

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



***Trabajo Fin de Grado***

**Procesos de síntesis de Amoniaco. Vías de  
reducción de nitrógeno con especial  
interés en la fotocatalisis**

**(Ammonia synthesis processes. Nitrogen  
reduction pathways with special interest in  
photocatalysis)**

Para acceder al Título de

***Graduado/a en Ingeniería Química***

Autor: Sara San Martín Soto

## Índice

1.	Introducción .....	4
<b>1.1.</b>	<b>El amoniaco en el siglo XX y XXI .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2.</b>	<b>Objetivos y organización del documento .....</b>	<b>8</b>
2.	Métodos de síntesis de amoniaco .....	9
<b>2.1.</b>	<b>Bases del proceso Haber-Bosch .....</b>	<b>9</b>
2.1.1.	Mecanismos de obtención de nitrógeno e hidrógeno .....	10
2.1.2.	Procesos Haber-Bosch: Síntesis termocatalítica y procesos alternativos .....	14
2.1.3.	Proceso Haber-Bosch electrolítico .....	17
<b>2.2.</b>	<b>Procesos de reducción de nitrógeno para obtención de amoniaco .....</b>	<b>20</b>
2.2.1.	Síntesis Electroquímica .....	20
2.2.2.	Síntesis Fotocatalítica .....	27
2.2.3.	Síntesis Fotoelectrocatalítica .....	31
2.2.4.	Otras técnicas .....	33
3.	Preparación en laboratorio de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> para fotocatalisis .....	38
<b>3.1.</b>	<b>Síntesis de nanopartículas de óxido de titanio .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.</b>	<b>Caracterización de las nanopartículas .....</b>	<b>40</b>
3.2.1.	Difracción de rayos X .....	41
3.2.2.	Espectroscopía Raman .....	43
3.2.3.	Reflectancia óptica .....	45
4.	Conclusiones .....	47
5.	Bibliografía .....	49
6.	Anexos .....	57

## Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de bloques para la obtención de amoniaco.....	9
Figura 2. Diagrama de bloques para la obtención de amoniaco mediante el proceso Haber-Bosch .....	10
Figura 3. Esquema con las diferentes vías de producción de amoniaco.....	13
Figura 4. Esquema de las etapas del proceso Haber-Bosch tradicional y compromiso termodinámica-cinética .....	14
Figura 5. Diagrama del proceso Haber-Bosch convencional (izquierda) y diagrama proceso Haber-Bosch alimentado por un electrolizador, proceso renovable (derecha). Información extraída de (Smith et al., 2020).....	17
Figura 6. Vías de reducción del nitrógeno en electrocatálisis. a) vía disociativa b) vía distal y c) vía alterna, información extraída de (Li et al., 2020) .....	21
Figura 7. Esquema de una celda conductora de protones en estado sólido para la producción de amoniaco, información extraída de (Garagounis et al., 2014).....	23
Figura 8. Diagrama representativo de una celda conductora de iones de oxígeno, información extraída de (Garagounis et al., 2014).....	24
Figura 9. Esquema de reacción fotocatalítica, información extraída de (Fernández, 2019) .....	29
Figura 10. Estructura cristalográfica de las fases anatasa, rutilo y brukita del TiO <sub>2</sub> .....	30
Figura 11. Modelo de instalación de un reactor fotoelectrocatalítico para la reducción de nitrógeno, información extraída de (Ithisuphalap et al., 2018).....	32
Figura 12. Esquema representativo del funcionamiento del proceso bioelectrocatalítico, información extraída de (Milton et al., 2017) .....	34
Figura 13. Diagrama esquemático de una configuración del sistema catálisis por plasma, información extraída de (Wang et al., 2019) .....	35
Figura 14. Diagrama de un sistema RM-eNRR para síntesis de amoniaco (Wang et al., 2021)..	36
Figura 15. Esquema del proceso fotocatalítico por catalizador de TiO <sub>2</sub> .....	38
Figura 16. Equipos y material utilizado en la síntesis de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	40
Figura 17. Esquema funcionamiento del mecanismo de difracción de rayos X de acuerdo con la ley de Bragg.....	41
Figura 18. Modelo de difracción de rayos X de las fases distintas fases del TiO <sub>2</sub> (a) anatasa, (b) anatasa-rutilo y (c) rutilo, información extraída de (Fernández, 2019).....	42
Figura 19. Difractograma de rayos X para la muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	43
Figura 20. Esquema funcionamiento proceso de espectroscopía Raman para la caracterización de nanopartículas.....	43
Figura 21. Dispersión Stokes y Anti-Stokes .....	44
Figura 22. Espectro Raman de la muestra de TiO <sub>2</sub> en polvo .....	45
Figura 23. Espectro de reflectancia/absorbancia de la muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	46

## Índice de Tablas

Tabla 1. Comparación condiciones de operación y rendimientos de las distintas tecnologías desarrolladas en el siglo XX. Información extraída de: (Rouwenhorst et al., 2022) .....	5
Tabla 2. Procesos Haber-Bosch convencional y alternativos .....	16
Tabla 3. Resumen de las condiciones de operación de las técnicas de reducción de nitrógeno para la síntesis de amoníaco .....	37
Tabla 4. Características estructurales del TiO <sub>2</sub> y energía del gap de las distintas fases, información extraída de (Calvo, 2005) .....	39
Tabla 5. Resumen reactivos empleados .....	40
Tabla 6. Reacciones de gasificación .....	57
Tabla 7. Reacciones de reformado .....	57
Tabla 8. Reacciones electrólisis del agua .....	57
Tabla 9. Resumen proyectos de producción de e-amoníaco en el mundo .....	58
Tabla 10. Resumen tipo de electrólisis, catalizadores, condiciones de reacción y tasas de producción .....	62
Tabla 11. Resumen catalizadores, condiciones de reacción y tasas de producción en fotocatalisis .....	71
Tabla 12. Resumen catalizadores, condiciones de reacción y tasas de producción en fotoelectrocatalisis .....	75

## RESUMEN

El amoníaco es uno de los productos químicos más importantes en la actualidad, ya que es necesario para la fabricación de fertilizantes, además de ser utilizado en numerosas aplicaciones industriales. En un contexto global de reducción de gases de efecto invernadero, el amoníaco tiene un gran potencial para utilizarse como *carrier* de energía verde en forma de electro-combustible. El proceso Haber-Bosch es la técnica dominante en la industria de producción del amoníaco, pero, debido a sus grandes requerimientos energéticos (elevadas presiones y temperaturas), que consumen entre el 1 y 2% de la energía primaria del mundo, así como la emisión de más de 300 Mt CO<sub>2</sub>/año a la atmósfera, se están buscando rutas de síntesis alternativas. Como consecuencia, se están diseñando nuevos procesos y modificaciones del sistema convencional que permitan una síntesis de amoníaco más sostenible y eficiente.

Este trabajo se ha centrado en el análisis de las diferentes tecnologías de producción de amoníaco, con distintos niveles de madurez tecnológica, que se están desarrollando como métodos alternativos al proceso Haber-Bosch convencional. En particular, se ha hecho una revisión bibliográfica y análisis de los cambios propuestos en el Haber-Bosch y de los avances en los nuevos procesos de reducción de nitrógeno. Dentro de estos últimos, se han analizado los métodos de síntesis electroquímica, fotoquímica y fotoelectroquímica, con especial interés en los pasos necesarios para su implementación y las condiciones de reacción de cada uno de ellos. También se han analizado técnicas menos desarrolladas como la síntesis asistida por plasma, síntesis por reducción electrolítica asistida por redox o síntesis bioelectroquímica. Dentro de las técnicas de producción de amoníaco verde la fotocatalisis está en un nivel de desarrollo TRL 3-4, y presenta ventajas tales como: (i) producir amoníaco a temperatura y presión ambiente, (ii) solo necesitar aire (fuente de nitrógeno) y luz solar (energía) y (iii) la luz se recoge, concentra y convierte en calor, lo cual permite una síntesis más eficaz que otras técnicas ya que no necesita convertir el calor en otras formas de energía. Por ello, se ha llevado a cabo también la síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en laboratorio por un método de precipitación. Estas nanopartículas se han caracterizado mediante técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Raman y reflectancia con el fin de comprobar si cumplen los requisitos de tamaño y fase cristalina necesarios para su uso como fotocatalizador.

## **ABSTRACT**

Ammonia is one of the most important chemicals today, as it is needed not only for the manufacture of fertilizers, but also in numerous industrial applications. In a global context of greenhouse gas reduction, ammonia has great potential to be used as a green energy carrier in the form of electro-fuel. The Haber-Bosch process is the dominant technique in the ammonia production industry, but due to its high energy requirements (high pressures and temperatures for synthesis), which consume between 1 and 2% of the world's primary energy, as well as the emission of more than 300 Mt CO<sub>2</sub>/year into the atmosphere, alternative synthesis routes are being sought. As a consequence, new processes and modifications of the conventional system are being designed that allow a more sustainable and efficient synthesis of ammonia.

This work has focused on the analysis of the different ammonia production technologies, with different levels of technological maturity, that are being developed as alternative methods to the conventional Haber-Bosch process. In particular, a literature review and analysis of the changes proposed in the Haber-Bosch process as well as the advances in the new nitrogen reduction processes that have been carried out. Within the latter, the electrochemical, photochemical and photoelectrochemical synthesis methods have been analysed, with special interest in the steps necessary for their implementation and the reaction conditions of each of them. Plasma-assisted synthesis, redox-assisted electrolytic reduction synthesis and bioelectrochemical synthesis techniques have also been analysed. Among the techniques for green ammonia production, photocatalysis is at a TRL 3-4 level of development, and that it has advantages such as: (i) producing ammonia at ambient temperature and pressure, (ii) only needing air (nitrogen source) and sunlight (energy) and (iii) the light is collected, concentrated and converted into heat, which allows a more efficient synthesis than any other technique as it does not need to convert the heat into other forms of energy. In this regard, the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles has also been carried out in the laboratory by a precipitation method. These nanoparticles have been characterized using X-ray diffraction, Raman spectroscopy and reflectance techniques to check if they fulfill the size and crystalline phase requirements needed to be used as a photocatalyst.

## 1. Introducción

El amoníaco ( $NH_3$ ) es una molécula con forma tetraédrica que presenta un vértice vacante, lo cual se debe a la formación de orbitales  $sp^3$ . En presencia de disoluciones acuosas puede comportarse como una base, lo que da lugar a la formación del ion amonio ( $NH_4^+$ ), la cual explica las propiedades básicas del amoníaco, gas incoloro (a temperatura y presión ambiente), de olor fuerte, soluble en agua, alcohol y éter, y de fácil evaporación en estado líquido. Este compuesto se caracteriza por ser una base fuerte y reacciona de forma muy energética con ácidos, oxidantes fuertes y halógenos (PRTR, 2007). El amoníaco desempeña un papel vital en los sistemas agrícolas mundiales debido a su uso en el ámbito de los fertilizantes. En particular, alrededor del 70 % del amoníaco producido mundialmente se utiliza para la fabricación de fertilizantes (Ishaq y Crawford, 2024). Además de esta, otras aplicaciones comunes de la industria del amoníaco son: fabricación del ácido nítrico, hidracina, cianuro de hidrógeno y acrilonitrilo, como refrigerante y como catalizador en la descomposición de polímeros entre otras (INSST, 2011).

Por otro lado, dadas sus propiedades físico-químicas, el amoníaco tiene gran potencial como portador de hidrogeno verde, ofreciendo alta densidad energética y densidad que son superiores al  $H_2$  tanto comprimido (5.6 MJ/kg) como líquido (8.5 MJ/kg). Además, requiere menos intensidad energética para su almacenamiento como  $NH_3$  líquido ( $-33^\circ C$ ). Algunas de las propiedades se muestran a continuación:

- Punto de ebullición:  $-33^\circ C$
- Punto de fusión:  $-78^\circ C$
- Densidad energética (MJ/L): 12,7
- Densidad:  $0,73\text{ kg/m}^3$
- Solubilidad en agua: 34g/100 ml ( $20^\circ C$ )
- Presión de vapor (kPa a  $26^\circ C$ ): 101
- Temperatura de autoignición:  $651^\circ C$
- Límites de explosividad, (%v en el aire): 15-28

Dados los nuevos usos del amoníaco como almacén y transporte de energía renovable y como combustible de cero-carbono, que pueden condicionar su forma de obtención, se considera importante contextualizar la historia de la industria del amoníaco.

### 1.1. El amoníaco en el siglo XX y XXI

Antes del desarrollo industrial de la síntesis del amoníaco, se utilizaban tácticas de barbecho de las tierras de cultivo o adiciones de nitrato de Chile, constituido por una mezcla de nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) y nitrato de potasio ( $KNO_3$ ) o de guano de aves acuáticas como fertilizante.

La fijación del nitrógeno atmosférico a través de la síntesis industrial del amoníaco permitió la fabricación de fertilizantes sintéticos a base de amoníaco, con una aplicación generalizada y una producción continuada de cosechas. El primer proceso industrial fue llevado a cabo por los alemanes Carl Bosch y Fritz Haber, pertenecientes a la empresa BASF. Éste era un proceso basado en el carbón para la producción de gas, intensivo en energía, temperatura y presión. Este mecanismo de síntesis de amoníaco se desarrolló en torno a 1909-1913 y no se liberó la patente hasta años más tarde. Por este motivo, se llevaron a cabo diversos procesos de síntesis alternativos, resumidos en la Tabla 1. De estos procesos cabe destacar el proceso Casale basado en la electrólisis del agua en electrolizadores alcalinos a bajas temperaturas utilizando energía hidroeléctrica. El resto de métodos de síntesis estaban basados en el uso de un catalizador multicomponente a base de hierro. Es importante resaltar que la formulación del catalizador jugaba, y juega en la actualidad, un papel muy importante a la hora de determinar las condiciones de operación. Un catalizador más activo permitía trabajar con unas condiciones de operación más suaves, lo cual se traducía con un menor consumo de energía y una mayor eficiencia en la producción (Rouwenhorst et al., 2022).

