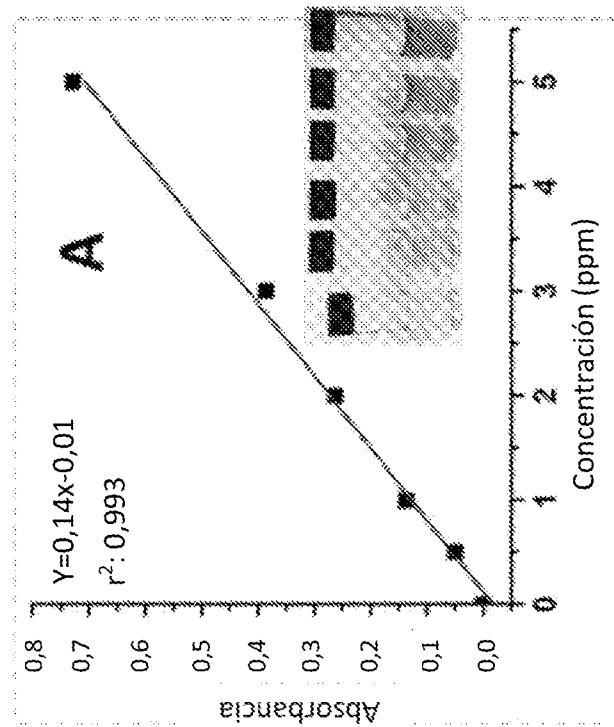


Figura 16A

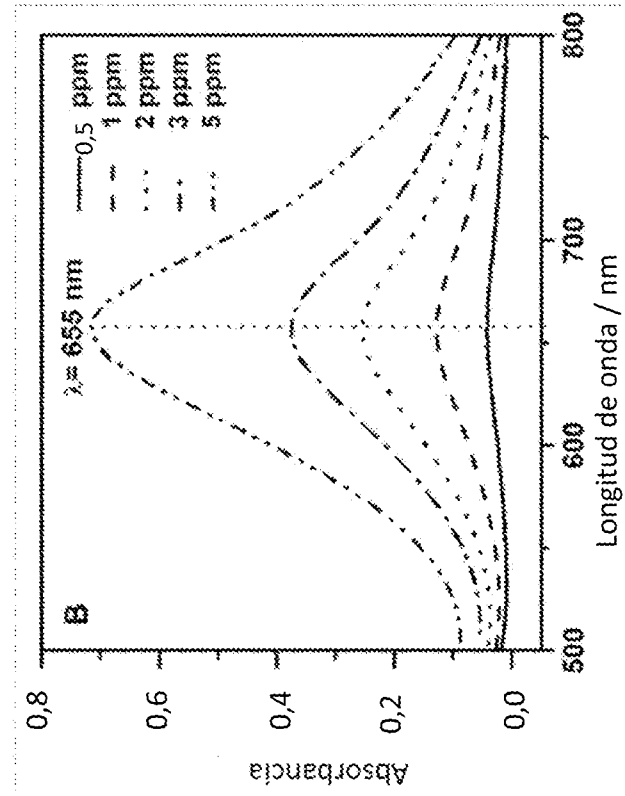


Figura 16B

