

PRODUCCIÓN DE AMONÍACO MEDIADA POR METALES Y SISTEMAS PARA REALIZARLA

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

[0001] Esta solicitud reivindica el beneficio y la prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. copendiente n.º 63/537 336, presentada el 8 de septiembre de 2023, y 63/602 293, presentada el 22 de noviembre de 2023, cuyo contenido se incorpora a la presente en su totalidad mediante referencia.

ANTECEDENTES

[0002] El amoníaco desempeña una función fundamental en la agricultura como fertilizante, y el potencial de dicho amoníaco como portador de energía renovable es cada vez más reconocido debido a su alto contenido de hidrógeno y densidad de energía. El método actual para producir amoníaco, a saber, el proceso Haber-Bosch, se caracteriza por una alta demanda de energía, la cual requiere temperaturas y presiones extremadamente altas que varían de 350 °C a 450 °C y de 100 bar a 200 bar, respectivamente. Además, este proceso convencional, que depende de combustibles fósiles, resulta económicamente viable solo dentro de plantas centralizadas y de gran tamaño. Sin embargo, a medida que el costo de la electricidad renovable disminuye, ha habido un interés creciente en enfoques electroquímicos para la producción de amoníaco. Estos métodos ofrecen el potencial para la producción distribuida a partir de fuentes de energía renovable intermitentes, con los beneficios adicionales de cero emisiones de CO₂ y menores costos de capital.

[0003] Si bien se han propuesto numerosos sistemas de reducción de nitrógeno en medios acuosos, que presentan diversas configuraciones y composiciones de catalizadores, muchos de dichos sistemas sufren de bajas eficiencias faradaicas (FE) y tasas de producción debido a una HER competitiva, lo que vuelve a dichos sistemas poco prácticos para un uso generalizado. Adicionalmente, la solubilidad del nitrógeno es menor en solución acuosa en comparación con soluciones orgánicas. Asimismo, los sistemas con FE y densidad de corriente parcial muy bajas enfrentan desafíos relacionados con la contaminación por amoníaco, lo que hace que la reproducibilidad de dichos sistemas resulte más difícil.

COMPENDIO

[0004] En la presente se describen métodos electroquímicos para producir amoníaco. En un aspecto, el método implica introducir gas nitrógeno a una presión mayor que la presión ambiente en una celda electroquímica compuesta por una composición de electrolito y aplicar una corriente a dicha celda electroquímica para convertir el nitrógeno en amoníaco. En un aspecto, la composición de electrolito incluye (i) un disolvente orgánico, (ii) un donante de protones y (iii) una sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio, circonio o cualquier combinación de estos. Los métodos descritos en la presente proporcionan una mayor eficiencia faradaica (FE) del amoníaco mediante el uso de menos energía (es decir, corriente aplicada).

[0005] Otros sistemas, métodos, características y ventajas de la presente divulgación serán o resultarán evidentes para un experto en la técnica tras el examen de los siguientes dibujos y la descripción detallada. Se pretende que todos dichos sistemas, métodos, características y ventajas adicionales se incluyan dentro de esta descripción, estén dentro del alcance de la presente divulgación y estén protegidos por las reivindicaciones adjuntas. Además, todas las características y modificaciones opcionales y preferidas de las modalidades descritas son utilizables en todos los aspectos de la divulgación que se enseñan en la presente. Asimismo, las características individuales de las reivindicaciones dependientes, así como todas las características y modificaciones opcionales y preferidas de las modalidades descritas, pueden combinarse e intercambiarse entre sí.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0006] Muchos aspectos de la presente divulgación pueden comprenderse mejor con referencia a los siguientes dibujos. Los componentes en los dibujos no están necesariamente a escala, sino que se hace hincapié en ilustrar claramente los principios de la presente divulgación. Además, en los dibujos, los números de referencia similares designan partes correspondientes en las distintas vistas.

[0007] Las FIGS. 1A-1B muestran experimentos de evaluación comparativa. (A) FE de NH_3 en función de las densidades de corriente aplicadas. (B) CD de NH_3 en función de las densidades de corriente aplicadas.

[0008] Las FIGS. 2A-2B muestran (A) la FE de NH_3 en función de la presión y (B) la CD de NH_3 en función de la presión. La densidad de corriente se alterna entre -150 mA/cm^2 y 0 mA/cm^2 por un período de 2 min cada una. Se disuelve LiClO_4 2 M en THF que contiene EtOH 0,065 M.

[0009] Las FIGS. 3A-3F muestran el efecto de la concentración de donante de protones (A) FE de NH_3 en función de la concentración de EtOH a 20 bar. (B) CD de NH_3 en función de la concentración de EtOH a 20 bar. (C) FE de NH_3 en función de la concentración de EtOH a 50 bar. (D) CD de NH_3 en función de la concentración de EtOH a 50 bar. (E) FE de NH_3 en función de la concentración de EtOH a 100 bar. (F) CD de NH_3 en función de la concentración de EtOH a 100 bar. La densidad de corriente se alterna entre -150 mA/cm^2 y 0 mA/cm^2 por un período de 2 min cada una. Se disuelve LiClO_4 2 M en THF que contiene EtOH.

[0010] Las FIGS. 4A-4B muestran el efecto de la longitud de la cadena alquílica de los donantes de protones. (A) FE de NH_3 en función de diferentes donantes de protones. (B) CD de NH_3 en función de diferentes donantes de protones. La densidad de corriente se alterna entre -150 mA/cm^2 y 0 mA/cm^2 por un período de 2 min cada una. Se disuelve LiClO_4 2 M en THF que contiene 0,1 M de donante de protones. La presión de N_2 se ajusta a 20 bar.

[0011] Las FIGS. 5A-5B muestran el efecto de la concentración de sal de Li. (A) FE de NH_3 en función de la concentración de LiBF_4 . (B) CD de NH_3 en función de la concentración de LiBF_4 . La densidad de corriente se alterna entre -150 mA/cm^2 y 0 mA/cm^2 por un período de 2 min cada una. Se disuelve LiBF_4 en THF que contiene EtOH 0,065 M. La presión de N_2 se ajusta a 20 bar.

[0012] Las FIGS. 6A-6D muestran diferentes eficiencias (EE - Eficiencia Energética, VE - Eficiencia de Voltaje, y FE - Eficiencia Faradaica). (A) Eficiencias en función de las densidades de corriente aplicadas. (B) Eficiencias en función de la presión. (C) Eficiencias en función de la concentración de EtOH a 20 bar. (D) Eficiencias en función de la concentración de LiBF_4 .

[0013] La FIG. 7 muestra el efecto de la fuente de protones sobre la eficiencia de voltaje. Eficiencia de voltaje frente a potencial de celda para LiMAS con diversas fuentes de protones, tales como H_2O , H_2 y EtOH.

[0014] Las FIGS. 8A-8B muestran estimaciones de CapEx y OpEx. (A) Costo total de CapEx de la planta de LiMAS para diferentes densidades de corriente de NH_3 de la celda electroquímica de alta presión. La estimación de CapEx incluye el costo de los electrolizadores basados en autoclave de alta presión y el equipo auxiliar, tal como separadores de aire, compresores, intercambiadores de calor, transformadores, enfriadores, etc. (B) Costo total de OpEx de la planta de LiMAS en función del voltaje de celda de la celda electroquímica. El costo de OpEx incluye el consumo de electricidad de las celdas electroquímicas y los servicios para operar el equipo auxiliar.

[0015] Las FIGS. 9A-9D muestran (A) el esquema y la configuración del autoclave por lotes para la síntesis electro química de amoníaco; (B) FE de NH_3 y densidad de corriente (CD) de NH_3 a diferentes CD aplicadas; (C) espectros de ^1H -NMR para experimentos con ^{14}N a densidades de corriente variables; y (D) espectros de ^1H -NMR

para el experimento con ^{15}N a -15 mA/cm^2 .

[0016] Las FIGS. 10A-10D muestran: (A) una imagen SEM de la espuma de Ni con deposición de Ca posterior a la electrólisis; (B) un espectro EDS del electrodo posterior a la electrólisis que muestra la presencia de Ca y Ni; (C) un barrido XPS de alta resolución del electrodo posterior a la electrólisis que confirma la presencia de Ca; y (D) un barrido de exploración XPS del electrodo posterior a la electrólisis que muestra la presencia de O proveniente de las especies de perclorato.

[0017] Las FIGS. 11A-11B muestran la cronopotenciometría representativa. (A) Densidad de corriente aplicada, potencial total de celda y carga en función del tiempo. La densidad de corriente se alternó entre -30 mA/cm^2 y 0 mA/cm^2 , la carga total transferida fue de $\sim 110 \text{ C}$. B) Versión ampliada que denota claramente la densidad de corriente aplicada, el potencial de celda y la carga.

[0018] Las FIGS. 12A-12B muestran (A) la CD de NH_3 a diferentes CD aplicadas y (B) la FE de NH_3 a diferentes CD aplicadas.

[0019] Las FIGS. 13A-13B muestran una comparación de la FE de NH_3 y la CD de NH_3 para LiMAS, MgMAS y CaMAS.

[0020] Las FIGS. 14A-14B muestran (A) los espectros de NMR previos y posteriores del electrolito para el experimento de control bajo 6 bar de Ar y (B) los espectros de NMR después de mantener el electrolito recién preparado abierto en la campana extractora durante 2 horas de NMR, espectros previos y posteriores del electrolito para el experimento de control de circuito abierto.

[0021] Las FIGS. 15A-15B muestran (A) los espectros de ^1H -NMR para experimentos a densidades de corriente variables y (B) la curva de calibración de NMR con diversos puntos de densidad de corriente.

[0022] Las FIGS. 16A-16D muestran: (A) una imagen SEM de la espuma de Ni con deposición de Mg posterior a la electrólisis; (B) un espectro EDS del electrodo posterior a la electrólisis que muestra la presencia de Mg y Ni; (C) un barrido XPS de alta resolución del electrodo posterior a la electrólisis que confirma la presencia de Mg^0 (1s); y (D) un barrido XPS de alta resolución del electrodo posterior a la electrólisis que confirma la presencia de Mg^0 (2p).

[0023] La FIG. 17 muestra una celda electroquímica a modo de ejemplo descrita en la presente.

[0024] La FIG. 18 muestra un sistema a modo de ejemplo para producir amoníaco de forma continua mediante el uso de los métodos descritos en la presente.

[0025] Se expondrán ventajas adicionales de la invención en parte en la descripción que sigue, y en parte serán evidentes a partir de la descripción, o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención. Las ventajas de la invención se concretarán y alcanzarán mediante los elementos y combinaciones señalados particularmente en las reivindicaciones adjuntas. Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son únicamente ilustrativas y explicativas y no son restrictivas de la invención, tal como se reivindica.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0026] El experto en la técnica a la que pertenecen las composiciones y los métodos que se divulgan contemplará diversas modificaciones y otras modalidades divulgadas en la presente, con el beneficio de las indicaciones que se presentan en las descripciones que anteceden y en los dibujos asociados. Por lo tanto, debe entenderse que las divulgaciones no deben limitarse a las modalidades específicas divulgadas y que se pretende que las modificaciones y otras modalidades se incluyan dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. El experto en la técnica reconocerá muchas variantes y adaptaciones de los aspectos descritos en la presente. Se pretende que estas variantes y adaptaciones se incluyan en las indicaciones de esta divulgación y estén comprendidas por las reivindicaciones en la presente.

[0027] Si bien en la presente se utilizan términos específicos, estos se utilizan solamente en un sentido genérico y descriptivo y no con fines taxativos.

[0028] Tal como resultará evidente para un experto en la técnica al leer esta divulgación, cada una de las modalidades individuales descritas e ilustradas en la presente tiene componentes y características discretos que pueden separarse fácilmente de las características de cualquiera de las otras diversas modalidades o combinarse con estas sin apartarse del alcance o espíritu de la presente divulgación.

[0029] Cualquier método mencionado puede llevarse a cabo en el orden de los eventos mencionados o en cualquier otro orden que sea lógicamente posible. Es decir, a menos que se indique expresamente lo contrario, de ninguna manera se pretende que ningún método o aspecto establecido en la presente se interprete como que requiere que sus pasos se realicen en un orden específico. Por consiguiente, cuando una reivindicación de método no establece específicamente en las reivindicaciones o descripciones que los pasos deben limitarse a un orden específico, de ninguna manera se pretende que se infiera un orden, en ningún aspecto. Esto se aplica a toda base de interpretación no expresa posible, inclusive: asuntos de lógica con respecto a la disposición de las etapas o flujo operativo, significados simples derivados de la organización gramatical o la puntuación, o la cantidad o tipo de aspectos descritos en la memoria descriptiva.

[0030] Todas las publicaciones mencionadas en la presente se incorporan en la presente como referencia para divulgar y describir los métodos y/o materiales en relación con los cuales se citan dichas publicaciones. Las publicaciones analizadas en la presente se proporcionan únicamente para la divulgación de dichas publicaciones antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. No se ha de interpretar que ninguna parte de la presente sea una admisión de que la presente invención no tiene derecho a anteceder a una publicación de ese tipo en virtud de invención anterior. Además, las fechas de publicación proporcionadas en la presente pueden ser diferentes a las fechas de publicación reales, las cuales pueden requerir confirmación independiente.

[0031] Si bien los aspectos de la presente divulgación pueden describirse y reivindicarse en una clase legal en particular, tal como la clase legal de sistema, esto es solo por conveniencia y un experto en la técnica entenderá que cada aspecto de la presente divulgación puede describirse y reivindicarse en cualquier clase legal.

[0032] También debe entenderse que la terminología usada en la presente tiene el propósito de describir aspectos particulares únicamente y no pretende ser limitante. A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente tienen el mismo significado que un experto en la técnica a la que pertenecen las composiciones y métodos divulgados entiende comúnmente. Se entenderá, además, que los términos, tales como aquellos definidos en diccionarios de uso común, deben interpretarse con un significado que sea consistente con el significado de dichos términos en el contexto de la memoria descriptiva y la técnica relevante y no deben interpretarse en un sentido idealizado o excesivamente formal a menos que se defina expresamente en la presente.

[0033] Antes de describir los diversos aspectos de la presente divulgación, se proporcionan las siguientes definiciones y dichas definiciones deben usarse a menos que se indique lo contrario. Pueden definirse términos adicionales en otra parte de la presente divulgación.

Definiciones

[0034] Tal como se usa en la presente, «que comprende» debe interpretarse en el sentido de que especifica la presencia de las características, los números enteros, los pasos o los componentes indicados a los que se hace referencia, pero no excluye la presencia o adición de una o más características, números enteros, pasos o

componentes, o grupos de estos. Además, cada uno de los términos «mediante», «que comprende», «comprende», «compuesto por», «que incluye», «incluye», «incluido», «que implica», «implica», «implicado» y «tal como» se utilizan en su sentido abierto y no limitante, y pueden utilizarse indistintamente. Además, se pretende que el término «que comprende» incluya ejemplos y aspectos abarcados por los términos «que consiste esencialmente en» y «que consiste en». De manera similar, se pretende que el término «que consiste esencialmente en» incluya ejemplos abarcados por el término «que consiste en».

[0035] Tal como se usan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular «uno», «una», «el» y «la» incluyen referentes en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a «un disolvente» incluye, de modo no taxativo, mezclas o combinaciones de dos o más de dichos disolventes, y similares.

[0036] Cabe señalar que las proporciones, las concentraciones, las cantidades y otros datos numéricos pueden expresarse en la presente en un formato de intervalo. Se entenderá, además, que los extremos de cada uno de los intervalos son significativos tanto en relación con el otro extremo como independientemente del otro extremo. También se entiende que hay una serie de valores divulgados en la presente, y que cada valor también se divulga en la presente como «alrededor de» ese valor particular además del valor en sí. Por ejemplo, si se divulga el valor «10», entonces también se divulga «alrededor de 10». Los intervalos pueden expresarse en la presente como de «alrededor de» un valor particular y/o a «alrededor de» otro valor particular. De manera similar, cuando los valores se expresan como aproximaciones, al utilizar el antecedente «alrededor de» se entenderá que el valor particular forma un aspecto adicional. Por ejemplo, si se divulga el valor «alrededor de 10», entonces también se divulga «10».

[0037] Cuando se expresa un intervalo, un aspecto adicional incluye desde el un valor particular y/o hasta el otro valor particular. Por ejemplo, cuando el intervalo establecido incluye uno o ambos límites, los intervalos que excluyen uno o ambos de esos límites incluidos también se incluyen en la divulgación, por ejemplo, la expresión «x a y» incluye el intervalo de «x» a «y», así como el intervalo mayor que «x» y menor que «y». El intervalo también puede expresarse como un límite superior, por ejemplo, «alrededor de x, y, z, o menos» y debe interpretarse en el sentido de que incluye los intervalos específicos de «alrededor de x», «alrededor de y» y «alrededor de z», así como los intervalos de «menor que x», «menor que y» y «menor que z». Asimismo, la expresión «alrededor de x, y, z, o mayor» debe interpretarse en el sentido de que incluye los intervalos específicos de «alrededor de x», «alrededor de y» y «alrededor de z», así como los intervalos de «mayor que x», «mayor que y» y «mayor que z». Además, la expresión «alrededor de “x” a “y”», donde “x” e “y” son valores numéricos, incluye «alrededor de “x” a alrededor de “y”».

[0038] Debe entenderse que dicho formato de intervalo se utiliza por conveniencia y brevedad y, por lo tanto, debe interpretarse de manera flexible para incluir no solo los valores numéricos enumerados explícitamente como los límites del intervalo, sino también para incluir todos los valores numéricos individuales o subintervalos abarcados dentro de dicho intervalo como si cada valor numérico y subintervalo se enumerara explícitamente. A modo de ilustración, un intervalo numérico de «alrededor de 0,1 % a 5 %» debe interpretarse en el sentido de que incluye no solo los valores enumerados explícitamente de alrededor de 0,1 % a alrededor de 5 %, sino que también incluye valores individuales (por ejemplo, alrededor de 1 %, alrededor de 2 %, alrededor de 3 % y alrededor de 4 %) y los subintervalos (por ejemplo, alrededor de 0,5 % a alrededor de 1,1 %; alrededor de 5 % a alrededor de 2,4 %; alrededor de 0,5 % a alrededor de 3,2 %, y alrededor de 0,5 % a alrededor de 4,4 %, y otros

subintervalos posibles) dentro del intervalo indicado. Por lo tanto, por ejemplo, si un componente se encuentra en una cantidad de alrededor de 1 %, 2 %, 3 %, 4 % o 5 %, donde cualquier valor puede ser un extremo inferior y superior de un intervalo, entonces se contempla cualquier intervalo entre 1 % y 5 % (por ejemplo, 1 % a 3 %, 2 % a 4 %, etc.).

[0039] Tal como se usa en la presente, los términos «alrededor de», «aproximado», «en o alrededor de» y «sustancialmente» significan que la cantidad o el valor en cuestión puede ser el valor exacto o un valor que proporciona resultados o efectos equivalentes a los que se enumeran en las reivindicaciones o se indican en la presente. Es decir, se entiende que las cantidades, los tamaños, las formulaciones, los parámetros y otras cantidades y características no son y no necesitan ser exactos, sino que pueden ser aproximados y/o mayores o menores, según se desee, lo que refleja tolerancias, factores de conversión, redondeo, error de medición y similares, y otros factores conocidos por un experto en la técnica de tal modo que se obtienen resultados o efectos equivalentes. En algunas circunstancias, el valor que proporciona resultados o efectos equivalentes no puede determinarse razonablemente. En dichos casos, se entiende generalmente, tal como se usa en la presente, que «alrededor de» y «en o alrededor de» significan el valor nominal indicado con una variación de ± 10 %, a menos que se indique o infiera lo contrario. En general, una cantidad, un tamaño, una formulación, un parámetro u otra cantidad o característica es «alrededor de», «aproximado» o «en o alrededor de», independientemente de si se indica expresamente como tal o no. Se entiende que, cuando se utiliza «alrededor de», «aproximado» o «en o alrededor de» antes de un valor cuantitativo, el parámetro también incluye el valor cuantitativo específico en sí, a menos que se indique específicamente lo contrario.

[0040] El término «grupo alquilo» tal como se usa en la presente es un grupo hidrocarburo saturado ramificado o no ramificado de 1 a 25 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *t*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo, tetradecilo, hexadecilo, eicosilo, tetracosilo y similares. Los ejemplos de grupos alquilo de cadena más larga incluyen, de modo no taxativo, un grupo palmitato. Un grupo «alquilo inferior» es un grupo alquilo que contiene de uno a seis átomos de carbono.

[0041] El término «grupo cicloalquilo», tal como se usa en la presente, es un anillo a base de carbono no aromático compuesto por al menos tres átomos de carbono. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen, de modo no taxativo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, etc.

[0042] El término «arilo», tal como se usa en la presente, es un grupo que contiene cualquier grupo aromático a base de carbono que incluye, de modo no taxativo, benceno, naftaleno, fenilo, bifenilo, antraceno y similares. El grupo arilo puede estar sustituido o no sustituido. El grupo arilo puede estar sustituido con uno o más grupos que incluyen, de modo no taxativo, alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alquenilo, cicloalquenilo, alquinilo, cicloalquinilo, arilo, heteroarilo, aldehído, —NH_2 , ácido carboxílico, éster, éter, haluro, hidroxilo, cetona, azida, nitro, sililo, sulfo-oxo o tiol, tal como se describe en la presente. El término «biarilo» es un tipo específico de grupo arilo y se incluye en la definición de «arilo». Además, el grupo arilo puede ser una estructura de anillo único o comprender múltiples estructuras de anillo que son estructuras de anillo fusionado o están unidas a través de uno o más grupos puente tales como un enlace carbono-carbono. Por ejemplo, biarilo se refiere a dos grupos arilo que están unidos a través de una estructura de anillo condensado, tal como en el naftaleno, o están unidos a través de uno o más enlaces carbono-carbono, tal como en el bifenilo. También se contemplan los grupos arilo fusionados que incluyen, de modo no taxativo, los grupos indeno y naftaleno.

[0043] El término «sal», tal como se usa en la presente, se define como una forma sólida seca de un compuesto soluble en agua que posee cationes y aniones. Cuando la sal se agrega al agua, la sal se disocia en cationes y aniones.

[0044] Tal como se usa en la presente, una pluralidad (es decir, más de uno) de artículos, elementos estructurales, elementos de composición y/o materiales pueden presentarse en una lista común por conveniencia. Sin embargo, estas listas deben interpretarse como si cada miembro de la lista se identificara individualmente como un miembro separado y único. Por lo tanto, ningún miembro individual de ninguna de dichas listas debe interpretarse como un equivalente *de facto* de ningún otro miembro de la misma lista basándose únicamente en su presentación en un grupo común, sin indicaciones en contrario.

[0045] Las concentraciones, cantidades y otros datos numéricos pueden expresarse o presentarse en la presente en un formato de intervalo. Debe entenderse que dicho formato de intervalo se utiliza simplemente por conveniencia y brevedad y, por lo tanto, debería interpretarse de manera flexible que incluye los valores numéricos mencionados explícitamente como los extremos de un intervalo, y también incluye todos los valores numéricos individuales o subintervalo abarcados dentro de ese intervalo, tal como si se mencionara explícitamente cada valor numérico y subintervalo. A modo de ejemplo, un intervalo numérico de «alrededor de 1» a «alrededor de 5» debe interpretarse en el sentido de que incluye no solo los valores enumerados explícitamente de alrededor de 1 a alrededor de 5, sino que también incluye valores individuales y subintervalos dentro del intervalo indicado. Por lo tanto, en este intervalo numérico se incluyen valores individuales tales como 2, 3 y 4, subintervalos tales como de 1-3, de 2-4, de 3-5, de alrededor de 1 a alrededor de 3, de 1 a alrededor de 3, de alrededor de 1 a 3, etc., así como 1, 2, 3, 4 y 5, individualmente. El mismo principio se aplica a los intervalos que enumeran solo un valor numérico como mínimo o máximo. Además, dicha interpretación debe aplicarse independientemente de la amplitud o el intervalo de los caracteres que se describen.

[0046] Se divulgan materiales y componentes que pueden utilizarse para, pueden utilizarse en conjunto con, pueden utilizarse en la preparación de, o son productos de las composiciones y los métodos divulgados. Estos y otros materiales se divulgan en la presente, y se entiende que cuando se divulgan combinaciones, subconjuntos, interacciones, grupos, etc., de estos materiales, si bien es posible que no se divulgue explícitamente la referencia específica de cada combinación y permutación individual y colectiva diversa de estos compuestos, cada una de dichas combinaciones y permutaciones se contempla y describe específicamente en la presente. Por ejemplo, si se divulga una clase de moléculas A, B y C, así como una clase de moléculas D, E y F, y se divulga un ejemplo de una combinación A + D, entonces, incluso si cada combinación no se enumera individualmente, cada combinación se contempla individual y colectivamente. Por lo tanto, en este ejemplo, cada una de las combinaciones A + E, A + F, B + D, B + E, B + F, C + D, C + E, y C + F, se contempla específicamente y debe considerarse divulgada a partir de la divulgación de A, B y C; D, E y F; y la combinación ilustrativa de A + D. Asimismo, cualquier subconjunto o combinación de estos también se contempla y divulga específicamente. Así, por ejemplo, se contempla específicamente el subgrupo de A + E, B + F y C + E, y debe considerarse divulgado a partir de la divulgación de A, B y C; D, E y F; y la combinación de ejemplo de A + D. Este concepto se aplica a todos los aspectos de esta divulgación, lo que incluye, entre otros, las etapas de los métodos de fabricación y uso de las composiciones divulgadas. Por lo tanto, si existe una variedad de pasos adicionales que pueden realizarse con cualquier modalidad específica o combinación de modalidades de los métodos divulgados, cada una de dichas combinaciones se contempla específicamente y debe considerarse divulgada.

Producción electroquímica de amoníaco

[0047] En la presente se describen métodos electroquímicos para producir amoníaco. A pesar de los avances significativos en la síntesis electroquímica acuosa de amoníaco, la síntesis de NH_3 mediada por Li todavía sufre de una baja eficiencia energética, notablemente menor que la del proceso tradicional de Haber-Bosch, principalmente debido al potencial de electrodeposición altamente reductor del Li ($\sim -3,04$ V frente a SHE). Se ha descubierto que llevar a cabo la producción electroquímica de amoníaco bajo una presión positiva de nitrógeno aumenta la eficiencia faradaica (FE) del amoníaco mediante el uso de menos energía (es decir, corriente aplicada).

[0048] En un aspecto, el método implica introducir gas nitrógeno a una presión mayor que la presión ambiente en una celda electroquímica compuesta por una composición de electrolito y aplicar una corriente a dicha celda electroquímica para convertir el nitrógeno en amoníaco. Una celda electroquímica de ejemplo se ilustra en la Figura 17. Con referencia a la Figura 17, la celda electroquímica 1 incluye un cátodo 2 y un ánodo 3. Una composición de electrolito 4 está dispuesta entre el cátodo 2 y el ánodo 3. El cátodo 2 y el ánodo 3 están alojados en una cámara de reacción 5, donde dicha cámara de reacción es un sistema cerrado de modo que puede mantenerse una presión positiva de nitrógeno dentro de dicha cámara de reacción. En un aspecto, la cámara de reacción está compuesta por hierro, acero inoxidable o cualquier otro metal adecuado que pueda soportar alta presión.

[0049] El cátodo y el ánodo pueden estar compuestos por materiales típicamente utilizados en reacciones electroquímicas. En un aspecto, el ánodo está compuesto por níquel, platino, tungsteno, una aleación de metal, un óxido de metal o grafito. En otro aspecto, el cátodo incluye acero, níquel, cobre, titanio, molibdeno o grafito.

[0050] La celda electroquímica se opera bajo condiciones tales que los iones metálicos en la composición de electrolito se convierten en metal en el cátodo 2, donde dicho metal reacciona posteriormente con gas nitrógeno para formar nitruro de metal (MN). Dicho nitruro de metal reacciona posteriormente con protones (H^+) proporcionados por el donante de protones (HA) para formar NH_3 , iones de litio y un donante de protones desprotonado (A^-). Los protones (H^+) se generan a partir del donante de protones en el ánodo 3, donde dichos protones (H^+) reaccionan con dicho donante de protones desprotonado (A^-) para producir dicho donante de protones (HA).