*Tabla 1. Comparación condiciones de operación y rendimientos de las distintas tecnologías desarrolladas en el siglo XX. Información extraída de: (Rouwenhorst et al., 2022)*

Proceso	Año	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Conversión por paso (%)
Haber-Bosch (Alemania)	1913	550	200	7-8
Casale (Italia)	1921	500	800-850	15-18
Claude (Francia)	1921-1922	500-600	900-1000	40
Fausser (Italia)	1921-1922	500	250-300	12-23
General Chemical/Allied (USA)	1921	500	200	20-22
NEC (USA)	1926	500	200-300	20-22
Mont Cenis (Francia)	1925-1926	400-425	100	9-20

Estas “nuevas tecnologías” alternativas al proceso Haber-Bosch desarrolladas durante las décadas de 1920 y 1930, eran procesos renovables basados en la electrólisis, para lo cual era muy importante el desarrollo de electrolizadores eficientes. A partir de 1960 las plantas de producción de amoníaco renovable fueron perdiendo terreno frente a las basadas en combustibles fósiles, especialmente el gas natural, ya que era una fuente de energía abundante y de bajo coste (Rouwenhorst et al., 2022).

A lo largo del siglo XXI, el amoníaco ha seguido teniendo aplicaciones tradicionales, como su uso en fertilizantes, aplicaciones farmacéuticas, minería, refrigeración y sector textil, habiendo despertado un importante interés como vector energético en la economía del hidrógeno (Ammonia Energy Association, 2024; The Ammonia Society, 2024). Las principales razones son: (i) es más fácil de transportar que el propio hidrógeno verde, (ii) puede almacenar grandes cantidades de energía y (iii) es fácil de distribuir. Asimismo, no contiene carbono, por lo que ayuda en el proceso de descarbonización tanto de las industrias como de los medios de transporte. Por todo ello, resulta de gran interés el posible uso del amoníaco como alternativa de combustible al petróleo, para vehículos terrestres, marinos o aéreos. En este nuevo campo de posible uso como combustible existen dos alternativas:

- i. Combustible de cero-carbono, dado que se puede producir y utilizar sin emisiones de carbono. Se puede quemar en motores o utilizar en pilas de combustible para generar electricidad. También es probable que el sector del transporte, especialmente marítimo, adopten el amoníaco como combustible (Machaj et al., 2022; IMO, 2023).
- ii. Vector energético de hidrógeno verde, produciéndose amoníaco, transportándose y obteniendo hidrógeno verde y nitrógeno en plantas receptoras donde sería usado como nuevo combustible (MacFarlane et al., 2020).

Para poder aplicar el amoníaco verde en cualquiera de las dos opciones mencionadas, el proceso productivo, debe ser eficiente y competitivo en costes frente a los combustibles fósiles usados en la actualidad.

Las distintas tecnologías existentes para la producción de amoníaco pueden dividirse en tres grandes grupos, atendiendo al criterio de la fuente de energía y/o materia prima

utilizada en el proceso, clasificación conocida en parte por la síntesis de los distintos tipos de hidrógeno (Ishaq y Crawford, 2024; Soler et al., 2022; MacFarlane et al., 2020):

- **Generación 1:** tecnologías basadas en el uso de combustibles fósiles, como el carbón (amoniaco negro) o el gas natural (amoniaco gris), a las cuales se puede añadir sistemas de captura y almacenamiento de carbono (CCS) o de compensaciones para reducir el impacto ambiental que genera el proceso de síntesis (amoniaco azul). Este tipo de tecnología se plantean integrar a los procesos Haber-Bosch existentes, y utilizarlo como una solución que sirva de puente entre la situación actual y la futura basada completamente en energías renovables.
- **Generación 2:** engloba la tecnología Haber-Bosch basada en la utilización de hidrógeno 100% renovable (hidrógeno verde) a partir de electrólisis del agua. Esta tecnología presenta como inconveniente la diferencia de actividad entre el proceso Haber-Bosch, el cual es continuo, y la electrólisis realizada a partir de energías renovables como la solar o eólica, las cuales presentan intermitencias. Por ello, existe una necesidad de instalar también equipos que permitan el almacenamiento de la energía producida (la solución óptima es guardarla en forma de hidrógeno).
- **Generación 3:** tecnologías emergentes basadas en la reacción de reducción del nitrógeno (NRR) en amoniaco, a través de medios directos o indirectos. La fuente de hidrógeno es siempre el agua, y las tecnologías incluidas en este grupo son: electrocatálisis, fotoelectrocatalisis así como mecanismos directos o mediados en los que un mediador redox como el litio se reduce inicialmente para posteriormente dar lugar a amoniaco y regenerarse, conocidos como reacción de reducción electrocatalítica de nitrógeno o “electrocatalytic nitrogen reduction reaction (eNRR)”. Estas tecnologías presentan como desventaja las bajas selectividad y eficiencia global del proceso.
- **Otras tecnologías:** engloba otras tecnologías emergentes y de gran interés como son la fotocatalisis, la catálisis por plasma y la biocatálisis. Entre estas tres nuevas líneas de investigación la que mayor desarrollo está teniendo es la fotocatalisis, lo cual se debe a sus numerosas ventajas: no necesita una gran centralización, es decir, no requiere el desarrollo de una economía de escala como ocurre con el resto de las tecnologías, no requiere grandes equipos ni adición de nuevos, como ocurre en el

proceso Haber-Bosch o en electrocatálisis, y su principio está basado en el desarrollo de fotocatalizadores eficientes.

## **1.2. Objetivos y organización del documento**

Este Trabajo Fin de Grado (TFG) se ha desarrollado en el departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos. Los dos objetivos principales de este trabajo son: (i) entender el contexto actual del amoníaco, importancia y análisis de las diferentes técnicas para su obtención, con especial atención a las nuevas técnicas de reducción de nitrógeno como alternativas al proceso Haber-Bosch (ii) modificaciones necesarias a implantar en el proceso convencional Haber-Bosch para poder ir adaptando la síntesis de amoníaco hacia caminos más sostenibles, como pasos intermedios antes de llegar a los nuevos procesos “verdes” y (iii) trabajo experimental en laboratorio de síntesis y caracterización de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para comprender mejor el funcionamiento de la fotocatalisis en la síntesis de amoníaco.

La estructura del TFG en relación a los objetivos planteados se organiza con una sección 2, donde se presentan las distintas técnicas para la producción de amoníaco, desde la más implementada a nivel mundial como es el proceso Haber-Bosch, hasta las técnicas más novedosas y en desarrollo como son la catálisis por plasma y basadas en reacciones redox. La sección 3 recoge el trabajo experimental desarrollado en laboratorio, describiéndose los procesos de síntesis de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para su posterior caracterización por distintas técnicas como espectroscopia Raman y medida de la absorbancia.

En la sección 4 se presentan las conclusiones del trabajo realizado. La sección 5 recoge la bibliografía con las referencias empleadas para el desarrollo de este trabajo. Finalmente, la sección 6 recoge los anexos con información adicional en forma de tabla.

## 2. Métodos de síntesis de amoníaco

En este capítulo se describe cada una de las rutas existentes para la producción de amoníaco. En particular, se analizan las diferentes vías de obtención de las materias primas; nitrógeno e hidrógeno, así como las tecnologías de síntesis de amoníaco existentes. La Figura 1 representa esquemáticamente el proceso Haber-Bosch (con sus diferentes alternativas), electrocatalisis (con sus distintos tipos), fotocatalisis, fotoelectrocatalisis y otras alternativas menos estudiadas, entre las que se encuentran la catálisis por plasma, la bioelectrocatalisis y la catálisis por reacciones redox.

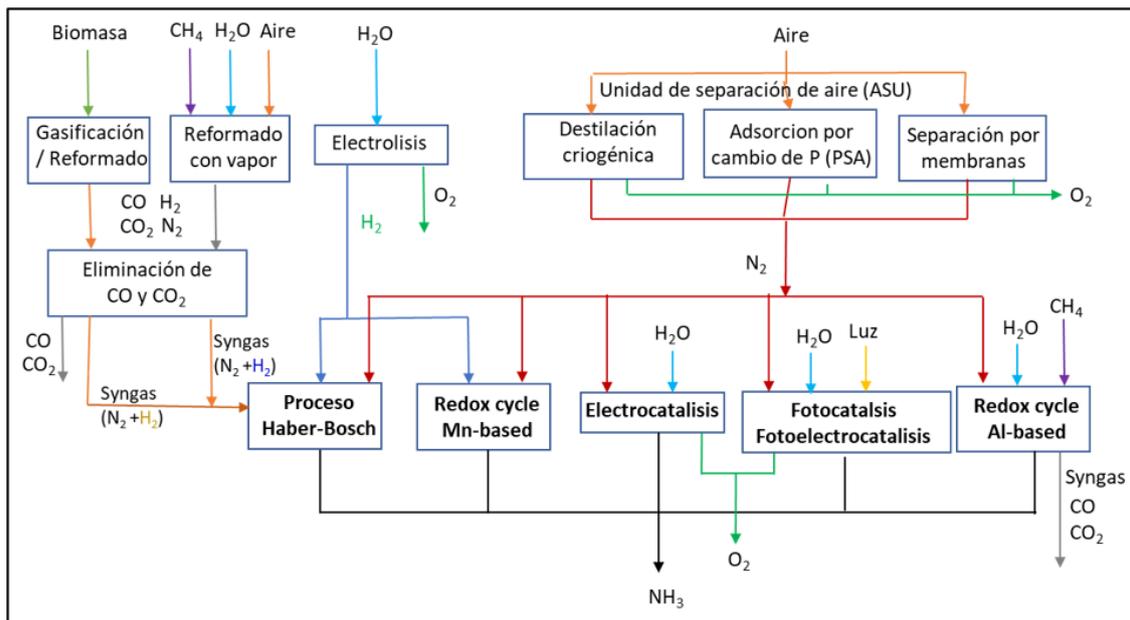


Figura 1. Diagrama de bloques para la obtención de amoníaco

### 2.1. Bases del proceso Haber-Bosch

La Figura 2 muestra el diagrama de bloques para la obtención de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosch. Este proceso utiliza nitrógeno ( $N_2$ ) e hidrógeno ( $H_2$ ), obtenidos de diferentes lugares y con distintas técnicas. El nitrógeno se encuentra en gran cantidad en la atmósfera (78,08%), obteniéndose mediante destilación criogénica, separación por membranas, o por adsorción por oscilación de presión. El hidrógeno puede obtenerse

de la biomasa y del gas natural (a partir de gasificación o reformado) o del carbón (actualmente solo en algunas regiones de China e India).

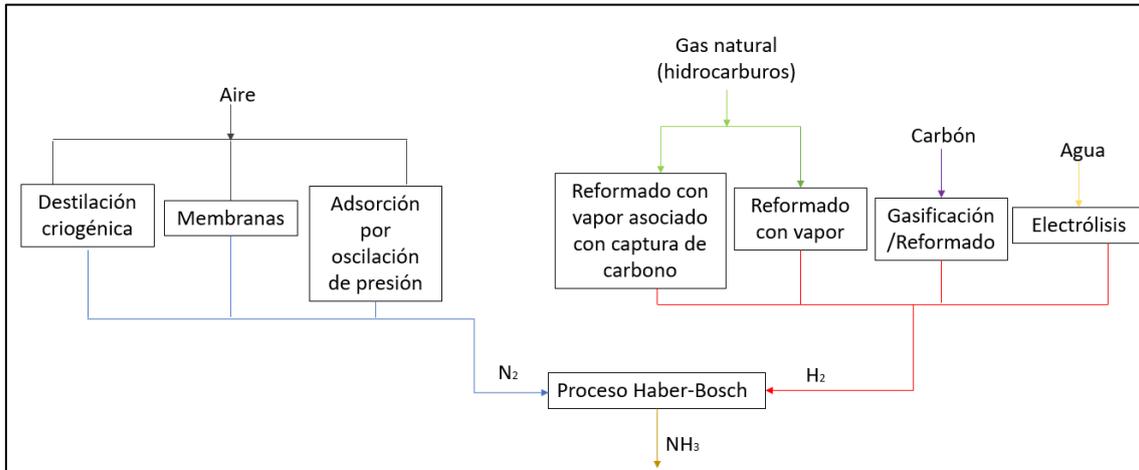


Figura 2. Diagrama de bloques para la obtención de amoníaco mediante el proceso Haber-Bosch

## 2.1.1. Mecanismos de obtención de nitrógeno e hidrógeno

### 2.1.1.1. Obtención de nitrógeno

Las tecnologías utilizadas comercialmente para la obtención del nitrógeno a partir del aire constituyen la unidad de separación de aire y son las siguientes:

- **Destilación criogénica:** se basa en la separación de componentes líquidos en función de las diferencias de volatilidad mediante licuefacción y destilación del aire. Para la licuefacción es necesario un sistema de refrigeración aplicando ciclos de expansión-compresión. El paso posterior es la destilación del aire, a partir de una mezcla licuada preferentemente de manera total (Valverde, 2020). Es una tecnología bien establecida que utiliza la doble columna Linde, siendo adecuada para grandes capacidades. Se trata de una tecnología altamente intensiva en energía, pero considerada eficiente, madura y económica (Sánchez y Martin, 2018; Nemmour et al., 2023).
- **Separación por membranas:** se basa en la diferencia de velocidades en el transporte a través de una membrana selectiva, que puede ser porosa o densa y en función de ello la fuerza impulsora puede ser una diferencia de presiones, de concentraciones, un gradiente de temperatura o un campo eléctrico (Valverde, 2020). Se utilizan membranas de fibra hueca donde el aire comprimido y filtrado se canaliza a través de membranas donde el  $O_2$ , el vapor de agua y otras impurezas permean a través de sus paredes laterales. La corriente de  $N_2$  fluye a través del centro recogándose en

tanques de almacenamiento. Se aplica principalmente en pequeñas y medianas industrias.

- **Adsorción por oscilación de presión:** se basa en procesos de adsorción y desorción mediante tamices moleculares de carbono. El aire comprimido, limpio y seco pasa a través de dos recipientes a presión que trabajan simultáneamente, el primero a 5-20 bar, absorbe O<sub>2</sub> y otros componentes en materiales como zeolitas o carbón activo, mientras que el N<sub>2</sub> atraviesa el tamiz molecular a almacenamiento; el segundo recipiente permite la regeneración mediante disminución de la presión a través de la desorción donde el O<sub>2</sub> atrapado se libera del tamiz (Novair Medical, 2023). Esta tecnología es el método más común y a menudo más adecuado para aplicaciones que requieren altos niveles de pureza del nitrógeno (95-99,999%) (Nemmour et al., 2023).