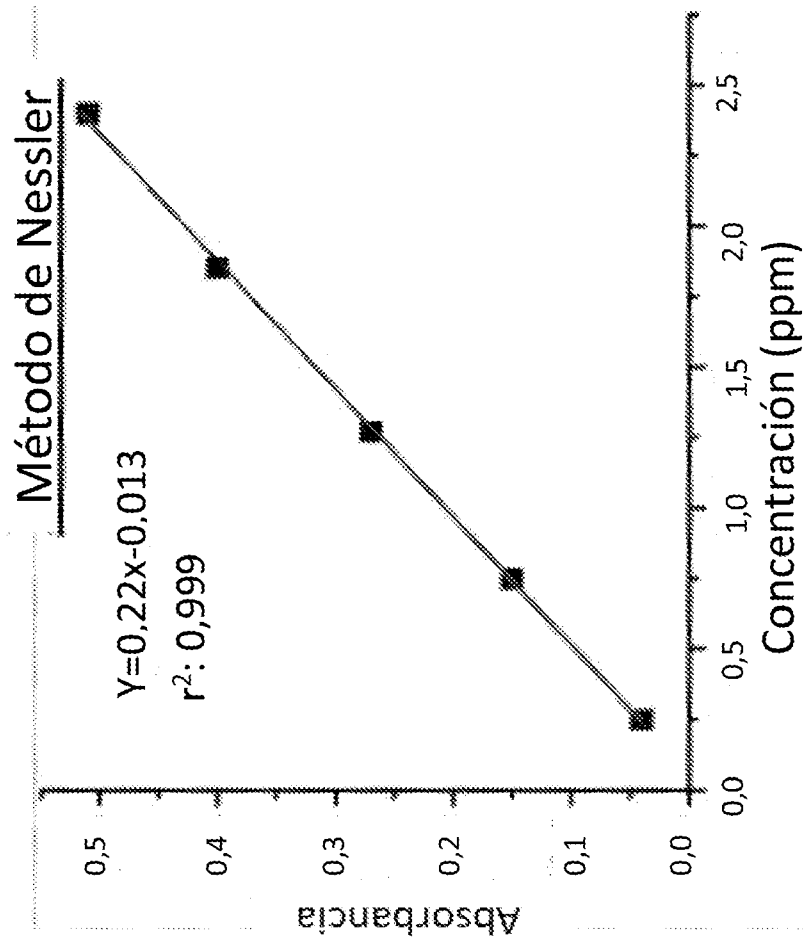


Figura 16C

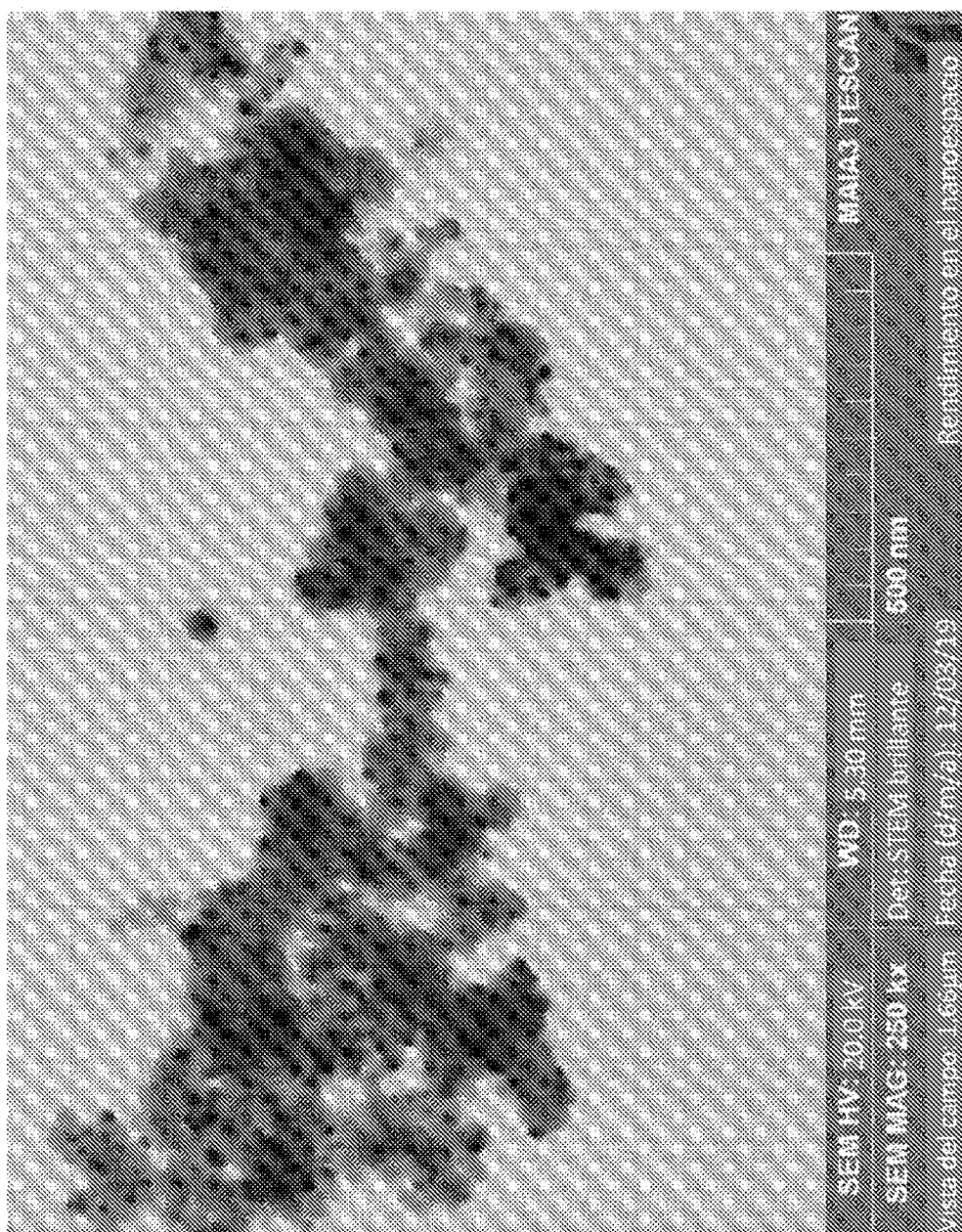


Figura 17