[0051] Los métodos descritos en la presente proporcionan una manera energéticamente eficiente de producir amoníaco. La única fuente de energía requerida por la celda electroquímica es la fuente de voltaje. Los métodos descritos en la presente no requieren proporcionar calor para generar amoníaco. Por ejemplo, la temperatura en la cámara de reacción es de alrededor de 25°C a alrededor de 30°C .

[0052] En determinados aspectos, una membrana iónicamente conductora 6 se encuentra entre el ánodo 3 y el cátodo 2. En un aspecto, la membrana está compuesta por un vidrio poroso o un polímero poroso tal como polietileno poroso o polipropileno poroso. En un aspecto, la membrana iónicamente conductora es el separador de polímero poroso Daramic™ (Polypore International Inc., Charlotte, NC, EE. UU.).

[0053] En un aspecto, cuando se utiliza una membrana iónicamente conductora, la composición de electrolito puede agregarse primero al compartimiento del ánodo (es decir, el espacio entre el ánodo 3 y una membrana iónicamente conductora 6) y, luego, al compartimiento del cátodo (es decir, el espacio entre el cátodo 2 y dicha membrana iónicamente conductora 6).

[0054] La celda electroquímica también incluye una fuente de voltaje 7 que conecta el cátodo al ánodo. En un aspecto, la fuente de voltaje, tal como una fuente de alimentación de CC o un dispositivo solar para generar energía, está conectada al ánodo y al cátodo por un cable conductor 8 para suministrar energía con el fin de

operar la celda electroquímica. En un aspecto, el cable conductor es de cobre. En un aspecto, la fuente de voltaje puede aplicar una corriente con una densidad de corriente de alrededor de -200 mA/cm^2 a alrededor de 2500 mA/cm^2 . En otro aspecto, la fuente de voltaje puede aplicar una corriente con una densidad de corriente de -200 mA/cm^2 , 0 mA/cm^2 , 225 mA/cm^2 , 500 mA/cm^2 , 750 mA/cm^2 , 1000 mA/cm^2 , 1250 mA/cm^2 , 1500 mA/cm^2 , 1750 mA/cm^2 , 2000 mA/cm^2 , 2250 mA/cm^2 , o 2500 mA/cm^2 , donde cualquier valor puede ser un extremo inferior o superior de un intervalo (por ejemplo, 500 mA/cm^2 a 1750 mA/cm^2). La fuente de voltaje puede encenderse y apagarse según sea necesario.

[0055] En determinados aspectos, la corriente puede aplicarse a la celda electroquímica de forma alternada. En un aspecto, (i) la corriente se aplica por un primer período de tiempo, (ii), la corriente se apaga por un segundo período de tiempo, y (iii) la corriente se aplica por un tercer período de tiempo. En otro aspecto, la corriente puede cambiarse durante toda la reacción.

[0056] La composición de electrolito introducida en la celda electroquímica incluye (i) un disolvente orgánico, (ii) un donante de protones y (iii) una sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio, circonio, o cualquier combinación de estos posicionada entre el ánodo y el cátodo.

[0057] En un aspecto, la sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio o circonio es una sal de tetrafluoroborato, un hexafluorofosfato, una sal de hexafluoroarseniato, una sal de perclorato, una sal de triflato, una sal de bisoxalatoborato, una sal de difluorooxalatoborato, una sal de trifluorosulfonilimida o una sal de haluro. La concentración de la sal puede variar dependiendo de la solubilidad de la sal en el disolvente orgánico. En un aspecto, la sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio o circonio tiene una concentración de alrededor de $0,5 \text{ M}$ a alrededor de $4,0 \text{ M}$ en la composición de electrolito. En otro aspecto, la sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio o circonio tiene una concentración de alrededor de $0,5 \text{ M}$, $1,0 \text{ M}$, $1,5 \text{ M}$, $2,0 \text{ M}$, $2,5 \text{ M}$, $3,0 \text{ M}$, $3,5 \text{ M}$ o $4,0 \text{ M}$, en donde cualquier valor puede ser un extremo inferior y superior de un intervalo (por ejemplo, $1,0 \text{ M}$ a $2,5 \text{ M}$).

[0058] El donante de protones puede ser cualquier compuesto o material que genere protones electroquímicamente. En un aspecto, el donante de protones es un alcohol. En un aspecto, el alcohol es un compuesto monohidroxílico o un compuesto polihidroxílico (es decir, dos o más grupos hidroxilo). En otro aspecto, el donante de protones es un alcohol alquílico, un alcohol arílico o un alcohol cicloalquílico. En otro aspecto, el donante de protones es un alcohol alquílico C1 a C7. En otro aspecto, el donante de protones es etanol. En un aspecto, el donante de protones tiene una concentración de alrededor de $0,01 \text{ M}$ a alrededor de $0,40 \text{ M}$ en la composición de electrolito. En otro aspecto, el donante de protones tiene una concentración de alrededor de $0,01 \text{ M}$, $0,05 \text{ M}$, $0,10 \text{ M}$, $0,15 \text{ M}$, $0,20 \text{ M}$, $0,25 \text{ M}$, $0,30 \text{ M}$, $0,35 \text{ M}$ o $0,40 \text{ M}$ en la composición de electrolito, en donde cualquier valor puede ser un extremo inferior y superior de un intervalo (por ejemplo, $0,05 \text{ M}$ a $0,25 \text{ M}$).

[0059] El disolvente orgánico puede ser cualquier disolvente que solubilice la sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio o circonio. En un aspecto, el disolvente incluye un éter tal como, por ejemplo, dimetil éter, dietil éter, diglima o triglima. En otro aspecto, el disolvente incluye un disolvente fluorado tal como, por ejemplo, un perfluoroalcano o fluorobenceno. En otro aspecto, el disolvente orgánico comprende tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, dimetoxietano, N,N-dimetilformamida o cualquier combinación de estos.

[0060] En un aspecto, la composición de electrolito puede introducirse en la cámara de reacción de la celda electroquímica por un puerto. Con referencia a la Figura 17, el puerto 9 con la válvula 10 puede utilizarse para introducir la composición de electrolito

en la cámara de reacción.

[0061] La cantidad de gas nitrógeno introducida en la cámara de reacción puede variar de acuerdo con la selección de la sal y la concentración del donante de protones. En un aspecto, la presión del gas nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 100 bar. En otro aspecto, la presión del gas nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar, 2 bar, 3 bar, 4 bar, 5 bar, 6 bar, 7 bar, 8 bar, 9 bar, 10 bar, 15 bar, 20 bar, 25 bar, 30 bar, 35 bar, 40 bar, 45 bar, 50 bar, 55 bar, 60 bar, 65 bar, 70 bar, 75 bar, 80 bar, 85 bar, 90 bar, 95 bar o 100 bar, en donde cualquier valor puede ser un extremo inferior y superior de un intervalo (por ejemplo, 5 bar a 25 bar). En un aspecto, el gas nitrógeno puede introducirse en la cámara de reacción de la celda electroquímica por un puerto. Con referencia a la Figura 17, el puerto 11 con la válvula 12 puede utilizarse para introducir gas nitrógeno en la cámara de reacción. En otro aspecto, la cámara de reacción puede estar equipada con un manómetro para medir la presión dentro de la cámara de reacción.

[0062] En un aspecto, la composición de electrolito incluye una sal de calcio y el donante de protones comprende etanol, y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar. En otro aspecto, la composición de electrolito incluye perclorato de calcio y el donante de protones comprende etanol, y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar. En otro aspecto, la composición de electrolito incluye perclorato de calcio, el donante de protones comprende etanol, el disolvente orgánico comprende dimetoximetano y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar. En otro aspecto, la composición de electrolito incluye una sal de calcio, el donante de protones comprende etanol, la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar y la corriente aplicada a la celda electroquímica tiene una densidad de corriente de alrededor de -5 mA/cm^2 a alrededor de -45 mA/cm^2 .

[0063] En un aspecto, la composición de electrolito incluye una sal de magnesio y el donante de protones comprende etanol, y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar. En otro aspecto, la composición de electrolito incluye perclorato de magnesio y el donante de protones comprende etanol, y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar. En otro aspecto, la composición de electrolito incluye perclorato de magnesio, el donante de protones comprende etanol, el disolvente orgánico comprende N,N-dimetilformamida y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar. En otro aspecto, la composición de electrolito incluye una sal de magnesio, el donante de protones comprende etanol, la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar y la corriente aplicada a la celda electroquímica tiene una densidad de corriente de alrededor de -40 mA/cm^2 a alrededor de -20 mA/cm^2 .

[0064] En un aspecto, la composición de electrolito incluye una sal de litio y el donante de protones comprende etanol, y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 100 bar. En otro aspecto, la composición de electrolito incluye perclorato de litio, el donante de protones comprende etanol, y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 100 bar. En otro aspecto, la composición de electrolito incluye perclorato de litio, el donante de protones comprende etanol, el disolvente orgánico comprende tetrahidrofurano y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 100 bar. En otro aspecto, la composición de electrolito incluye una sal de litio, el donante de protones comprende etanol, la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 100 bar y la corriente aplicada a la celda electroquímica tiene una densidad de corriente de alrededor de -150 mA/cm^2 a alrededor de 600 mA/cm^2 .

[0065] Los métodos descritos en la presente pueden realizarse mediante un proceso por lotes o continuo. En un aspecto, el proceso puede realizarse mediante un proceso

por lotes mediante el uso de un autoclave modificado. Con referencia a la Figura 9A, un autoclave con un ánodo y un cátodo posicionados dentro del autoclave puede utilizarse para producir amoníaco.

[0066] En otro aspecto, la celda electroquímica descrita en la presente puede incorporarse en un sistema para producir amoníaco de forma continua. Con referencia a la Figura 18, se prepara un tanque de mezcla 20 con la composición de electrolito. El tanque 20 puede tener un puerto para introducir electrolito en el tanque. El tanque 20 puede estar equipado con un motor para mezclar la composición de electrolito antes de la introducción en la celda electroquímica 21. En un aspecto, la composición de electrolito puede introducirse en la celda electroquímica 21 bajo presión con el uso de un compresor u otro dispositivo de presurización. Por separado, un tanque de nitrógeno 22 está conectado a la celda electroquímica 21 para introducir nitrógeno en la celda electroquímica. En un aspecto, el nitrógeno puede introducirse en la celda electroquímica 21 bajo presión con el uso de un compresor u otro dispositivo de presurización. Una fuente de voltaje 27 también está conectada a la celda electroquímica 21.

[0067] Después de que la composición de electrolito y el nitrógeno se introducen en la celda electroquímica, se produce amoníaco. En un aspecto, el amoníaco y la composición de electrolito pueden retirarse de la celda electroquímica 21 y dirigirse hacia un dispositivo para retirar o separar el amoníaco de la composición de electrolito. En un aspecto, una membrana de gas-líquido 23 puede utilizarse para separar el amoníaco de la composición de electrolito. La composición de electrolito 24 después de la generación y separación de amoníaco tiene una concentración reducida de donante de protones, en donde la base conjugada del donante de protones está presente. La composición de electrolito empobrecida 24 puede regenerarse de tal modo que la base conjugada del donante de protones se convierte en la forma protonada para que pueda reutilizarse con el fin de producir amoníaco adicional. En un aspecto, la composición de electrolito empobrecida 24 puede alimentarse hacia un sistema de regeneración de donantes de protones 25. En un aspecto, el sistema de regeneración de donantes de protones 25 es una pila de electrólisis, en donde el oxígeno y el agua se alimentan hacia el sistema de regeneración de donantes de protones 25 para convertir la base conjugada del donante de protones en el donante de protones. La composición de electrolito regenerada 26 puede alimentarse posteriormente hacia el tanque de mezcla 21, en donde puede agregarse donante de protones y/o sal adicionales según sea necesario.

[0068] Aspectos

[0069] Aspecto 1. Un método para producir amoníaco, el método comprende introducir gas nitrógeno a una presión mayor que la presión ambiente en una celda electroquímica, en donde la celda electroquímica comprende

- una cámara de reacción;
- un ánodo y un cátodo posicionados dentro de la cámara de reacción;
- una fuente de voltaje que conecta el cátodo al ánodo;
- una membrana iónicamente conductora posicionada entre el cátodo y el ánodo;

y

- una composición de electrolito que comprende (i) un disolvente orgánico, (ii) un donante de protones y (iii) una sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio, circonio, o cualquier combinación de estos, en donde la composición de electrolito está posicionada entre el ánodo y el cátodo,
- en donde se aplica una corriente a la celda electroquímica para convertir el nitrógeno en amoníaco.

[0070] Aspecto 2. El método del Aspecto 1, en donde la presión del gas nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 100 bar.

[0071] Aspecto 3. El método del Aspecto 1 o 2, en donde la sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio o circonio es una sal de tetrafluoroborato, un hexafluorofosfato, una sal de hexafluoroarseniato, una sal de perclorato, una sal de triflato, una sal de bisoxalatoborato, una sal de difluorooxalatoborato, una sal de trifluorosulfonilimida o una sal de haluro.

[0072] Aspecto 4. El método de cualquiera de los Aspectos 1-3, en donde la sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio o circonio tiene una concentración de alrededor de 0,5 M a alrededor de 4,0 M en la composición de electrolito.

[0073] Aspecto 5. El método de cualquiera de los Aspectos 1-4, en donde el donante de protones comprende un alcohol.

[0074] Aspecto 6. El método de cualquiera de los Aspectos 1-4, en donde el donante de protones comprende un alcohol alquílico, un alcohol arílico o un alcohol cicloalquílico.

[0075] Aspecto 7. El método de cualquiera de los Aspectos 1-4, en donde el donante de protones comprende un alcohol alquílico C1 a C7.

[0076] Aspecto 8. El método de cualquiera de los Aspectos 1-4, en donde el donante de protones comprende etanol.

[0077] Aspecto 9. El método de cualquiera de los Aspectos 1-8, en donde el donante de protones tiene una concentración de alrededor de 0,01 M a alrededor de 0,40 M en la composición de electrolito.

[0078] Aspecto 10. El método de cualquiera de los Aspectos 1-9, en donde el disolvente orgánico comprende un éter.

[0079] Aspecto 11. El método del Aspecto 10, en donde el éter comprende dimetil éter, dietil éter, diglima o triglima.

[0080] Aspecto 12. El método de cualquiera de los Aspectos 1-9, en donde el disolvente orgánico comprende un disolvente fluorado.

[0081] Aspecto 13. El método del Aspecto 12, en donde el disolvente fluorado comprende un perfluoroalcano o fluorobenceno.

[0082] Aspecto 14. El método de cualquiera de los Aspectos 1-9, en donde el disolvente orgánico comprende tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, dimetoxietano, N,N-dimetilformamida o cualquier combinación de estos.

[0083] Aspecto 15. El método de cualquiera de los Aspectos 1-14, en donde la corriente aplicada a la celda electroquímica tiene una densidad de corriente de alrededor de -200 mA/cm^2 a alrededor de 2500 mA/cm^2 .

[0084] Aspecto 16. El método del Aspecto 1, en donde la composición de electrolito comprende una sal de calcio y el donante de protones comprende etanol, y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar.

[0085] Aspecto 17. El método del Aspecto 16, en donde la sal de calcio es perclorato de calcio.

[0086] Aspecto 18. El método del Aspecto 16 o 17, en donde el disolvente orgánico comprende dimetoximetano.

[0087] Aspecto 19. El método de cualquiera de los Aspectos 16-18, en donde la corriente aplicada a la celda electroquímica tiene una densidad de corriente de alrededor de -5 mA/cm^2 a alrededor de -45 mA/cm^2 .

[0088] Aspecto 20. El método del Aspecto 1, en donde la composición de electrolito comprende una sal de magnesio, el donante de protones comprende etanol y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar.

[0089] Aspecto 21. El método del Aspecto 20, en donde la sal de magnesio es perclorato de magnesio.

[0090] Aspecto 22. El método del Aspecto 20 o 21, en donde el disolvente orgánico comprende N,N-dimetilformamida.

[0091] Aspecto 23. El método de cualquiera de los Aspectos 20-22, en donde la

corriente aplicada a la celda electroquímica tiene una densidad de corriente de alrededor de -40 mA/cm^2 a alrededor de -20 mA/cm^2 .

[0092] Aspecto 24. El método del Aspecto 1, en donde la composición de electrolito comprende una sal de litio, el donante de protones comprende etanol y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 100 bar.

[0093] Aspecto 25. El método del Aspecto 24, en donde la sal de litio es perclorato de litio.

[0094] Aspecto 26. El método del Aspecto 24 o 25, en donde el disolvente orgánico comprende tetrahidrofurano.

[0095] Aspecto 27. El método de cualquiera de los Aspectos 24-26, en donde la corriente aplicada a la celda electroquímica tiene una densidad de corriente de alrededor de -150 mA/cm^2 a alrededor de 600 mA/cm^2 .

[0096] Aspecto 28. El método de cualquiera de los Aspectos 16-27, en donde el etanol tiene una concentración de alrededor de 0,03 M a alrededor de 0,08 M en la composición de electrolito.

[0097] Aspecto 29. El método de cualquiera de los Aspectos 1-28, en donde el ánodo comprende níquel, platino, tungsteno, una aleación de metal, un óxido de metal o grafito.

[0098] Aspecto 30. El método de cualquiera de los Aspectos 1-29, en donde el cátodo comprende acero, níquel, cobre, titanio, molibdeno o grafito.

[0099] Aspecto 31. El método de cualquiera de los Aspectos 1-30, en donde la membrana iónicamente conductora comprende un vidrio o un polímero.

[0100] Aspecto 32. El método del Aspecto 31, en donde el polímero comprende polietileno o polipropileno.

[0101] Aspecto 33. El método de cualquiera de los Aspectos 1-32, en donde la temperatura en la cámara de reacción es de alrededor de 25°C a alrededor de 30°C .

[0102] Aspecto 34. El método de cualquiera de los Aspectos 1-33, en donde (i) la corriente se aplica por un primer período de tiempo, (ii), la corriente se apaga por un segundo período de tiempo, y (iii) la corriente se aplica por un tercer período de tiempo.

[0103] Aspecto 35. El método de cualquiera de los Aspectos 1-34, en donde la composición de electrolito se agita en la celda electroquímica.

[0104] Aspecto 36. El método de cualquiera de los Aspectos 1-35, en donde la cámara de reacción comprende acero inoxidable.

[0105] Aspecto 37. El método de cualquiera de los Aspectos 1-36, en donde la cámara de reacción comprende un primer puerto para introducir la composición de electrolito en la cámara de reacción y un segundo puerto para introducir nitrógeno en la cámara de reacción.

[0106] Aspecto 38. El método de cualquiera de los Aspectos 1-37, en donde la cámara de reacción comprende un manómetro para medir la presión dentro de la cámara de reacción.

[0107] Aspecto 39. El método de cualquiera de los Aspectos 1-38, en donde después de que se produce amoníaco, se extrae el amoníaco de la cámara de reacción.

[0108] Aspecto 40. El método de cualquiera de los Aspectos 1-39, en donde después de que se produce amoníaco, (i) se extrae la composición de electrolito que comprende amoníaco de la cámara de reacción y (ii) se extrae el amoníaco de la composición de electrolito.

[0109] Aspecto 41. El método del Aspecto 40, en donde después de la extracción de amoníaco, la composición de electrolito se regenera y se introduce en la cámara de reacción.

[0110] Aspecto 42. El método de cualquiera de los Aspectos 1-41, en donde el método se realiza de forma continua para producir amoníaco.

EJEMPLOS

[0111] Los siguientes ejemplos se exponen con el fin de proporcionar a un experto en la técnica una divulgación y descripción completas de cómo se fabrican y evalúan los compuestos, composiciones, artículos, dispositivos y/o métodos reivindicados en la presente, y se pretende que sean meramente ejemplos de la divulgación y no se pretende que limiten el alcance de lo que los inventores consideran como su divulgación. Se han realizado esfuerzos para garantizar la precisión con respecto a los números (por ejemplo, cantidades, temperatura, etc.), pero deben tenerse en cuenta algunos errores y desviaciones. A menos que se indique lo contrario, las partes son partes en peso, la temperatura está en °C o es la temperatura ambiente, y la presión es atmosférica o similar.

[0112] Ejemplo 1 – Sistema de litio

[0113] Materiales y métodos

[0114] Experimentos electroquímicos

[0115] Todos los experimentos de síntesis electroquímica de amoníaco se llevaron a cabo en una celda de vidrio de un solo compartimiento de 2 electrodos, encerrada en un autoclave electroquímico diseñado a medida y colocado en una caja a prueba de explosiones. Para los experimentos de referencia y el efecto de la presión, las soluciones de electrolito consistieron en LiClO_4 2 M disuelto en THF que contenía EtOH 0,065 M. Para estudiar el efecto de la concentración de EtOH, se utilizaron las siguientes concentraciones de solución, LiClO_4 2 M + EtOH 0,0325 M, LiClO_4 2 M + EtOH 0,0487 M, LiClO_4 2 M + EtOH 0,065 M, LiClO_4 2 M + EtOH 0,097 M, LiClO_4 2 M + EtOH 0,13 M, LiClO_4 2 M + EtOH 0,1625 M, LiClO_4 2 M + EtOH 0,325 M en THF. Concentraciones de solución para investigar el efecto de diferentes fuentes de protones: LiClO_4 2 M + MeOH 0,1 M, LiClO_4 2 M + EtOH 0,1 M, LiClO_4 2 M + 1-PrOH 0,1 M, LiClO_4 2 M + 1-BuOH 0,1 M, LiClO_4 2 M + 1-PeOH 0,1 M en THF. Para los experimentos que involucraban LiBF_4 , se utilizó EtOH 0,065 M en THF con concentraciones variables de LiBF_4 (1 M, 2 M, 3 M, 4 M). La solución de electrolito se presaturó con N_2 mediante el uso de un controlador de flujo másico a una velocidad de flujo de 200 sccm durante 10 minutos. La espuma de Ni se utiliza como cátodo. Se utilizó espuma de Ni nueva para cada serie y, antes de las pruebas electroquímicas, se enjuagó con EtOH durante 10 minutos para eliminar la contaminación por agua, seguido de secado en horno a 80 °C durante 20 minutos. Se utilizó un ánodo plano de Pt. Después de cada reacción, se sonicó en acetona durante 15 minutos, seguido de sonicación en etanol durante otros 15 minutos y, luego, se secó en horno a 80 °C durante 20 minutos. La espuma de Ni seca y el ánodo de Pt se soldaron por puntos con alambre de Cu y cinta de Cu para lograr una buena conexión eléctrica. La celda de vidrio de un solo compartimiento y una barra agitadora magnética se secan a 80 °C durante 1 hora. El ánodo y el cátodo están separados por ~1 cm y el área superficial del cátodo orientada hacia el ánodo es de 4 cm². Después de ensamblar la celda en el autoclave, se purgó con N_2 directamente desde el cilindro de gas 10 veces para eliminar todo el oxígeno y otros contaminantes atmosféricos presentes dentro del autoclave antes de un experimento electroquímico. Luego, se transfirió a la caja de guantes junto con el compresor de aire. Finalmente, la presión se aumenta hasta 20 bar y se despresuriza tres veces con el fin de purgar cualquier contaminante atmosférico restante y, luego, se llena hasta la presión deseada. Posteriormente, los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo mediante el uso de un potencióstato (*Biologic SP 300*) y el montaje se agitó a 700 rpm. La cronopotenciometría se realizó con una estrategia de conmutación de corriente de -150 mA/cm² durante 2 min, seguida de 0 mA/cm² (en lo sucesivo denominado potencial de reposo) durante 2 min, dependiendo de si el potencial del WE necesitaba aumentarse, disminuirse o estabilizarse. Cabe señalar que todos los experimentos se llevaron a cabo a

temperatura ambiente.

[0116] Cuantificación colorimétrica de productos

[0117] El NH_3 se cuantificó mediante el método del azul de indofenol mediante el uso de un ²²método de adiciones estándar¹¹ para tener en cuenta los cambios en la apariencia y las propiedades de la solución de electrolito después de la reacción electroquímica. En este método, la muestra de electrolito posterior a la reacción se diluye de 100 a 400 veces con H_2SO_4 0,1 M para llevar la concentración a los límites detectables. Después de la dilución, el amoníaco presente estará en forma de ion de amonio. Posteriormente, la solución se centrifuga dos veces durante 15 minutos cada vez para obtener una solución transparente. Las soluciones de calibración se preparan mediante el uso de NH_4Cl 0,01 M como solución madre y diluyéndola aún más para hacer soluciones de calibración de NH_4Cl de 100 a 500 μM en H_2SO_4 . La solución en blanco se prepara agregando 500 μL de H_2SO_4 , 500 μL de nitroprusiato de fenol y 500 μL de hipoclorito de sodio alcalino. Se llenaron 6 viales de muestra, cada uno con alícuotas de 400 μL de la solución diluida y centrifugada posterior a la reacción y 100 μL de soluciones estándar acuosas internas (H_2SO_4 0,1 M, NH_4Cl de 100 μM a 500 μM en H_2SO_4 0,1 M) junto con 500 μL de nitroprusiato de fenol, seguido de 500 μL de hipoclorito de sodio alcalino. Las mezclas se incubaron en la oscuridad durante 30 minutos a temperatura ambiente. La muestra cambia de color, pasando de incolora a azul. Se escaneó la absorbancia de la muestra en función de las longitudes de onda de 400 a 800 nm mediante el uso de un espectrómetro visible (*Espectrómetro Visible Genesys 30*). La absorbancia máxima se observó a 632 nm y, por lo tanto, se eligió 632 nm para medir las absorbancias y cuantificar el NH_3 . La relación entre la intersección y la pendiente corresponde a los moles de amoníaco en la muestra de prueba. Después de calcular los moles, se determina la concentración y la densidad de corriente parcial.

[0118] Experimentos de control

[0119] Para realizar un experimento en blanco con Ar, el electrolito se presaturó con Ar en lugar de N_2 y, después de la inyección en la celda del autoclave, el procedimiento de bombeo y purga se llevó a cabo con Ar en lugar de N_2 . Se llevó a cabo un experimento de ciclado electroquímico con conmutación que casi no presentó corriente de amoníaco. También se llevaron a cabo experimentos con corrientes de conmutación y composición de electrolito estándar a excepción del EtOH 0,1 M, y no se observó corriente de amoníaco. Para contemplar el efecto de las corrientes de conmutación, se realizó una prueba electroquímica con 2 horas continuas de tiempo de trabajo y sin conmutación.

[0120] Cálculos de eficiencia energética

[0121] La eficiencia energética para la síntesis de amoníaco mediada por Li se define como la relación entre la cantidad de energía contenida en el amoníaco producido durante la reacción y la energía total utilizada por el sistema mediado por Li a través del potencióstato.

$$EE = \frac{\Delta G \times i \times t}{n \times F \times V \times Q}$$

donde F es la constante de Faraday, V es el voltaje total de la celda, i es la corriente de NH_3 , ΔG es la energía libre de Gibbs de la reacción de oxidación de NH_3 (339 kJ/mol), Q es la carga total transferida y n es el número de electrones transferidos durante la reacción por cada mol de NH_3 . La eficiencia de voltaje se calcula mediante el uso de la corriente total en lugar de la corriente de NH_3 .

[0122] Resultados y análisis

[0123] Evaluación comparativa de LiMAS - conmutación óptima y selectividades independientes del potencial

[0124] Los experimentos de referencia se realizaron a 6 bar y a temperatura ambiente

mediante el uso de una celda de dos electrodos sin separador colocada en un montaje de autoclave modificado. En la información de respaldo se proporcionan detalles de la celda electroquímica de alta presión. Aquí, se utilizó espuma de Ni como cátodo y Pt como ánodo. El electrolito está compuesto por LiClO_4 2 M y EtOH 0,1 M disueltos en THF. Se utilizó la estrategia de conmutación de corriente con 2 min de tiempo de trabajo y 2 min de tiempo de reposo para estabilizar la SEI. El tiempo total de ejecución fue de 4 h. La densidad de corriente de reposo se mantuvo en 0 mA/cm^2 (es decir, circuito abierto) y se aplicaron diferentes densidades de corriente de trabajo. El NH_3 se cuantificó mediante el uso de el método de adiciones.¹¹

[0125] Cuando se aumenta la densidad de corriente (CD) aplicada, las CD de NH_3 aumentan, mientras que las FE de NH_3 se mantienen constantes en un valor promedio de ~15 % (Figuras 1A y 1B). Esto indica que la tasa de producción de NH_3 y H_2 aumenta proporcionalmente con el aumento de la densidad de corriente. Esto también implica que la relación entre las tasas de protólisis de Li y de protólisis de Li_3N es independiente del potencial. Por lo tanto, el comportamiento independiente del potencial podría deberse a una cobertura fraccional fija de Li_3N sobre el cátodo, ya que la protólisis es una etapa termoquímica. La cobertura de Li_3N se equilibra mediante reacciones de nitruración y protólisis, que a su vez están directamente relacionadas con la presión de N_2 y el donante de protones, respectivamente. Además de estos dos factores, el anión de la sal de Li, su concentración y el disolvente también afectan la cinética de la LiMAS. Por lo tanto, se investigan estos parámetros.