#### **2.1.1.2. Obtención de hidrógeno**

Existen diferentes vías para la obtención del hidrógeno, en función de las cuales, se obtienen distintos tipos de hidrogeno (verde, rosa, turquesa, azul, gris, marrón), a partir de los cuales se obtendrá por tanto distintos tipos de amoniaco (siguiendo el mismo espectro de color, en función del origen de la materia prima). Estas técnicas y sus reacciones, mostradas en la Figura 3 y Anexo I respectivamente, son las siguientes:

- **Gasificación:** proceso termoquímico que transforma el carbón, hidrocarburos pesados o la biomasa en un gas de síntesis (mezcla de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub> y aire), mediante oxidación parcial con aire, oxígeno o vapor de agua. Con esta técnica se obtiene hidrógeno negro (del carbón) o verde (de biomasa). Lleva asociado un gran consumo de energía (elevadas temperaturas), y elevadas emisiones de gases de efecto invernadero. La adopción de procesos integrados con gasificación puede dar lugar a hidrogeno azul o verde (Figura 3).
- **Reformado con vapor:** proceso por el cual, a partir de gas natural o biomasa se obtiene hidrógeno y dióxido de carbono. La etapa clave es la conversión por desplazamiento, donde se forma H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en equilibrio con CO y H<sub>2</sub>O. El CO junto al H<sub>2</sub> proceden de la descomposición del metano o de la biomasa. Genera hidrógeno gris (de gas natural), verde (de biomasa) o azul (con procesos CCS). Actualmente es

el más extendido, aunque sigue emitiendo cantidades de CO<sub>2</sub> a la atmósfera importantes.

- **Electrólisis:** impulsada por energías renovables, principalmente eólica y solar, a las que se puede sumar hidráulica, geotérmica, de la biomasa, mareomotriz y undimotriz. Se basa en la división de moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno. Puede utilizarse para ello electrolizadores de membranas de intercambio de protones o “*Proton Exchange Membranes-PEM*”, alcalinos o de óxido sólido, dando lugar a hidrógeno verde. La electrólisis alimentada mediante energía nuclear da lugar al hidrógeno rosa.
- **Otros procesos:** procesos como ciclos termoquímicos alimentados con energía nuclear dan lugar al H<sub>2</sub> rosa, la pirolisis de metano da lugar al H<sub>2</sub> turquesa y finalmente el H<sub>2</sub> puede obtenerse como subproducto de producción de cloro o de craqueo de etano.

En función del tipo de hidrógeno se podrán obtener distintos tipos de amoniaco, teniendo el mismo espectro de color que para el hidrógeno (Figura 3):

- Amoniaco negro, a partir de gasificación de carbón.
- Amoniaco gris y marrón, de combustibles fósiles como gas natural, nafta o fueloil pesado.
- Amoniaco azul, a partir de combustibles fósiles con integración de CCS.
- Amoniaco turquesa, de pirolisis de metano.
- Amoniaco rosa de fuente de energía nuclear.
- Amoniaco verde, generado con cero emisiones netas a partir de la electrólisis del agua o el hidrógeno a partir de biomasa. También puede denominarse e-Amoniaco (solo se produce a partir de nitrógeno e hidrógeno verde o e-hidrogeno o electro-hidrogeno) (Nemmour et al., 2023).

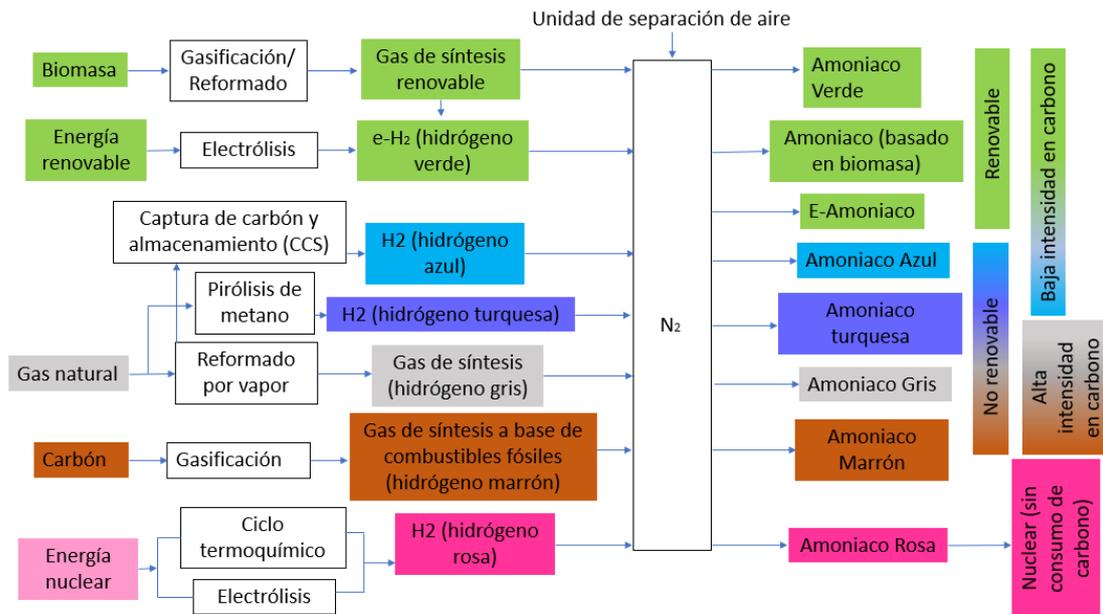


Figura 3. Esquema con las diferentes vías de producción de amoníaco

La obtención del hidrógeno verde o e-hidrógeno se basa, además de la biomasa, en la producción a través de la electrólisis del agua utilizando energías renovables. En los últimos años se han dado importantes esfuerzos y avances en investigación y desarrollo en tecnologías de producción de hidrógeno verde, con diversos métodos y tecnologías desarrolladas para aumentar la eficiencia y reducir costes (Hassan et al., 2024). La electrólisis del agua requiere un electrolizador con dos electrodos de materiales conductores, donde se produce el hidrogeno (Anexo I), mediante las técnicas:

- **Electrólisis alcalina (AEC):** es el proceso industrial más avanzado. Se utiliza una solución de KOH al 20-40% y los electrodos se recubren con Ni como catalizador. Puede darse a presión atmosférica o a presiones de hasta 30 bar.
- **Electrólisis de membrana de intercambio iónico (PEM):** utiliza agua pura y no es necesario el tratamiento de la solución de KOH. Las pilas PEM son equipos muy compactos que pueden trabajar hasta los 100 bares de presión. Presenta como inconveniente los costes de inversión (elevados precios del platino e iridio).
- **Electrólisis de alta temperatura (SOEC):** también conocido como electrólisis de óxido sólido conductora de iones. El proceso se lleva a cabo a temperaturas muy elevadas, entorno a los 700-1000°C. El electrolizador utiliza vapor y CO<sub>2</sub> para generar el gas de síntesis renovable en una sola etapa. La integración de fuentes de calor residual y CO<sub>2</sub> permite reducir las demandas de electricidad (Soler et al., 2022).

## 2.1.2. Procesos Haber-Bosch: Síntesis termocatalítica y procesos alternativos

### 2.1.2.1. Proceso Haber-Bosch convencional

El proceso Haber-Bosch convencional, representado esquemáticamente en la Figura 4, es un proceso químico exotérmico (Ecuación 1), que emplea el aire como fuente de nitrógeno y combustibles fósiles como fuente de hidrógeno. Se caracteriza por ser una síntesis desarrollada a elevadas temperaturas (400-500 °C) y presiones (100-200 atm). Este proceso utiliza catalizadores generalmente basados en hierro. Las necesidades de llevar a cabo el proceso en estas condiciones tan exigentes es consecuencia del compromiso entre alcanzar conversiones de equilibrio altas a velocidades de reacción elevadas (Figura 4). El proceso debe ir acompañado de una serie de etapas de enfriamiento intermedio y un reciclo de reactivo sin reaccionar. Actualmente este proceso convencional de síntesis presenta una conversión global de nitrógeno e hidrógeno a amoníaco de entorno al 97% (Wang et al., 2018).



Ecuación 1

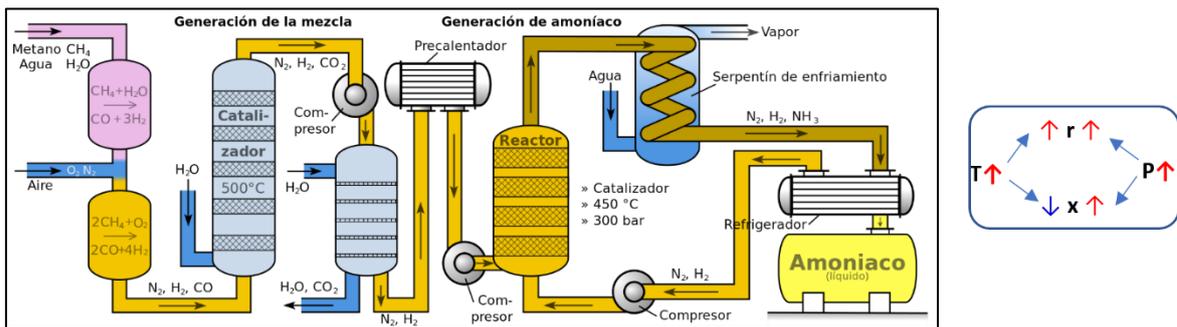


Figura 4. Esquema de las etapas del proceso Haber-Bosch tradicional y compromiso termodinámica-cinética

En este proceso de síntesis se emplean catalizadores heterogéneos basados en óxidos de hierro, como hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o wustita Fe<sub>1-x</sub>O, acompañados de promotores como el K<sub>2</sub>O, BaO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales promueven la formación de una estructura porosa favoreciendo así una mayor área superficial y un cambio en la electronegatividad del catalizador (Ramos et al., 2015; Smith et al., 2020; Brizuela, 2022).

### 2.1.2.2. Alternativas al proceso Haber-Bosch convencional

El proceso Haber-Bosch pese a ser la tecnología más instaurada en la actualidad para la síntesis del amoníaco (Nivel de madurez tecnológica o "Technological Readiness Level" - (TRL) de TRL9 o de mercado), presenta una alta exigencia energética y emisiones de gases de efecto invernadero. Los esfuerzos por reducir las exigencias de presión y

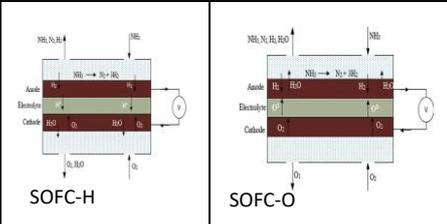
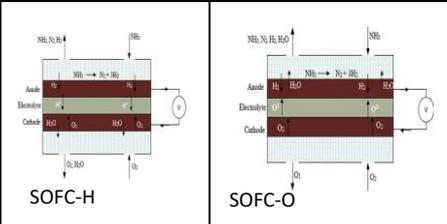
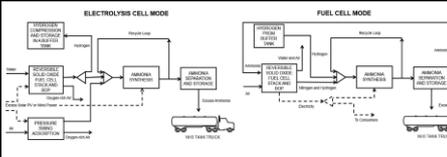
temperatura del proceso tradicional manteniendo elevados rendimientos de producto han dado lugar a varias líneas de trabajo que se exponen brevemente a continuación y que se resumen en la Tabla 2.

- **Mejora de catalizadores:** El rutenio es un elemento que está acaparando especial atención en el sector, como sustituyente de los catalizadores basados en hierro, ya que a bajas concentraciones alcanza actividades muy superiores a las del Fe. Una línea de mejora del proceso Haber Bosch es la investigación en nuevos catalizadores basados en hidruros metálicos, los cuales presentan menores actividades, pero facilitan la donación de electrones; esta línea de búsqueda todavía está en sus inicios de investigación (Brizuela, 2022).
- **Integración de Procesos:** Una mejora del proceso global consiste en la integración de unidades de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> en los procesos de obtención del H<sub>2</sub> que alimenta la síntesis de amoníaco. Este hidrogeno se obtiene mediante gasificación o reformado de biomasa, gas natural, hidrocarburos o carbón, generando tras combinación con nitrógeno el amoníaco azul. Es un proceso de síntesis más limpio que el original, pero sigue sin ser la solución definitiva, dado que se emplean fuentes fósiles de materias primas y además se trata de un procedimiento más costoso y complejo (Enbridge. Yara Clean Ammonia, 2023). El proceso de síntesis es igual al tradicional. Por otro lado, la capacidad de algunos absorbentes para absorber amoníaco a altas temperaturas ha llevado al desarrollo de procesos de catálisis y separación de amoníaco en proceso integrado en un solo recipiente “*Single vessel process*”-(S-V). Al eliminar la necesidad de reciclo y posterior intercambio de calor, el proceso S-V reduce notablemente la complejidad y por tanto los requisitos de capital.

Otras mejoras del proceso Haber-Bosch que se indican en la Tabla 2 consisten en la mejora de la eficacia energética con diferentes disposiciones de enfriamiento (**integración térmica**), **nuevos diseños del proceso** (absorción en vez de condensación) y **mejoras de los sistemas actuales** mediante diseños óptimos del convertidor catalítico, así como el uso de diferentes tipos de **celdas de combustible**. El espectro de colores de estas mejoras presentado en la Tabla 2 es el siguiente: en verde aquellas cuya implementación ya se está llevando a cabo o se encuentran en sus puntos finales de

investigación, y en rojo aquellas que todavía se encuentran en fase experimental o TRL bajos.