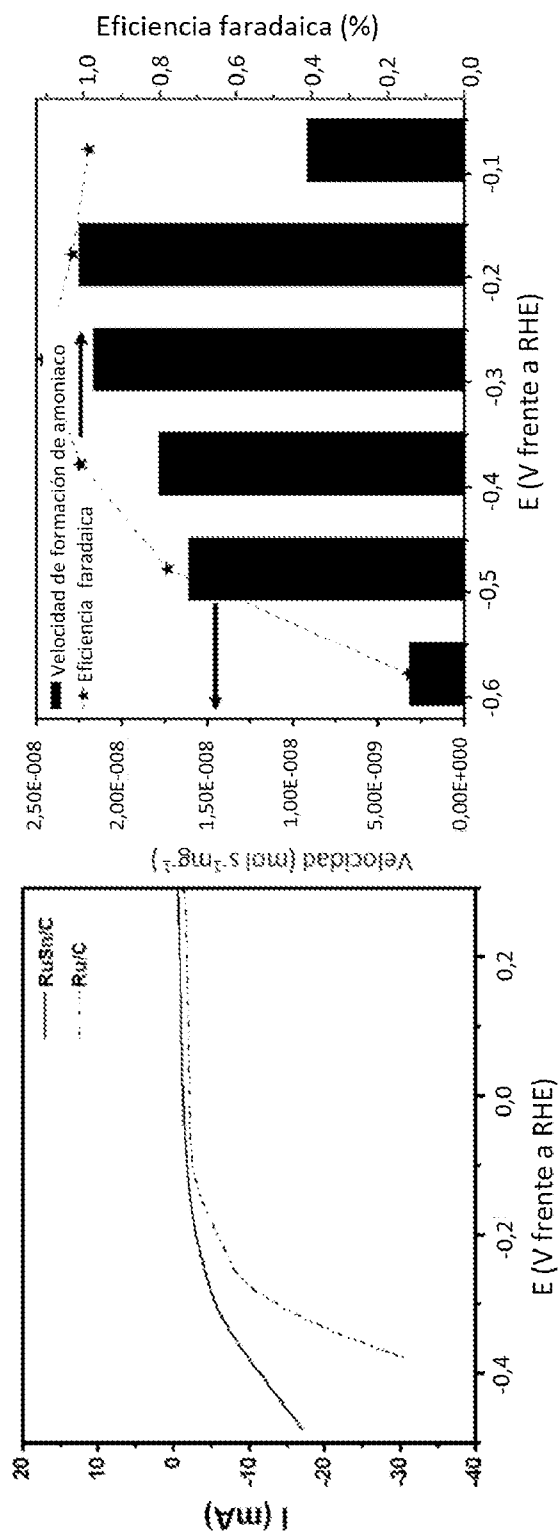


Figura 18 A

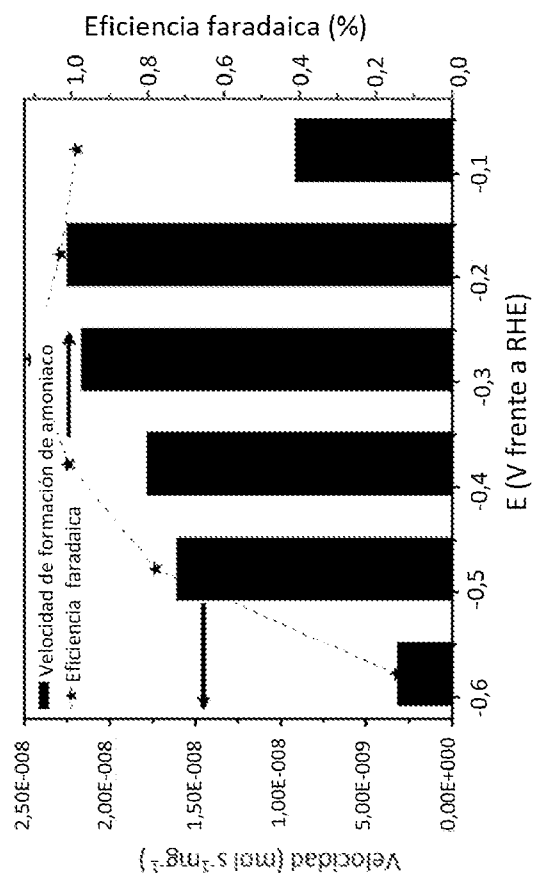


Figura 18 B