[0126] El tiempo de conmutación cumple una función en la estabilización del voltaje de la celda al mantener la estabilidad de la SEI. La deposición de Li ocurre principalmente durante el tiempo de trabajo (cuando se aplica la densidad de corriente negativa). La nitruración de Li, la protólisis de Li_3N y la protólisis de Li son las etapas limitantes de la velocidad. Durante el tiempo de reposo (cuando la densidad de corriente es cero), la deposición de Li se detiene y dominan las etapas de nitruración y protólisis. La nitruración de Li depende de la presión de N_2 . La protólisis de Li_3N y la protólisis de Li dependen de la concentración del donante de protones. La FE de NH_3 depende tanto de la nitruración de Li como de la protólisis de Li_3N . Por lo tanto, se considera que los parámetros de presión de N_2 y concentración de EtOH son interdependientes. Toma un tiempo desarrollar la interfase de electrolito sólido estable (alrededor de 1 h) que forma una capa pasivadora alrededor del cátodo, lo que impide la oxidación del electrolito. La capa pasivadora es permeable solo a los iones Li^+ , N_2 , H_2 , NH_3 y H^+ , lo que impide que el THF entre en contacto con el electrodo.

[0127] Los tiempos de conmutación también afectan el transporte de masa. Se ha determinado experimentalmente que, en el tiempo de reposo, el potencial de circuito abierto debe ser cercano a ~3 V (potencial de reducción de equilibrio del Li^+) para lograr una SEI estable y la formación de NH_3 . Si el potencial de circuito abierto desciende por debajo de 3 V, la formación de H_2 se ve favorecida por la protólisis de Li. Por lo tanto, el tiempo de reposo debe ser óptimo para mantener el potencial de circuito abierto cercano a ~3 V. La velocidad de agitación también afecta la protólisis de Li_3N y de Li, y podría variar según el tamaño y el tipo de agitador utilizado. Si el potencial de circuito abierto desciende muy por debajo de 3 V, se puede volver a llevar a 3 V reduciendo el tiempo de reposo, el tiempo de trabajo y la velocidad de agitación. Si el potencial de circuito abierto supera los 3 V, se puede volver a llevar a 3 V aumentando el tiempo de reposo, disminuyendo el tiempo de trabajo y aumentando la velocidad de agitación. Para estabilizar la SEI, un tiempo de trabajo de 2 min y un tiempo de reposo de 2 min resultan óptimos, según nuestras observaciones. A mayores densidades de corriente aplicadas, se producen muchas oscilaciones en el potencial total de la celda debido al calor generado, lo que da como resultado barras de error sustanciales. Para estudios posteriores, se utilizaron -150 mA/cm^2 con

tiempos de trabajo de 2 min y de reposo de 2 min, ya que las oscilaciones del sistema son menores y resulta fácil realizar esos experimentos a escala de laboratorio.

[0128] Efecto de la presión de N_2 y de la concentración del donante de protones

[0129] Para evaluar el efecto de la presión de N_2 , se midieron la FE de NH_3 y la CD de NH_3 al aumentar las presiones de N_2 de 1 bar a 100 bar con una concentración fija de EtOH de 0,065 M. Las Figuras 2A y 2B muestran la FE y la CD de NH_3 en función de la presión. A medida que la presión variaba de 1 bar a 15 bar, la FE de NH_3 aumentó gradualmente con un incremento más pronunciado de 15 bar a 20 bar, más allá del cual la FE de NH_3 se mantuvo constante a pesar de aumentar la presión de N_2 hasta 100 bar. A medida que aumenta la presión, aumenta la solubilidad del N_2 en la solución de electrolito, lo que incrementa la concentración de N_2 disuelto, el cual reacciona con el Li electrodepositado para formar Li_3N . Luego, el Li_3N es protonado por el etanol para formar NH_3 y el ion Li^+ . El aumento de la presión garantiza un exceso de disponibilidad de Li_3N . Por lo tanto, la velocidad de protonación está limitada por el transporte de masa del EtOH. Por ende, a pesar de elevar las presiones a 100 bar para aumentar la concentración de N_2 disuelto y de Li_3N , no se observan cambios en la FE de NH_3 . La FE máxima de NH_3 obtenida fue de ~35 % a una presión óptima de 20 bar.

[0130] A presiones superiores a 20 bar, la reacción se encuentra en el régimen limitado por EtOH (es decir, limitado por H^+). Se ha propuesto anteriormente que la FE de NH_3 aumenta al incrementar las presiones y las concentraciones del donante de protones. Sin embargo, como se muestra en la Figura 2, existe una tendencia limitante. Se comienza estudiando el efecto de la concentración de etanol a una presión de N_2 de 20 bar. A medida que aumenta la concentración de etanol, la FE y la CD de NH_3 aumentan hasta una concentración de etanol de 0,065 M, punto a partir del cual la FE y la CD de NH_3 disminuyen. La disminución de la FE y de la CD puede asociarse a una mayor protonación del Li en lugar de la protonación del Li_3N . La concentración óptima de etanol que se observó fue de 0,065 M para lograr la máxima FE de NH_3 . A presiones más altas, como 50 bar y 100 bar, la tendencia sigue siendo la misma y la FE máxima de NH_3 se mantiene en ~35 % a una concentración óptima de etanol de 0,065 M. La Figura 3 muestra el efecto de las concentraciones de protones sobre la FE de NH_3 y la CD de NH_3 .

[0131] Efecto del tipo de donante de protones y del pKa

[0132] La disponibilidad de protones depende de la concentración del donante de protones y del pKa del alcohol. Para investigar el efecto del pKa, se utilizan en la LiMAS diferentes fuentes de protones de alcoholes de cadena lineal, tales como metanol (pKa = 15,5), etanol (pKa = 15,9), 1-propanol (pKa = 16,85), 1-butanol (pKa = 17) y 1-pentanol (pKa = 16,84). La concentración de las fuentes de protones se mantuvo en 0,1 M y la presión de N_2 se mantuvo en 20 bar. La Figura 4 muestra la FE y la CD de NH_3 en función de diferentes fuentes de protones. El 1-butanol muestra la FE de NH_3 más alta (20,762 %), seguido del etanol (15,46 %), 1-propanol (13,94 %), 1-pentanol (11,80 %) y metanol (8,98 %). La variación de las FE parece seguir la tendencia del pKa. El pKa también aumenta al incrementar la longitud de la cadena alquílica del metanol al 1-butanol y luego disminuye. El papel de los donantes de protones y su influencia en la FE de NH_3 no se conoce bien en la bibliografía. El donante de protones podría influir en la SEI al permitir una difusión óptima del N_2 y del donante de protones para llegar a la superficie del electrodo, promoviendo así la FE de NH_3 . Se requiere un análisis in situ de la SEI para comprender la función de los donantes de protones en la determinación de la selectividad de NH_3 .

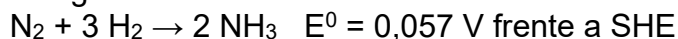
[0133] Efecto del anión de la sal de Li

[0134] Las condiciones óptimas para la máxima selectividad de NH_3 son una presión de N_2 de 20 bar y etanol 0,065 M. Hasta el momento, los experimentos se han

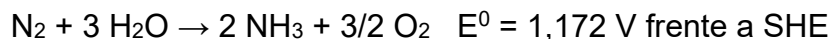
realizado con electrolitos de $\text{LiClO}_4/\text{THF}$. El tamaño de un anión en un electrolito 1:1 cumple una función importante en la alteración de la estructura de solvatación de los iones Li^+ y la distribución del potencial en la doble capa eléctrica. Según la ecuación de Poisson-Boltzmann dependiente del tamaño, el aumento del tamaño de un anión disminuirá la densidad local de Li^+ , así como el campo eléctrico local cerca del cátodo. Es bien sabido por la bibliografía sobre baterías de metal de Li que la SEI se vuelve estable (es decir, crecimiento de metal de Li no dendrítico) cuando el gradiente de Li^+ y el campo eléctrico cerca del cátodo no son elevados.¹⁹ Para investigar el efecto del anión, se cambia el anión de ClO_4^- de un tamaño de $\sim 0,24$ nm a BF_4^- de un tamaño de $\sim 0,3$ nm. Las condiciones óptimas para la LiMAS se evalúan para el electrolito de LiBF_4/THF . Se espera que el LiBF_4 proporcione un mayor rendimiento al estabilizar la SEI. Sin embargo, el LiBF_4 es costoso y muy sensible a la humedad. La Figura 5 muestra la FE de NH_3 y la CD de NH_3 en función de la concentración de LiBF_4 . A medida que aumenta la concentración de LiBF_4 , la FE de NH_3 y la CD de NH_3 aumentan debido a la deposición estable de Li y a la mayor conductividad del electrolito. Se observa una FE máxima de NH_3 de ~ 70 % y una CD de NH_3 de ~ 100 mA/cm² a una concentración de LiBF_4 de 3 M. Más allá de la concentración de LiBF_4 de 3 M, la FE de NH_3 y la CD de NH_3 caen a medida que la viscosidad de la solución aumenta a concentraciones más altas, lo que reduce así la conductividad de la solución.

[0135] *Eficiencias energéticas de LiMAS*

[0136] Las eficiencias energéticas se calculan multiplicando la eficiencia faradaica y la eficiencia de voltaje para todas las condiciones de proceso estudiadas anteriormente. La eficiencia de voltaje es la relación entre el potencial de equilibrio de la reacción redox y el voltaje real de la celda. Normalmente, el potencial de equilibrio se elige para la reacción redox global que ocurre en la celda. Dependiendo de la fuente de protones, podría ser una de las siguientes reacciones redox:



O



[0137] Sin embargo, en este estudio no se utilizó ni H_2 ni H_2O para generar protones. Lo más probable es que los protones se generaran a partir de la oxidación de EtOH o THF en el ánodo. Dado que el potencial de equilibrio para la oxidación de EtOH a CO_2 es de $\sim 0,10$ V frente a SHE, y del THF a THF-OH es de 0,85 V frente a SHE, el potencial de equilibrio para la síntesis de NH_3 es de 0,043 V frente a SHE para el EtOH y de $\sim 0,8$ V frente a SHE para el THF como fuentes de protones. En un caso ideal, los protones deberían derivarse de la disociación del agua, lo que produciría la mayor eficiencia de voltaje entre todas las fuentes de protones. La Figura 6 muestra la eficiencia faradaica medida experimentalmente, la eficiencia de voltaje obtenida mediante el uso de 1,172 V frente a SHE (es decir, agua como fuente de protones) y la eficiencia energética para diferentes condiciones operativas. La eficiencia energética no cambia mucho, ya que la mayoría de los experimentos se realizaron a una densidad de corriente de trabajo fija, para la cual el potencial total de la celda sigue siendo casi el mismo en todas las condiciones estudiadas. La eficiencia energética máxima observada es de ~ 9 %. La menor eficiencia energética se debe principalmente a una menor eficiencia de voltaje. Esto se debe a que la celda electroquímica utilizada en este estudio fue un vial con electrodos sumergidos en el electrolito, lo que presenta pérdidas óhmicas excesivas. Los detalles de los cálculos de eficiencia energética se proporcionan en la sección de métodos.

[0138] La eficiencia de voltaje determina principalmente la eficiencia energética de la LiMAS. La eficiencia de voltaje depende en gran medida de la fuente de protones, tal como H_2O , H_2 , alcoholes u otro portador de hidrógeno. La Figura 7 muestra la

eficiencia de voltaje frente al potencial de la celda para diversas fuentes de protones. Se puede observar que la eficiencia más alta se puede obtener cuando los protones se derivan de H_2O . Sin embargo, resulta un desafío utilizar H_2O en la LiMAS. La eficiencia de voltaje disminuye en el siguiente orden de las fuentes de protones: $\text{H}_2\text{O} \gg \text{H}_2 > \text{Alcoholes}$. Además, para evitar la oxidación del metal de Li, los potenciales operativos deben ser inferiores al potencial de equilibrio de Li^+/Li en THF, que es de -2,98 V frente a SHE.²⁰ El potencial mínimo de la celda con oxidación de H_2O en el ánodo y deposición de Li en el cátodo es, por lo tanto, de 1,23 V – (-2,98 V) = 4,21 V. Esto limita la eficiencia energética de la LiMAS al 27,83 %.

[0139] Análisis tecnoeconómico

[0140] Se utilizó un modelo tecnoeconómico preliminar de LiMAS previamente reportado²¹ para la producción de NH_3 verde, ampliado linealmente a un nivel industrial de 1 000 000 de toneladas anuales, suponiendo que no existen beneficios de economía de escala. Las estimaciones de CapEx reportadas de \$384 por tonelada²¹ a 4 mA/cm² se escalaron linealmente con la densidad de corriente de NH_3 . Dado que las presiones operativas en este estudio son más altas (~20 bar) que las del sistema utilizado en el análisis tecnoeconómico previo, también se consideraron los costos adicionales de CapEx asociados con las celdas electroquímicas basadas en autoclave de alta presión para el funcionamiento continuo. Se supuso una única unidad de autoclave como 40 pilas de 500 celdas electroquímicas de 0,2 m² de área de electrodo conectadas con una única línea de alta presión. El costo de CapEx adicional asociado a un autoclave de alta presión es de USD 100 000. La cantidad de unidades de autoclave requeridas se escala linealmente con la densidad de corriente. La Figura 8A muestra una reducción drástica en el costo de CapEx con el aumento de la densidad de corriente. A una CD de NH_3 óptima de 100 mA/cm², el CapEx estimado es de USD 84 por tonelada de NH_3 , lo que es un 78 % menos que el proceso LiMAS a presión ambiente (USD 384 por tonelada)²¹ y un 84 % menos que el proceso Haber-Bosch verde modificado (USD 522 por tonelada).

[0141] El costo de OpEx incluye el costo de electricidad para operar los autoclaves y el costo de los servicios públicos para operar los equipos auxiliares. El costo de electricidad se asumió en USD 10/MWh, mientras que el requerimiento de servicios públicos para los equipos auxiliares se fijó en USD 88 por tonelada²¹ de NH_3 . El costo de OpEx aumenta linealmente con el voltaje de la celda, como se muestra en la Figura 8B. Como se muestra en la Figura 7, la LiMAS requiere un mínimo de 4,21 V con H_2O como fuente de protones y de 2,98 V con H_2 como fuente de protones. Esto da como resultado un costo de OpEx estrictamente mínimo de USD 287 por tonelada con H_2O y USD 229 por tonelada con H_2 como fuentes de protones. Considerando las pérdidas por sobrepotencial requeridas en el ánodo y el cátodo, un voltaje de celda de 6 V es un potencial operativo razonable para fines prácticos. Con un potencial operativo de 6 V, el costo de OpEx es de USD 372 por tonelada con una eficiencia energética de ~20 %. Este costo de OpEx proyectado es un 53 % menor que el de la LiMAS a presión ambiente (USD 790 por tonelada) y un 18 % menor que el proceso Haber-Bosch verde modificado (USD 454 por tonelada).

[0142] La operación de la planta de LiMAS a 100 mA/cm² de CD de NH_3 y a un voltaje de celda de 6 V daría como resultado un costo de NH_3 verde de USD 456 por tonelada, lo que permitiría una reducción > 61 % en el costo de NH_3 con respecto a la LiMAS a presión ambiente y una reducción > 53 % en el NH_3 con respecto al sistema Haber-Bosch verde modificado a la misma escala. Esta reducción sustancial en los gastos de capital y operativos subraya la viabilidad económica de la LiMAS de alta presión a gran escala. Los hallazgos señalan el potencial de un profundo cambio en la industria de producción de amoníaco, lo que promete beneficios ambientales y ventajas económicas significativas. Anticipamos que el precio de mercado de la producción de

NH₃ verde con base en este proceso será viable por debajo de los <USD 400/tonelada, incluyendo un período de recuperación descontado inferior a cuatro años. El precio objetivo con esta tecnología de cara al futuro es inferior a USD 100/tonelada.

[0143] Conclusiones

[0144] La síntesis de amoníaco mediada por Li (LiMAS) es un enfoque prometedor para sintetizar NH₃ de forma electroquímica. El esquema de síntesis de NH₃ en la LiMAS involucra tres etapas importantes: electrodeposición de Li⁺, nitruración de Li y protólisis de Li₃N. La electrodeposición de Li⁺ seguida de la estabilización de la interfase de electrolito sólido (SEI) es la parte más importante de la LiMAS para garantizar un funcionamiento y un voltaje de la celda estables. El reactor de LiMAS se opera con un perfil de corriente de onda cuadrada en el que se aplica la densidad de corriente de trabajo durante 2 minutos, seguida de un período de reposo de 2 minutos a voltaje de circuito abierto. El perfil de corriente de onda cuadrada ayuda a mejorar la SEI y la estabilidad del voltaje. También equilibra el tiempo de reacción para la nitruración de Li durante el período de trabajo y la protólisis de Li₃N durante el período de reposo, lo cual también rige la cobertura de Li₃N.

[0145] Una reacción secundaria que involucra la protólisis de Li también da como resultado la formación de H₂ que suprime la nitruración de Li. Dado que ambas etapas limitantes de la velocidad —la protólisis de Li para el H₂ y la protólisis de Li₃N para el NH₃— son termoquímicas, la FE de NH₃ no cambia al aumentar el voltaje de la celda o la densidad de corriente aplicada. Sin embargo, la disponibilidad de N₂ y protones puede afectar directamente la nitruración de Li y la protólisis de Li₃N, lo que afecta así la selectividad de NH₃. A medida que la presión se aumenta hasta 20 bar, la FE de NH₃ aumenta y alcanza un valor máximo de ~35 %. Más allá de 20 bar, la presión de N₂ no tiene efecto sobre la FE de NH₃, lo que indica que la protólisis de Li₃N podría estar limitada por el transporte de masa de los donantes de protones. El aumento de la concentración de donantes de protones reduce la limitación de transferencia de masa y muestra una mejora en la FE de NH₃. Sin embargo, después de un cierto límite de concentración, el aumento adicional en la concentración del donante de protones disminuye la FE de NH₃, lo que podría deberse al aumento en la velocidad de protólisis de Li. Se observa un comportamiento similar en las tres presiones estudiadas (20, 50 y 100 bar), y una mayor concentración de etanol no mejoró el rendimiento a presiones más altas. El pKa del donante de protones también puede afectar la disponibilidad de protones. El pKa aumenta al incrementar la longitud de la cadena alquílica del donante de protones desde el metanol hasta el 1-butanol y luego disminuye para el 1-pentanol. La FE de NH₃ también sigue la misma tendencia, produciendo una FE máxima para el 1-butanol. La disminución del coeficiente de difusión con el aumento de la longitud de la cadena alquílica también puede tener algún efecto sobre la transferencia de masa del donante de protones y la FE de NH₃.

[0146] El anión de la sal de Li también puede afectar la estabilidad de la SEI y la FE de NH₃. El aumento del tamaño del anión disminuye el gradiente de Li⁺ y el campo eléctrico en el cátodo, lo que, según se ha reportado previamente, favorece la deposición de metal de Li sin dendritas. El reemplazo del anión ClO₄⁻ por un anión BF₄⁻ más grande mejoró el rendimiento de la LiMAS. Se observa una FE de NH₃ máxima de ~70 % y una densidad de corriente de NH₃ máxima de ~-100 mA/cm² a una densidad de corriente aplicada de -150 mA/cm², cuando se utiliza una concentración de etanol de 0,065, una presión de N₂ de 20 bar y LiBF₄ 3 M. Actualmente, el papel de la SEI para comprender la FE de NH₃ no se comprende bien en la bibliografía y se requieren estudios in situ, tales como estudios de XPS a presión ambiente y de reflectividad de neutrones para sondear la SEI in situ y tal vez en condiciones operando.

[0147] La fuente de protones en la LiMAS cumple una función crucial para lograr una mayor eficiencia energética. El requisito de mantener el potencial catódico por debajo del potencial de equilibrio del recubrimiento de Li (es decir, -2,98 V frente a SHE) limita la eficiencia energética alcanzable. La eficiencia energética disminuye en el orden $\text{H}_2\text{O} \gg \text{H}_2 > \text{alcoholes}$. La eficiencia energética máxima alcanzable es del 27,83 % mediante el uso de H_2O como fuente de protones, pero resulta sumamente difícil materializar un sistema LiMAS de este tipo. Un análisis tecnoeconómico preliminar muestra que la LiMAS a alta presión es significativamente mejor que la LiMAS a presión ambiente y que el proceso Haber-Bosch modificado. La operación de la planta de LiMAS a 100 mA/cm^2 de densidad de corriente de NH_3 y un voltaje de celda de 6 V producirá NH_3 verde a un costo con todo incluido de USD 456 por tonelada, lo que permite una reducción $> 61 \%$ en el costo del NH_3 con respecto a la LiMAS a presión ambiente y una reducción $> 53 \%$ en el NH_3 con respecto al sistema Haber-Bosch verde modificado de la misma escala. Esta reducción sustancial en los gastos de capital y operativos subraya la viabilidad económica de la LiMAS de alta presión a gran escala.

[0148] Referencias para el Ejemplo 1

- (1) Erisman, J. W.; Sutton, M. A.; Galloway, J.; Klimont, Z.; Winiwarter, W. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature geoscience* **2008**, 1 (10), 636-639.
- (2) Wang, L.; Xia, M.; Wang, H.; Huang, K.; Qian, C.; Maravelias, C. T.; Ozin, G. A. Greening ammonia toward the solar ammonia refinery. *Joule* **2018**, 2 (6), 1055-1074.
- (3) Andersen, S. Z.; Statt, M. J.; Bukas, V. J.; Shapel, S. G.; Pedersen, J. B.; Krempel, K.; Saccoccio, M.; Chakraborty, D.; Kibsgaard, J.; Vesborg, P. C. Increasing stability, efficiency, and fundamental understanding of lithium-mediated electrochemical nitrogen reduction. *Energy & Environmental Science* **2020**, 13 (11), 4291-4300.
- (4) Lazouski, N.; Schiffer, Z. J.; Williams, K.; Manthiram, K. Understanding continuous lithium-mediated electrochemical nitrogen reduction. *Joule* **2019**, 3 (4), 1127-1139.
- (5) Fichter, F.; Girard, P.; Erlenmeyer, H. Elektrolytische Bindung von komprimiertem Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur. *Helvetica Chimica Acta* **1930**, 13 (6), 1228-1236.
- (6) Tsuneto, A.; Kudo, A.; Sakata, T. Lithium-mediated electrochemical reduction of high pressure N_2 to NH_3 . *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 367 (1-2), 183-188.
- (7) Lazouski, N.; Chung, M.; Williams, K.; Gala, M. L.; Manthiram, K. Non-aqueous gas diffusion electrodes for rapid ammonia synthesis from nitrogen and water-splitting-derived hydrogen. *Nature Catalysis* **2020**, 3 (5), 463-469.
- (8) Lazouski, N.; Steinberg, K. J.; Gala, M. L.; Krishnamurthy, D.; Viswanathan, V.; Manthiram, K. Proton donors induce a differential transport effect for selectivity toward ammonia in lithium-mediated nitrogen reduction. *ACS Catalysis* **2022**, 12 (9), 5197-5208.
- (9) Cherepanov, P. V.; Krebsz, M.; Hodgetts, R. Y.; Simonov, A. N.; MacFarlane, D. R. Understanding the factors determining the faradaic efficiency and rate of the lithium redox-mediated N_2 reduction to ammonia. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, 125 (21), 11402-11410.
- (10) Rakov, D.; Hasanpoor, M.; Baskin, A.; Lawson, J. W.; Chen, F.; Cherepanov, P. V.; Simonov, A. N.; Howlett, P. C.; Forsyth, M. Stable and Efficient Lithium Metal Anode Cycling through Understanding the Effects of Electrolyte Composition and Electrode Preconditioning. *Chemistry of Materials* **2021**, 34 (1), 165-177.
- (11) Suryanto, B. H.; Matuszek, K.; Choi, J.; Hodgetts, R. Y.; Du, H.-L.; Bakker, J. M.; Kang, C. S.; Cherepanov, P. V.; Simonov, A. N.; MacFarlane, D. R. Nitrogen reduction to ammonia at high efficiency and rates based on a phosphonium proton shuttle.

Science **2021**, 372 (6547), 1187-1191.

(12) Du, H.-L.; Chatti, M.; Hodgetts, R. Y.; Cherepanov, P. V.; Nguyen, C. K.; Matuszek, K.; MacFarlane, D. R.; Simonov, A. N. Electroreduction of nitrogen with almost 100% current-to-ammonia efficiency. *Nature* **2022**, 609 (7928), 722-727.

(13) Sažinas, R.; Andersen, S. Z.; Li, K.; Saccoccio, M.; Krempel, K.; Pedersen, J. B.; Kibsgaard, J.; Vesborg, P. C. K.; Chakraborty, D.; Chorkendorff, I. Towards understanding of electrolyte degradation in lithium-mediated non-aqueous electrochemical ammonia synthesis with gas chromatography-mass spectrometry. *RSC advances* **2021**, 11 (50), 31487-31498.

(14) Sažinas, R.; Li, K.; Andersen, S. Z.; Saccoccio, M.; Li, S.; Pedersen, J. B.; Kibsgaard, J.; Vesborg, P. C.; Chakraborty, D.; Chorkendorff, I. Oxygen-Enhanced Chemical Stability of Lithium-Mediated Electrochemical Ammonia Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, 13 (20), 4605-4611.

(15) Li, K.; Andersen, S. Z.; Statt, M. J.; Saccoccio, M.; Bukas, V. J.; Krempel, K.; Sažinas, R.; Pedersen, J. B.; Shadravan, V.; Zhou, Y. Enhancement of lithium-mediated ammonia synthesis by addition of oxygen. *Science* **2021**, 374 (6575), 1593-1597.

(16) Li, K.; Shapel, S. G.; Hochfilzer, D.; Pedersen, J. B.; Krempel, K.; Andersen, S. Z.; Sažinas, R.; Saccoccio, M.; Li, S.; Chakraborty, D. Increasing Current Density of Li-Mediated Ammonia Synthesis with High Surface Area Copper Electrodes. *ACS Energy Letters* **2021**, 7 (1), 36-41.

(17) Li, S.; Zhou, Y.; Li, K.; Saccoccio, M.; Sažinas, R.; Andersen, S. Z.; Pedersen, J. B.; Fu, X.; Shadravan, V.; Chakraborty, D. Electrosynthesis of ammonia with high selectivity and high rates via engineering of the solid-electrolyte interphase. *Joule* **2022**, 6 (9), 2083-2101.

(18) Fu, X.; Pedersen, J. B.; Zhou, Y.; Saccoccio, M.; Li, S.; Sažinas, R.; Li, K.; Andersen, S. Z.; Xu, A.; Deissler, N. H. Continuous-flow electrosynthesis of ammonia by nitrogen reduction and hydrogen oxidation. *Science* **2023**, 379 (6633), 707-712.

(19) Xu, X.; Liu, Y.; Hwang, J. Y.; Kapitanova, O. O.; Song, Z.; Sun, Y. K.; Matic, A.; Xiong, S. Role of Li-Ion depletion on electrode surface: underlying mechanism for electrodeposition behavior of lithium metal anode. *Advanced Energy Materials* **2020**, 10 (44), 2002390.

(20) Westhead, O.; Tort, R.; Spry, M.; Rietbrock, J.; Jarvis, R.; Grimaud, A.; Bagger, A.; Stephens, I. L. The origin of overpotential in lithium-mediated nitrogen reduction. *Faraday Discussions* **2023**.

(21) Gomez, J. R.; Garzon, F. Preliminary economics for green ammonia synthesis via lithium mediated pathway. *International Journal of Energy Research* **2021**, 45 (9), 13461-13470.