Tabla 2. Procesos Haber-Bosch convencional y alternativos

Proceso H-B	Características	Ventajas	Desventajas
Síntesis Termocatalítica	T: 400 - 450°C P: 15 - 25 MPa Catalizadores: Basados en Wustita-Fe	Escala Industrial (TRL9)	Compromiso Cinética-Equilibrio. Altas T y P
Mejora de catalizadores	Basados en Magnetita-Fe Basados en Ru	Menor P Menor coste	Menor producción de amoniaco
Integración de procesos	Integración de unidades de captura de CO <sub>2</sub> (CCS).	Reducción de CO <sub>2</sub>	Mayor coste y complejidad
	Reacción y Separación integradas en un único recipiente [Single vessel, S-V] (Smith y Torrente-Murciano, 2024)	Sin reciclo. Reduce complejidad	Regeneración del absorbente
Integración térmica	Diseño de reactor de tres lechos con recuperación de calor entre la alimentación de entrada y la salida del primer lecho, y generación de vapor después del segundo y tercer lecho (Arnaiz del Pozo, 2022).	Reducción de costes	Mayor complejidad
	Refrigeración mediante gas de síntesis fresco y frío o utilizando agua comprimida que produce vapor. Suponen diseños de reactores directos o indirectos respectivamente en función de la tecnología de enfriamiento. El NH <sub>3</sub> se recupera por condensación (Sánchez y Martín et al., 2018)		
Nuevo Diseño y Retrofitting	Reemplazo de condensación por absorción con cristales de sales inorgánicas, como haluros metálicos alcalinos soportados en zeolitas y sílice, para la separación de amoniaco en el reciclo de síntesis H-B (Cussler et al., 2017)	Síntesis a bajas presiones (P= 20 Bar)	Elevados Costes Nivel de desarrollo en Planta piloto y de Demostración
	Diseños óptimos alternativos del convertidor catalítico (sistemas de presión dual, lechos múltiples), del reciclo (Flórez-Orrego and Oliveira, 2017).	Reducción de costes de producción	Mayor complejidad
Ammonia fed solid oxide fuel cells (SOFC) Direct ammonia fuel cell (DAFC)	SOFC clasificados en dos tipos según el tipo de electrolito: basadas en electrolitos conductores de protones (SOFC-H) y en electrolitos conductores de aniones de oxígeno (SOFC-O). Direct ammonia fuel cell (DAFC) (Zhao et al., 2019, Siddiqui and Dincer, 2018)		
RSOC reversible solid oxide cells.	Integración de RSOC (celda de combustible de óxido sólido reversible a alta temperatura) con el proceso Haber-Bosch (SOFC reversible) para impulsar la eficiencia de la producción de amoniaco verde (Machaj et al., 2022, Mukelabai et al. 2021)		Esquema de los modos electrolisis y celda

### 2.1.3. Proceso Haber-Bosch electrolítico

Esta etapa de la tecnología Haber-Bosch se centra en el uso de e-hidrógeno renovable como fuente de materia prima, aunque se sigue manteniendo la misma ruta de síntesis de  $\text{NH}_3$  (Figura 5). La tecnología de separación de agua más consolidada es la electrólisis alcalina, la cual proporciona procesos Haber-Bosch con TRL 8-9, entre escala de demostración y de mercado, siendo su principal objetivo la mejora de las celdas y pilas, que permitan una mayor densidad de corriente junto con una reducción del tamaño de los dispositivos. Por otra parte, los electrolizadores de membrana de intercambio de protones o PEM ofrecen unas densidades de corrientes mayores, pero unos costes elevados, los cuales podrían reducirse con una mejora de los costes de las placas de flujo bipolar, de las membranas y de los catalizadores a emplear. El proceso Haber-Bosch con electrólisis PEM se encuentra en un TRL 6-7 entre prototipo y escala de demostración. Por último, la tecnología de electrólisis de óxido sólido de alta temperatura o SOEC con un TRL 3-5 entre concepto y prototipo, utiliza el calor residual de la planta Haber-Bosch (aprovechamiento energético). Esta tecnología está siendo desarrollada por, entre otros, Haldor Topsøe y sus socios, quienes prevén alcanzar unas eficiencias energéticas en la producción de amoníaco superiores al 70% (Ondrey G., 2021). Además de fabricar hidrógeno esta tecnología puede emplearse también en la síntesis de nitrógeno puro a partir del aire en el cátodo, eliminando así las tecnologías de separación criogénica del aire, lo cual permitirá la reducción de los costes asociados a ello (Smith et al., 2020; MacFarlane et al., 2020).

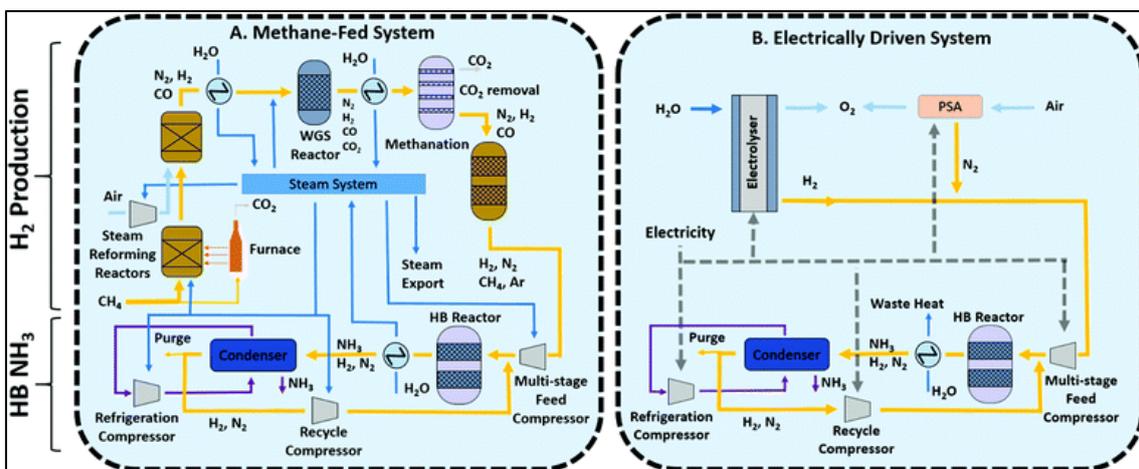


Figura 5. Diagrama del proceso Haber-Bosch convencional (izquierda) y diagrama proceso Haber-Bosch alimentado por un electrolizador, proceso renovable (derecha). Información extraída de (Smith et al., 2020)

### **2.1.3.1. Avances en la comercialización del e-amoniaco**

Según el Hydrogen Council, 2023a, para 2030 el transporte de hidrógeno a larga distancia podría alcanzar 18 MTPA. El hidrógeno y el amoniaco podrían ser los principales productos comercializados a través de oleoductos y por barcos, respectivamente. El transporte de amoniaco resulta especialmente atractivo, ya que se comercializa en todo el mundo y, por lo tanto, se puede utilizar la infraestructura existente con 120 terminales de amoniaco ya instaladas. Además, todos los eslabones de la cadena de suministro de amoniaco a gran escala están establecidos y tienen un nivel muy alto de preparación tecnológica (Egerer et al., 2023).

A nivel global se espera una transformación del comercio mundial de energía en vectores de energía verde centrándose en el amoniaco verde como el primer portador previsible de hidrógeno verde; se conjugarán áreas geográficas con elevado potencial de producción de energía renovable con áreas con creciente demanda de energía en el marco de una transición a la neutralidad de carbono. Así mismo, se espera que el comercio de hidrógeno y sus derivados alcance una verdadera madurez en 2050 con múltiples centros de exportación e importación.

Incluso transportando amoniaco, en caso de demanda de hidrógeno, se pueden obtener sus componentes mediante craqueo del amoniaco en reacción inversa a la síntesis de amoniaco a 500 °C, y posterior separación y purificación del hidrógeno en un reactor de membrana metálica. Aunque la descomposición de amoniaco a pequeña escala está ya disponible en algunas industrias, a gran escala las plantas no son de uso común, aunque el nivel de preparación tecnológica está mejorando con la experiencia de las plantas de demostración (The Royal Society, 2024).

A finales de enero de 2023, se anunciaron 1046 propuestas de proyectos de hidrógeno en todo el mundo (Hydrogen Council, 2023b). Dentro de estos proyectos cabe destacar que las propuestas a giga-escala (más de 1 GW de electrólisis para el suministro de hidrógeno renovable o más de 200.000 ktpa de hidrógeno bajo en carbono) representan 112 proyectos de los cuales 91 son renovables y 21 son hidrógeno bajo en carbono. A modo de ejemplo se destaca que, de un total de 175 proyectos anunciados en USA, 34 están basados en la obtención final de amoniaco. Así mismo, en España la segunda convocatoria del Programa de incentivos a proyectos pioneros y singulares de hidrógeno renovable o Programa H<sub>2</sub> Pioneros concedió en diciembre de 2023 12 proyectos, de los

cuales 4 contemplan la producción de amoníaco verde con 135 MWe de potencia de electrolisis (IDAE, 2024).

A pesar de los esfuerzos por comercializar la producción de amoníaco verde, ya sea para reemplazar completamente o aumentar la producción vía H-B tradicional, el coste de la electricidad/energía sigue siendo el principal obstáculo. Hoy en día, el coste de producción de amoníaco electrolítico oscila entre 680 y 900 \$/tNH<sub>3</sub>, que se prevé alcance los 400 \$/tNH<sub>3</sub> en 2030, frente a los 500-600 \$/tNH<sub>3</sub> reportados en 2016 (Pfromm, 2017; IEA, 2021). Otro obstáculo actual lo constituye también la integración de la producción y almacenamiento con fuentes solares/eólicas intermitente, para limitar la variación de la alimentación de hidrógeno.

Como muestran los datos anteriores de número de proyectos e inversiones previstas, el impulso es fuerte y la industria está planificando inversiones en hidrógeno limpio y sus derivados; no obstante, para conseguir cero emisiones netas en 2050, serán necesarias más del doble de las inversiones anunciadas para 2030, que permitan obtener experiencia en plantas piloto/demostración que posteriormente, tras la madurez de la tecnología, pueda ser desplegada comercialmente.

Para evaluar la viabilidad comercial de los proyectos se puede utilizar diversas categorías de indicadores clave como competitividad, viabilidad del mercado, así como viabilidad económica y análisis de riesgos. En competitividad se evalúa el análisis de los proyectos competidores y el análisis de costes; en la viabilidad de mercado, cual es el mercado del producto y el mercado geográfico, la estrategia de venta y marketing, y los consumidores finales; en la viabilidad económica y análisis de riesgos, las herramientas como predicción de precios, análisis de sensibilidad y análisis de riesgos tipo SWOT (*“strengths, weaknesses, opportunities, threats”*-fortalezas, debilidades, oportunidades, amenazas) pueden ser algunos de los más utilizados (Ishaq y Crawford, 2024).

En el Anexo II se han recopilado algunos de los proyectos a nivel global que incluyen específicamente la producción de amoníaco verde. En la Tabla de dicho Anexo II se muestran las características básicas de algunos de los proyectos de producción de amoníaco publicitados a nivel mundial. La mayoría de estos proyectos se encuentran en sus primeras etapas de desarrollo; las producciones podrían empezar a estar disponibles alrededor de 2030, aunque se puede esperar que algunos proyectos se queden en el camino y nunca se construyan. La Tabla 9 muestra algunos mega-proyectos muy

ambiciosos, como las cuatro gigainstalaciones de la compañía Intercontinental Energy, cuyas producciones previstas podrían reemplazar más de un tercio de la producción mundial actual de amoníaco; no obstante, sigue habiendo espacio para muchos más proyectos a medida que se acelera la descarbonización dados los amplios sectores de uso del amoníaco verde, en un marco con una población mundial creciente.

## **2.2. Procesos de reducción de nitrógeno para obtención de amoníaco**

Un grupo de procesos alternativos al Haber-Bosch alimentado con e-hidrogeno para obtención de amoníaco, son los basados en la reducción del nitrógeno. Al igual que en el proceso Haber-Bosch es necesario obtener nitrógeno de alta pureza. Los procesos más estudiados son la síntesis electroquímica, fotoquímica y fotoelectroquímica así como la síntesis electrobiológica y bioelectroquímica, la catálisis asistida por plasma y la catálisis mediada por redox. Una de las claves de estos procesos es que el  $N_2$  requiere mucha energía para reaccionar, siendo necesario encontrar catalizadores eficaces para reducir la energía de activación de la reacción. Su grado de desarrollo tecnológico se encuentra en una TRL 1-3, entre invención y validación del concepto, todo ello a escala de laboratorio.

### **2.2.1. Síntesis Electroquímica**

Es la técnica de obtención de amoníaco vía reducción electroquímica de nitrógeno. Se trata de un proceso que actualmente está adquiriendo gran importancia, debido a las ventajas que presenta, como reacciones estables, uso de fuentes renovables de energía y materias primas, y menores consumos energéticos (Casado, 2023). Este método, si se escala, ofrece el potencial de producir amoníaco más limpio y sostenible en comparación con el Haber-Bosch tradicional. Además, podría llevarse a cabo a presiones y temperaturas más bajas, reduciendo el consumo de energía y permitiendo el uso de energías renovables. El desafío clave de esta tecnología es encontrar el catalizador adecuado que posibilite la reacción a presiones y temperaturas más bajas (Wu et al., 2021). El proceso ocurre de acuerdo con las reacciones:



El proceso se inicia con la adsorción de la molécula de nitrógeno en la superficie del catalizador. Seguidamente se produce la ruptura electroquímica del tripe enlace

nitrógeno-nitrógeno ( $N\equiv N$ ) junto con la unión de átomos de hidrógeno a esos átomos de nitrógeno, dando lugar a la formación de amoniac. Durante el proceso de asociación las moléculas de nitrógeno se unen a un sitio activo de la superficie del catalizador, pero el  $N\equiv N$  permanece parcialmente intacto (Li et al., 2023). La Figura 9 muestra tres métodos distintos de ruptura del triple enlace nitrógeno-nitrógeno y formación del amoniac:

- **Vía disociativa:** se da la hidrogenación del nitrógeno lejos del sitio activo de la superficie del catalizador para formar una molécula de amoniac, los átomos de nitrógeno restantes se hidrogenan para formar una molécula extra de amoniac. Es importante destacar que en esta vía el triple enlace se rompe antes de que ocurra la hidrogenación.
- **Vía asociativa:** dentro de esta vía existen dos posibilidades, una hidrogenación distal o asimétrica y una hidrogenación alterna o simétrica. En la vía distal la hidrogenación es asimétrica, primero se hidrogenan los átomos de nitrógeno distales (respecto al sustrato) hasta que es liberada una molécula de  $NH_3$ , seguido de una hidrogenación posterior del átomo de nitrógeno restante, y posterior liberación de una segunda molécula de amoniac; por otro lado, la vía alterna se basa en que los dos átomos de nitrógeno se hidrogenan a la vez hasta que se libera amoniac (Li et al., 2023; Li et al., 2020).