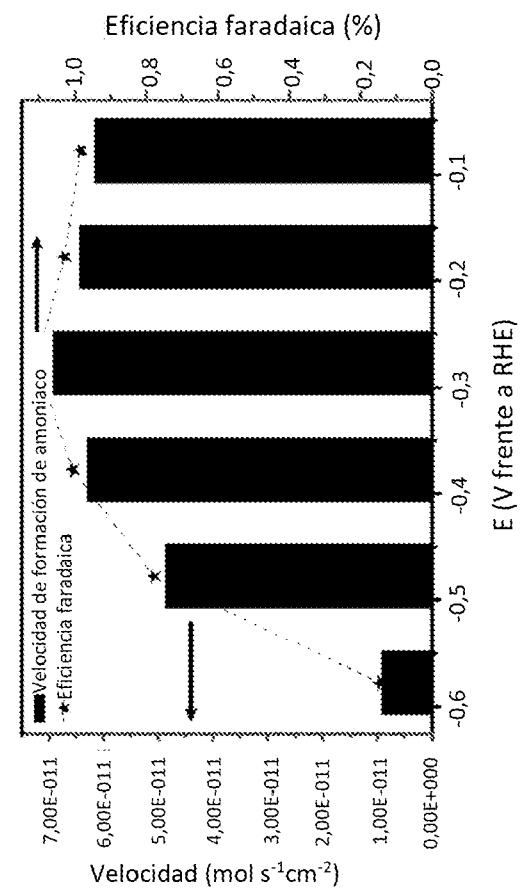


Figura 19 B

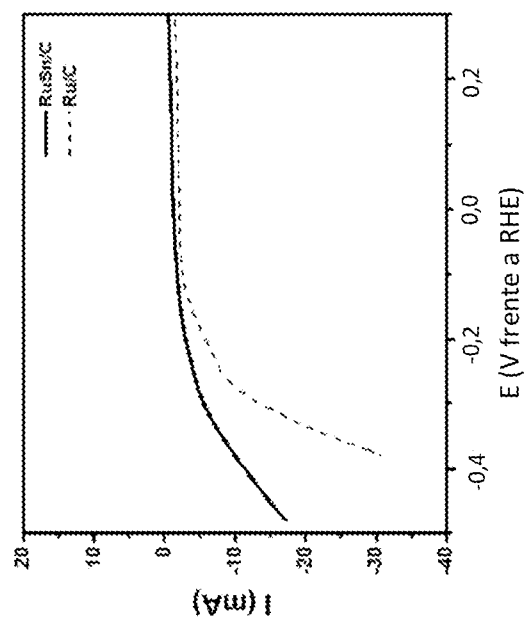


Figura 19 A