(22) Andersen, S. Z.; Čolić, V.; Yang, S.; Schwalbe, J. A.; Nielander, A. C.; McEnaney, J. M.; Enemark-Rasmussen, K.; Baker, J. G.; Singh, A. R.; Rohr, B. A. A rigorous electrochemical ammonia synthesis protocol with quantitative isotope measurements. *Nature* **2019**, 570 (7762), 504-508.

[0149] Ejemplo 2 - Sistema de calcio

[0150] Materiales y métodos

[0151] Experimentos electroquímicos

[0152] La síntesis electroquímica de amoníaco se llevó a cabo mediante el uso de un montaje de 2 electrodos especializado, que comprende una celda de vidrio de un solo compartimiento dentro de un autoclave diseñado a medida y colocado en un recinto a prueba de explosiones. La sal utilizada en la reacción mediada por calcio se secó en una estufa de vacío durante 24 horas para eliminar cualquier humedad. La sal de Ca sellada se abrió en la caja de guantes y se utilizó para preparar el electrolito bajo una atmósfera de argón. Se colocó un sensor de oxígeno (ATO-GD200-O2) dentro de la

caja de guantes para monitorear los niveles de oxígeno. El electrolito utilizado fue una solución de perclorato de calcio tetrahidratado seco 0,5 M disuelto en dimetoxietano (DME), con una adición de etanol (EtOH) 0,065 M, presaturada con nitrógeno (N_2) durante 10 minutos a una velocidad de flujo de 200 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm). Se empleó espuma de níquel (Ni) como cátodo, y se utilizó espuma de Ni nueva para cada serie. Antes de la reacción, la espuma de Ni se limpió con etanol para eliminar la contaminación por agua, seguido de secado en horno a 80 °C durante 20 minutos. Se utilizó un ánodo de platino (Pt) plano, el cual se limpió después de cada reacción mediante sonicación en acetona y etanol, seguido de secado en horno a 80 °C durante 20 minutos. La espuma de Ni y el ánodo de Pt se conectaron eléctricamente mediante el uso de alambre de cobre (Cu) y cinta de Cu. La celda de vidrio y la barra agitadora magnética se secaron a 80 °C durante 1 hora antes del ensamblaje. La distancia entre el ánodo y el cátodo fue de aproximadamente 1 cm, con un área superficial del cátodo de 4 cm² orientada hacia el ánodo. Antes de los experimentos electroquímicos, el autoclave se purgó con N_2 de un cilindro de gas 10 veces para eliminar el oxígeno y otros contaminantes, y luego se presurizó a una presión deseada de 6 bar. Todos los gases pasan a través de purificadores (Vici metronics - P300-1) en la línea principal antes del suministro. Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo mediante el uso de un potencióstato (Biologic SP 300) con agitación a 700 rpm. La cronopotenciometría se realizó con una densidad de corriente variable que osciló de -5 mA/cm² hasta -50 mA/cm² durante 2 horas. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

[0153] NMR

[0154] Para los análisis de NMR realizados en el sistema Bruker Neo de 600 MHz con criosonda QCI-F, se utilizó dimetilsulfóxido-d₆ (DMSO-d₆) como disolvente deuterado. Para la preparación de la muestra, se mezcló 1 mL de electrolito posterior a la reacción con 1 mL de H₂SO₄ 0,1 M para convertir todo el NH₃ en sulfato de amonio. La mezcla se agitó completamente y luego el disolvente se evaporó mediante el uso de un evaporador rotatorio (*Across international 2L*). Una vez que el disolvente restante se redujo a 1/5 de su volumen original, se agregó agua para llevarlo nuevamente a su volumen original. La solución resultante se mezcló completamente y se centrifugó. Posteriormente, se agregaron 570 µL de la solución al tubo de NMR, junto con 30 µL de DMSO-d₆, para su análisis posterior. Se prepararon de la misma manera soluciones de calibración mediante el uso de NH₄Cl y ¹⁵NH₄Cl de 2 mM a 10 mM. Posteriormente, la solución resultante se transfirió a un tubo de NMR para realizar pruebas. Las mediciones se realizaron mediante el uso de un espectrómetro Bruker equipado con una criosonda. Los datos presentados aquí representan la acumulación de 16 barridos. Para suprimir la resonancia del agua, se empleó el método de modelado de excitación mediante el uso de un pulso conformado de 180° de 3 ms centrado en 4,612 ppm. Se seleccionó la variante de eco perfecto para minimizar la modulación J en las muestras analizadas a 500 MHz. Se registró un total de 1024 barridos transitorios con un retraso entre barridos de 1 segundo. Cada decaimiento de inducción libre se adquirió con 64 000 puntos complejos y un tiempo de adquisición de 3,4 segundos. Los espectros procesados se rellenaron con ceros hasta 64 000 puntos reales, y se aplicó una función de apodización exponencial con un factor de ensanchamiento de línea (lb) de 0,3 Hz antes de la transformación de Fourier.

[0155] SEM

[0156] El análisis SEM se realizó en un microscopio electrónico de barrido Hitachi SU8030. Las muestras se recubrieron con 20 nm de oro. El voltaje de aceleración se fijó en 30 kV y la corriente de la sonda se fijó en 75 mA para el análisis EDS.

[0157] XPS

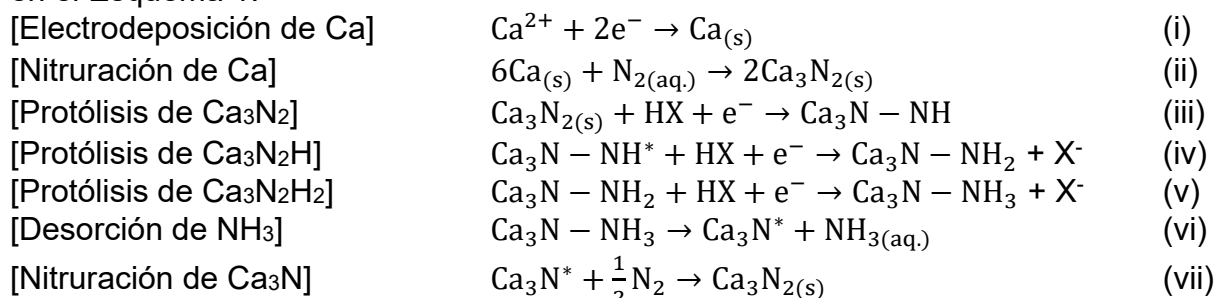
[0158] El análisis XPS se realizó en un ThermoFisher NEXSA-G2 para analizar la

superficie de la deposición sobre el electrodo de Ni. El tipo de fuente de rayos X fue Al K-alfa monocromatizado. El barrido de exploración se llevó a cabo entre 0 y 1000 eV con una resolución de 1 eV. El barrido de exploración se promedió en 3 barridos para minimizar el ruido. Después de los barridos de exploración, se realizó el barrido elemental entre 340 y 360 eV para identificar los picos de Ca 2p_{1/2} y 2p_{3/2} con una resolución de 0,1 eV. Para minimizar el ruido, el barrido elemental de alta resolución para el Ca se promedió en 10 barridos.

[0159] La XPS confirma la presencia de especies Ca⁰ y Ca⁺² en el sustrato de Ni. Dado que la XPS es una técnica de análisis de superficie, se obtuvo una señal insignificante del Ni, ya que el haz se enfocó en el material depositado.

[0160] Resultados y análisis

[0161] El calcio se exploró experimentalmente como material candidato para la activación de N₂ y la síntesis electroquímica de NH₃. Se eligió el Ca para un análisis detallado porque se prevé que sea el más reactivo, y tiene un potencial de reducción estándar de Ca (-2,87 V frente a SHE) cercano al del Li (-3,04 V frente a SHE), lo que sugiere que un protocolo experimental similar podría tener éxito. La formación de Ca₃N₂ es favorable debido a la reacción espontánea del N₂ y el Ca, ya que la energía libre de formación del Ca₃N₂ es de -4 eV. Se sabe que la formación de un nitruro en masa puede ser cinéticamente lenta^{35, 36}, pero como se analizó anteriormente, se formula la hipótesis de que la formación de nitruro en masa no es necesaria para un mediador exitoso de este proceso. Se plantea la hipótesis de que la síntesis de NH₃ mediada por Ca se produce en un proceso análogo a la síntesis de NH₃ mediada por Li, es decir, con base en el siguiente esquema de reacción y que también se muestra en el Esquema 1:



[0162] En primer lugar, el Ca se electrodeposita sobre un sustrato disolviendo la sal de Ca en un disolvente no acuoso (Electrodeposición de calcio, Ec. (i)) y aplicando un potencial fuertemente reductor en el cátodo. El metal de Ca electrodepositado reacciona espontáneamente con el N₂ (ya sea disuelto o gaseoso en una configuración de GDE) para formar Ca₃N₂ (Nitruración de calcio, Ec. (ii)). ras la formación de Ca₃N₂, una secuencia de etapas de transferencia de electrones acoplada a protones (Ecs. (iii)-(v)) forma NH₃ adsorbido en el nitruro de calcio (Protólisis del nitruro de calcio). Finalmente, el NH₃ se desorbe, lo que forma una vacante de N superficial en el nitruro de calcio (Ec. (vi)). Dada la estabilidad de esta vacante de nitruro superficial, se plantea la hipótesis de que es ocupada por N₂, que posteriormente se reduce mediante un mecanismo asociado en una secuencia de reacciones de CPET, completando así el ciclo catalítico. El metal de Ca y el nitruro también pueden actuar como catalizadores para el desprendimiento de hidrógeno con el fin de formar H₂, una reacción secundaria no deseada (Protólisis de calcio). Cabe señalar nuevamente que este mecanismo propuesto es ligeramente diferente a los que aparecen en algunos informes publicados para el proceso análogo de síntesis de NH₃ mediada por Li^{13, 15}, para el cual se ha planteado la hipótesis de que involucra la disolución concomitante de Li para formar Li⁺. Como se analizó anteriormente, el mecanismo preciso aún se comprende poco y probablemente dependa en gran medida de los detalles específicos del protocolo experimental en uso (por ejemplo,

control dinámico del potencial, elección del electrolito y de la sal, presión de N_2 , entre otros). Sin embargo, se plantea aquí la hipótesis de que la disolución concomitante no puede ocurrir bajo las condiciones fuertemente reductoras que se utilizan típicamente, ya que la subreacción de corrosión será endergónica. En este documento, se proporciona una prueba de concepto para la síntesis de NH_3 mediada por Ca y Mg.

[0163] En el sistema de litio del Ejemplo 1, se observa que el aumento de la presión de N_2 da como resultado una mejor eficiencia faradaica (FE) de NH_3 . Esta mejora se extiende solo hasta cierto nivel, más allá del cual no hay mejora en la FE de NH_3 , ya que el sistema ya no se encuentra en un régimen limitado por el transporte de masa de N_2 .¹⁰ De manera similar, existe una concentración óptima del donante de protones que equilibra las etapas de protólisis de Li_3N (hacia el NH_3) y de protólisis de Li (hacia la HER). Por lo tanto, para la síntesis de NH_3 mediada por Ca, se decidió operar un reactor a una presión de N_2 ligeramente elevada de 6 bar. Se utilizó etanol (EtOH, también denominado HX en las Ecs. (iii), (iv) y (v)) como donante de protones a una concentración de 0,65 M. La reacción se llevó a cabo en un montaje de autoclave modificado para soportar altas presiones, como se muestra en la Figura 9A. Se utilizó espuma de Ni como cátodo y Pt como ánodo en un montaje sin membrana, y el electrolito se agitó a 700 rpm. El tetrahidrofurano (THF) se utiliza comúnmente como disolvente aprótico para disolver sales de Li en la síntesis de NH_3 mediada por Li. Uno de los desafíos en la síntesis de NH_3 mediada por Ca es contar con una sal de Ca adecuada que pueda disolverse en un disolvente aprótico. Las sales de calcio generalmente tienen poca solubilidad en agua y son en su mayoría insolubles en disolventes no acuosos. Las sales de Ca que son solubles en agua generalmente existen en su forma hidratada, ya que son higroscópicas. Entre las sales de Ca evaluadas, el $Ca(ClO_4)_2$ tiene buena solubilidad en dimetoxietano (DME). El contenido de agua en los preelectrolitos recién preparados se midió mediante el uso de un valorador de Karl Fischer, lo que arrojó un valor promedio de $3,04 \pm 0,12$ %. Se llevaron a cabo experimentos a densidades de corriente variables, que oscilaron de 5 mA/cm^2 hasta 45 mA/cm^2 , como se ilustra en la Figura 9B. A densidades de corriente más bajas, la velocidad de deposición de calcio es menor, lo que da como resultado una disminución de los sitios de Ca disponibles para las etapas de nitruración, lo que conduce a una menor formación de nitruro superficial de calcio. A medida que aumenta la densidad de corriente y, por ende, el potencial de la celda, la selectividad de la protólisis del nitruro de calcio frente a la protólisis de calcio parece mejorar, según se interpreta a partir del aumento de la FE de NH_3 en la Figura 9B. A -15 mA/cm^2 , las etapas de nitruración de calcio y de protólisis del nitruro de calcio parecen alcanzar un equilibrio óptimo, lo que da como resultado la FE máxima de NH_3 del 50 %. A mayores densidades de corriente, tales como -30 mA/cm^2 y -45 mA/cm^2 , el voltaje de la celda aumenta rápidamente, lo que podría provocar la degradación electroquímica del disolvente y una formación deficiente de la SEI. Por lo tanto, se observa una FE de NH_3 baja a densidades de corriente más altas. Se requiere un voltaje de celda óptimo de $\sim 4 \text{ V}$ para un rendimiento estable.

[0164] El análisis cuantitativo del amoníaco se llevó a cabo mediante espectroscopia de ^1H NMR, siguiendo el protocolo publicado previamente que garantiza que el NH_3 medido proviene de la reducción electroquímica de N_2 y no del aire u otras posibles fuentes de contaminación⁹. El enfoque implica el uso del isótopo $^{15}N_2$ como sustrato para la reducción electroquímica de N_2 . Dado que el isótopo ^{15}N es un núcleo de espín $\frac{1}{2}$, el espectro de ^1H NMR del amoníaco electrogenerado a partir de $^{15}N_2$ dará un doblete característico a 7,52 ppm con una constante de acoplamiento de 180 Hz. Este doblete se puede distinguir fácilmente del pico triplete asociado con el amoníaco que contiene el isótopo ^{14}N más abundante (núcleo de espín 1), que aparece a 6,89 ppm con una constante de acoplamiento de 54 Hz. Los espectros resultantes para las

muestras de electrolito posteriores a la reacción a diferentes densidades de corriente se representan en la Figura 9C. Se realizaron experimentos de marcado isotópico a -15 mA/cm^2 , ya que esta condición arrojó la mayor FE y densidad de corriente de amoníaco. Los experimentos con marcado isotópico se cuantificaron mediante el uso de $^1\text{H-NMR}$, como se representa en la Figura 9D, lo que dio como resultado una FE del $50 \pm 0,2 \%$ a -15 mA/cm^2 . Se realizaron rigurosos experimentos de control para garantizar que el NH_3 se produce mediante la reducción electroquímica del N_2 y no a partir de contaminantes adversos. Para ilustrar la acumulación de amoníaco a lo largo del tiempo, se realizaron dos experimentos diferentes en un sistema por lotes. Un experimento se ejecutó durante 2 horas a -15 mA/cm^2 , mientras que el otro se ejecutó durante 1,5 horas a -15 mA/cm^2 . Los experimentos con marcado isotópico se cuantificaron mediante el uso de $^1\text{H-NMR}$, como se representa en la Figura 9D, lo que dio como resultado una FE del $50 \pm 0,2 \%$ a -15 mA/cm^2 . En el experimento de marcado isotópico realizado durante 1,5 horas a -15 mA/cm^2 , se obtuvo una FE de NH_3 del 38% , con una densidad de corriente de amoníaco de $5,6 \text{ mA/cm}^2$. Se realizaron experimentos de control en circuito abierto tanto para $^{14}\text{N}_2$ como para $^{15}\text{N}_2$, donde no se aplicó ningún potencial y las soluciones se mantuvieron en una placa de agitación durante 2 horas. Los espectros de NMR de las muestras de previas del electrolito y posteriores del electrolito para ambos casos no mostraron amoníaco en las muestras posteriores del electrolito. Además, se llevó a cabo otro experimento de control mediante el uso de argón (Ar) para presurizar el reactor en lugar de N_2 . El reactor se presurizó a 6 bar con Ar y la reacción se llevó a cabo a -15 mA/cm^2 durante 2 horas. El análisis posterior del electrolito mediante el uso de $^1\text{H NMR}$ no mostró picos de amoníaco. Finalmente, se preparó una muestra de electrolito y se dejó abierta en la campana extractora de gases para garantizar que el amoníaco no proviniera de contaminantes atmosféricos, sino que se estuviera sintetizando electroquímicamente. Después de 2 horas en la campana extractora de gases, el análisis por $^1\text{H NMR}$ no mostró picos de amoníaco.

[0165] La caracterización del catalizador posterior a la electrólisis se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) en la muestra posterior a la reacción, como se representa en las Figuras 10A-10D. El análisis se realizó ex situ solo para confirmar la deposición de Ca. Un análisis in situ para comprender la interfase sería interesante, pero excede el alcance del trabajo actual.

[0166] Referencias para el Ejemplo 2

- (1) MacFarlane, D. R.; Cherepanov, P. V.; Choi, J.; Suryanto, B. H.; Hodgetts, R. Y.; Bakker, J. M.; Vallana, F. M. F.; Simonov, A. N. A roadmap to the ammonia economy. *Joule* **2020**, 4 (6), 1186-1205.
- (2) Erisman, J. W.; Sutton, M. A.; Galloway, J.; Klimont, Z.; Winiwarter, W. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature geoscience* **2008**, 1 (10), 636-639.
- (3) Christensen, C. H.; Johannessen, T.; Sørensen, R. Z.; Nørskov, J. K. Towards an ammonia-mediated hydrogen economy? *Catalysis Today* **2006**, 111 (1-2), 140-144.
- (4) Shipman, M. A.; Symes, M. D. Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources. *Catalysis Today* **2017**, 286, 57-68.
- (5) Fu, X.; Zhang, J.; Kang, Y. Recent advances and challenges of electrochemical ammonia synthesis. *Chem Catalysis* **2022**, 2022, 2 (10), 2590-2613. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.09.001>
- (6) Qing, G.; Ghazfar, R.; Jackowski, S. T.; Habibzadeh, F.; Ashtiani, M. M.; Chen, C.-P.; Smith, M. R., III; Hamann, T. W. Recent Advances and Challenges of Electrocatalytic N_2 Reduction to Ammonia. *Chemical Reviews* **2020**, 120 (12), 5437-

5516. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00659.

(7) Du, H.-L.; Chatti, M.; Hodgetts, R. Y.; Cherepanov, P. V.; Nguyen, C. K.; Matuszek, K.; MacFarlane, D. R.; Simonov, A. N. Electroreduction of nitrogen with almost 100% current-to-ammonia efficiency. *Nature* **2022**, *609* (7928), 722-727.

(8) Choi, J.; Du, H.-L.; Nguyen, C. K.; Suryanto, B. H.; Simonov, A. N.; MacFarlane, D. R. Electroreduction of nitrates, nitrites, and gaseous nitrogen oxides: a potential source of ammonia in dinitrogen reduction studies. *ACS Energy Letters* **2020**, *5* (6), 2095-2097.

(9) Andersen, S. Z.; Čolić, V.; Yang, S.; Schwalbe, J. A.; Nielander, A. C.; McEnaney, J. M.; Enemark-Rasmussen, K.; Baker, J. G.; Singh, A. R.; Rohr, B. A. A rigorous electrochemical ammonia synthesis protocol with quantitative isotope measurements. *Nature* **2019**, *570* (7762), 504-508.

(10) Andersen, S. Z.; Statt, M. J.; Bukas, V. J.; Shapel, S. G.; Pedersen, J. B.; Krempel, K.; Saccoccio, M.; Chakraborty, D.; Kibsgaard, J.; Vesborg, P. C. Increasing stability, efficiency, and fundamental understanding of lithium-mediated electrochemical nitrogen reduction. *Energy & Environmental Science* **2020**, *13* (11), 4291-4300.

(11) Kani, N. C.; Goyal, I.; Gauthier, J. A.; Shields, W.; Shields, M.; Singh, M. R. Pathway toward Scalable Energy-Efficient Li-Mediated Ammonia Synthesis. *ACS Appl Mater Interfaces* **2024**, *16* (13), 16203-16212. DOI: 10.1021/acsami.3c19499 From NLM.

(12) Sažinas, R.; Li, K.; Andersen, S. Z.; Saccoccio, M.; Li, S.; Pedersen, J. B.; Kibsgaard, J.; Vesborg, P. C.; Chakraborty, D.; Chorkendorff, I. Oxygen-Enhanced Chemical Stability of Lithium-Mediated Electrochemical Ammonia Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, *13* (20), 4605-4611.

(13) Lazouski, N.; Schiffer, Z. J.; Williams, K.; Manthiram, K. Understanding continuous lithium-mediated electrochemical nitrogen reduction. *Joule* **2019**, *3* (4), 1127-1139.

(14) Lazouski, N.; Steinberg, K. J.; Gala, M. L.; Krishnamurthy, D.; Viswanathan, V.; Manthiram, K. Proton donors induce a differential transport effect for selectivity toward ammonia in lithium-mediated nitrogen reduction. *ACS Catalysis* **2022**, *12* (9), 5197-5208.

(15) Lazouski, N.; Chung, M.; Williams, K.; Gala, M. L.; Manthiram, K. Non-aqueous gas diffusion electrodes for rapid ammonia synthesis from nitrogen and water-splitting-derived hydrogen. *Nature Catalysis* **2020**, *3* (5), 463-469.

(16) Sažinas, R.; Andersen, S. Z.; Li, K.; Saccoccio, M.; Krempel, K.; Pedersen, J. B.; Kibsgaard, J.; Vesborg, P. C. K.; Chakraborty, D.; Chorkendorff, I. Towards understanding of electrolyte degradation in lithium-mediated non-aqueous electrochemical ammonia synthesis with gas chromatography-mass spectrometry. *RSC advances* **2021**, *11* (50), 31487-31498.

(17) Li, K.; Shapel, S. G.; Hochfilzer, D.; Pedersen, J. B.; Krempel, K.; Andersen, S. Z.; Sažinas, R.; Saccoccio, M.; Li, S.; Chakraborty, D. Increasing Current Density of Li-Mediated Ammonia Synthesis with High Surface Area Copper Electrodes. *ACS Energy Letters* **2021**, *7* (1), 36-41.

(18) Li, K.; Andersen, S. Z.; Statt, M. J.; Saccoccio, M.; Bukas, V. J.; Krempel, K.; Sažinas, R.; Pedersen, J. B.; Shadravan, V.; Zhou, Y. Enhancement of lithium-mediated ammonia synthesis by addition of oxygen. *Science* **2021**, *374* (6575), 1593-1597.

(19) Li, S.; Zhou, Y.; Li, K.; Saccoccio, M.; Sažinas, R.; Andersen, S. Z.; Pedersen, J. B.; Fu, X.; Shadravan, V.; Chakraborty, D. Electrosynthesis of ammonia with high selectivity and high rates via engineering of the solid-electrolyte interphase. *Joule* **2022**, *6* (9), 2083-2101.

(20) Fu, X.; Pedersen, J. B.; Zhou, Y.; Saccoccio, M.; Li, S.; Sažinas, R.; Li, K.; Andersen, S. Z.; Xu, A.; Deissler, N. H. Continuous-flow electrosynthesis of ammonia

- by nitrogen reduction and hydrogen oxidation. *Science* **2023**, 379 (6633), 707-712.
- (21) Cherepanov, P. V.; Krebsz, M.; Hodgetts, R. Y.; Simonov, A. N.; MacFarlane, D. R. Understanding the factors determining the faradaic efficiency and rate of the lithium redox-mediated N₂ reduction to ammonia. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, 125 (21), 11402-11410.
- (22) Rakov, D.; Hasanpoor, M.; Baskin, A.; Lawson, J. W.; Chen, F.; Cherepanov, P. V.; Simonov, A. N.; Howlett, P. C.; Forsyth, M. Stable and Efficient Lithium Metal Anode Cycling through Understanding the Effects of Electrolyte Composition and Electrode Preconditioning. *Chemistry of Materials* **2021**, 34 (1), 165-177.
- (23) Suryanto, B. H.; Matuszek, K.; Choi, J.; Hodgetts, R. Y.; Du, H.-L.; Bakker, J. M.; Kang, C. S.; Cherepanov, P. V.; Simonov, A. N.; MacFarlane, D. R. Nitrogen reduction to ammonia at high efficiency and rates based on a phosphonium proton shuttle. *Science* **2021**, 372 (6547), 1187-1191.
- (24) Blair, S. J.; Doucet, M.; Niemann, V. A.; Stone, K. H.; Kreider, M. E.; Browning, J. F.; Halbert, C. E.; Wang, H.; Benedek, P.; McShane, E. J.; et al. Combined, time-resolved, in situ neutron reflectometry and X-ray diffraction analysis of dynamic SEI formation during electrochemical N₂ reduction. *Energy & Environmental Science* **2023**, 16 (8), 3391-3406, 10.1039/D2EE03694K. DOI: 10.1039/D2EE03694K.
- (25) Montoya, J. H.; Tsai, C.; Vojvodic, A.; Nørskov, J. K. The Challenge of Electrochemical Ammonia Synthesis: A New Perspective on the Role of Nitrogen Scaling Relations. *ChemSusChem* **2015**, 8 (13), 2180-2186. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201500322>.
- (26) Tort, R.; Bagger, A.; Westhead, O.; Kondo, Y.; Khobnya, A.; Winiwarter, A.; Davies, B. J. V.; Walsh, A.; Katayama, Y.; Yamada, Y.; et al. Searching for the Rules of Electrochemical Nitrogen Fixation. *ACS Catalysis* **2023**, 13 (22), 14513-14522. DOI: 10.1021/acscatal.3c03951.
- (27) Singh, A. R. A Theoretical Approach Toward Sustainable Ammonia Synthesis; Stanford University, 2019.
- (28) Choksi, T. S.; Roling, L. T.; Streibel, V.; Abild-Pedersen, F. Predicting adsorption properties of catalytic descriptors on bimetallic nanoalloys with site-specific precision. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, 10 (8), 1852-1859.
- (29) Roling, L. T.; Choksi, T. S.; Abild-Pedersen, F. A coordination-based model for transition metal alloy nanoparticles. *Nanoscale* **2019**, 11 (10), 4438-4452.
- (30) Roling, L. T.; Abild-Pedersen, F. Structure-Sensitive Scaling Relations: Adsorption Energies from Surface Site Stability. *ChemCatChem* **2018**, 10 (7), 1643-1650.
- (31) Calcium as a Mediator for the Electrochemical Synthesis of NH₃. ChemRxiv. (accessed).
- (32) Fu, X.; Niemann, V. A.; Zhou, Y.; Li, S.; Zhang, K.; Pedersen, J. B.; Saccoccio, M.; Andersen, S. Z.; Enemark-Rasmussen, K.; Benedek, P.; et al. Calcium-mediated nitrogen reduction for electrochemical ammonia synthesis. *Nat Mater* **2024**, 23 (1), 101-107. DOI: 10.1038/s41563-023-01702-1 From NLM.
- (33) Schwalbe, J. A.; Statt, M. J.; Chosy, C.; Singh, A. R.; Rohr, B. A.; Nielander, A. C.; Andersen, S. Z.; McEnaney, J. M.; Baker, J. G.; Jaramillo, T. F.; et al. A Combined Theory-Experiment Analysis of the Surface Species in Lithium-Mediated NH₃ Electrosynthesis. *ChemElectroChem* **2020**, 7 (7), 1542-1549. DOI: <https://doi.org/10.1002/celec.201902124>.
- (34) Medford, A. J.; Vojvodic, A.; Hummelshøj, J. S.; Voss, J.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Bligaard, T.; Nilsson, A.; Nørskov, J. K. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis* **2015**, 328, 36-42.
- (35) Zhu, S.; Peng, F.; Liu, H.; Majumdar, A.; Gao, T.; Yao, Y. Stable Calcium Nitrides at Ambient and High Pressures. *Inorganic Chemistry* **2016**, 55 (15), 7550-7555. DOI:

10.1021/acs.inorgchem.6b00948.

(36) Ehrlich, P. Calcium, Strontium, Barium Nitride Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 . In *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry 2nd Ed*, Vol. Vol. 1. ; 1963; pp p. 940-941..