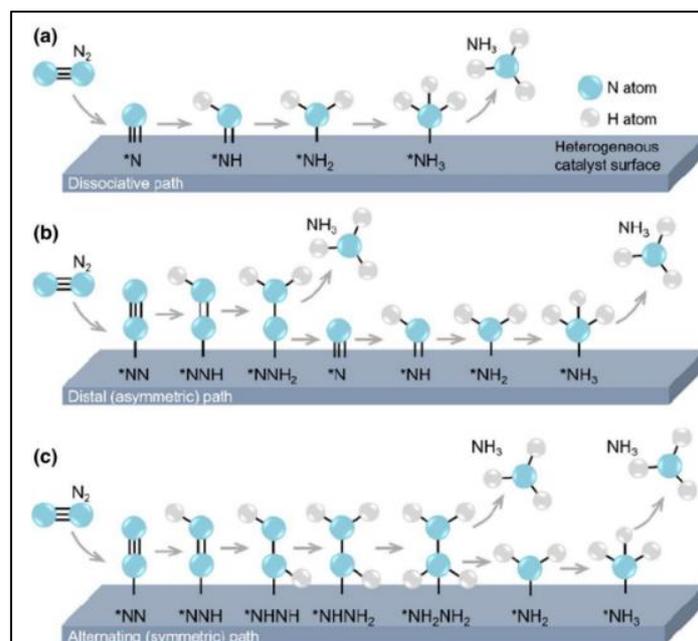


Figura 6. Vías de reducción del nitrógeno en electrocatalisis. a) vía disociativa b) vía distal y c) vía alterna, información extraída de (Li et al., 2020)

Existen diferentes tipos de electrocatálisis en función de los electrolitos utilizados, que pueden ser sólidos, de sales fundidas o líquidos y que se describen a continuación.

#### **2.2.1.1. Por electrolitos sólidos**

Se basa en una síntesis electroquímica de amoníaco en estado sólido o también conocido como “Solid State Ammonia Synthesis”-SSAS. El sistema SSAS se compone de dos electrodos porosos, ánodo y cátodo, separados por un electrolito sólido denso, el cual bloquea la difusión del gas y facilita el transporte iónico de protones o aniones de óxido. Gracias a esta tecnología se solventó el problema existente hasta 1998, los electrolitos generales no podían funcionar en la región de altas temperaturas, lo cual iba en contra de las condiciones de síntesis de amoníaco ( $T > 500^\circ\text{C}$ ) (Li et al., 2020). Dentro de este tipo de electrodos existen dos posibilidades de funcionamiento de la celda electrolítica, como conductor de protones ( $H^+$ ) o basadas en el uso de conductores de iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ).

##### **2.2.1.1.1. SSAS conductor de Protones ( $H^+$ )**

En la Figura 7 se muestra el principio de funcionamiento de una celda SSAS a partir de nitrógeno e hidrógeno, ambos en estado gaseoso. El electrolito se trata de un sólido conductor de protones. A ambos lados del electrolito se encuentran situadas dos películas metálicas porosas que sirven como electrodos. El gas de hidrógeno pasa sobre el ánodo (Ecuación 3) donde se convierte en 6 protones y 6 electrones. Posteriormente el hidrógeno en forma protonada se transporta a través del electrolito sólido hasta el cátodo, donde se produce la reacción mostrada en la Ecuación 2.

Marnellos y Stoukides (1998) fueron los primeros en llevar a cabo una síntesis de amoníaco exitosa bajo estas condiciones de operación (Figura 7). Para ello utilizaron un electrolito formado por perovskita de estroncio-cerio-iterbio (SCY), en forma de  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_3$  mientras que los electrodos porosos policristalinos eran de paladio, los cuales se depositaron en las dos caras del electrolito SCY como ánodo y cátodo, quedando la estructura  $\text{Pd} || \text{SCY} || \text{Pd}$ . La operación se llevó a cabo a  $570^\circ\text{C}$  y presión atmosférica, con una eficiencia de corriente del 78% (es decir el 78% de los protones suministrados se convirtieron en amoníaco), dando lugar a una tasa de producción de  $4,5 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{s cm}^2}$ . Desde entonces se han ido desarrollando experimentos para descubrir los mejores materiales que permitan el aumento de la producción de amoníaco junto

con la mejora de la eficiencia de corriente. Algunos de ellos han sido: óxidos de tipo perovskita, óxidos de tipo pirocloro, óxidos de tipo fluorita, polímeros y electrolitos compuestos. Es importante destacar que los grupos perovskita, pirocloro y fluorita pertenecen a los conductores de protones de alta temperatura, pero la reacción de síntesis de amoníaco a alta temperatura lleva asociado un aumento del consumo de energía y favorecería la descomposición del  $\text{NH}_3$ , por lo que al usar estos grupos se debe trabajar en condiciones muy controladas. Como alternativa se empezaron a implementar el uso de polímeros sólidos como el Nafion, los cuales son buenos conductores de protones y trabajan a temperaturas menores y presión atmosférica. Para mejorar aún más los rendimientos se descubrió que la sustitución de los electrodos metálicos por óxidos sustituidos al utilizar electrolitos de Nafion daba lugar a mayores cantidades de amoníaco producido (Li et al., 2020; Garagounis et al., 2014).

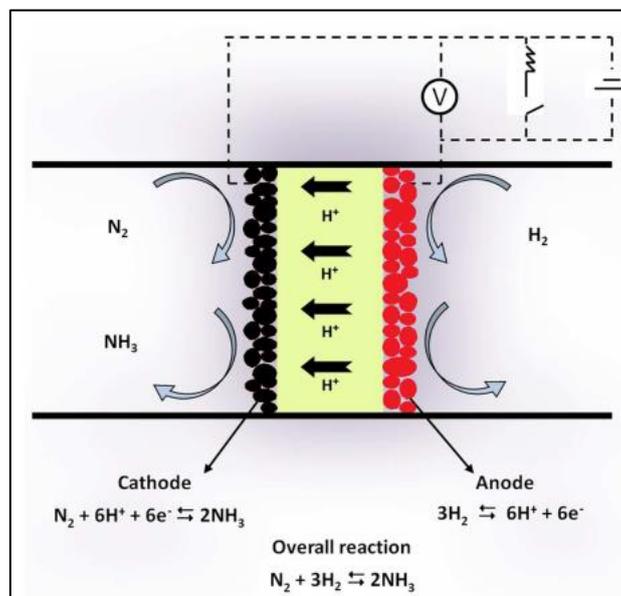
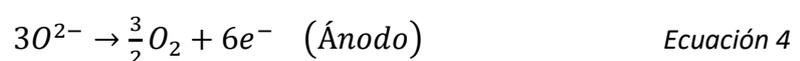
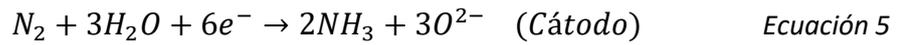


Figura 7. Esquema de una celda conductora de protones en estado sólido para la producción de amoníaco, información extraída de (Garagounis et al., 2014)

### 2.2.1.1.2. SSAS conductor de iones de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ )

Esta técnica se basa en el uso de conductores de iones de oxígeno en lugar de conductores de protones. En este caso la celda del electrolito sólido utiliza aire y un conjunto de agua y nitrógeno, para poder producir el amoníaco deseado. El vapor y el nitrógeno se introducen juntos en el cátodo, donde las reacciones que tiene lugar se pueden resumir como (Garagounis et al., 2014):





En la Figura 8 se muestra un esquema del proceso de síntesis de amoníaco en una celda de  $O^{2-}$ :

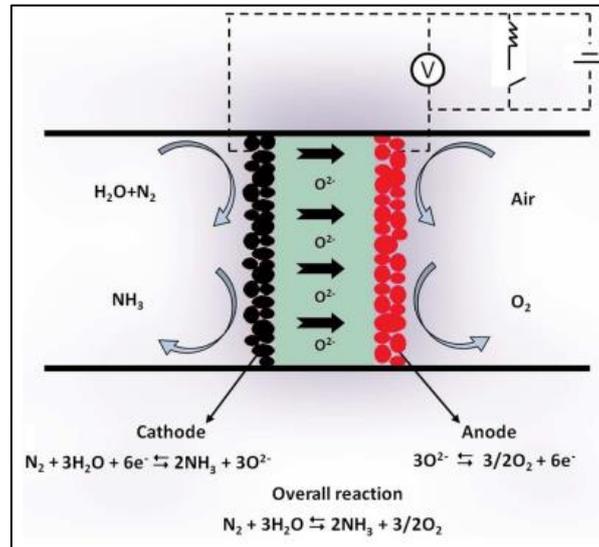


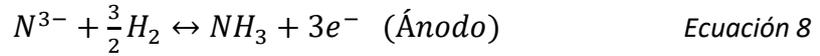
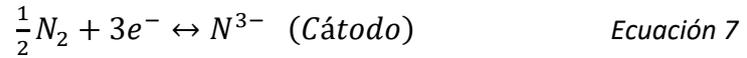
Figura 8. Diagrama representativo de una celda conductora de iones de oxígeno, información extraída de (Garagounis et al., 2014)

Los primeros en llevar a cabo esta tecnología electrolítica fueron Stokides y Skodra (2009) utilizando zirconia estabilizada con itrio (8%  $Y_2O_3/ZrO_2$ ) como electrolito conductor de iones de oxígeno, a una temperatura de operación de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  y a presión atmosférica, alcanzaron una tasa de formación de amoníaco de  $1,5 \times 10^{-13} \frac{mol}{s\text{ cm}^2}$ . Observaron que a medida que aumentaban la temperatura del proceso, la tasa de producción de amoníaco también sufría un incremento. Es importante mencionar que a pesar de obtenerse unas velocidades de reacción menores que por la técnica de SSAS de protones, el uso de conductores de iones de oxígeno presenta una ventaja extra: el oxígeno que se forma en la reacción es puro, siendo un subproducto valorable (Li et al., 2020; Garagounis et al., 2014).

### 2.2.1.2. Por electrolitos de sales fundidas

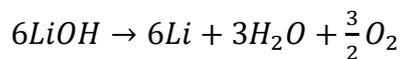
Este tipo de electrólisis presentan grandes mejoras en la conductividad y reducen la temperatura de funcionamiento de las reacciones ( $100\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ ). En las sales fundidas de metales alcalinos, el ion de nitrógeno ( $N^{3-}$ ) se estabiliza y actúa como producto

intermedio de nitrógeno a amoníaco (Li et al., 2020). La síntesis de amoníaco se da a partir de las siguientes reacciones:



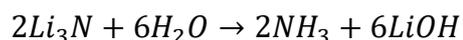
El uso de sales fundidas de metales alcalinos permite evitar el crecimiento de la reacción de evolución del hidrógeno (HER). Actualmente esta tecnología se está centrando en el uso de fundidos eutécticos, concretamente litio, potasio, cloro y cesio (Li, K, Cl y Cs). Ito et al., 1998, desarrollaron dos electrolitos uno formado por LiCl-KCl-Li<sub>3</sub>N y el otro compuesto por LiCl-KCl-CsCl-Li<sub>3</sub>N, en las cuales se daban las mismas reacciones de síntesis de amoníaco como las mostradas en las Ecuaciones 7 y 8. En estos sistemas la tasa de síntesis de NH<sub>3</sub> se relacionó con la presión parcial de hidrógeno en el electrodo de gas, en lugar de con el potencial de electrólisis (como en el resto de sistemas); el paso determinante de la velocidad era la disolución/difusión de hidrógeno en los electrolitos fundidos y se obtuvo una tasa máxima de producción de amoníaco de  $3,33 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s cm}^2}$ , con una eficiencia de corriente del 72% y a unas condiciones de operación de 400 °C y a presión atmosférica. Pero existe una problemática con la presencia de los iones de nitrógeno, una molécula de amoníaco podía disolverse y formar imida (NH<sup>2-</sup>) y amida (NH<sub>2</sub>), lo cual reduce la tasa de formación del amoníaco (Li et al., 2020; Nawaz et al., 2023). Para solventar este problema se utilizó un sistema de electrificación cíclica mediado por litio, el cual contaba de tres etapas (Li et al., 2020):

- Primer paso: electrolizar el LiOH fundido a Li metálico a unos 400-450 °C:



- Segundo paso: se produce la nitración del Li metálico para formar Li<sub>3</sub>N:  $6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$

- Tercer paso: proceso de hidrólisis del Li<sub>3</sub>N para liberar NH<sub>3</sub> y regenerar el LiOH:



Esta reacción por partes evita el uso directo del nitrógeno y por tanto inhibe en gran medida la formación del HER, lo cual eleva la tasa de formación de amoníaco hasta el

88,5%. Estas ventajas son consecuencia a la facilidad de disociación del enlace nitrógeno-nitrógeno sobre un metal como el litio (Li et al., 2020).

### 2.2.1.3. Por electrolitos líquidos

La síntesis electroquímica a baja temperatura de amoníaco en electrolitos líquidos o acuosos está generando especial interés en estos últimos tiempos; no obstante, existe una problemática asociada a su aplicación, que es que el uso de este tipo de electrolitos lleva asociada una temperatura de trabajo baja ( $T < 100$  °C). En estas condiciones las velocidades de reacción son lentas. El descubrimiento y desarrollo de conductores de protones en estado sólido (Iwahara et al., 1981) ofreció la oportunidad de producir amoníaco a temperaturas elevadas (Garagounis et al., 2014). En este mecanismo de síntesis de amoníaco se emplea  $H_2O$  como fuente de protones en lugar de  $H_2$ , lo cual permite reducir los costes y las emisiones de gases de efecto invernadero. Los sistemas de electrolitos sólidos o de sales fundidas contienen moléculas de agua limitadas o nulas, por lo cual el funcionamiento de los sistemas se centran en el diseño de electrolitos que permitan reducir las temperaturas de funcionamiento y mejorar la conductividad iónica; mientras que los sistemas líquidos es más importante el desarrollo de buenos electrocatalizadores, que permitan aumentar la eficacia de producción de amoníaco (actualmente estancada al 5% de eficiencia de síntesis) (Li et al., 2020).