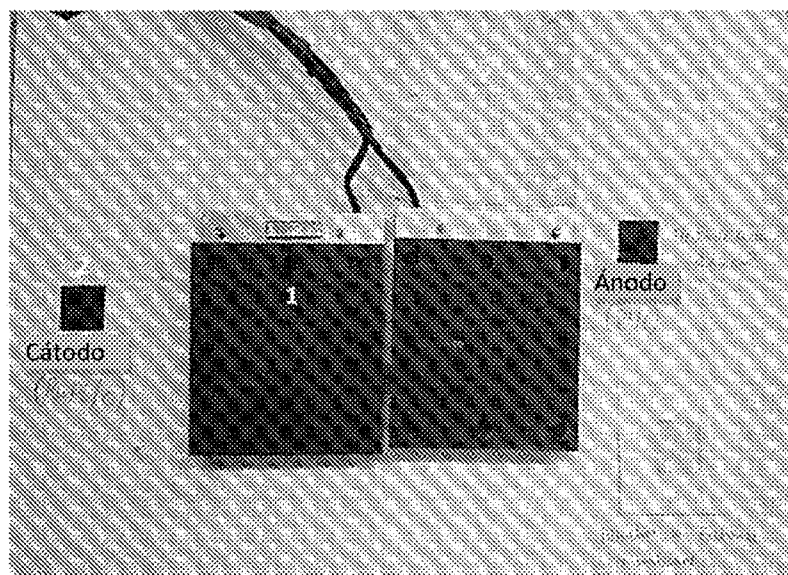


Figura 20A

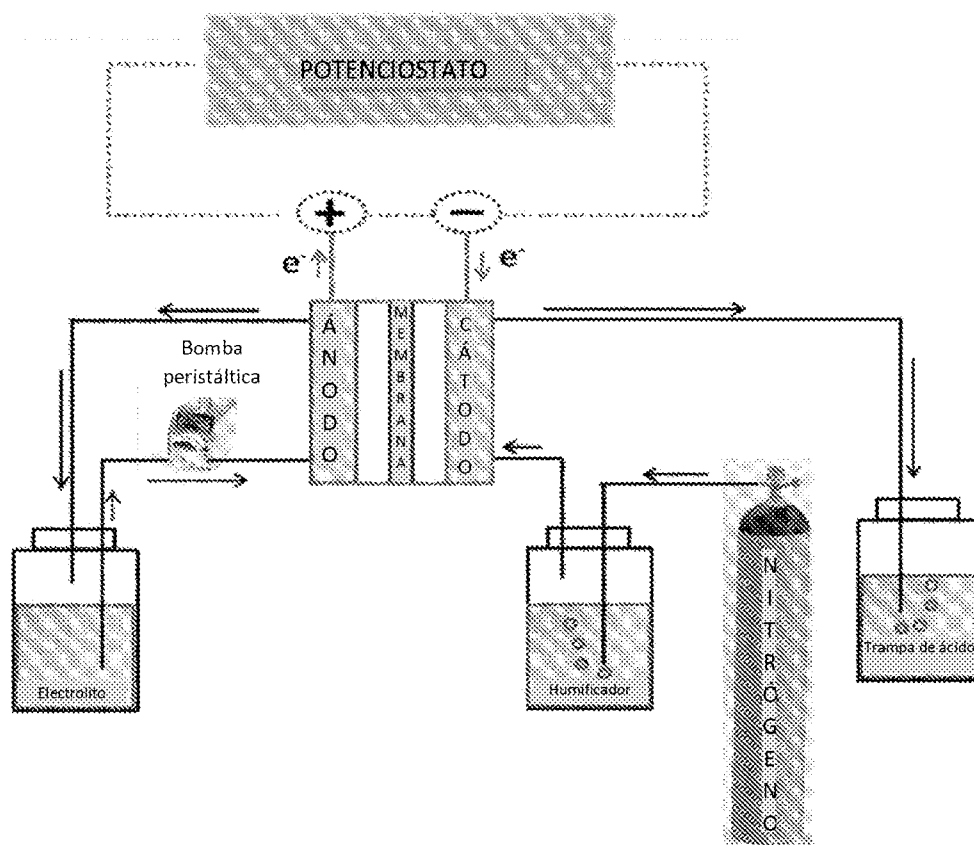


Figura 20B