[0167] Ejemplo 3 - Sistema de magnesio

[0168] Materiales y métodos

[0169] Experimentos electroquímicos

[0170] La síntesis electroquímica de amoníaco mediada por magnesio se llevó a cabo mediante el uso de un montaje de 2 electrodos especializado, que comprende una celda de vidrio de un solo compartimiento dentro de un autoclave diseñado a medida y colocado en un recinto a prueba de explosiones. El electrolito utilizado fue una solución de perclorato de magnesio 1 M disuelto en dimetilformamida (DMF), con una adición de etanol 0,065 M (EtOH), presaturada con nitrógeno (N_2) durante 10 minutos a una velocidad de flujo de 200 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm). Se empleó espuma de níquel (Ni) como cátodo, y se utilizó espuma de Ni nueva para cada serie. Antes de la reacción, la espuma de Ni se limpió con etanol para eliminar la contaminación por agua, seguido de secado en horno a 80 °C durante 20 minutos. Se utilizó un ánodo de platino (Pt) plano, el cual se limpió después de cada reacción mediante sonicación en acetona y etanol, seguido de secado en horno a 80 °C durante 20 minutos. La espuma de Ni y el ánodo de Pt se conectaron eléctricamente mediante el uso de alambre de cobre (Cu) y cinta de Cu. La celda de vidrio y la barra agitadora magnética se secaron a 80 °C durante 1 hora antes del ensamblaje. La distancia entre el ánodo y el cátodo fue de aproximadamente 1 cm, con un área superficial del cátodo de 4 cm^2 orientada hacia el ánodo. Antes de los experimentos electroquímicos, el autoclave se purgó con N_2 de un cilindro de gas 10 veces para eliminar el oxígeno y otros contaminantes, y luego se presurizó a una presión deseada de 6 bar. Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo mediante el uso de un potencióstato (Biologic SP 300) con agitación a 700 rpm. La cronopotenciometría se realizó siguiendo la estrategia de conmutación de corriente propuesta por Anderson et al., con una densidad de corriente de -5 mA/cm^2 durante 2 minutos, seguida de 0 mA/cm^2 durante 2 minutos, dependiendo de la necesidad de cambiar, estabilizar o ajustar el potencial del electrodo de trabajo. Durante el ciclo de trabajo se evaluaron varias densidades de corriente, desde -5 mA/cm^2 hasta -45 mA/cm^2 . Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

[0171] Cuantificación colorimétrica de productos

[0172] El NH_3 se cuantificó mediante el método del azul de indofenol mediante el uso de un método de adiciones estándar para tener en cuenta los cambios en la apariencia y las propiedades de la solución de electrolito después de la reacción electroquímica. En este método, la muestra de electrolito posterior a la reacción se diluye de 100 a 400 veces con H_2SO_4 0,1 M para llevar la concentración a los límites detectables. Después de la dilución, el amoníaco presente estará en forma de ion de amonio. Posteriormente, la solución se centrifuga dos veces durante 15 minutos cada vez para obtener una solución transparente. Las soluciones de calibración se preparan mediante el uso de NH_4Cl 0,01 M como solución madre y diluyéndola aún más para hacer soluciones de calibración de NH_4Cl de 100 a 500 μM en H_2SO_4 . La solución en blanco se prepara agregando 500 μL de H_2SO_4 , 500 μL de nitroprusiato de fenol y 500 μL de hipoclorito de sodio alcalino. Se llenaron 6 viales de muestra, cada uno con alícuotas de 400 μL de la solución diluida y centrifugada posterior a la reacción y 100 μL de soluciones estándar acuosas internas (H_2SO_4 0,1 M, NH_4Cl de 100 μM a 500 μM en H_2SO_4 0,1 M) junto con 500 μL de nitroprusiato de fenol, seguido de 500 μL de hipoclorito de sodio alcalino. Las mezclas se incubaron en la oscuridad durante 30 minutos a temperatura ambiente. La muestra cambia de color, pasando de incolora a

azul. Se escaneó la absorbancia de la muestra en función de las longitudes de onda de 400 a 800 nm mediante el uso de un espectrómetro visible (*Espectrómetro Visible Genesys 30*). La absorbancia máxima se observó a 632 nm y, por lo tanto, se eligió 632 nm para medir las absorbancias y cuantificar el NH_3 . Las absorbancias de las seis soluciones a 632 nm se grafican linealmente frente a la concentración. La relación entre la intersección y la pendiente corresponde a los moles de amoníaco en la muestra de prueba. Después de calcular los moles, se determina la concentración y la densidad de corriente parcial.

[0173] NMR

[0174] Para los análisis de NMR realizados en el sistema Bruker Neo de 600 MHz con criosonda QCI-F, se utilizó dimetilsulfóxido- d_6 (DMSO- d_6) como disolvente deuterado. Para la preparación de la muestra, se mezcló 1 mL de electrolito posterior a la reacción con 1 mL de H_2SO_4 0,1 M para convertir todo el NH_3 en sulfato de amonio. La mezcla se agitó completamente y luego el disolvente se evaporó mediante el uso de un evaporador rotatorio. Una vez que el disolvente restante se redujo a 1/5 de su volumen original, se agregó agua para llevarlo nuevamente a su volumen original. La solución resultante se mezcló completamente y se centrifugó. Posteriormente, se agregaron 570 μL de la solución al tubo de NMR, junto con 30 μL de acetona 10 mM preparada en DMSO- d_6 , para su análisis posterior. Posteriormente, la solución resultante se transfirió a un tubo de NMR para realizar pruebas. Las mediciones se realizaron mediante el uso de un espectrómetro Bruker equipado con una criosonda. Los datos presentados aquí representan la acumulación de 16 barridos. Para suprimir la resonancia del agua, se empleó el método de modelado de excitación mediante el uso de un pulso conformado de 180° de 3 ms centrado en 4,612 ppm. Se seleccionó la variante de eco perfecto para minimizar la modulación J en las muestras analizadas a 500 MHz. Se registró un total de 1024 barridos transitorios con un retraso entre barridos de 1 segundo. Cada decaimiento de inducción libre se adquirió con 64 000 puntos complejos y un tiempo de adquisición de 3,4 segundos. Los espectros procesados se rellenaron con ceros hasta 64 000 puntos reales, y se aplicó una función de apodización exponencial con un factor de ensanchamiento de línea (lb) de 0,3 Hz antes de la transformación de Fourier. Se utilizó el software MNova para analizar los datos de NMR. La relación señal a ruido se utilizó tanto para las muestras de calibración como para las muestras de producto.

[0175] SEM

[0176] El análisis SEM se realizó en un microscopio electrónico de barrido Hitachi SU8030. Las muestras se recubrieron con 20 nm de platino.

[0177] XPS

[0178] El análisis XPS se realizó en un ThermoFisher NEXSA-G2 para analizar la superficie de la deposición sobre el electrodo de Ni. El tipo de fuente de rayos X fue Al K-alfa monocromatizado. El barrido de exploración se llevó a cabo entre 0 y 1000 eV con una resolución de 1 eV. El barrido de exploración se promedió en 3 barridos para minimizar el ruido. Después de los barridos de exploración, se realizó el barrido elemental entre 55 y 47 eV para identificar los picos de Mg 2p y entre 1311 y 1296 eV para los picos de Mg 1s, con una resolución de 0,1 eV. Para minimizar el ruido, el barrido elemental de alta resolución para el Mg se promedió en 10 barridos.

[0179] La XPS confirma la presencia de Mg en el sustrato de Ni. Dado que la XPS es una técnica de análisis de superficie, se obtuvo una señal insignificante del Ni, ya que el haz se enfocó en el material depositado. Sin embargo, cuando el haz se enfoca en la espuma de Ni sin aditivos, los picos de Ni se observan claramente.

[0180] Una gran cantidad de carbono observada en ambos casos sugiere que el electrolito orgánico se descompuso y se depositó sobre la espuma de Ni.

[0181] Resultados y análisis

[0182] Con base en los resultados de los Ejemplos 1 y 2, se investigó el magnesio impulsado por su potencial de recubrimiento aún menor (-2,37 V frente a SHE), lo que lo convierte en una opción más eficiente. Se plantea la hipótesis de que la síntesis de NH_3 mediada por Mg se produce en un proceso análogo a la síntesis de NH_3 mediada por Li y Ca.

[0183] En consonancia con los resultados de los Ejemplos 1 y 2, para la síntesis de NH_3 mediada por Mg, se decidió operar el reactor a una presión de N_2 de 6 bar. Se designó etanol (EtOH) como el donante de protones, con una concentración de 0,065 M. Para albergar las altas presiones requeridas para el proceso, se implementó un montaje de autoclave modificado. Dentro del presente marco experimental, se empleó espuma de Ni como cátodo, complementada con Pt que actuó como ánodo en una configuración sin membrana. El mantenimiento de una velocidad de agitación de 700 rpm garantizó una mezcla eficaz del electrolito durante toda la reacción. Sin embargo, se encontraron dificultades con la solubilidad de las sales de magnesio en diversos disolventes que se evaluaron para la LiMAS y la CaMAS, la cual demostró ser bastante limitada y difícil de establecer. Se descubrió que el perclorato de magnesio presentaba una mejor solubilidad, particularmente en DMF y carbonato de propileno, lo que facilitó el progreso experimental. El sistema de carbonato de propileno presentó una mayor viscosidad, lo que provocó una mayor resistencia y, en consecuencia, una menor eficiencia. Además, no se detectó amoníaco en el sistema de carbonato de propileno.

[0184] El electrolito consistió en perclorato de magnesio 1 M disuelto en DMF junto con EtOH 0,065 M. Se implementó una estrategia de conmutación de corriente, con 1 minuto de tiempo de trabajo y 1 minuto de tiempo de reposo para estabilizar la interfase de electrolito sólido (SEI). La duración del tiempo de reposo varió y se ajustó según fuera necesario para mantener la estabilidad del sistema, lo que dio como resultado tiempos de ejecución totales variables para cada densidad de corriente. La densidad de corriente de reposo se mantuvo en 0 mA/cm² (es decir, a voltaje de circuito abierto), mientras que se aplicaron diferentes densidades de corriente de trabajo como se muestra en las Figuras 11A-11B. El tiempo de conmutación es crucial para estabilizar el voltaje de la celda al limitar el crecimiento de la interfase de electrolito sólido (SEI) y conservar su estabilidad. Durante el tiempo de trabajo, cuando se aplica una densidad de corriente negativa, se produce principalmente la deposición de magnesio (Mg). Las etapas limitantes de la velocidad durante esta fase incluyen la nitruración de Mg, la protólisis de Mg_3N_2 y la protólisis de Mg^{11} . Por el contrario, durante el tiempo de reposo, cuando la densidad de corriente es cero, la deposición de Mg cesa y las etapas termoquímicas de nitruración y protólisis se vuelven dominantes. El grado de nitruración de Mg depende de la presión de N_2 , mientras que la protólisis de Mg_3N_2 y la protólisis de Mg están influenciadas por la concentración del donante de protones, el etanol (EtOH). La formación de la SEI pasivadora requiere tiempo para desarrollarse, aproximadamente una hora bajo las condiciones reportadas, y permite selectivamente el paso de iones Mg^{2+} , N_2 , H_2 , NH_3 y H^{+11} . Se teoriza que la SEI mejora la estabilidad del voltaje de la celda al obstaculizar la reducción de DMF en el electrodo. Los tiempos de conmutación también tiene un impacto en el transporte de masa. Se ha observado experimentalmente que, durante el tiempo de reposo, el potencial de circuito abierto debe mantenerse cercano a ~0,5 V. Las desviaciones favorecen la formación de H_2 a través de la protólisis de Mg. Por lo tanto, la optimización del tiempo de reposo es crucial. La velocidad de agitación también afecta la protólisis de Mg_3N_2 y de Mg, y puede variar según el tamaño y el tipo de agitador empleado¹¹. Si el potencial de circuito abierto se desvía significativamente de 0,5 V, se pueden realizar ajustes para restablecerlo. La reducción del tiempo de reposo, del tiempo de trabajo y de la velocidad de agitación puede hacer que el potencial vuelva

a 0,5 V si desciende por debajo de este valor. Por el contrario, el aumento del tiempo de reposo, la reducción del tiempo de trabajo y el aumento de la velocidad de agitación pueden restablecer el potencial a 0,5 V si supera este umbral. Con base en las observaciones de la presente, se descubrió que 1 minuto de tiempo de trabajo y de 1 a 5 minutos de tiempo de reposo son óptimos para estabilizar la SEI, dependiendo de la densidad de corriente total.

[0185] Cuando la densidad de corriente (CD) aumenta, las CD de NH_3 aumentan mientras que las FE de NH_3 se mantienen constantes en un valor promedio de $\sim 27\%$, como se muestra en la Figura 3. La pérdida en la FE podría atribuirse al exceso de deposición de Mg, la descomposición del electrolito y la corrosión. Las Figuras 12A-12B demuestran que las tasas de producción de NH_3 y H_2 aumentan proporcionalmente con el incremento de la densidad de corriente. Esto sugiere que la relación entre las velocidades de protólisis de Mg y de protólisis de Mg_3N_2 es independiente del potencial, o tal vez ambas etapas de protólisis ocurren sin barreras a potenciales altos. Por lo tanto, el comportamiento independiente del potencial podría deberse a una cobertura fraccional fija de Mg_3N_2 sobre el cátodo, ya que la protólisis es una etapa termoquímica. La cobertura de Mg_3N_2 se equilibra mediante las reacciones de nitruración y protólisis, que están directamente relacionadas con la presión de N_2 y el donante de protones, respectivamente. Las Figuras 13A-13B presentan una comparación de la eficiencia faradaica (FE) y la densidad de corriente (CD) de amoníaco para la LIMAS, la CaMAS y la MgMAS, todas ellas evaluadas en nuestro laboratorio. Como se anticipaba, la LIMAS demuestra una CD de amoníaco superior, beneficiándose de una extensa investigación que ha optimizado las condiciones y ha estudiado exhaustivamente todos los parámetros relevantes. La CaMAS también muestra un potencial significativo con una buena selectividad de amoníaco, aunque se requiere más trabajo para mejorar tanto la CD de amoníaco como la FE. La MgMAS, si bien es prometedora, aún requiere investigación en profundidad para alcanzar FE y CD comparables.

[0186] Se llevaron a cabo experimentos de control en circuito abierto donde no se aplicó ningún potencial y las soluciones se agitaron durante 2 horas con 6 bar de presión de N_2 . Los espectros de NMR de las muestras de previas del electrolito y posteriores del electrolito mostraron amoníaco en las muestras posteriores del electrolito, como se muestra en la Figura 14B. Además, se realizó otro experimento de control mediante el uso de argón (Ar) para presurizar el reactor en lugar de N_2 . El reactor se presurizó a 6 bar con Ar y la reacción se llevó a cabo a -15 mA/cm^2 durante 4 horas. El análisis posterior del electrolito mediante el uso de ^1H NMR no mostró picos de amoníaco, como se muestra en la Figura 14A. Finalmente, se preparó una muestra de electrolito y se dejó abierta en la campana extractora de gases para garantizar que el amoníaco no se originara de contaminantes atmosféricos, sino que se estuviera sintetizando electroquímicamente. Después de 2 horas en la campana extractora de gases, el análisis por ^1H NMR no mostró picos de amoníaco, como se muestra en la Figura 14B.

[0187] El análisis cuantitativo del amoníaco se llevó a cabo mediante espectroscopia de ^1H NMR, siguiendo un protocolo publicado previamente que garantiza que el NH_3 medido proviene de la reducción electroquímica de N_2 y no del aire u otras posibles fuentes de contaminación⁹. El pico triplete asociado con el amoníaco que contiene el isótopo $^{14}\text{N}_2$ más abundante (núcleo de espín 1) aparece a 6,83 ppm con una constante de acoplamiento de 96 Hz, como se muestra en las Figuras 15A-15B. Los espectros resultantes para las muestras posteriores de electrolito a diferentes densidades de corriente se representan en la Figura 15A. Se realizaron rigurosos experimentos de control para garantizar que el NH_3 se produce mediante la reducción electroquímica de N_2 y no a partir de contaminantes. También se utilizó espectrometría

UV-vis para la cuantificación a través del método de indofenol. Tanto la UV-vis como la NMR se evaluaron comparativamente y produjeron resultados consistentes. Se empleó el método de adiciones para determinar con precisión el amoníaco.

[0188] El catalizador posterior a la electrólisis se caracterizó mediante el uso de microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) en la muestra posterior a la reacción, como se ilustra en las Figuras 16A-16D. Este análisis ex situ se realizó para confirmar la deposición de Mg.

[0189] Referencias para el Ejemplo 3

- (1) Goyal, I. K.; Nishithan; Olusegun, Samuel; Chinnabattigalla, Sreenivasulu; Bhawnani, Rajan; Glusac, Ksenija; Singh, Aayush; Gauthier, Joseph; Singh, Meenesh. Metal Nitride as a Mediator for the Electrochemical Synthesis of NH₃. *ACS Energy Letters* **2024**. DOI: [acsenergylett.4c01455](https://doi.org/10.1021/acseenergylett.4c01455).
- (2) Iriawan, H.; Andersen, S. Z.; Zhang, X.; Comer, B. M.; Barrio, J.; Chen, P.; Medford, A. J.; Stephens, I. E. L.; Chorkendorff, I.; Shao-Horn, Y. Methods for nitrogen activation by reduction and oxidation. *Nature Reviews Methods Primers* **2021**, 1 (1), 56. DOI: [10.1038/s43586-021-00053-y](https://doi.org/10.1038/s43586-021-00053-y).
- (3) Smil, V. *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*; The MIT Press, 2000. DOI: [10.7551/mitpress/2767.001.0001](https://doi.org/10.7551/mitpress/2767.001.0001).
- (4) Chen, S.; Qi, G.; Yin, R.; Liu, Q.; Feng, L.; Feng, X.; Hu, G.; Luo, J.; Liu, X.; Liu, W. Electrocatalytic nitrate-to-ammonia conversion on CoO/CuO nanoarrays using Zn–nitrate batteries. *Nanoscale* **2023**, 15 (48), 19577-19585, [10.1039/D3NR05254K](https://doi.org/10.1039/D3NR05254K). DOI: [10.1039/D3NR05254K](https://doi.org/10.1039/D3NR05254K).
- (5) Lu, G.; Gao, S.; Liu, Q.; Zhang, S.; Luo, J.; Liu, X. Design of material regulatory mechanism for electrocatalytic converting NO/NO₃– to NH₃ progress. *Natural Sciences* **2023**, 3 (3), e20220047. DOI: <https://doi.org/10.1002/ntls.20220047>.
- (6) Yang, M.; Meng, G.; Li, H.; Wei, T.; Liu, Q.; He, J.; Feng, L.; Sun, X.; Liu, X. Bifunctional bimetallic oxide nanowires for high-efficiency electrosynthesis of 2,5-furandicarboxylic acid and ammonia. *Journal of Colloid and Interface Science* **2023**, 652, 155-163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.08.079>.
- (7) Kani, N. C.; Nguyen, N. H. L.; Markel, K.; Bhawnani, R. R.; Shindel, B.; Sharma, K.; Kim, S.; Dravid, V. P.; Berry, V.; Gauthier, J. A.; et al. Electrochemical Reduction of Nitrates on CoO Nanoclusters-Functionalized Graphene with Highest Mass Activity and Nearly 100% Selectivity to Ammonia. *Advanced Energy Materials* **2023**, 13 (17), 2204236. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.202204236>.
- (8) Kani, N. C.; Prajapati, A.; Singh, M. R. Sustainable Routes for Photo-Electrochemical Synthesis of Ammonia Using Various Nitrogen Precursors. *ACS ES&T Engineering* **2022**, 2 (6), 1080-1087. DOI: [10.1021/acsestengg.1c00484](https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00484).
- (9) Andersen, S. Z.; Čolić, V.; Yang, S.; Schwalbe, J. A.; Nielander, A. C.; McEnaney, J. M.; Enemark-Rasmussen, K.; Baker, J. G.; Singh, A. R.; Rohr, B. A.; et al. A rigorous electrochemical ammonia synthesis protocol with quantitative isotope measurements. *Nature* **2019**, 570 (7762), 504-508. DOI: [10.1038/s41586-019-1260-x](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1260-x) From NLM.
- (10) Du, H.-L.; Chatti, M.; Hodgetts, R. Y.; Cherepanov, P. V.; Nguyen, C. K.; Matuszek, K.; MacFarlane, D. R.; Simonov, A. N. Electroreduction of nitrogen with almost 100% current-to-ammonia efficiency. *Nature* **2022**, 609 (7928), 722-727. DOI: [10.1038/s41586-022-05108-y](https://doi.org/10.1038/s41586-022-05108-y).
- (11) Kani, N. C.; Goyal, I.; Gauthier, J. A.; Shields, W.; Shields, M.; Singh, M. R. Pathway toward Scalable Energy-Efficient Li-Mediated Ammonia Synthesis. *ACS Appl Mater Interfaces* **2024**, 16 (13), 16203-16212. DOI: [10.1021/acsami.3c19499](https://doi.org/10.1021/acsami.3c19499) From NLM.
- (12) Kim, K.; Lee, S. J.; Kim, D. Y.; Yoo, C. Y.; Choi, J. W.; Kim, J. N.; Woo, Y.; Yoon, H. C.; Han, J. I. Electrochemical Synthesis of Ammonia from Water and Nitrogen: A

Lithium-Mediated Approach Using Lithium-Ion Conducting Glass Ceramics. *ChemSusChem* **2018**, 11 (1), 120-124, Article. DOI: 10.1002/cssc.201701975 Scopus.

(13) Lazouski, N.; Chung, M.; Williams, K.; Gala, M. L.; Manthiram, K. Non-aqueous gas diffusion electrodes for rapid ammonia synthesis from nitrogen and water-splitting-derived hydrogen. *Nature Catalysis* **2020**, 3 (5), 463-469. DOI: 10.1038/s41929-020-0455-8.

(14) Schwalbe, J. A.; Statt, M. J.; Chosy, C.; Singh, A. R.; Rohr, B. A.; Nielander, A. C.; Andersen, S. Z.; McEnaney, J. M.; Baker, J. G.; Jaramillo, T. F.; et al. A Combined Theory-Experiment Analysis of the Surface Species in Lithium-Mediated NH₃ Electrosynthesis. *ChemElectroChem* **2020**, 7 (7), 1542-1549. DOI: <https://doi.org/10.1002/celec.201902124>.

(15) Tsuneto, A.; Kudo, A.; Sakata, T. Lithium-mediated electrochemical reduction of high pressure N₂ to NH₃. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 367 (1), 183-188. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03025-K](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03025-K).

(16) Krebsz, M.; Hodgetts, R. Y.; Johnston, S.; Nguyen, C. K.; Hora, Y.; MacFarlane, D. R.; Simonov, A. N. Reduction of dinitrogen to ammonium through a magnesium-based electrochemical process at close-to-ambient temperature. *Energy & Environmental Science* **2024**, 17 (13), 4481-4487, 10.1039/D4EE01090F. DOI: 10.1039/D4EE01090F.

(17) Andersen, S. Z.; Statt, M. J.; Bukas, V. J.; Shapel, S. G.; Pedersen, J. B.; Krempel, K.; Saccoccio, M.; Chakraborty, D.; Kibsgaard, J.; Vesborg, P. C. K.; et al. Increasing stability, efficiency, and fundamental understanding of lithium-mediated electrochemical nitrogen reduction. *Energy & Environmental Science* **2020**, 13 (11), 4291-4300, 10.1039/D0EE02246B. DOI: 10.1039/D0EE02246B.

[0190] Debe enfatizarse que las modalidades de la presente divulgación descritas anteriormente son meramente ejemplos posibles de implementaciones que se exponen para una clara comprensión de los principios de la divulgación. Pueden realizarse muchas variaciones y modificaciones a la(s) modalidad(es) descrita(s) anteriormente sin apartarse sustancialmente del espíritu y los principios de la divulgación. Se pretende que todas dichas modificaciones y variaciones queden incluidas en la presente dentro del alcance de esta divulgación y protegidas por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

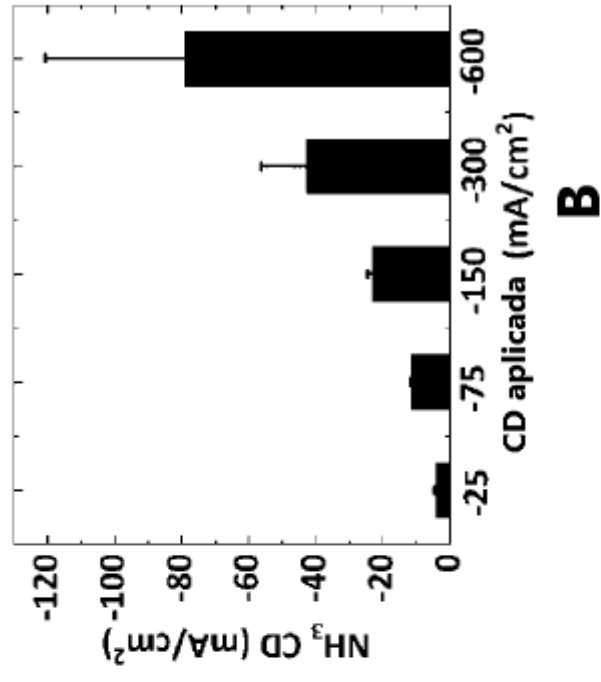
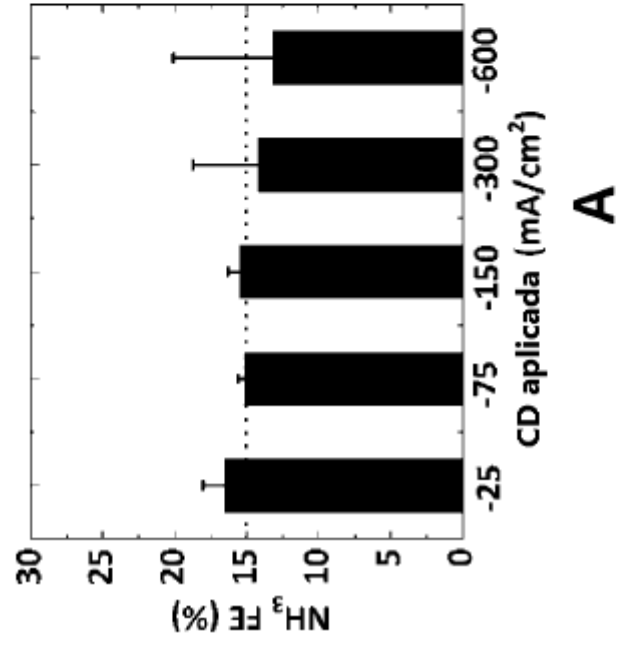
1. Un método para producir amoníaco, el método comprende introducir gas nitrógeno a una presión mayor que la presión ambiente en una celda electroquímica, en donde la celda electroquímica comprende
 - (a) una cámara de reacción;
 - (b) un ánodo y un cátodo posicionados dentro de la cámara de reacción;
 - (c) una fuente de voltaje que conecta el cátodo al ánodo;
 - (d) una membrana iónicamente conductora posicionada entre el cátodo y el ánodo; y
 - (e) una composición de electrolito que comprende (i) un disolvente orgánico, (ii) un donante de protones y (iii) una sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio, circonio, o cualquier combinación de estos, en donde la composición de electrolito está posicionada entre el ánodo y el cátodo, en donde se aplica una corriente a la celda electroquímica para convertir el nitrógeno en amoníaco.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la presión del gas nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 100 bar.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde la sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio o circonio es una sal de tetrafluoroborato, un hexafluorofosfato, una sal de hexafluoroarseniato, una sal de perclorato, una sal de triflato, una sal de bisoxalatoborato, una sal de difluorooxalatoborato, una sal de trifluorosulfonilimida o una sal de haluro.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio o circonio tiene una concentración de alrededor de 0,5 M a alrededor de 4,0 M en la composición de electrolito.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el donante de protones comprende un alcohol.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el donante de protones comprende un alcohol alquílico, un alcohol arílico o un alcohol cicloalquílico.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el donante de protones comprende un alcohol alquílico C1 a C7.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el donante de protones comprende etanol.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el donante de protones tiene una concentración de alrededor de 0,01 M a alrededor de 0,40 M en la composición de electrolito.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el disolvente orgánico comprende un éter.
11. El método de la reivindicación 10, en donde el éter comprende dimetil éter, dietil éter, diglima o triglima.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el disolvente orgánico comprende un disolvente fluorado.
13. El método de la reivindicación 12, en donde el disolvente fluorado comprende un perfluoroalcano o fluorobenceno.
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el disolvente