Como se comentó anteriormente, el proceso de síntesis de nitrógeno en catalizadores puede seguir varias vías distintas de ruptura del enlace  $N \equiv N$ , disociativa, asociativa distal y asociativa alterna. Existen varios tipos de electrocatalizadores desarrollados en los últimos años, todos con el objetivo de aumentar la eficacia del proceso. Cada uno de ellos se encuentra dentro de un grupo de catalizadores en función del tipo de material con el que están diseñados (Li et al., 2023):

- **Catalizadores de metales nobles:** basados en Au, Ag, Pt, Pd y Ru son los que mejores actividades presentan. También pueden estar formados por Mo, Fe y Rh, aunque son muy susceptibles a la reacción de evolución del hidrógeno (HER). Además, estos metales pueden estar soportados por carbono, lo cual facilita la reacción. Los metales nobles tienen una excelente actividad eNRR (reacción de reducción del nitrógeno) y la composición y la morfología superficial del catalizador desempeñan un papel importante en su efecto catalítico.

- **Catalizadores de metales de transición:** debido a su singular estructura orbital  $d$  y a la abundante densidad de su nube electrónica, los catalizadores de metales de transición facilitan el debilitamiento del triple enlace estable  $N\equiv N$  mediante la activación y adsorción de moléculas de nitrógeno. Los compuestos más utilizados son el Mo (con posibilidad de formar nitruros y óxidos,  $MoO_2$  y  $MoN$ ) y Fe (sobre todo en su estructura fundamental junto con otros compuestos); además de estos dos más empleados, se han probado también: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb y W.
- **Catalizadores de carbono no metálico:** los materiales de carbono puro son electroquímicamente inertes. Estudios realizados (Li et al., 2023) confirmaron que la energía de enlace entre los reactivos y las especies intermedias activas estables mejoraba mediante la modificación de la superficie del carbono o el dopaje de determinados átomos heterogéneos. Este estudio ha demostrado que el dopaje de heteroátomos regula eficazmente las estructuras electrónicas de los materiales de carbono y mejoraron sus actividades eNRR. Como conclusión, los catalizadores basados en carbono se utilizan ampliamente en la síntesis electrocatalítica de amoníaco, pero presentan bajas tasas de producción.

En el Anexo III se muestran tablas con todos los tipos de electrolitos, electrocatalizadores y tasas de producción asociadas a cada experimento, junto con la referencia bibliográfica.

Actualmente la electrocatálisis es una de las técnicas “verdes” más desarrollada e insaturada como alternativa viable para la síntesis del amoníaco, pero a pesar de ser una de las técnicas con mayor investigación todavía presenta algunos inconvenientes: (i) al trabajar con electrolitos sólidos, las altas exigencias de temperaturas para poder llevar a cabo la síntesis limitan el proceso, (ii) puede producirse la evolución no deseada de la reacción competitiva del hidrógeno (ocurre principalmente en electrolitos acuosos), la cual reduce en gran medida la capacidad del proceso para reducir el  $N_2$  a  $NH_3$ , y (iii) la necesidad de desarrollar electrolizadores de mayor capacidad para poder aumentar la producción de nitrógeno a valores actuales a los obtenidos por el proceso Haber-Bosch.

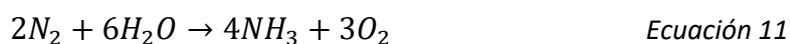
### 2.2.2. Síntesis Fotocatalítica

Se trata de un proceso de síntesis de amoníaco a partir del nitrógeno obtenido del aire y de la energía solar. Este proceso permite producir  $NH_3$  a temperaturas y presiones

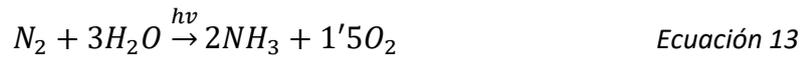
atmosféricas, lo cual reduce los requerimientos de trabajo. El proceso comienza con la concentración solar donde la luz del sol se recoge, se concentra y se transfiere a un medio de transferencia de calor que proporciona la alta temperatura para la síntesis de amoníaco en presencia de catalizadores. Teóricamente, esta síntesis podría ser potencialmente más eficaz que los métodos tradicionales dado que emplea directamente calor para impulsar la reacción, en lugar de convertir el calor en otras formas de energía, ayudando a eliminar pérdidas de energía. Los desafíos clave de esta tecnología son alcanzar las altas temperaturas de reacción requeridas (400–500 °C) de manera consistente y controlar el proceso debido a la naturaleza intermitente de la energía solar, junto con el coste y escalabilidad (Ishaq y Crawford, 2024). El mecanismo de la síntesis fotoquímica del amoníaco consta de las siguientes etapas:

- En primer lugar, se da la adsorción física o química del N<sub>2</sub> en la superficie de los catalizadores.
- En segundo lugar, se produce la fotoexcitación del catalizador, es decir, el catalizador absorbe luz, y cuando la energía de los fotones ( $h\nu$ ) es igual o superior a la energía del gap del material fotoactivo, los electrones generados ( $e^-$ ) pasan de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) en la superficie del catalizador.
- Como consecuencia de esta actividad se generan numerosos huecos fotogenerados ( $h^+$ ) en la banda de valencia.
- Por último, se completa la síntesis de NH<sub>3</sub> por hidro-reducción multielectrónica de N<sub>2</sub> en la BC.
- Como resultado el NH<sub>3</sub> formado se desprende del catalizador para finalizar el ciclo catalítico.

La reacción de fotocatalisis incluye la oxidación del agua y la hidrogenación/reducción del nitrógeno, como se muestra en las siguientes ecuaciones (Li et al., 2023):



Siendo la reacción global del proceso la mostrada a continuación en la Ecuación 13:



Para que se dé la reducción del nitrógeno a amoníaco es necesario que la banda de conducción del catalizador sea superior (negativo) a la posición de hidrogenación del nitrógeno, además la capacidad de oxidación del hueco debe superar la oxidación del agua para producir oxígeno (Li et al., 2023). La Figura 9 muestra un esquema del funcionamiento de la fotocatalísis.

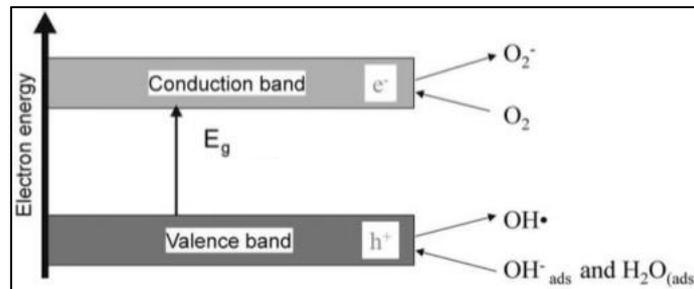


Figura 9. Esquema de reacción fotocatalítica, información extraída de (Fernández, 2019)

A diferencia de la electrocatalísis, que se basaba principalmente en el tipo de electrolito empleado, uno de los aspectos más importantes a considerar en el proceso de fotocatalísis es el tipo de catalizador utilizado. Existen diversos semiconductores que poseen un gap de energía entre la BV y la BC adecuado, y que por tanto pueden usarse como catalizadores (Fernández, 2019). Entre ellos destacan los materiales semiconductores de banda ancha como pueden ser: TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO<sub>3</sub>, ZnS. Estos óxidos metálicos son económicamente asequibles, contienen elementos relativamente abundantes en la naturaleza y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar. Sin embargo, el material que ha mostrado una mayor actividad fotocatalítica en la mayoría de las reacciones estudiadas es el TiO<sub>2</sub>. Además de su relativamente alta actividad, el TiO<sub>2</sub> presenta otras características deseables en un fotocatalizador: estabilidad frente a la corrosión, alta actividad, baja toxicidad y bajo coste, además de una elevada relación superficie/volumen, lo cual se traduce en un aumento en el número de sitios activos y por tanto en una mayor actividad catalítica. Por otro lado, tiene el inconveniente de que la energía de su gap está en el rango ultravioleta (>3 eV), de manera que sólo absorbe un 5% del espectro solar (Adán, 2008). Otro aspecto importante de los catalizadores basados en el óxido de titanio es el hecho de que el TiO<sub>2</sub> presenta diferentes polimorfos,

con diferente gap, ya que cada una de las fases cristalinas muestra diferentes niveles de actividad para la producción de amoníaco. Estas fases son: anatasa, rutilo y brukita, siendo las dos primeras las de mayor interés dado que presentan una estructura octaédrica, donde cada plano comparte caras (fase anatasa) y tetragonal, y además comparten esquinas (fase rutilo) (Fernández, 2019). En la Figura 10 se muestran los esquemas correspondientes a estas tres fases:

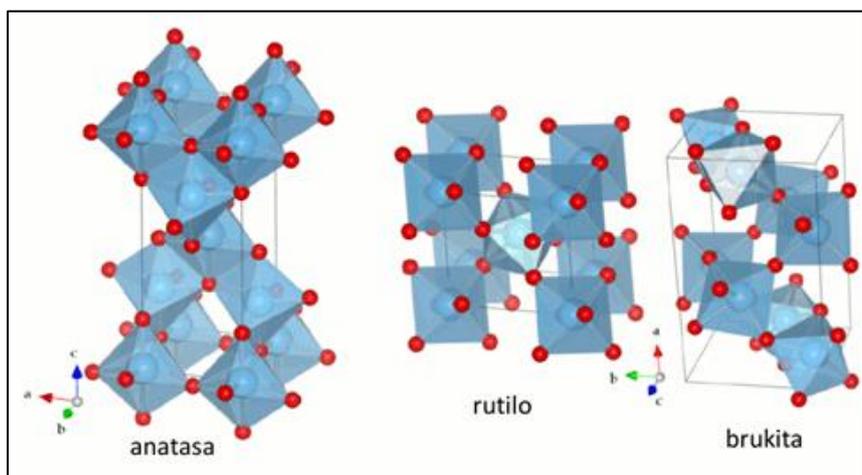


Figura 10. Estructura cristalográfica de las fases anatasa, rutilo y brukita del  $\text{TiO}_2$

Por último, destacar que este tipo de catalizadores tiende a formar agregados de nanopartículas, lo cual genera una disminución o pérdida casi total de su actividad. Para solucionar el problema se han utilizado nanopartículas de óxido de titanio dispersas o soportadas en diferentes estructuras, entre las cuales destacan:  $\text{SiO}_2$ , nanotubos de carbón (CNTs), nanotubos de carbono multipared (MWCNTs), grafeno, carbón activado, vidrio, zeolitas, arcilla, diatomita, cerámica y acero inoxidable (Diego-Rucabado, 2021). A parte de los catalizadores basados en óxido de titanio, que como se ha comentado son los más utilizados, existen otros tipos de fotocatalizadores semiconductores como:

- **Sulfuros metálicos**
- **Óxidos de haluro de bismuto:** este tipo de material ( $\text{BiOX}$ ,  $X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) es un material 2D con una estructura de red cuadrada. La estructura laminar proporciona espacio suficiente para facilitar la separación y el transporte eficiente de los portadores fotogenerados. Además, su estructura en capas permite la formación de vacantes de manera sencilla, lo cual es muy beneficioso en la actividad fotocatalítica.
- **Semiconductores no metálicos:** es un semiconductor de origen orgánico sensible a la luz visible, de bajo precio, buena estabilidad térmica y baja toxicidad biológica. Su

región de absorción de luz abarca la luz ultravioleta y la visible, lo cual les aporta una ventaja frente a los catalizadores tradicionales.

- **Compuestos multicomponente:** presentan como ventajas frente al resto de fotocatalizadores: ampliación del rango de respuesta de absorción de la luz, separación eficaz de los portadores fotogenerados y mejora de las capacidades de adsorción y activación de los adsorbentes en la superficie del catalizador. La mayoría de los fotocatalizadores de heterounión son heterouniones de tipo Z.
- **Materiales de esqueleto metal-orgánico:** son nanomateriales porosos formados por nodos metálicos y ligandos orgánicos. Estas estructuras presentan porosidades sintonizables, altas áreas superficiales, elevados volúmenes de poros, alta estabilidad térmica y diferencias en las propiedades estructurales topológicas y fisicoquímicas (Li et al., 2023).

En el Anexo IV se muestra una tabla resumen de los catalizadores más empleados en la actualidad, junto con sus condiciones de reacción para la producción de amoníaco y los autores correspondientes a dichos estudios.

Como conclusión, esta tecnología permite obtener amoníaco sin necesidad de grandes requerimientos de energía, ya que el proceso se lleva a cabo a presión y temperatura atmosférica además de tener como vector energético una fuente de luz solar. A pesar de no ser una técnica tan estudiada como la electrólisis está despertando gran interés por sus numerosas ventajas, aunque todavía presenta algunos inconvenientes entre los que destacan: (i) posibilidad de baja absorción de luz por parte del catalizador, (ii) alta tasa de recombinación electrón-hueco y (iii) adsorción y activación del nitrógeno. Todos estos retos se están tratando de solventar con la búsqueda de catalizadores eficientes.

### **2.2.3. Síntesis Foelectrocatalítica**

La división fotoelectroquímica (PEC) del agua ha sido sometida a investigación desde hace años. Actualmente, estos esfuerzos de investigación de los sistemas PEC para la reducción de amoníaco están atrayendo gran interés, como consecuencia de la búsqueda de nuevas técnicas alternativas y sostenibles para la síntesis de  $\text{NH}_3$ . Esta técnica implica emplear celdas fotoelectroquímicas especializadas que utilizan la luz solar para dividir directamente el agua en sus constituyentes y emplear el hidrógeno en la síntesis de amoníaco. Este enfoque evita la necesidad de electricidad externa y

potencialmente puede evitar las altas presiones y temperaturas de los métodos de síntesis de amoníaco (Liu et al., 2020).