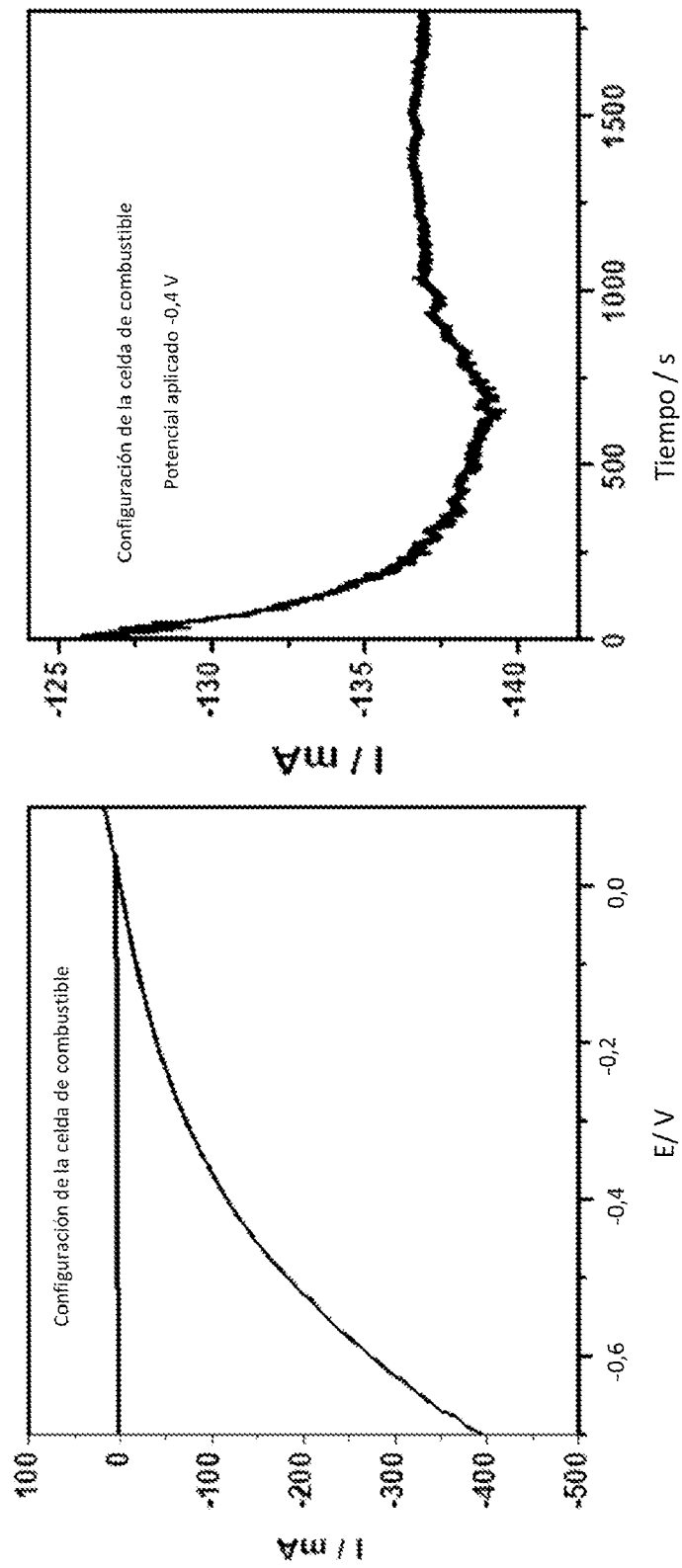


Figura 21B

Figura 21 A

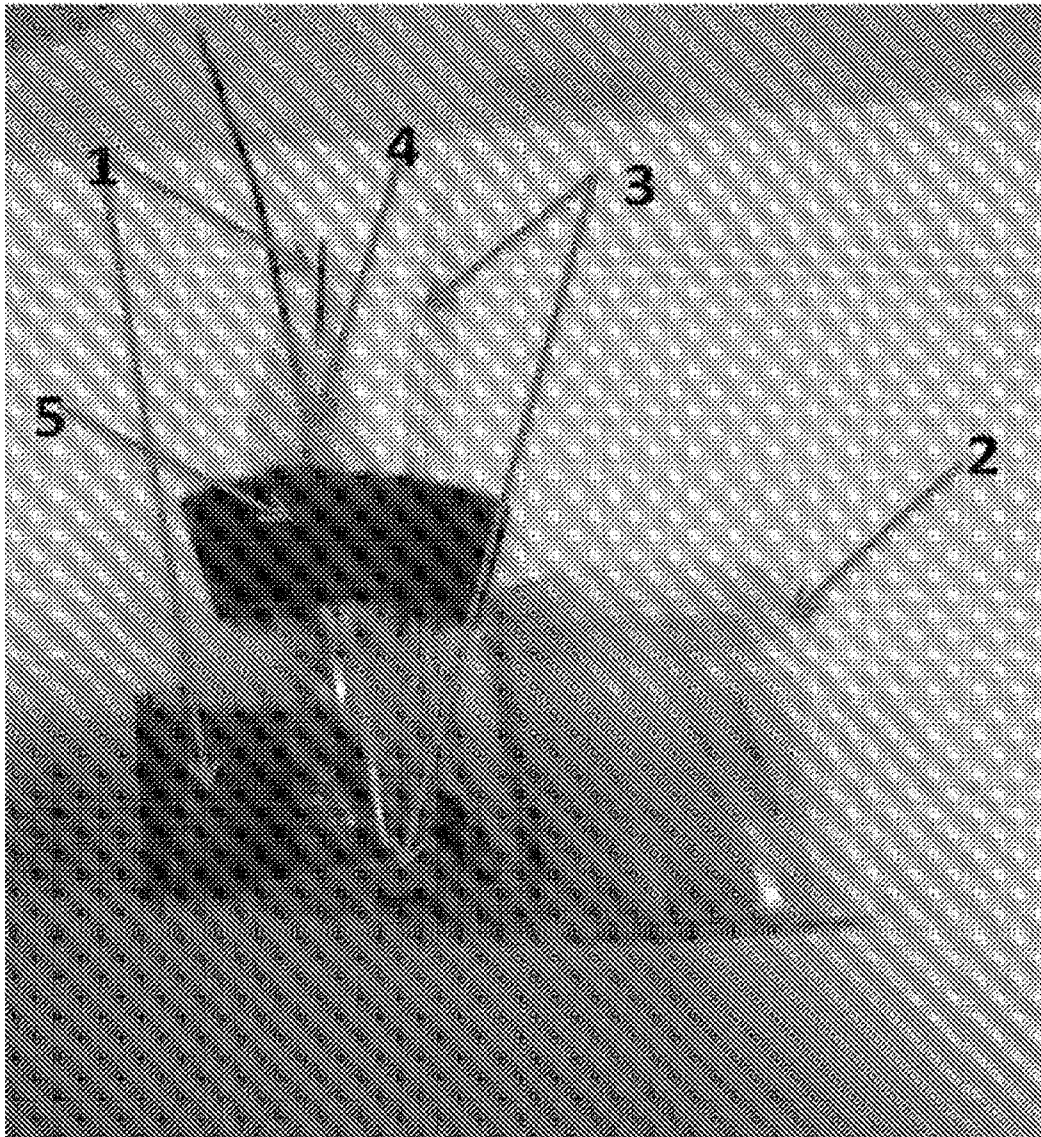