- orgánico comprende tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, dimetoxietano, N,N-dimetilformamida o cualquier combinación de estos.
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde la corriente aplicada a la celda electroquímica tiene una densidad de corriente de alrededor de -200 mA/cm^2 a alrededor de 2500 mA/cm^2 .
 16. El método de la reivindicación 1, en donde la composición de electrolito comprende una sal de calcio y el donante de protones comprende etanol, y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar.
 17. El método de la reivindicación 16, en donde la sal de calcio es perclorato de calcio.
 18. El método de la reivindicación 16 o 17, en donde el disolvente orgánico comprende dimetoximetano.
 19. El método de cualquiera de las reivindicaciones 16-18, en donde la corriente aplicada a la celda electroquímica tiene una densidad de corriente de alrededor de -5 mA/cm^2 a alrededor de -45 mA/cm^2 .
 20. El método de la reivindicación 1, en donde la composición de electrolito comprende una sal de magnesio, el donante de protones comprende etanol y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 10 bar.
 21. El método de la reivindicación 20, en donde la sal de magnesio es perclorato de magnesio.
 22. El método de la reivindicación 20 o 21, en donde el disolvente orgánico comprende N,N-dimetilformamida.
 23. El método de cualquiera de las reivindicaciones 20-22, en donde la corriente aplicada a la celda electroquímica tiene una densidad de corriente de alrededor de -40 mA/cm^2 a alrededor de -20 mA/cm^2 .
 24. El método de la reivindicación 1, en donde la composición de electrolito comprende una sal de litio, el donante de protones comprende etanol y la presión de nitrógeno en la celda electroquímica es de 1 bar a 100 bar.
 25. El método de la reivindicación 24, en donde la sal de litio es perclorato de litio.
 26. El método de la reivindicación 24 o 25, en donde el disolvente orgánico comprende tetrahidrofurano.
 27. El método de cualquiera de las reivindicaciones 24-26, en donde la corriente aplicada a la celda electroquímica tiene una densidad de corriente de alrededor de -150 mA/cm^2 a alrededor de 600 mA/cm^2 .
 28. El método de cualquiera de las reivindicaciones 16-27, en donde el etanol tiene una concentración de alrededor de 0,03 M a alrededor de 0,08 M en la composición de electrolito.
 29. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-28, en donde el ánodo comprende níquel, platino, tungsteno, una aleación de metal, un óxido de metal o grafito.
 30. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-29, en donde el cátodo comprende acero, níquel, cobre, titanio, molibdeno o grafito.
 31. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-30, en donde la membrana iónicamente conductora comprende un vidrio o un polímero.
 32. El método de la reivindicación 31, en donde el polímero comprende polietileno o polipropileno.
 33. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-32, en donde la temperatura en

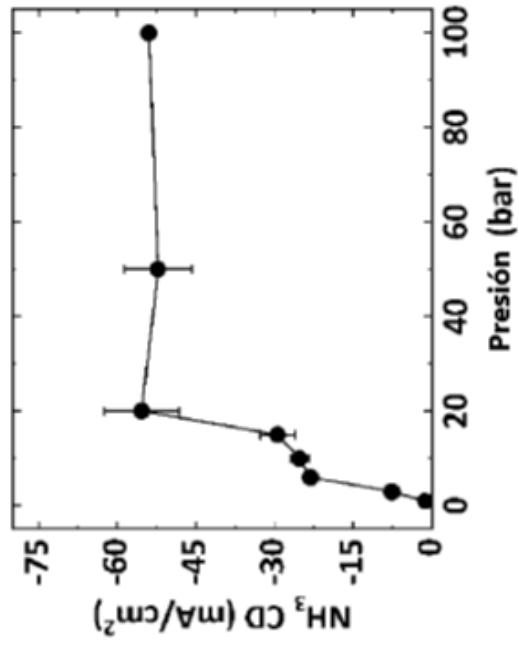
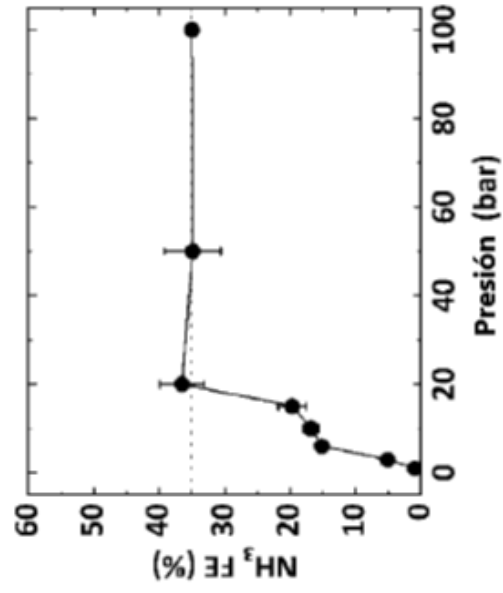
- la cámara de reacción es de alrededor de 25 °C a alrededor de 30 °C.
34. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-33, en donde (i) la corriente se aplica por un primer período de tiempo, (ii), la corriente se apaga por un segundo período de tiempo, y (iii) la corriente se aplica por un tercer período de tiempo.
 35. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-34, en donde la composición de electrolito se agita en la celda electroquímica.
 36. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-35, en donde la cámara de reacción comprende acero inoxidable.
 37. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-36, en donde la cámara de reacción comprende un primer puerto para introducir la composición de electrolito en la cámara de reacción y un segundo puerto para introducir nitrógeno en la cámara de reacción.
 38. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-37, en donde la cámara de reacción comprende un manómetro para medir la presión dentro de la cámara de reacción.
 39. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-38, en donde después de que se produce amoníaco, se extrae el amoníaco de la cámara de reacción.
 40. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-39, en donde después de que se produce amoníaco, (i) se extrae la composición de electrolito que comprende amoníaco de la cámara de reacción y (ii) se extrae el amoníaco de la composición de electrolito.
 41. El método de la reivindicación 40, en donde después de la extracción de amoníaco, la composición de electrolito se regenera y se introduce en la cámara de reacción.
 42. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-41, en donde el método se realiza de forma continua para producir amoníaco.

RESUMEN

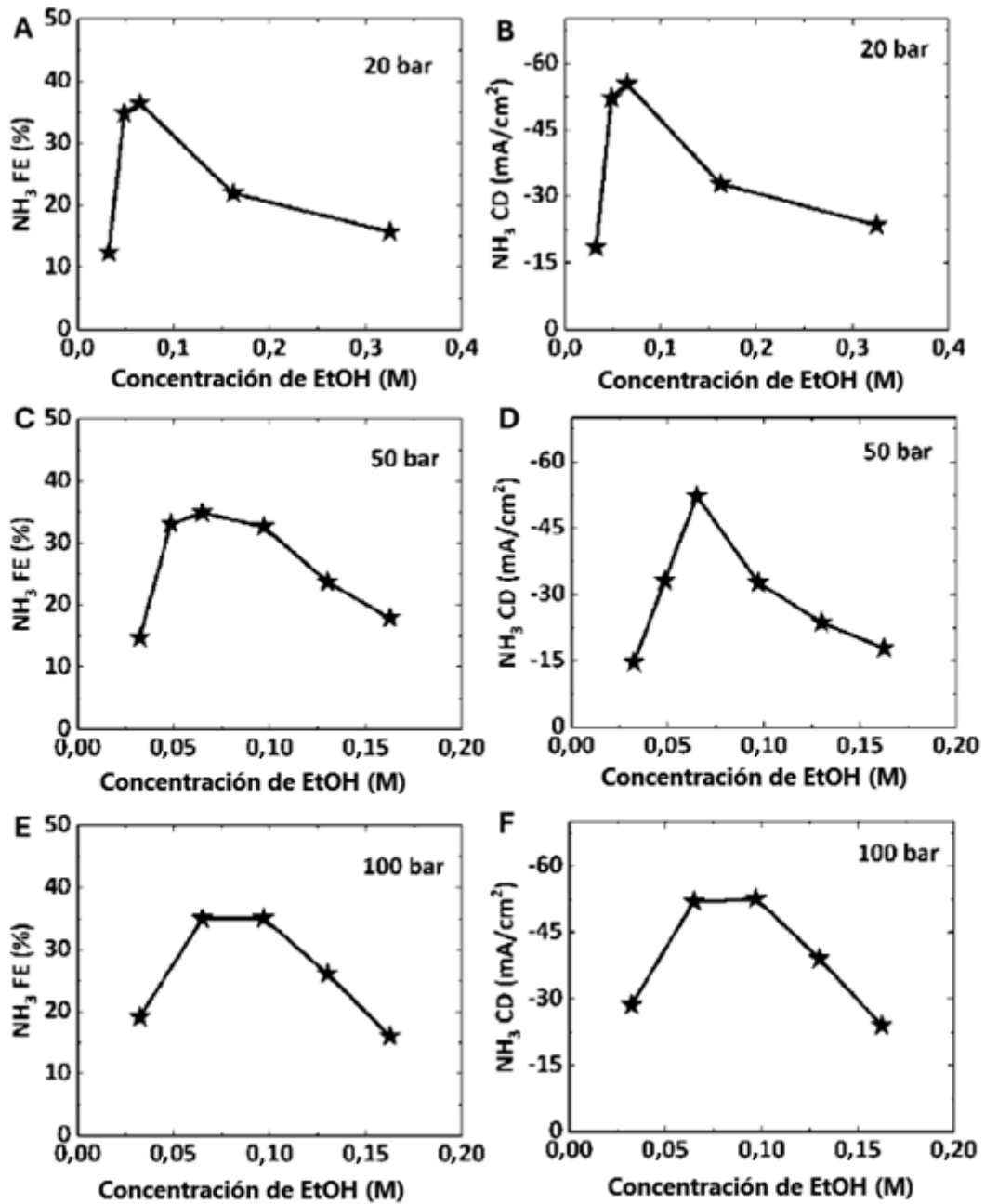
En la presente se describen métodos electroquímicos para producir amoníaco. En un aspecto, el método implica introducir gas nitrógeno a una presión mayor que la presión ambiente en una celda electroquímica compuesta por una composición de electrolito y aplicar una corriente a dicha celda electroquímica para convertir el nitrógeno en amoníaco. En un aspecto, la composición de electrolito incluye (i) un disolvente orgánico, (ii) un donante de protones y (iii) una sal de litio, calcio, magnesio, estroncio, itrio, escandio, circonio o cualquier combinación de estos. Los métodos descritos en la presente proporcionan una mayor eficiencia faradaica (FE) del amoníaco mediante el uso de menos energía (es decir, corriente aplicada).

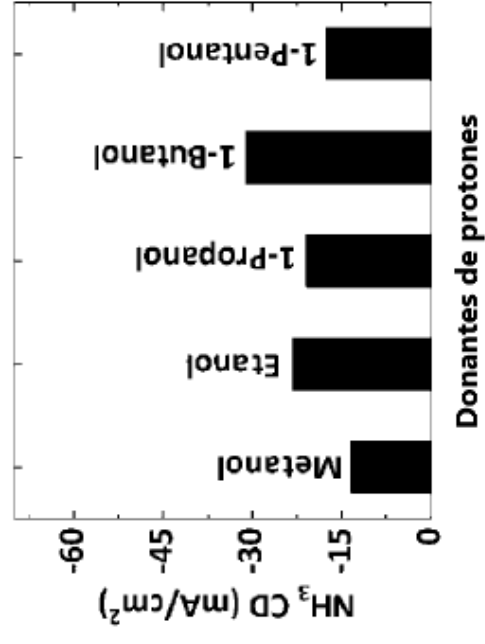
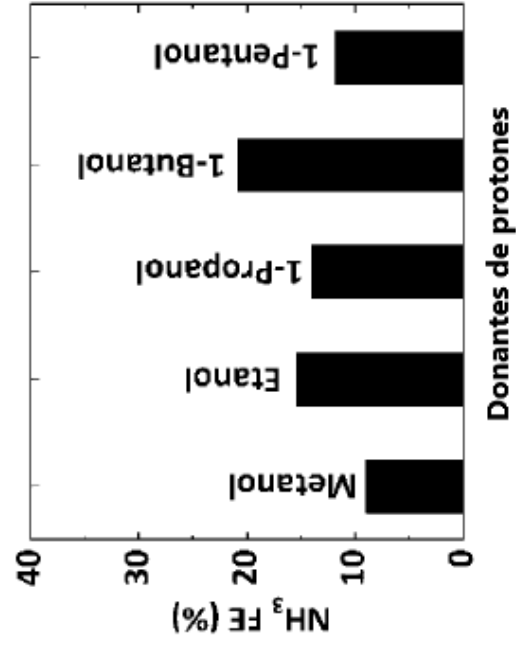


FIGURAS 1A-1B

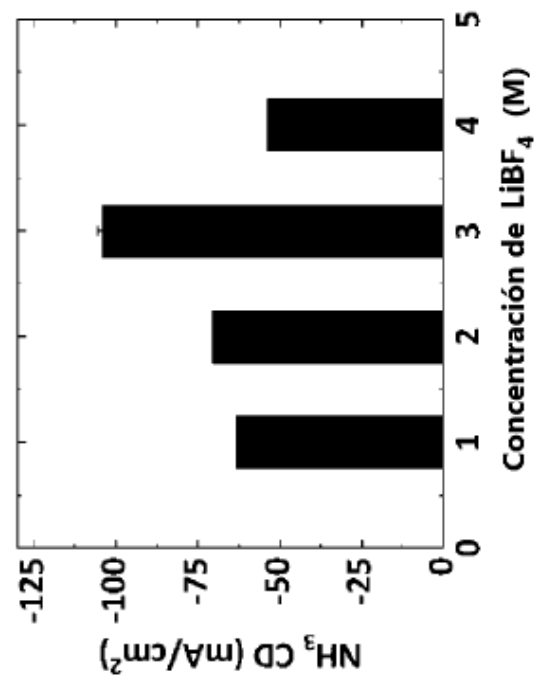
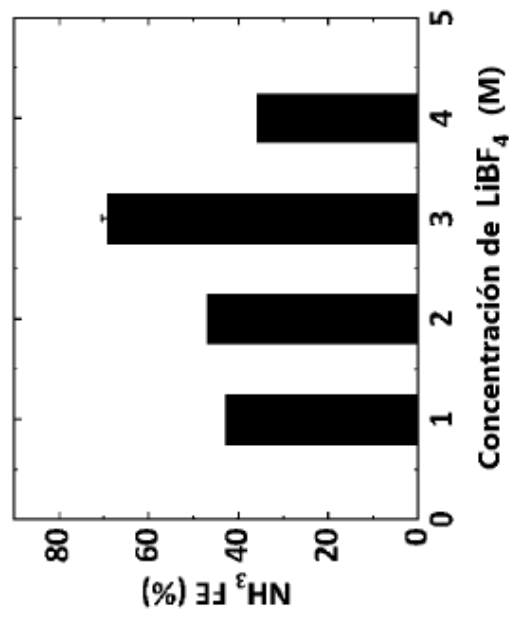


FIGURAS 2A-2B

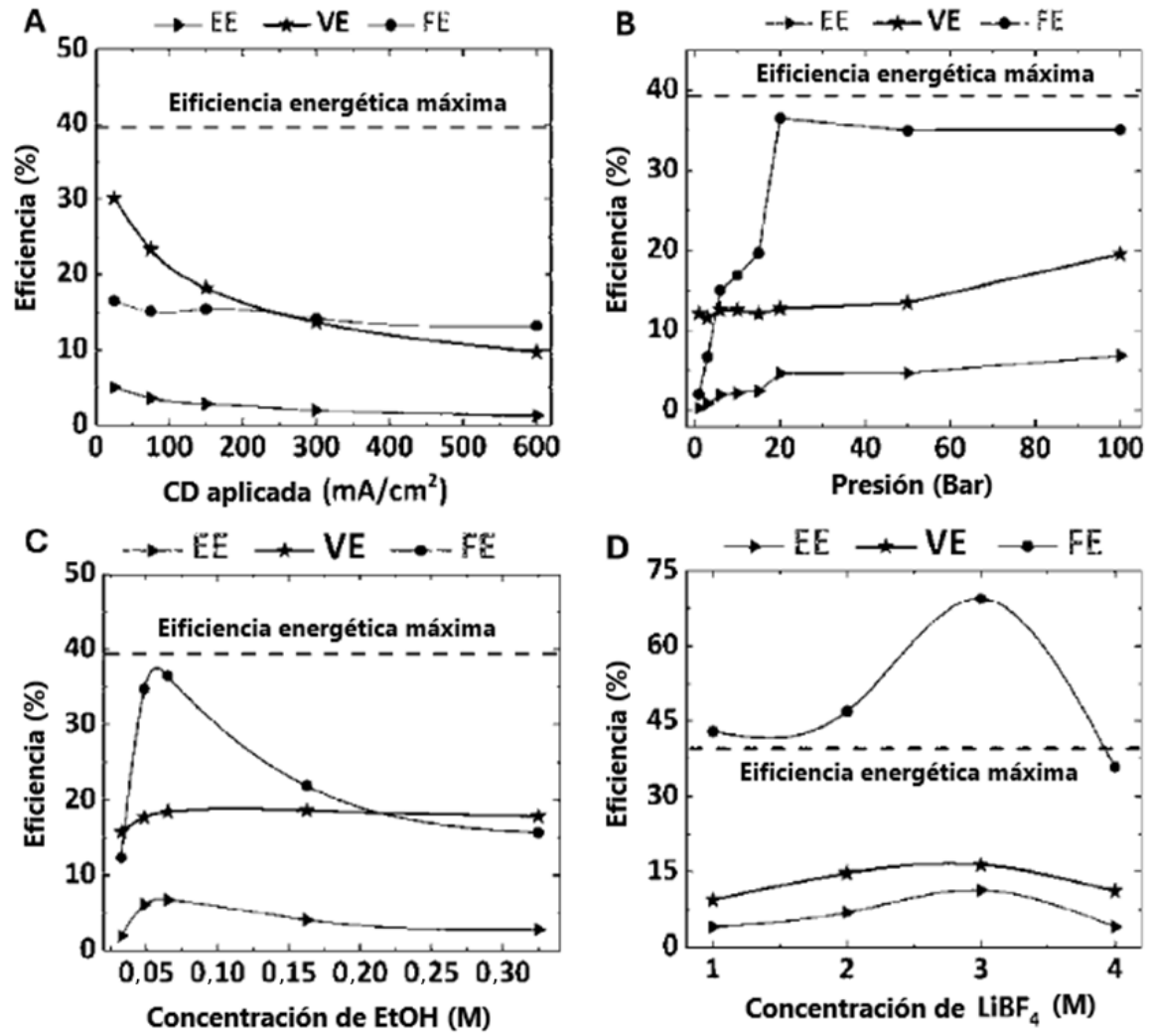
**FIGURAS 3A-3F**



FIGURAS 4A-4B



FIGURAS 5A-5B



FIGURAS 6A-6D

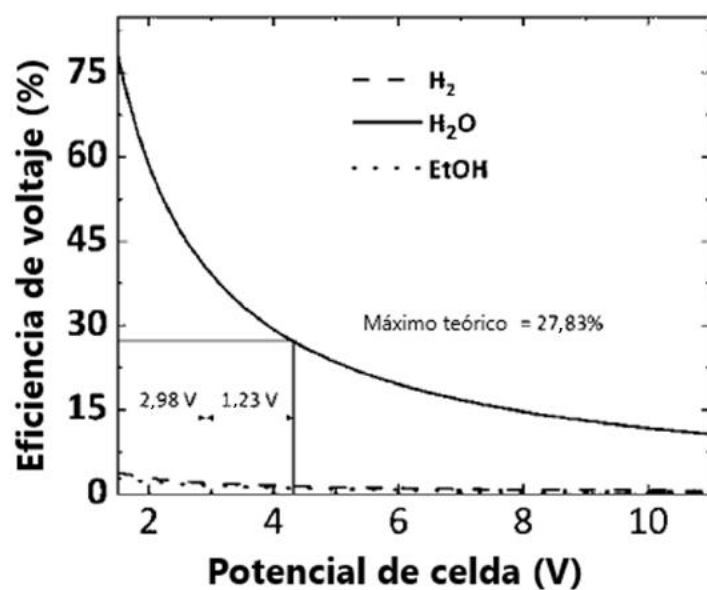
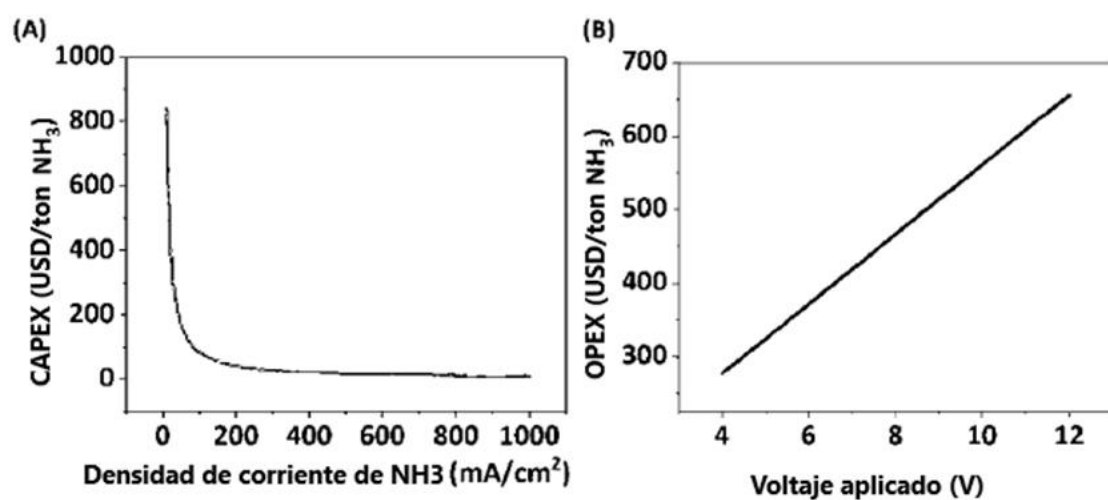
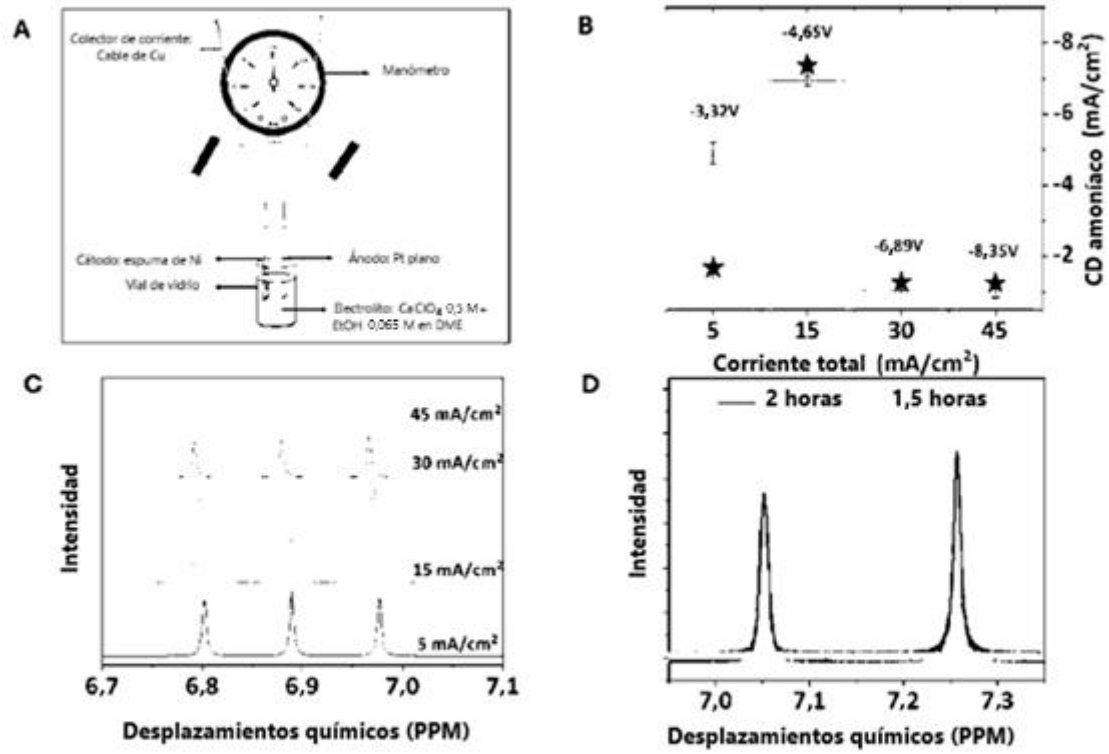