Se puede definir la fotoelectrocatalisis como un proceso que combina la oxidación electroquímica junto con la fotocatalisis. El proceso se lleva a cabo en un reactor electroquímico con incidencia de luz UV o visible. Este haz de luz incide sobre el material semiconductor que funciona como fotoánodo y se da el proceso que genera pares “electrón-hueco” ( $e^-/h^+$ ), a partir de los cuales se producen las reacciones redox. Gracias a la acción de una densidad de corriente eléctrica constante o un potencial anódico constante a un electrodo que tiene una película semiconductor depositada sobre una superficie, la cual es irradiada con el haz de luz, se evita la formación de especies oxidantes (Alulema, 2020). Los electrodos más utilizados en este tipo de procesos son los basados en  $\text{TiO}_2$ . A continuación, en la Figura 11 se muestra un esquema de una celda fotoelectroquímica:

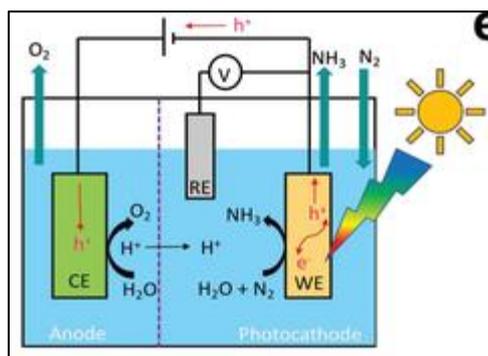


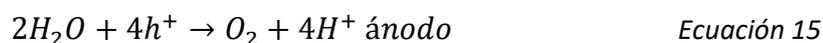
Figura 11. Modelo de instalación de un reactor fotoelectrocatalítico para la reducción de nitrógeno, información extraída de (Ithisuphalap et al., 2018)

El proceso puede llevarse a cabo en dos tipos de celdas distintas:

- **Celdas de un solo depósito:** entre las que se encuentran las de depósito abierto (es la más sencilla, la luz entra directamente en el recipiente), con entradas (la celda presenta entradas diferentes para los electrodos) y con ventana óptica (presenta una ventana óptica, es el más caro).
- **Celdas con separación de gas:** dentro de las cuales hay con electrolitos separados, de tipo H y fotocelda con fotoelectrodo (PE) de área fija (Bautista, 2018).

El proceso se lleva a cabo a presión y temperatura ambiente, lo cual reduce los requerimientos energéticos del proceso frente a los necesitados en el proceso Haber-Bosch. A la vez utiliza el agua y el aire como fuente de hidrógeno y nitrógeno respectivamente. La reducción fotoeléctrica del  $\text{N}_2$  tiene lugar en la superficie del

electrodo de trabajo (cátodo) y la reacción de oxidación en la división del agua reacciona en la superficie del contraelectrodo (ánodo) del sistema (Ecuaciones 14 y 15):



Por tanto, se puede explicar el principio de reacción a partir de los siguientes pasos: (i) un semiconductor es excitado por la luz para producir electrones fotogenerados; (ii) una polarización externa transfiere direccionalmente los electrones fotogenerados a la superficie del catalizador; (iii) el catalizador reduce el N<sub>2</sub> fijado en la superficie del catalizador a NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y otros compuestos que contienen nitrógeno. La ventaja de esta tecnología se basa en que la electrocatálisis beneficia la transferencia direccional de la fotocarga y la fotocatálisis reduce el potencial eléctrico de la electrocatálisis del nitrógeno y ralentiza la reacción competitiva del hidrógeno (Li et al., 2023).

En el Anexo V se muestra una tabla resumen con los catalizadores empleados en la fotoelectrocatalisis, junto con sus condiciones de reacción y tasas de producción de amoníaco.

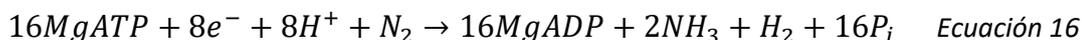
Esta tecnología se presenta como alternativa viable a tener en cuenta para sustituir a la electro y fotocatalisis, dado que al juntar en una misma técnica la energía solar con la eléctrica se solucionan los problemas de producción de amoníaco presentes en cada técnica individual. No obstante, su nivel de desarrollo todavía es bajo (TRL 1-3).

#### **2.2.4. Otras técnicas**

##### **2.2.4.1. Síntesis Electrobiológica y Bioelectroquímica**

La síntesis bioelectroquímica implica el empleo de microorganismos/enzimas para facilitar la reducción de gas N<sub>2</sub> a NH<sub>3</sub> en una instalación electroquímica. La integración de procesos biológicos y electroquímicos en un solo proceso ofrece el potencial para una síntesis de amoníaco sostenible. La eficiencia de este método depende del tipo de microorganismos utilizados, condiciones de operación, diseño específico de celda electroquímica y eficiencia de transferencia de electrones del electrodo a los microorganismos. Los principales desafíos de esta tecnología incluyen eficiencia comparativamente baja, velocidades de reacción lentas, suministro adecuado de electrones a los microorganismos y selectividad de la reacción (Li et al., 2022). Se utilizan enzimas oxidorreductoras junto con un electrodo sólido; el cátodo está compuesto por

nitrogenasa y el ánodo es un bioánodo que utiliza la enzima hidrogenasa para oxidar el hidrógeno molecular (se trata de una pila de combustible enzimática o “Enzymatic Fuel Cell-EFC”), dando lugar a  $\text{NH}_3$  a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  a la vez que forma una corriente eléctrica (Milton et al., 2017). El proceso está descrito por la siguiente reacción:



Las pilas de combustible enzimáticas (EFC) son dispositivos que utilizan enzimas redox como bioelectrocatalizadores en superficies de electrodos anódicos y catódicos. Es importante destacar que en este proceso de síntesis la transferencia de electrones entre la enzima y el electrodo es lento, por lo tanto, como solución se utilizan mediadores de electrones reversibles (aumenta la velocidad de transferencia entre la enzima y la superficie del electrodo). Para ello, se utilizan mediadores de electrones con potenciales de reducción muy negativos, por lo que la selección del bioánodo es una etapa fundamental en el proceso (Milton et al., 2017). A continuación, en la Figura 12 se muestra un esquema del funcionamiento de una pila EFC:

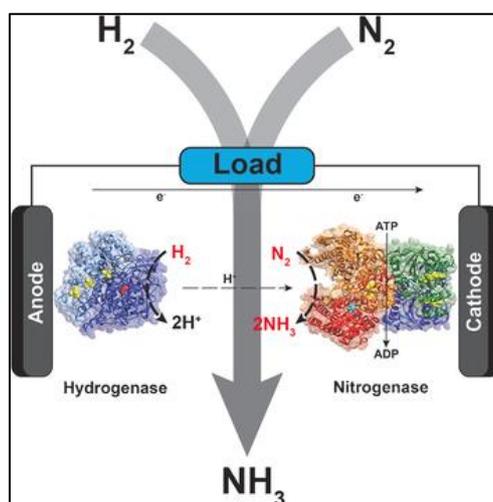


Figura 12. Esquema representativo del funcionamiento del proceso bioelectrocatalítico, información extraída de (Milton et al., 2017)

Para que el proceso se pueda llevar a cabo es necesario la presencia de la nitrogenasa, MgATP y donantes de electrones. La nitrogenasa comprende dos proteínas: MoFe y Fe. La proteína MoFe contiene dos clústeres metálicos: uno denominado M que es el que proporciona el sitio activo para la unión y reducción del  $\text{N}_2$ , y otro denominado P que transfiere electrones al clúster M. Actualmente se han realizado estudios sobre materiales híbridos de proteína MoFe y nanorods de CdS como fotocatalizadores para la fijación del nitrógeno. La luz visible excita el CdS y transfiere los electrones

fotogenerados a las proteínas MoFe nitrogenasa, y utiliza la luz para sustituir la hidrólisis de ATP e impulsar la catálisis de la nitrogenasa (Li et al., 2023).

Como conclusión, es una técnica todavía con bajos índices de eficiencia de fijación, en la cual todavía no se conocen del todo los mecanismos de reacción. Además, los resultados obtenidos no son muy fiables debido a la existencia de grupos  $NH_4^+$ .

#### 2.2.4.2. Síntesis asistida por plasma

Esta técnica implica el uso de plasma para facilitar la reacción entre  $H_2$  y  $N_2$  y producir  $NH_3$ . La alta energía asociada con el plasma ayuda a romper el triple enlace del nitrógeno y a aumentar la velocidad de reacción. La eficiencia del proceso depende del tipo de plasma utilizado, el diseño del reactor de plasma, las condiciones de operación y presencia de catalizadores. El principal desafío asociado con esta técnica es que la reacción genera mucho calor y las altas temperaturas pueden hacer que el amoníaco se descomponga nuevamente en sus componentes, reduciendo así el rendimiento del proceso (Peng et al., 2018). Los electrones, iones, átomos y radicales altamente reactivos del plasma potencian la cinética, permitiendo la producción de  $NH_3$  a temperatura y presión atmosférica (Li et al., 2020). Un ejemplo de síntesis de amoníaco desarrollado en los últimos años es el uso de un catalizador de rutenio promovido por cesio disperso en un soporte de sílice mesoporoso de alta superficie (CNT) (Wang et al., 2018). La Figura 13 muestra un esquema de un sistema de producción de amoníaco mediante plasma.

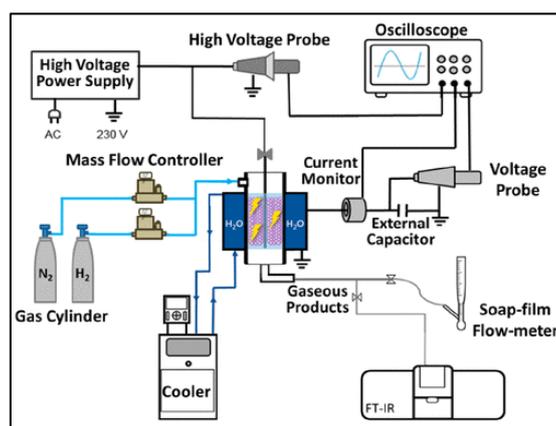


Figura 13. Diagrama esquemático de una configuración del sistema catálisis por plasma, información extraída de (Wang et al., 2019)

Por tanto, a pesar de ser una tecnología novedosa y en vías de investigación está aportando buenos resultados que tendrán gran interés en el futuro, siendo su capacidad de producción en continuo uno de los grandes puntos de interés de este tipo de síntesis.

### 2.2.4.3. Síntesis por reducción de amoniaco asistida por redox

La fuente de energía es la solar concentrada, empleada para impulsar un ciclo redox termoquímico; por tanto, el proceso se define como una reacción de reducción electrolytica de nitrógeno mediada por redox (“redox-mediated electrolytic nitrogen reduction reaction”- (RM-eNRR)).

Un proceso desarrollado bajo este enfoque utiliza un nitruro metálico (MN) para la síntesis termoquímica solar de amoniaco (STAS) es un ciclo de reducción/oxidación (redox) que permite la producción de amoniaco a partir de aire, agua y luz solar concentrada. En este proceso se utilizaron un nitruro metálico, el cual se oxida con vapor para producir un óxido metálico (MO) y amoniaco; el MO generado se reduce a alta temperatura y luego se utiliza para reducir el nitrógeno atmosférico y reformar el MN para reiniciar el ciclo de síntesis de amoniaco (Bartel C. J. et al., 2017). Actualmente esta técnica de síntesis debe hacer frente a grandes retos, como son la elección de un mediador universal que presente un potencial eléctrico suficiente y el control de los potenciales para evitar inestabilidades bajo grandes densidades de corriente (Yao et al., 2022). En la Figura 14 se muestra un esquema del proceso utilizando polioxometalato (POM) como portador de electrones y protones en condiciones ambientales (Wang et al., 2021).

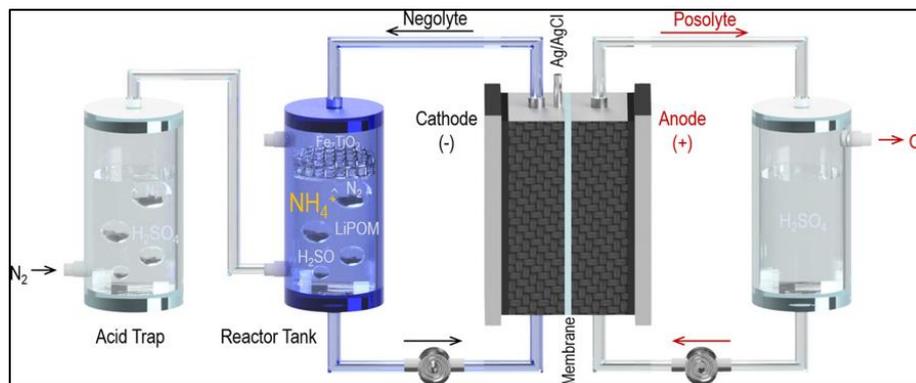


Figura 14. Diagrama de un sistema RM-eNRR para síntesis de amoniaco (Wang et al., 2021)

En la Tabla 3 se muestra un resumen con las principales características de los procesos de reducción de nitrógeno para obtención de amoniaco, dividida en las técnicas más estudiadas en la actualidad de electrocatalisis, fotocatalisis y fotoelectrocatalisis y las menos estudiadas de síntesis mediante plasma, biocatalisis y ciclos redox.