Figura 22

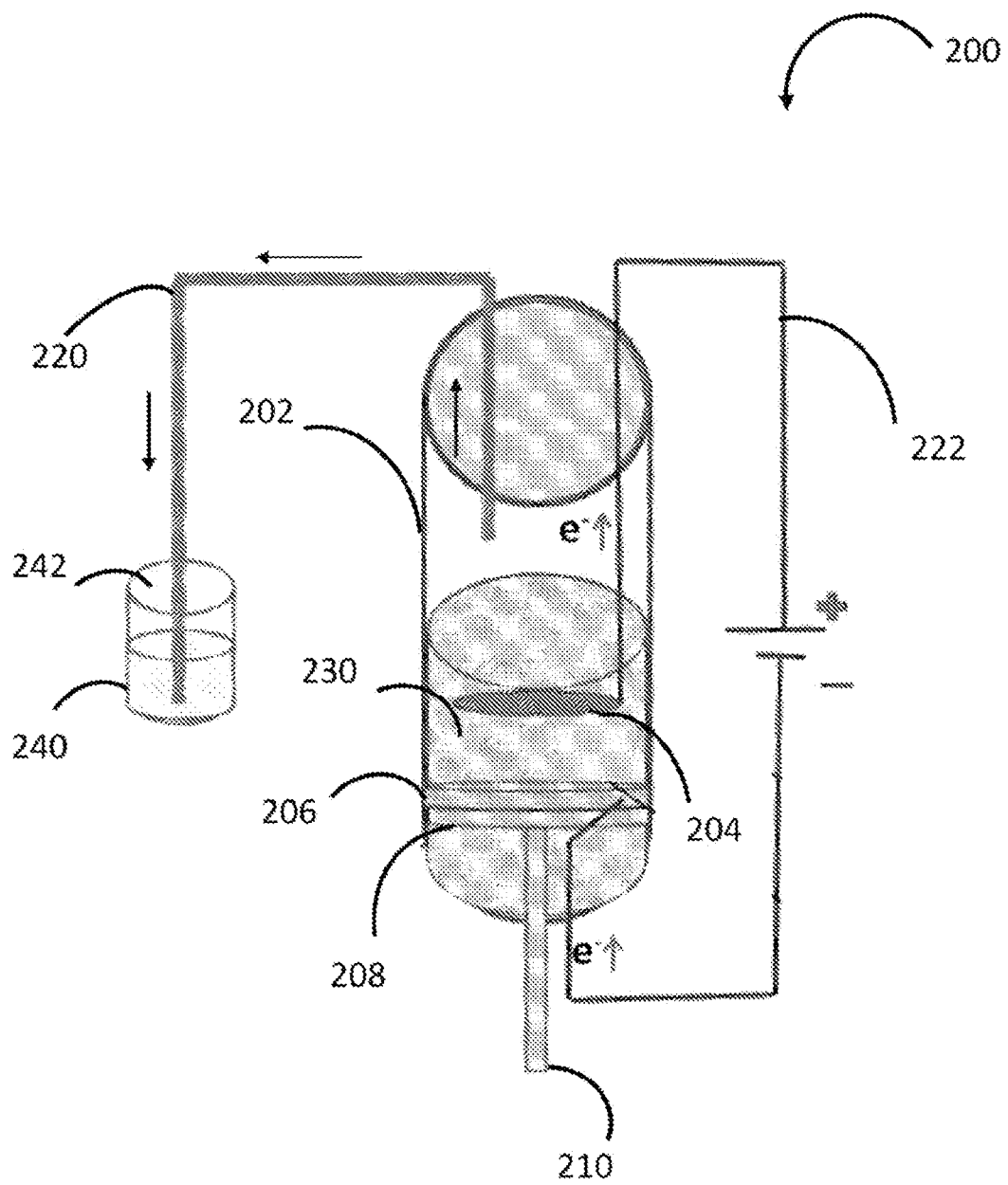


Figura 23

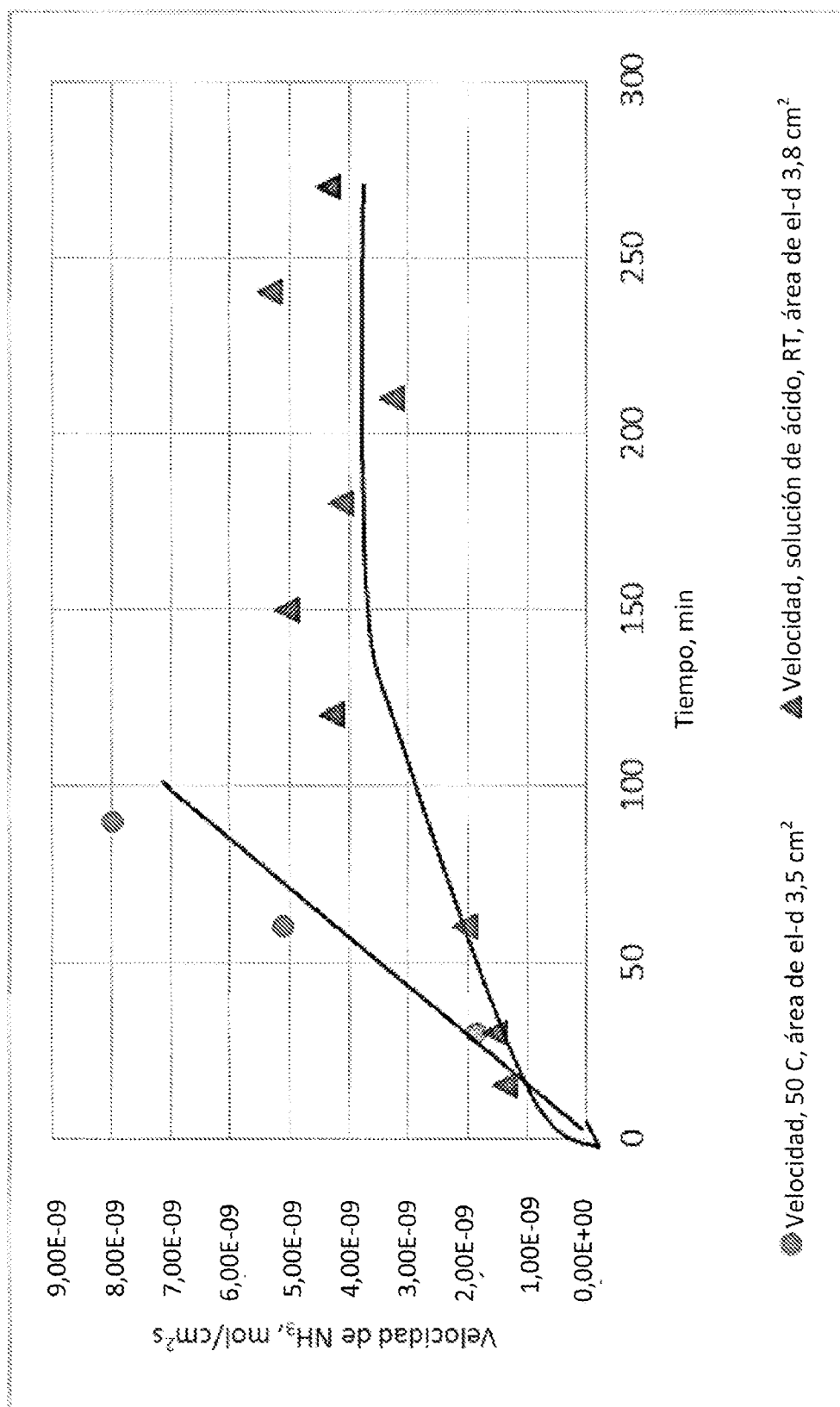


Figura 24