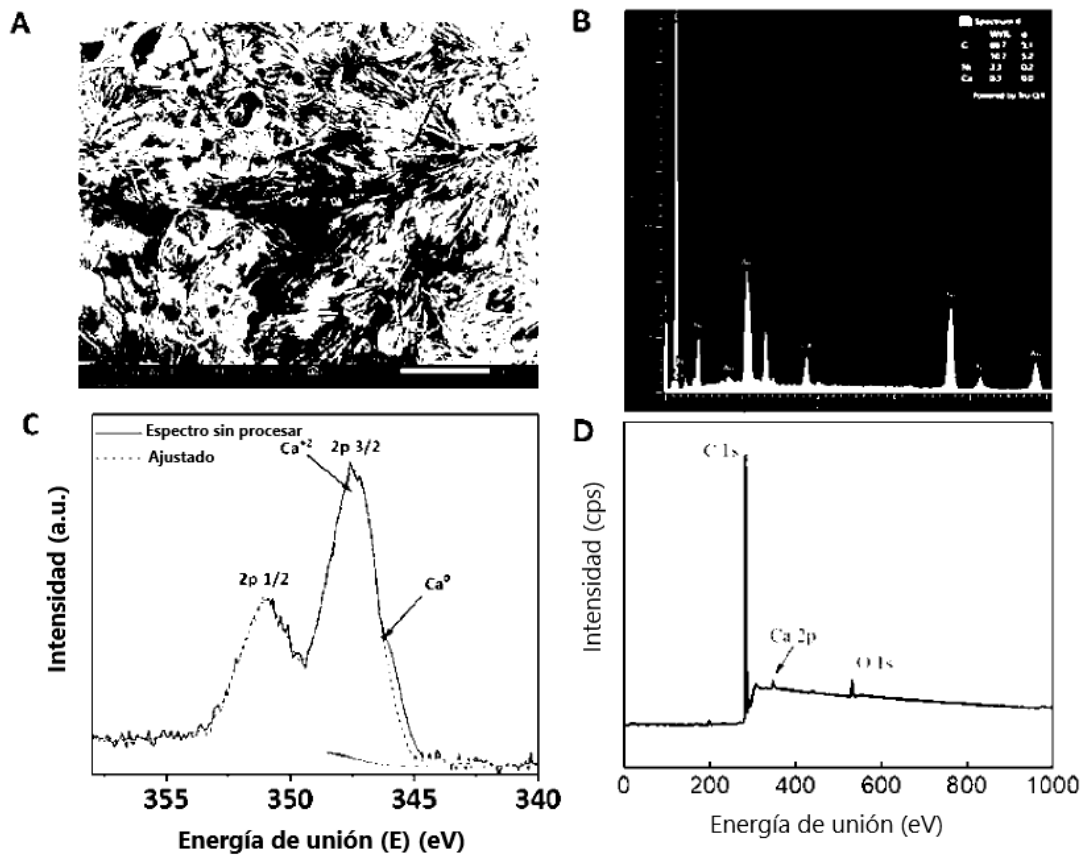
FIGURA 7



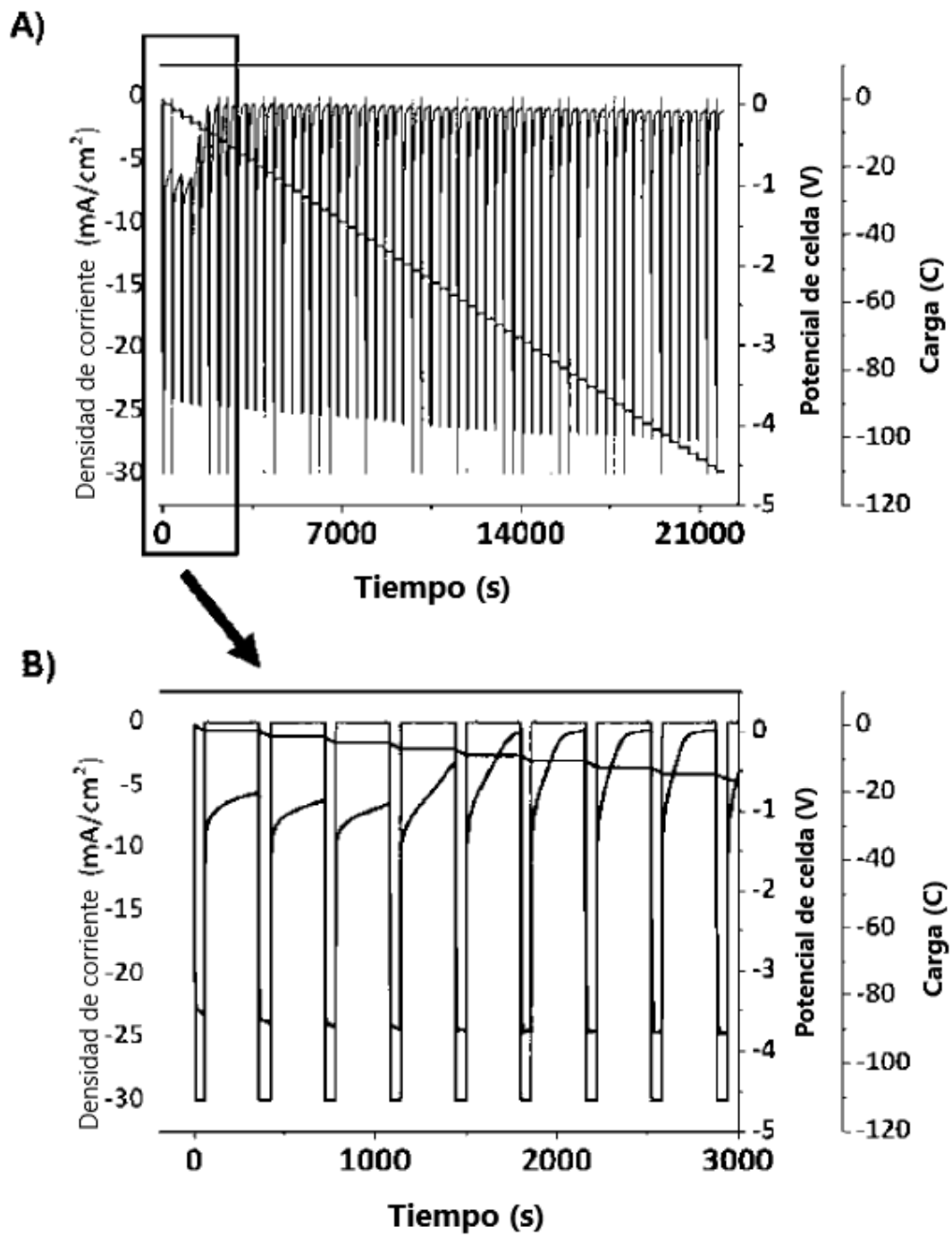
FIGURAS 8A-8B

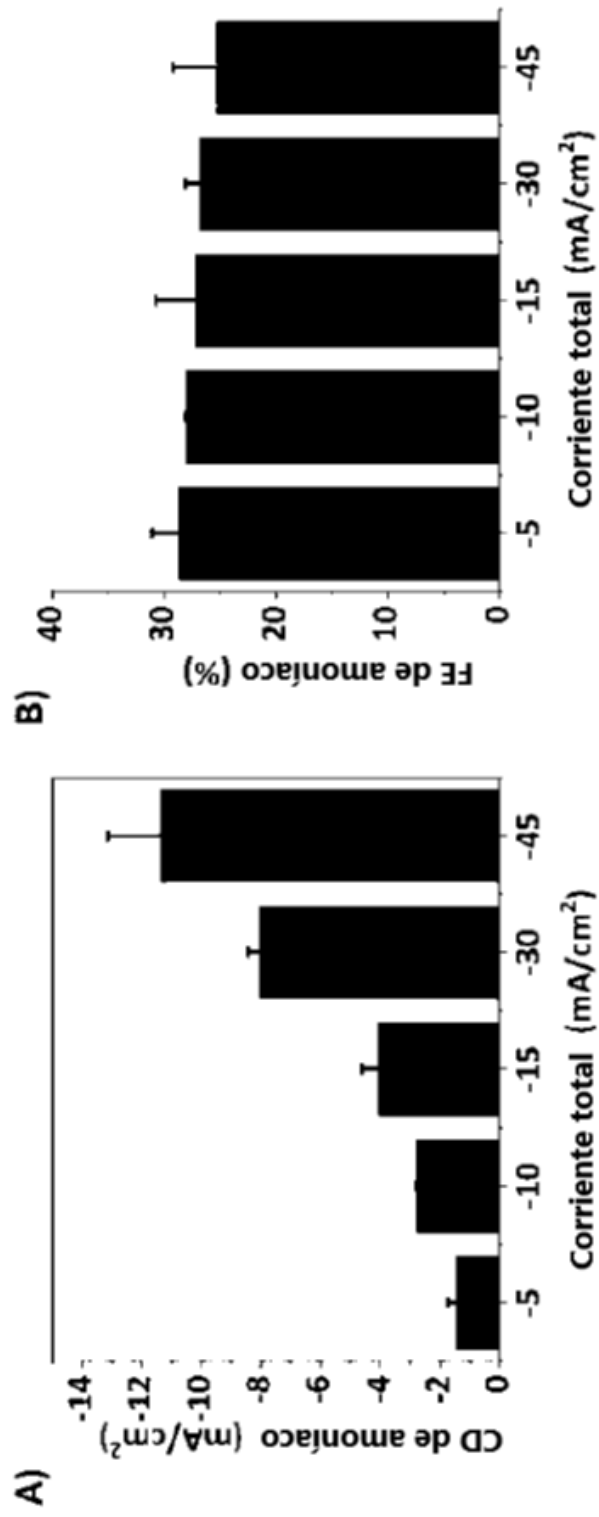


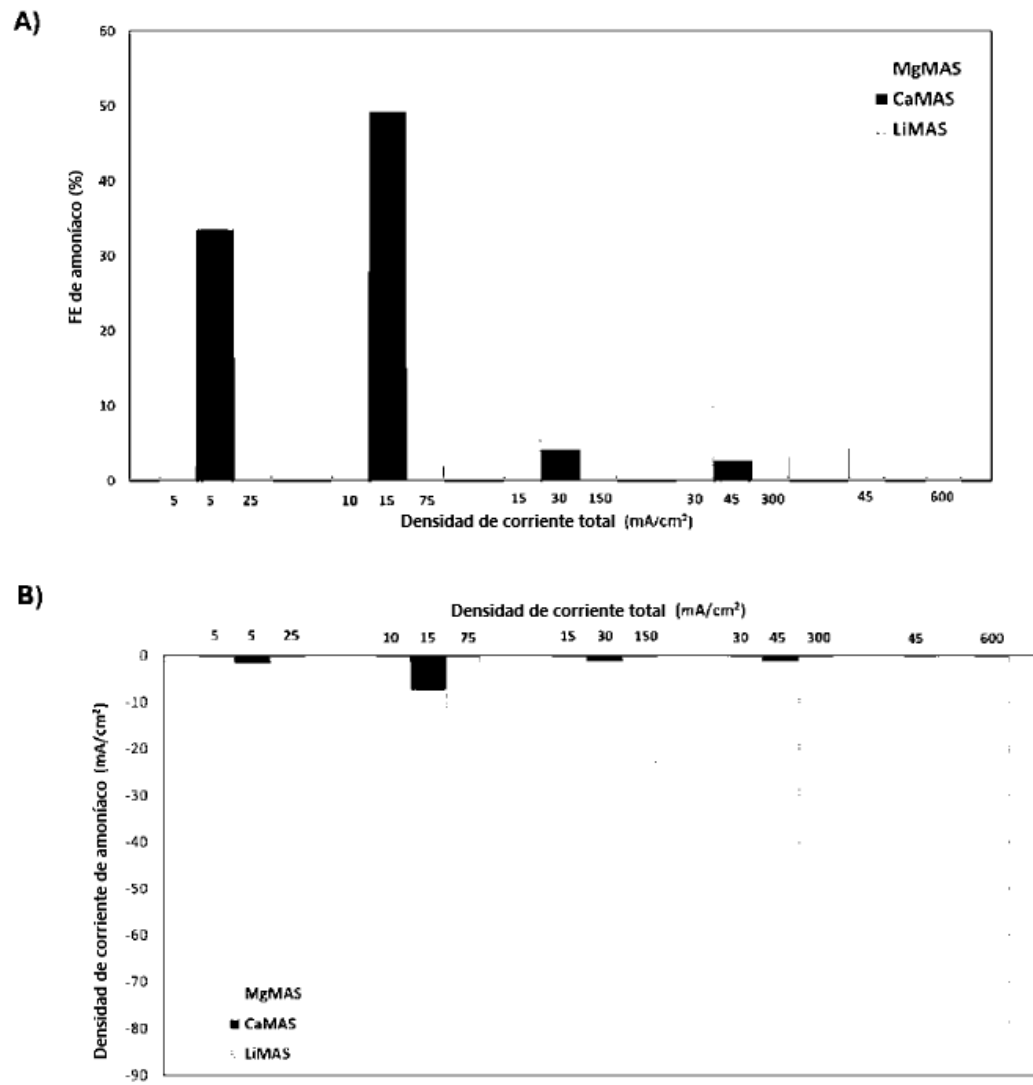
FIGURAS 9A-9D



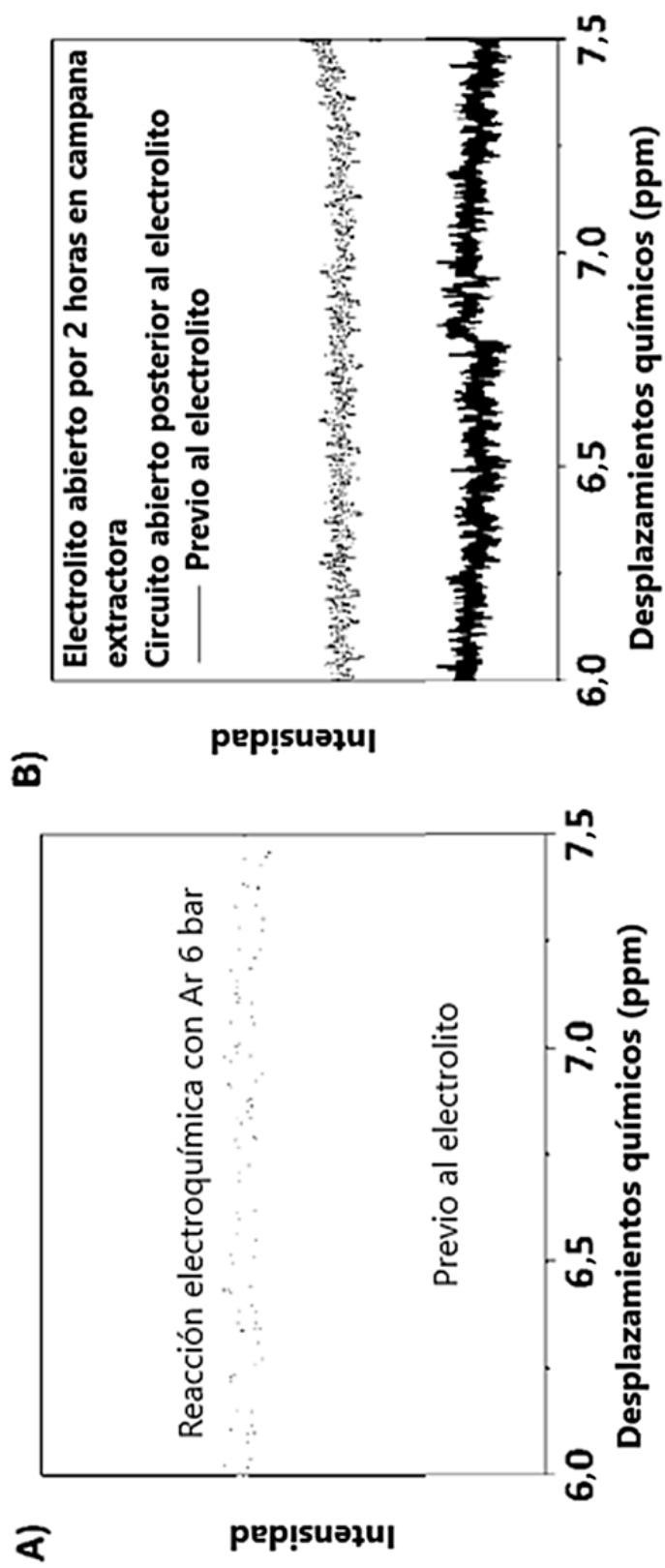
FIGURES 10A-10D

**FIGURAS 11A-11B**

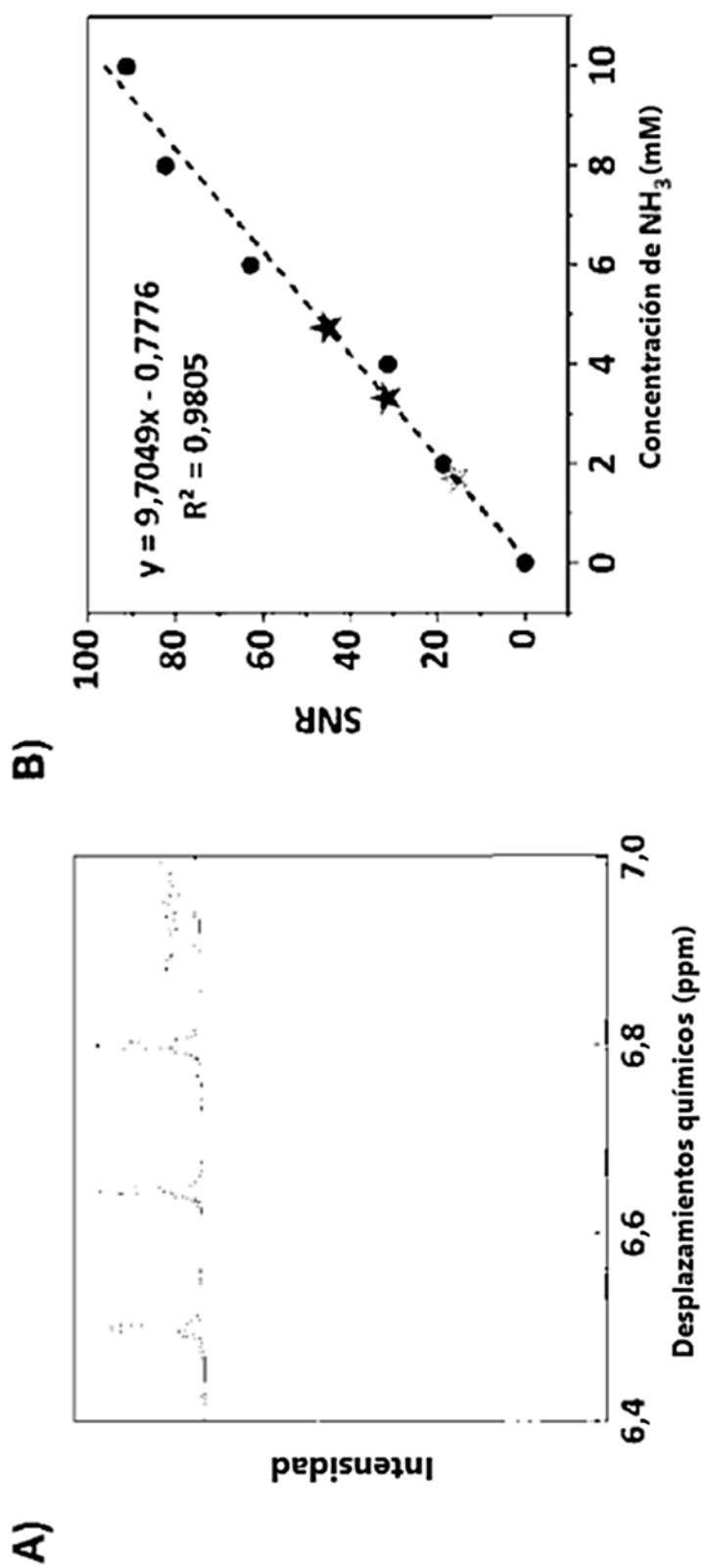
**FIGURAS 12A-12B**

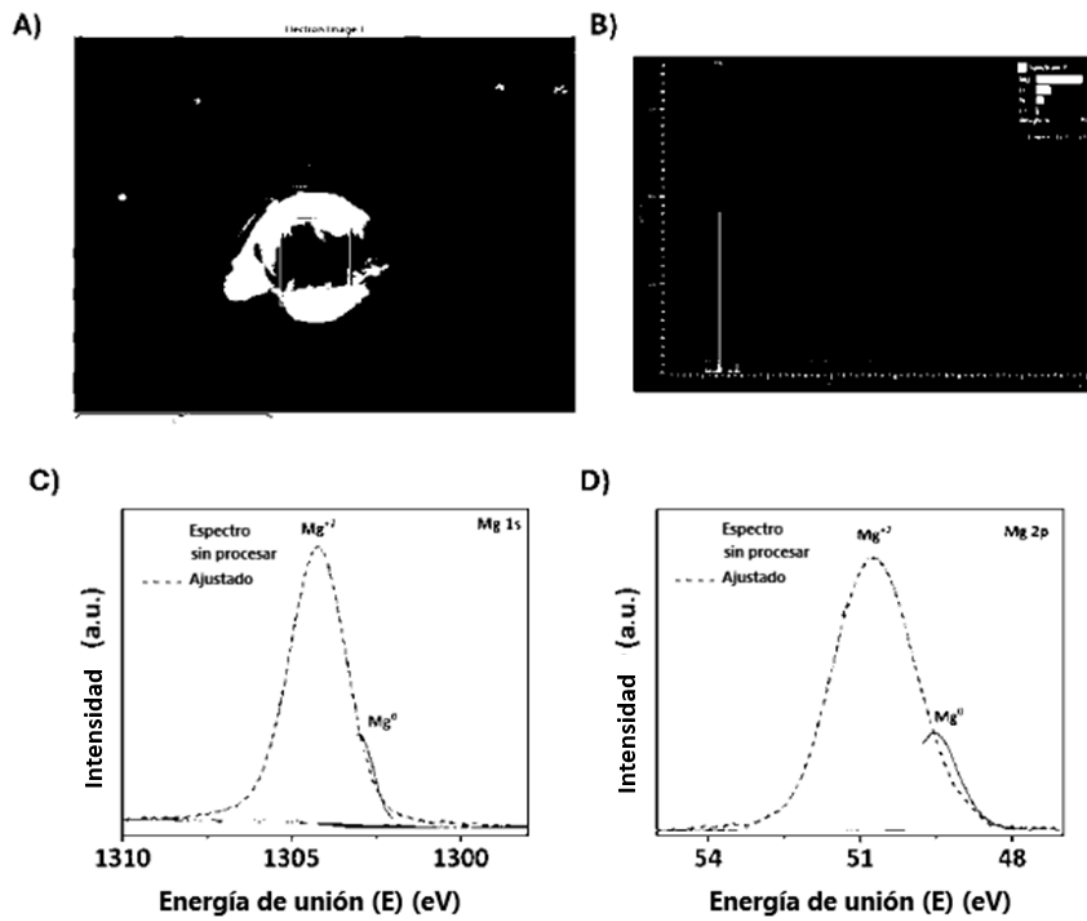


FIGURAS 13A-13B



FIGURAS 14A-14B

**FIGURAS 15A-15B**



FIGURAS 16A-16D

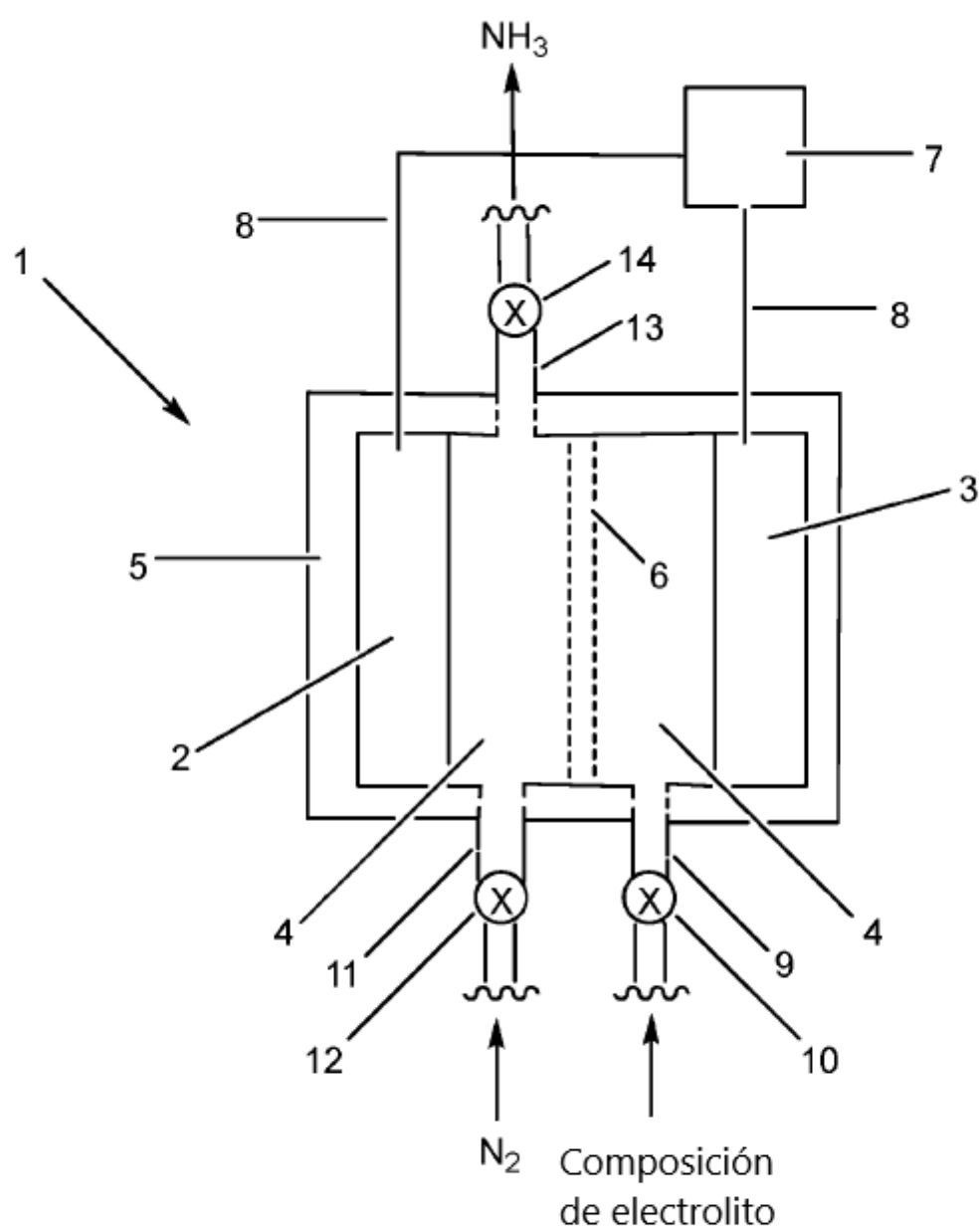
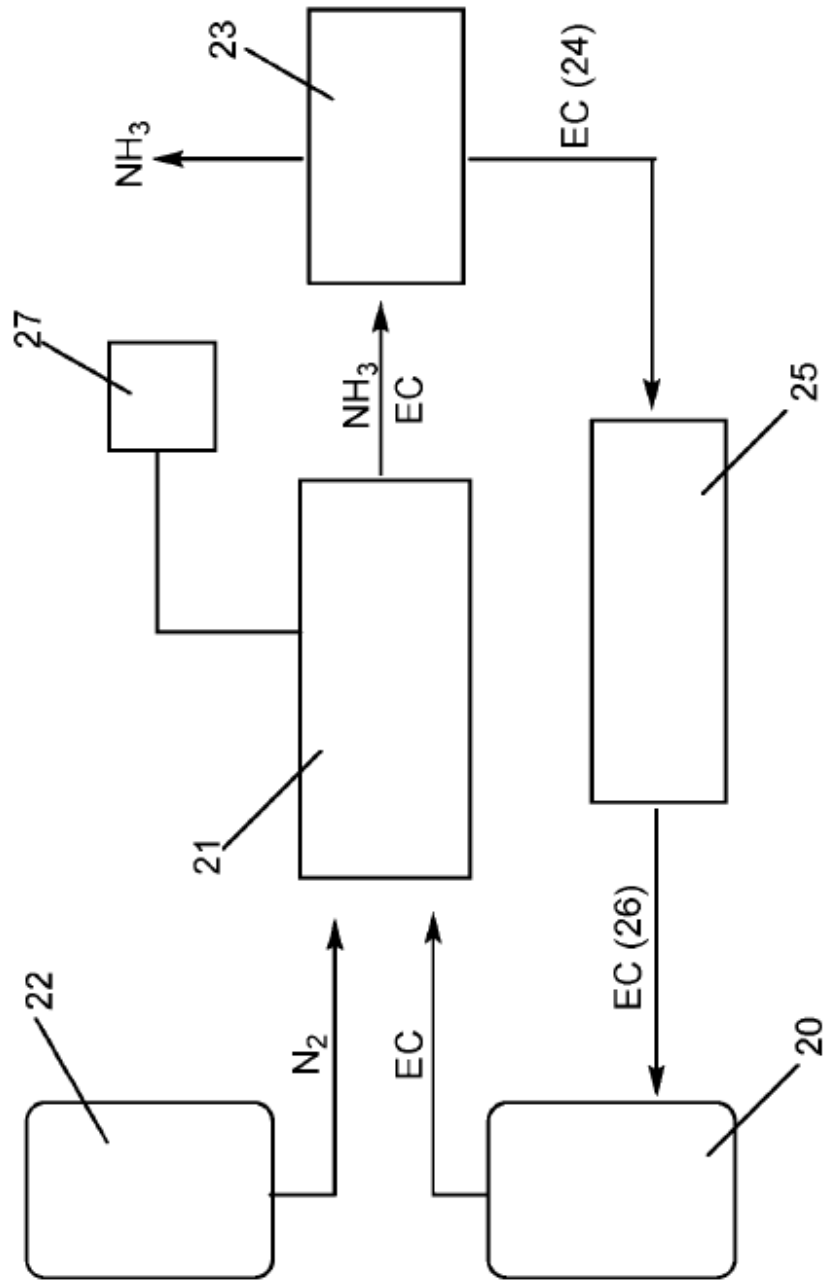


FIGURA 17

**FIGURA 18**

Power of Attorney in Industrial Property Proceedings

From: **THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS**

To: Mónica Wolf Wasserman and/or Jesús M. Méndez Bermúdez

I, Paul N. Ellinger,
acting in the name and on behalf of the company **THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS**, organized and existing under the laws of United States of America and domiciled at 352 Henry Administration Building 506 South Wright Street Urbana, Illinois 61801 (US), by means of the present document I hereby grant this power of attorney for all present and future Industrial Property proceedings, requests and/or registrations to Mrs. Mónica Wolf Wasserman, identified with Citizenship Card No. 51.711.267 and Professional Card No. 46.034 of the Superior Council of the Judicature [*Consejo Superior de la Judicatura*] and/or to Mr. Jesús M. Méndez Bermúdez, identified with Citizenship Card No. 13.491.525 and Professional Card No. 99.678 of the Superior Council of the Judicature [*Consejo Superior de la Judicatura*], members of the firm **WOLF · MENDEZ · ABOGADOS ASOCIADOS**, domiciled at Carrera 7 No. 113-43 Of. 806 Samsung Tower - Bogota D.C., and e-mail for service of notice: notificaciones@wolfmendez.com

The aforementioned attorneys-in-fact are hereby empowered in trademarks, patents and designs matters to file applications, respond to court orders, to file appeals, oppositions, actions for cancellation; to respond to oppositions and actions for cancellation; to represent me in settlement hearings and to make decisions therein; to compromise, desist, replace, cancel, revoke substitutions, to waive the rights, and anything else they require to fulfill the present mandate. Likewise, I hereby expressly authorize the corresponding Patent and Trademarks Offices to send all communications through the attorneys-in-fact's e-mail.

Sincerely,

Paul N. Ellinger

The present power of attorney only needs to be completed, signed and sent via e-mail to our offices.

Poder a Abogado en los trámites de Propiedad Industrial

De: **THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS**

A: Mónica Wolf Wasserman y/o Jesús M. Méndez Bermúdez

Yo, Paul N. Ellinger,
obrando en nombre y representación de la sociedad **THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS**, organizada y existente de conformidad con las leyes de Estados Unidos de Norte America y domiciliada en 352 Henry Administration Building 506 South Wright Street Urbana, Illinois 61801 (US), por medio del presente escrito, otorgo poder para todas las actuaciones, solicitudes y/o registros actuales y futuros, relacionados con Propiedad Industrial a la Dra. Mónica Wolf Wasserman, identificada con cédula de ciudadanía No. 51.711.267 y T.P.A. No. 46.034 del C.S. de la J. y/o al Dr. Jesús M. Méndez Bermúdez, identificado con cédula de ciudadanía No. 13.491.525 y T.P.A. No. 99.678 del C. S. de la J., miembros de la firma **WOLF · MENDEZ · ABOGADOS ASOCIADOS**, con domicilio en la Carrera 7 No. 113-43 Of. 806 Torre Samsung de Bogotá D.C. y dirección electrónica para recibir las correspondientes notificaciones: notificaciones@wolfmendez.com

Los apoderados quedan facultados en materia de signos distintivos, patentes y diseños industriales, para presentar solicitudes; contestar requerimientos, presentar recursos, oposiciones, acciones de cancelación; contestar oposiciones y acciones de cancelación; tomar la representación en audiencias de facilitación y disponer en ellas; conciliar, desistir, sustituir, cancelar, revocar sustituciones, renunciar a derechos, y con todo lo demás que necesiten para cumplir con el presente mandato. Así mismo, autorizo expresamente a las Oficinas de Patentes y Marcas correspondientes para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico de los apoderados.

Atentamente,

Paul N. Ellinger

El presente poder sólo debe ser diligenciado, firmado y remitido vía e-mail a nuestras oficinas.

(English version below)

CESIÓN DE DERECHOS SOBRE PATENTE

1. SINGH, Meenesh R.; residente en 929 W. Taylor Street, MC110, 256 EIB, Chicago, Illinois 60607 (US) 2. GOYAL, Ishita; residente en 929 W. Taylor Street, MC110, 256 EIB, Chicago, Illinois 60607 (US) 3. KANI, Nishithan C.; residente en 929 W. Taylor Street, MC110, 256 EIB, Chicago, Illinois 60607 (US), mayores de edad, quienes actúan en su propio nombre, en adelante denominados LOS CEDENTES, declaran a través del presente documento que han sido los inventores de la patente titulada METAL MEDIATED AMMONIA PRODUCTION AND SYSTEMS FOR PERFORMING THE SAME con el número de solicitud, PCT/US2024/045454.

Ahora, considerando que:

THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS, en adelante denominada LA CESIONARIA, desea adquirir todos los derechos de la patente respecto de la invención anteriormente señalada y obtenida en Colombia.

En consecuencia:

El presente documento certifica que en consideración al pago realizado por la CESIONARIA a los CEDENTES de la suma de US\$1 (Un dólar de los Estados Unidos), recibidos a satisfacción, los CEDENTES transfieren al CESIONARIO todos los derechos de propiedad industrial sobre la invención mencionada, incluso el derecho a registrarla como patente en Colombia y en cualquier otro país extranjero. Además, incluyendo todos los derechos para reclamar prioridad y para realizar cualquier división, renovación, sustitución o re-expedición de ella.

LOS CEDENTES manifiestan que no se ha hecho ni se hará ninguna cesión, venta, acuerdo o gravamen que pueda entrar en conflicto con la presente transferencia. LOS CEDENTES además está de acuerdo en que el CESIONARIO bajo su solicitud, obtendrá oportunamente todos los documentos relacionados con la patente y sus equivalentes legales en países extranjeros, según como pueden ser conocidos y accesibles a los LOS CEDENTES y testificarán ante cualquier interferencia o litigio relacionado con ellos y ejecutarán y entregarán oportunamente al CESIONARIO todos los documentos, instrumentos, o declaraciones juramentadas requeridas para solicitar, obtener, mantener, expedir y ejecutar dicha patente.

Para constancia, se suscribe el 12 marzo de 2026.

CEDENTES

1. SINGH, Meenesh R.

[signature]



2. GOYAL, Ishita

[signature]

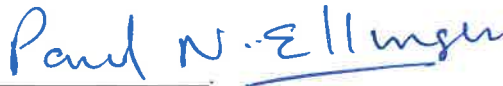


3. KANI, Nishithan C.

[signature]



CESIONARIO



En representación de THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS

ASSIGNMENT OF INVENTORSHIP

1. SINGH, Meenesh R.; domiciled in 929 W. Taylor Street, MC110, 256 EIB, Chicago, Illinois 60607 (US) 2. GOYAL, Ishita; domiciled in 929 W. Taylor Street, MC110, 256 EIB, Chicago, Illinois 60607 (US) 3. KANI, Nishithan C.; domiciled in 929 W. Taylor Street, MC110, 256 EIB, Chicago, Illinois 60607 (US), hereinafter referred to as ASSIGNOR, has invented the invention in patent entitled METAL MEDIATED AMMONIA PRODUCTION AND SYSTEMS FOR PERFORMING THE SAME with international application number PCT/US2024/045454.

WHEREAS:

THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS, (hereinafter referred to as ASSIGNEE), is desirous of acquiring the entire interest in, to, and under said invention and under Patent or similar legal protection to be obtained therefore in Colombia.

NOW, THEREFORE, TO ALL WHOM IT MAY CONCERN:

Be it known that in consideration for the payment by ASSIGNEE to ASSIGNORS of the sum of US\$1.00 (One American Dollar), the receipt of which is hereby acknowledged, and for other good consideration, ASSIGNORS hereby sells, assigns and transfers to ASSIGNEE and the successors and assigns of ASSIGNEE the full and exclusive right, title and interest in and to any invention(s) disclosed in the above-referenced application, including all such right, title and interest for the Colombian territorial possessions and for all foreign countries and further including all rights to claim priority, in and to any and all improvements which are obtained for said invention by said application or any continuation, division, renewal, substitute or reissue thereof or any legal equivalent thereof.

ASSIGNORS hereby covenants that no assignment, sale, agreement or in cumbrance has been or will be made or entered into which would conflict with this assignment and sale. ASSIGNORS further covenants that ASSIGNEE will, upon its request, be provided promptly with all pertinent facts and documents relating to said application, said invention and said Patent and legal equivalents in foreign countries as may be known and accessible to ASSIGNORS and will testify as to the same in any interference or litigation related thereto and will promptly execute and deliver to ASSIGNEE or its legal representative any and all papers, instruments or affidavits required to apply for, obtain, maintain, issue and enforce said application, said invention and said Patent and said equivalents thereof in any foreign country which may be necessary or desirable to carry out the purposes thereof.

IN WITNESS WHEREOF, March, 12 2026.

ASSIGNORS

1. SINGH, Meenesh R.

[signature]



2. GOYAL, Ishita

[signature]



3. KANI, Nishithan C.

[signature]



ASSIGNEE



On behalf of THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS.

(12) International Application Status Report

Received at International Bureau: 03 October 2024 (03.10.2024)

Information valid as of: 07 February 2025 (07.02.2025)

Report generated on: 05 March 2026 (05.03.2026)

(10) Publication number:

WO2025/054376

(43) Publication date:

13 March 2025 (13.03.2025)

(26) Publication language:

English (EN)

(21) Application Number:

PCT/US2024/045454

(22) Filing Date:

06 September 2024 (06.09.2024)

(25) Filing language:

English (EN)

(31) Priority number(s):

63/537,336 (US)

(31) Priority date(s):

08 September 2023 (08.09.2023)

(31) Priority status:

Priority document received (in compliance with PCT Rule 17.1)

63/602,293 (US)

22 November 2023 (22.11.2023)

Priority document received (in compliance with PCT Rule 17.1)

(51) International Patent Classification:

C25B 1/27 (2021.01); **C25B 9/05** (2021.01); **C25B 9/19** (2021.01); **C25B 11/043** (2021.01); **C25B 11/046** (2021.01); **C25B 13/07** (2021.01); **C25B 13/08** (2006.01); **C25B 15/08** (2006.01)

(71) Applicant(s):

THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS [US/US]; 352 Henry Administration Building 506 South Wright Street Urbana, Illinois 61801 (US) *(for all designated states)*

(72) Inventor(s):

SINGH, Meenesh R.; 929 W. Taylor 256 EIB Chicago, Illinois 60607 (US)

GOYAL, Ishita; 929 S Aberdeen St Unit 2 Chicago, Illinois 60607 (US)

KANI, Nishithan C.; Skovbrynet 2E.5.19 2800 Kgs Lyngby (DK)

(74) Agent(s):

VILLANUEVA, PH.D., Lawrence A.; 3200 Windy Hill Road SE Suite 1600E Atlanta, Georgia 30339 (US)

(54) Title (EN): METAL MEDIATED AMMONIA PRODUCTION AND SYSTEMS FOR PERFORMING THE SAME

(54) Title (FR): PRODUCTION D'AMMONIAC À MÉDIATION PAR MÉTAL ET SYSTÈMES POUR LA MISE RÉALISATION DE CELLE-CI

(57) Abstract:

(EN): Described herein are electrochemical methods for producing ammonia. In one aspect, the method involves introducing nitrogen gas at a pressure greater than ambient pressure into an electrochemical cell composed of an electrolyte composition and applying a current to the electrochemical cell to convert nitrogen to ammonia. In one aspect, the electrolyte composition includes (i) an organic solvent, a (ii) a proton donor, and (iii) a salt of lithium, calcium, magnesium, strontium, yttrium, scandium, zirconium, or any combination thereof. The methods described herein provide increased ammonia Faradaic efficiency (FE) while using less energy (i.e., applied current).

(FR): L'invention décrit des procédés électrochimiques pour la production d'ammoniac. Selon un aspect, le procédé consiste à introduire de l'azote gazeux à une pression supérieure à la pression ambiante dans une pile électrochimique composée d'une composition d'électrolyte et appliquer un courant à la pile électrochimique pour convertir l'azote en ammoniac. Selon un aspect, la composition d'électrolyte comprend (i) un solvant organique, (ii) un donneur de protons, et (iii) un sel de lithium, de calcium, de magnésium, de strontium, d'yttrium, de scandium, de zirconium ou toute combinaison de ceux-ci. Les procédés décrits de l'invention fournissent un rendement faradique (FE) de l'ammoniac accru tout en utilisant moins d'énergie (c'est-à-dire, de courant appliqué).

International search report:

Received at International Bureau: 19 December 2024 (19.12.2024) [EP]

International Report on Patentability (IPRP) Chapter II of the PCT:

Not available

(81) Designated States:

AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW

European Patent Office (EPO) : AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR

African Intellectual Property Organization (OAPI) : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG

African Regional Intellectual Property Organization (ARIPO) : BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW

Eurasian Patent Organization (EAPO) : AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM

Declarations:

Declaration made as applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent (Rules 4.17(ii) and 51bis.1(a)(ii)), in a case where the declaration under Rule 4.17(iv) is not appropriate

Declaration made as applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(iii) and 51bis.1(a)(iii))

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

Villanueva, Lawrence A.
THOMAS | HORSTEMEYER LLP
3200 Windy Hill Road SE
Suite 1600E
Atlanta, Georgia 30339
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing (day/month/year)	23 December 2024 (23-12-2024)
Applicant's or agent's file reference 320903-2460	FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/US2024/045454	International filing date (day/month/year) 6 September 2024 (06-09-2024)
Applicant THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF	

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the international application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the international search report.

How? Directly to the International Bureau preferably through ePCT, or on paper to:
The International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes, 1211 Geneva 20, Switzerland

For more detailed instructions, see the *PCT Applicant's Guide*, International Phase, paragraphs 9.004 - 9.011.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.
3. ☐ **With regard to any protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:
- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with any request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
- ☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

The applicant may **submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority** to the International Bureau. These comments will be made available to the public after international publication. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established.

Shortly after the expiration of **18 months from the priority date, the international application will be published** by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau before the completion of the technical preparations for international publication (Rules 90bis.1 and 90bis.3).

Within **19 months** from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase **until 30 months** from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, **within 20 months** from the priority date, perform the prescribed acts for **entry into the national phase** before those designated Offices. In respect of other designated Offices, the time limit of **30 months** (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months. For details about the applicable time limits, Office by Office, see www.wipo.int/pct/en/texts/time_limits.html and the *PCT Applicant's Guide*, National Chapters.

Within **22 months from the priority date, the applicant may request that a supplementary international search be carried out** by a different International Searching Authority that offers this service (Rule 45bis.1). The procedure for requesting supplementary international search is described in the *PCT Applicant's Guide*, International Phase, paragraphs 8.006-8.032.

Name and mailing address of the International Searching Authority  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040	Authorized officer ISA/EP
--	----------------------------------

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 320903-2460	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US2024/045454	International filing date (day/month/year) 6 September 2024 (06-09-2024)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 8 September 2023 (08-09-2023)
Applicant THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 3 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box No III)

4. With regard to the **title**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. 17

- ☒ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention

b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2024/045454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C25B1/27 C25B9/05 C25B9/19 C25B11/043 C25B11/046
C25B13/07 C25B13/08 C25B15/08

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/175548 A1 (UNIV DANMARKS TEKNISKE [DK]; UNIV LELAND STANFORD JUNIOR [US]) 25 August 2022 (2022-08-25) the whole document -----	1-42
X	WO 2022/256858 A1 (UNIV MONASH [AU]) 15 December 2022 (2022-12-15) the whole document -----	1-42
X	WO 2022/040311 A1 (UNIV CARNEGIE MELLON [US]; MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]) 24 February 2022 (2022-02-24) the whole document -----	1-42
X	WO 2022/020904 A1 (UNIV MONASH [AU]) 3 February 2022 (2022-02-03) the whole document -----	1-42



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 2024

Date of mailing of the international search report

23/12/2024

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leu, Oana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2024/045454

Patent document cited in search report			Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
WO 2022175548	A1	25-08-2022	AU	2022223350	A1		21-09-2023	
			CA	3204744	A1		25-08-2022	
			EP	4294963	A1		27-12-2023	
			US	2024150918	A1		09-05-2024	
			WO	2022175548	A1		25-08-2022	

WO 2022256858	A1	15-12-2022	AU	2022290666	A1		30-11-2023	
			CN	117795132	A		29-03-2024	
			EP	4352281	A1		17-04-2024	
			JP	2024521443	A		31-05-2024	
			KR	20240019804	A		14-02-2024	
WO	2022256858	A1		15-12-2022				

WO 2022040311	A1	24-02-2022	NONE					

WO 2022020904	A1	03-02-2022	AU	2021314572	A1		02-03-2023	
			CN	116323487	A		23-06-2023	
			EP	4189140	A1		07-06-2023	
			JP	2023535523	A		17-08-2023	
			KR	20230047407	A		07-04-2023	
			US	2023272541	A1		31-08-2023	
WO	2022020904	A1		03-02-2022				

Information on Search Strategy

The type of information contained in this sheet may change during the pilot for improving the usefulness of this new service.

Application Number

PCT/US2024/045454

TITLE: METAL MEDIATED AMMONIA PRODUCTION AND SYSTEMS FOR PERFORMING THE SAME

APPLICANT: THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF

IPC CLASSIFICATION: C25B1/27, C25B9/05, C25B9/19, C25B11/043, C25B11/046, C25B13/07, C25B13/08, C25B15/08

EXAMINER: Leu, Oana

CONSULTED DATABASES: WPI, KIME

CLASSIFICATION SYMBOLS DEFINING EXTENT OF THE SEARCH:

IPC:

CPC: C25B

FI/F-TERMS:

KEYWORDS OR OTHER ELEMENTS FEATURING THE INVENTION:

System and method for producing ammonia, ionically conductive membrane, an organic solvent, proton donor, a salt, electrochemical cell.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US2024/045454

International filing date (day/month/year)
06.09.2024

Priority date (day/month/year)
08.09.2023

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C25B1/27 C25B9/05 C25B9/19 C25B11/043 C25B11/046 C25B13/07 C25B13/08 C25B15/08

Applicant
THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Leu, Oana

Telephone No. -0



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2024/045454

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
- ☒ the international application in the language in which it was filed.
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43*bis*.1(a))
3. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing:
- a. ☐ forming part of the international application as filed.
 - b. ☐ furnished subsequent to the international filing date for the purposes of international search (Rule 13*ter*.1(a)),
 - ☐ accompanied by a statement to the effect that the sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed.
4. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, this opinion has been established to the extent that a meaningful opinion could be formed without a WIPO Standard ST.26 compliant sequence listing.
5. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>17, 21, 32, 36, 40, 41</u>
	No: Claims	<u>1-16, 18-20, 22-31, 33-35, 37-39, 42</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-42</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-42</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Reference is made to the following documents:

- D1 WO 2022/175548 A1 (UNIV DANMARKS TEKNISKE [DK]; UNIV LELAND STANFORD JUNIOR [US]) 25 August 2022 (2022-08-25)
- D2 WO 2022/256858 A1 (UNIV MONASH [AU]) 15 December 2022 (2022-12-15)
- D3 WO 2022/040311 A1 (UNIV CARNEGIE MELLON [US]; MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]) 24 February 2022 (2022-02-24)
- D4 WO 2022/020904 A1 (UNIV MONASH [AU]) 3 February 2022 (2022-02-03)

2.1 D1 discloses: "A method for producing ammonia" (claim 1 of D1), "the method comprising introducing nitrogen gas at a pressure greater than ambient pressure into an electrochemical cell" (10 bar Example 1), "wherein the electrochemical cell" (Fig. 3, p. 7, line 21 to p. 10, line 16, p.22, line 31 to p. 27, line 2), "comprises

- (a) a reaction chamber;
- (b) an anode and cathode positioned within the reaction chamber;
- (c) a voltage source connecting the cathode to the anode;
- (d) an ionically conductive membrane positioned between the cathode and the anode" (claim 16);

"and

- (e) an electrolyte composition comprising (i) an organic solvent, (ii) a proton donor, and (iii) a salt of lithium, calcium, magnesium, strontium, yttrium, scandium, zirconium, or any combination, wherein the electrolyte composition is positioned between the anode and cathode, wherein a current is applied to the electrochemical cell to convert nitrogen

to ammonia" (Example 1: tetrahydrofuran (THF), ethanol, LiClO₄; see also Examples 2-7, claims 1-19). Faradaic efficiency and energy efficiency is also discussed throughout D1.

The subject-matter of claims 1-16, 18-20, 22-31, 33-35, 37-39, 42 is therefore not new in view of D1, see also p. 9, line 22 to p. 19, line 8, and objections under Item VIII below.

2.2 D2 (Fig. 1A-1B, claims 1-5, 9-18, [0034], [0038]-[0039], [0043]-[0054]), or D3 (Fig. 1-8, Examples 1-11, claims 1-33), or D4 (Fig. 1-19, [163]-[186] and Examples 1-14) disclose similar methods for producing ammonia as D1 and are therefore also relevant against novelty of claims 1-16, 18-20, 22-31, 33-35, 37-39, 42.

3. Dependent claims 17, 21, 32, 36, 40 and 41 concern the modification of features known from any of D1-D4. Optimization of these known features can be performed by a skilled person through simple routine tests for claims 17 and 21, based on the disclosure of any of D1-D4 taken alone.

Claims 32, 36, 40 and 41 are directed to alternatives which, insofar as not directly described in D1-D4, can only be regarded as obvious for the skilled person because they are not related to an unexpected technical effect. Moreover, all features of claims 32, 36, 40 and 41 relate to standard workshop modifications.

The subject-matter of claims 17, 21, 32, 36, 40 and 41 is therefore considered not inventive (Article 33(3) PCT) over the disclosure of any of D1-D4 taken alone.

However, if the applicant could demonstrate that due to any novelty rendering technical feature unpredictable (qualitative or quantitative) effects would be available e.g. by direct comparison of the claimed method with the prior art, inventive step in the sense of Article 33(3) PCT could be recognised. It is noted that the modifying feature should not only characterise the invention in the claim i.e. distinguish it from the prior art, but must contribute causally to the improvement of the capability thereby achieved.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

4. The application does not meet the requirements of Articles 5 and 6 PCT, because claims 1-15 and 29-42 are not clear and lack sufficiency of disclosure.

4.1 Claims 1-15 and 29-42 are not supported by the description as required by Article 6 PCT, as their scope is broader than justified by the description and drawings.

According to Art. 6 PCT the claims must contain sufficient technical disclosure of the solution to the problem to allow the person skilled in the art, using his common general knowledge, to perform the invention over the whole area claimed without undue burden and without needing inventive skill.

The electrolyte composition for producing ammonia in an electrochemical cell is defined in claim 1 as "comprising (i) an organic solvent, (ii) a proton donor, and (iii) a salt of lithium, calcium, magnesium, strontium, yttrium, scandium, zirconium, or any combination". This means that the skilled person has to determine for any nitrogen gas pressure, any ionically conductive membrane and any anode and cathode materials used in said electrochemical cell the exact combination of organic solvent, proton donor and any salts of the claimed lithium, calcium, magnesium, strontium, yttrium, scandium, zirconium, or any of their salts combination in view of the type of the anion of the salt, its concentration and solubility. The fact that the applicant can test for the Faradaic efficiency of some systems (Examples 1-3) does not necessarily confer sufficiency on the claims; in fact it constitutes an invitation for the skilled person to perform a research programme in order to find suitable organic solvents and their concentration, suitable proton donors and their concentration as well as suitable salts of lithium, calcium, magnesium, strontium, yttrium, scandium, zirconium, or any of their combination and their concentration, as acknowledged by the application itself ([0128]-[0138], [0145]-[0147], [0162]-[0163], [0183]-[0185]) and puts an undue burden on the skilled person.

As the description discloses only isolated examples and fails to disclose any technical concept fit for generalisation, which would enable the skilled person to achieve the desired result without undue difficulty within the whole ambit of the claims, insufficiency of disclosure is invoked for claim 1 and for its dependent claims 2-15 and 29-42.

Where the claims cover a broad field, the application should not usually be regarded as satisfying the requirements of **Art. 5 PCT** unless the description gives a number of examples or describes alternative embodiments or variations extending over the whole area protected by the claims. There is no experimental evidence in the application that any working conditions, any organic solvents and their concentration, any proton donors and their concentration as well as any salts of lithium, calcium, magnesium, strontium, yttrium, scandium, zirconium, or any of their combination and their concentration are suitable to carry out the invention, other than the working conditions and the electrolyte composition for producing ammonia disclosed in Examples 1-3.

Thus, claims 1-15 and 29-42 also lack sufficiency of disclosure.

4.2 The statements in the description on page 1, referring to documents incorporated by reference, and in paragraph [0190], referring to the "spirit" of disclosure, implies that the subject-matter for which protection is sought may be different to that defined by the claims, thereby resulting in lack of clarity (Article 6 PCT) when used to interpret them.

Possible steps after receipt of the international search report (ISR) and written opinion of the International Searching Authority (WO/ISA)

General information

For all international applications, the competent International Searching Authority (**ISA**) will establish an international search report (**ISR**) accompanied by a written opinion of the International Searching Authority (**WO/ISA**). The **WO/ISA** may be responded to by

- filing informal comments with the **International Bureau of WIPO (IB)** (where no demand for international preliminary examination (**demand**) is filed)
- filing amendments under Art. 19 PCT (this can be done whether or not a **demand** is filed)
- filing amendments under Art. 34 PCT and/or formal observations in response to objections raised in the **WO/ISA** (where a **demand** is actually filed)

This document explains these possibilities.

Filing informal comments

After receipt of the **ISR** and **WO/ISA**, the applicant may file informal comments on the **WO/ISA**, **directly with the IB** (see International Search and Preliminary Examination Guidelines 2.15). These will be communicated to the designated/elected Offices, together with the International Preliminary Report on Patentability (**IPRP**) at 30 months from the priority date.

Amending claims under Art. 19 PCT

The applicant may file **amended claims** under Art. 19 PCT, **directly with the IB** by the later of the following dates:

- 2 months from the date of mailing of the **ISR** and the **WO/ISA**
- 16 months from the priority date

However, any such amendment received by the **IB** after the expiration of the applicable time limit shall be **considered to have been received on time** by the **IB**, if it reaches it **before** the technical preparations for international publication have been completed (the 15th day prior to the date of publication, see PCT Applicant's Guide, International Phase, 9.013).

For further information, please see Rule 46 PCT as well as form PCT/ISA/220.

Please also note that, when filing amended claims under Art. 19 PCT, such amendments shall be **accompanied by a letter** identifying the amendments made and also the basis for the amendments in the application as originally filed (Rule 46.5(b) PCT). Where a **demand** is filed, failure to comply with this requirement may result in the amendments being ignored in the International Preliminary Examination Report (**IPER**), see Rule 70.2(c-bis) PCT.

Bitte beachten Sie, dass angeführte Nichtpatentliteratur (wie z. B. wissenschaftliche oder technische Dokumente) je nach geltendem Recht dem Urheberrechtsschutz und/oder anderen Schutzarten für schriftliche Werke unterliegen könnte. Die Vervielfältigung urheberrechtlich geschützter Texte, ihre Verwendung in anderen elektronischen oder gedruckten Publikationen und ihre Weitergabe an Dritte ist ohne ausdrückliche Zustimmung des Rechtsinhabers nicht gestattet.

Bitte beachten Sie, dass das EPA Dokumente der Patentliteratur, die in Recherchen- und Prüfungsverfahren nach dem EPÜ und dem PCT angeführt sind, nicht mehr als Papierkopie per Post versendet. Anmelder, die nicht die Mailbox nutzen, können die betreffenden Dokumente über Espacenet (<https://worldwide.espacenet.com/>) einsehen.

Veuillez noter que les ouvrages de la littérature non-brevets qui sont cités, par exemple les documents scientifiques ou techniques, etc., peuvent être protégés par des droits d'auteur et/ou toute autre protection des écrits prévue par les législations applicables. Les textes ainsi protégés ne peuvent être reproduits ni utilisés dans d'autres publications électroniques ou imprimées, ni rediffusés sans l'autorisation expresse du titulaire du droit d'auteur.

Veuillez noter que l'OEB n'envoie plus par voie postale de copies papier de la littérature brevet citée dans les procédures de recherche et d'examen au titre de la CBE ou du PCT. Les demandeurs qui n'utilisent pas la Mailbox peuvent accéder à ces documents dans Espacenet (<https://worldwide.espacenet.com/>).

Please be aware that cited works of non-patent literature such as scientific or technical documents or the like may be subject to copyright protection and/or any other protection of written works as appropriate based on applicable laws. Copyrighted texts may not be copied or used in other electronic or printed publications or re-distributed without the express permission of the copyright holder.

Please note that the EPO no longer sends paper copies by post of patent literature cited in search and examination proceedings under the EPC and PCT. Applicants not using the Mailbox can access such documents via Espacenet (<https://worldwide.espacenet.com/>).

XS2006100103CF August 2024

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION,
OBTENTION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT
(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

VILLANUEVA, PH.D., Lawrence A.
3200 Windy Hill Road SE
Suite 1600E
Atlanta, Georgia 30339
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

Date of mailing (day/month/year) 07 October 2024 (07.10.2024)	
Applicant's or agent's file reference 320903-2460	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2024/045454	International filing date (day/month/year) 06 September 2024 (06.09.2024)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 08 September 2023 (08.09.2023)
Applicant THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS	

The applicant is hereby notified of the date of receipt (or of obtaining by the International Bureau) of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to the date of receipt, **the priority document concerned was submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis)**. This Form replaces any previously issued notification concerning submission, transmittal or obtaining of priority documents.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
08 September 2023 (08.09.2023)	63/537,336	US	03 October 2024 (03.10.2024)
22 November 2023 (22.11.2023)	63/602,293	US	03 October 2024 (03.10.2024)

The letters "NR" denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis). Where the applicant has failed to either submit, request to prepare and transmit, or to request the International Bureau to obtain the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

An asterisk "*" next to a date of receipt, denotes a priority document submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a); the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b) or the request to the International Bureau to obtain the priority document was made after the applicable time limit under Rule 17.1(b-bis)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Yukari Nakamura e-mail pct.team7@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 07
---	--