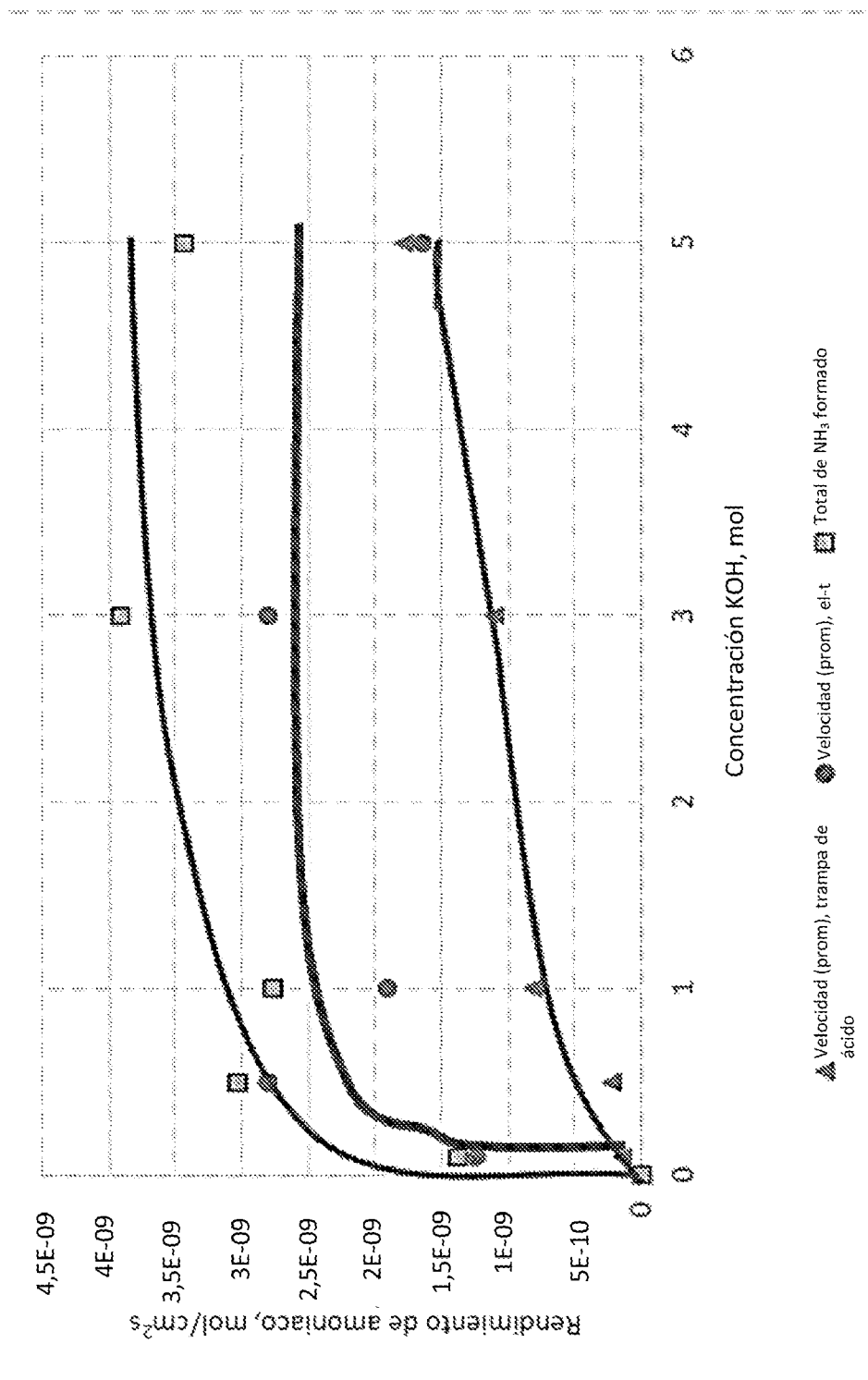


Figura 25

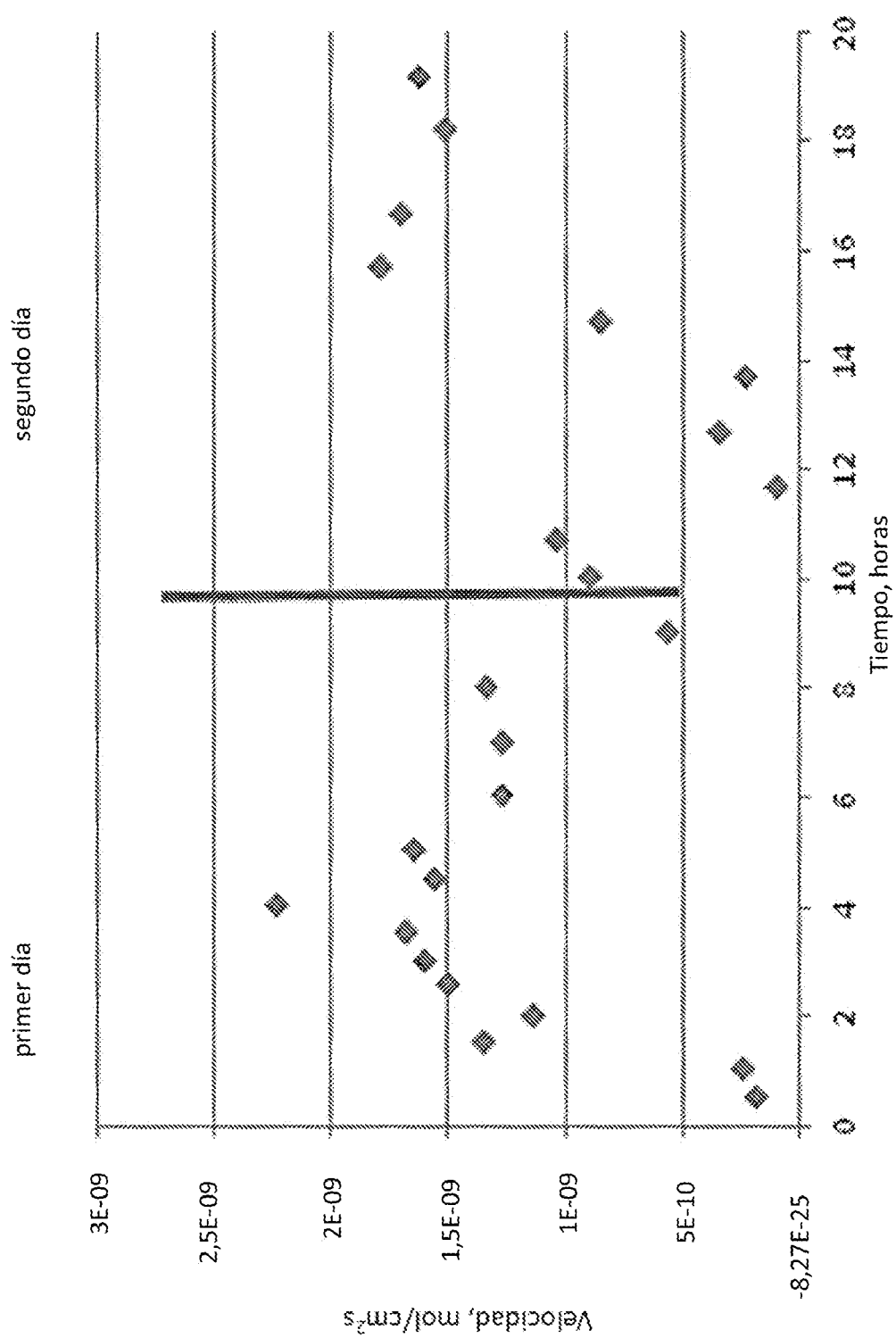


Figura 26