Tabla 3. Resumen de las condiciones de operación de las técnicas de reducción de nitrógeno para la síntesis de amoníaco

Tecnología	Reacción global	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Espectro de luz	Catalizador	Electrolito	Electrodo	Eficiencia (%)	Voltaje (v)	Tasa formación NH3
Tecnologías con mayor grado de estudio actual										
Electrocatalisis	$2N_2 + 6H_2O \rightarrow 4NH_3 + 3O_2$	20-600	1	No necesario	Basados en metales preciosos (Ag, Pd, Pt, Au, Rh y Ru), en metales de transición (Fe y Mo), y perovskitas	Puede ser sólido, líquido o de sales fundidas	Pt, Pd, Ag, Cu, Ni, Li y Ru los más comunes (pueden ser también acuosos o de otros compuestos no metálicos)	Menor que el proceso Haber-Bosch (10-70) pero mayor que el de la fotocatalisis	-0,6/-0,3	$\sim 10^{-9}$ $- 10^{-11} \frac{mol}{cm^2 s}$
Fotocatalisis	$N_2 + 3H_2O \xrightarrow{h\nu} 2NH_3 + 1,5O_2$	20-25	1	UV-vis o $\lambda \sim 400$ nm	Los más comunes son de TiO2, Bi o Zi con diferentes dopantes o basados en semiconductores	No se utiliza	No se utiliza	0,01-5	No se utiliza	$\sim 10^2 \frac{\mu mol}{g h}$
Foto-electrocatalisis	$N_2 + 6e^- + 6H^+ \xrightarrow{h\nu} 2NH_3$	20	No se tiene información	UV-vis	Basados en TiO2 con distintos dopantes	Basados en Si, Au o TiO2	Pueden ser de TiO2, de TiO2 amorfo, de Si, de Pt (en investigación)	En desarrollo	-0,1/-0,7	$\sim 10^1 \frac{\mu g}{cm^2 h}$

Tecnologías con menor grado de estudio actual										
Tecnología	Reacción global	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Voltaje	Catalizador	Electrodo	Eficiencia	Tasa formación NH3		
Catalisis por plasma	-	20-25	1	Descarga eléctrica para activar iones, especies atómicas, moléculas y radicales	No siempre necesario, si se utiliza puede ser catalizadores heterogéneos, metales de transición o dieléctricos (en investigación)	Generalmente agua (permite el estudio óptico al ser transparente y enfría de manera eficaz el calor generado al activar el plasma)	Eficiencia energética g/kWh	$\sim 10^2 \frac{\mu mol}{g h}$		
Bioelectrocatalisis	$N_2 + 8H^+ + 16MgATP + 8e^- \rightarrow 2NH_3 + H_2 + 16MgADP + 16Pi$	20-25	1	Para ayudar a la reacción	Necesario MoFe, nueva opción usar también nanorods CdS	Electrodo sólido, formado por un cátodo de nitrogenasa y bioánodo	Eficiencia farádica ~20-50% (bajo investigación)	$\sim 10$ $- 10^2 \frac{nmol NH_3}{min mg_{proteina}}$		
Catalisis por ciclos REDOX	Depende del catalizador y compuestos utilizados	400-1200	1	No necesario	Nitruro de molibdeno o manganeso	No se utiliza	~20-30% (bajo investigación)	$\sim 10^2 \frac{\mu mol}{g h}$		

### 3. Preparación en laboratorio de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para fotocátalisis

Este tercer apartado tiene carácter experimental, y en él se describirá el trabajo realizado de síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con potencial aplicación para fotocátalisis. Para ello, primero se realiza un resumen explicativo de la fotocátalisis con este tipo de catalizadores. La fotocátalisis es un proceso por el cual a partir de energía luminosa se puede producir, entre otras, la reacción de reducción del nitrógeno en amoníaco. Para que esto tenga lugar, el material catalítico semiconductor absorbe radiación ultravioleta-visible, si dicha radiación presenta una energía mayor que la energía del gap del semiconductor se produce la migración de un electrón de la BV a la BC. Como resultado de esto se genera el par electrón-hueco y el catalizador puede generar amoníaco a presión y temperatura ambiente usando luz solar como fuente de energía.

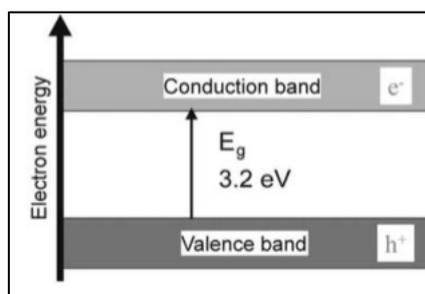
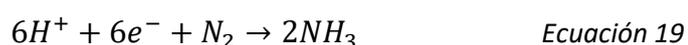
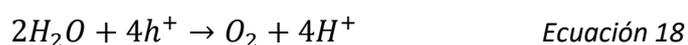


Figura 15. Esquema del proceso fotocatalítico por catalizador de TiO<sub>2</sub>

Este proceso descrito se define a partir la reacción inicial (Ecuación 17), donde  $e^-$  hace referencia al electrón de la banda de conducción y  $h^+$  al hueco generado en la banda de valencia:



A continuación, los huecos generados en la banda de valencia oxidan el agua (Ecuación 18), mientras que la reducción de nitrógeno por los electrones de la banda de conducción produce amoníaco (Ecuación 19):



Se ha elegido el óxido de titanio como material catalítico debido a que es el más estudiado y utilizado tanto a escala de laboratorio como a nivel industrial. Esto se debe a sus numerosas ventajas, entre las que destacan la baja toxicidad, la estabilidad en disoluciones acuosas, su eficiente fotoactividad y el bajo coste (Al-Mamun et al., 2019).

Además, es importante destacar que este material presenta diferentes características y actividades en función de la fase cristalina en la que se encuentre, siendo las más comunes anatasa, rutilo y brookita. Entre estas fases solo las dos primeras son las que presentan actividades fotocatalíticas importantes, por lo que son las que mayor interés en investigación han recibido. A continuación, en la Tabla 4 se muestran las características propias de cada fase mencionada, su energía de gap y características estructurales:

Tabla 4. Características estructurales del TiO<sub>2</sub> y energía del gap de las distintas fases, información extraída de (Calvo, 2005)

	<b>Rutilo</b>	<b>Anatasa</b>	<b>Brookita</b>
<b>E<sub>gap</sub> (eV)</b>	3.0	3.2	3.4
<b>Z</b>	2	4	8
<b>Sistema Cristalino</b>	Tet	Tet	Orth
<b>Grupo puntual</b>	4/mmm	4/mmm	mmm
<b>Grupo Espacial</b>	P4 <sub>2</sub> /mm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
<b>Celda Unidad</b>			
<b>a(Å)</b>	4.5845	3.7842	9.184
<b>b(Å)</b>			5.447
<b>c(Å)</b>	2.9533	9.5146	5.145
<b>Vol</b>	62.07	136.25	257.38
<b>Volumen Molar</b>	18.693	20.156	19.377
<b>Densidad</b>	4.2743	3.895	4.123

Es interesante comentar que el rutilo posee un gap de energía menor que la fase anatasa, esto podría ser indicativo de una mayor actividad fotocatalítica en su fase pura. Sin embargo, la fase anatasa presenta un gap indirecto, lo cual aumenta el tiempo de vida de los electrones y de los huecos generados. Por ello, diversos autores han descrito una relación sinérgica entre la fase anatasa y rutilo, siendo el valor óptimo de 70:30 respectivamente (Zhang et al., 2014).

### 3.1. Síntesis de nanopartículas de óxido de titanio

Para la preparación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se utilizaron los compuestos mostrados en la Tabla 5, en la cual se recogen además las propiedades de cada uno de ellos:

Tabla 5. Resumen reactivos empleados

Nombre	Riqueza	Fórmula	Densidad (g/mL)	Peso Molecular	CAS
Urea	-	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	60,05	57-13-6
Isopropóxido de titanio	98+%	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti	0,9500	284,26	546-68-9

El proceso de síntesis se llevó a cabo a presión y temperatura ambiente, bajo campana, para evitar posibles emisiones de gases y siguiendo el método de precipitación descrito por Lusvardi et al., en el cual se utiliza Urea e Isopropóxido de titanio (en una proporción 1:0,5) en disolución acuosa para preparar las nanopartículas. En primer lugar, se pesó la cantidad de urea necesaria, para luego disolverla en 40 mL de agua desionizada (medida con probeta). Posteriormente se llevó la mezcla de urea y agua desionizada a campana, a un agitador magnético con calentamiento a 50 °C. Mientras la mezcla se calentaba, se añadieron 10 mL de isopropóxido de titanio gota a gota (para ello se empleó una pipeta de precisión de 5 mL). Una vez terminado se dejó a 50 °C con agitación durante 60 minutos. Por último, se subió la temperatura a 85 °C y se dejó durante la noche para eliminar así el exceso de agua y obtener las nanopartículas en polvo. Es importante destacar que se trata de una reacción de precipitación en forma de óxido, y por tanto no es necesario calcinar para obtener las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. A continuación, en la Figura 16 se muestran los equipos y material utilizado:

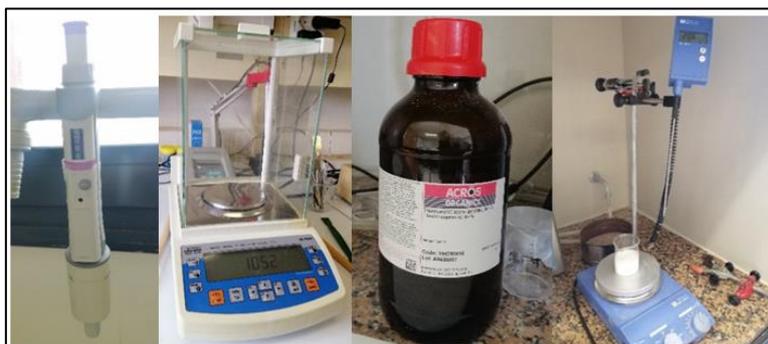


Figura 16. Equipos y material utilizado en la síntesis de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

### 3.2. Caracterización de las nanopartículas

Una vez obtenidas las nanopartículas es necesaria una caracterización que permita conocer la fase cristalina obtenida, el tamaño promedio de las partículas y la energía del gap. Estas características son importantes para su utilización en fotocatalisis. Para la

caracterización de las propiedades estructurales y ópticas de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas se utilizaron diversas técnicas, como son difracción de rayos X, espectroscopía Raman y reflectancia óptica.

### 3.2.1. Difracción de rayos X

Esta técnica sirve para caracterizar y analizar la estructura de los materiales cristalinos. La difracción es el fenómeno de dispersión de las ondas por parte de un material, como se muestra en la Figura 17. Estos rayos pueden sufrir interferencias constructivas o destructivas, lo cual se traduce en que cada material presenta un comportamiento único y un diagrama de difracción característico. Todo este fenómeno ocurre siguiendo la ley de Bragg:  $n\lambda = 2d \times \text{sen}\theta$  (Ecuación 20), donde:

- $\lambda$ : longitud de onda de los rayos
- $d$ : distancia entre los planos cristalinos
- $\theta$ : ángulo entre la onda incidente y el plano de dispersión

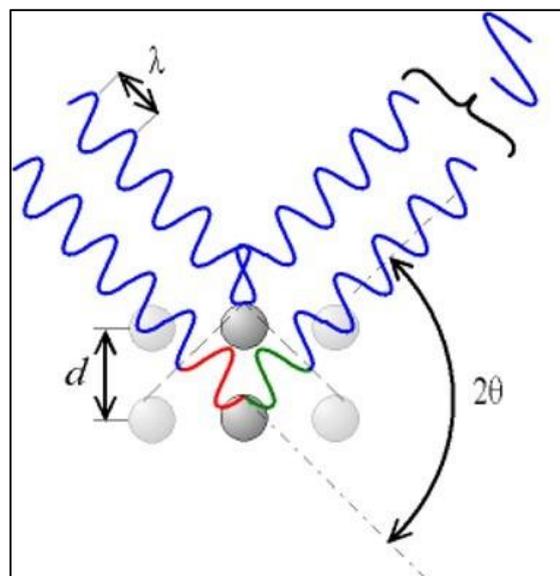


Figura 17. Esquema funcionamiento del mecanismo de difracción de rayos X de acuerdo con la ley de Bragg

Además, en el caso de nanomateriales, esta técnica da información también sobre el tamaño de partícula. Una forma muy sencilla, pero también muy utilizada, para calcular el tamaño promedio de las nanopartículas a partir del ensanchamiento de los picos de difracción es la ecuación de Scherrer:  $\beta = \frac{K \times \lambda}{D \times \cos\theta}$  (Ecuación 21), donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo de difracción, D es el diámetro de las

nanopartículas,  $\beta$  es la anchura a media altura del pico (en radianes) y K es la constante de Scherrer (Williamson G. K. et al., 1953).

La muestra en polvo de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  preparadas en el presente TFG se analizó por difracción de rayos X. Para poder comprender los resultados obtenidos se comparó el difractograma obtenido experimentalmente con los modelos y patrones característicos de cada fase (anatasa, rutilo y brukita). Estos datos se obtuvieron de bases de datos bibliográficas, y son los mostrados en la Figura 18.

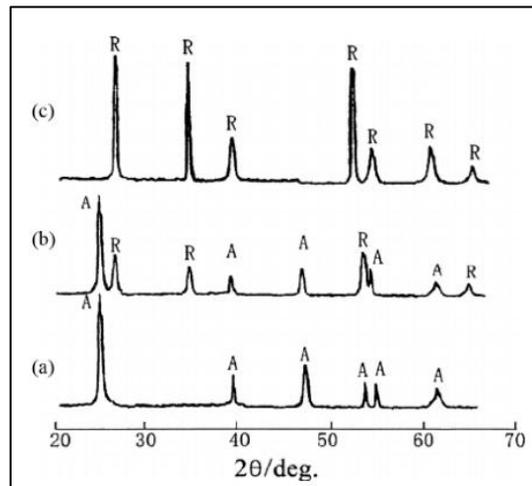


Figura 18. Modelo de difracción de rayos X de las fases distintas fases del  $\text{TiO}_2$  (a) anatasa, (b) anatasa-rutilo y (c) rutilo, información extraída de (Fernández, 2019)

En la Figura 19 se presenta el diagrama de difracción obtenido para la muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método de precipitación. En el gráfico se pueden observar varios picos anchos, lo cual es consecuencia a un tamaño de partícula relativamente pequeño, ya que, a menor tamaño de partícula mayor anchura de los picos. En particular, a partir de la ecuación de Scherrer (Ecuación 21) se ha obtenido un diámetro promedio de 11 nm. Comparando las posiciones de los picos observados en el difractograma obtenido para las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (Figura 19) con las reflexiones correspondientes cada una de las fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  (Figura 18), se puede concluir que las nanopartículas presentan mayoritariamente fase anatasa, dado que se observan picos a  $25^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $62^\circ$ .

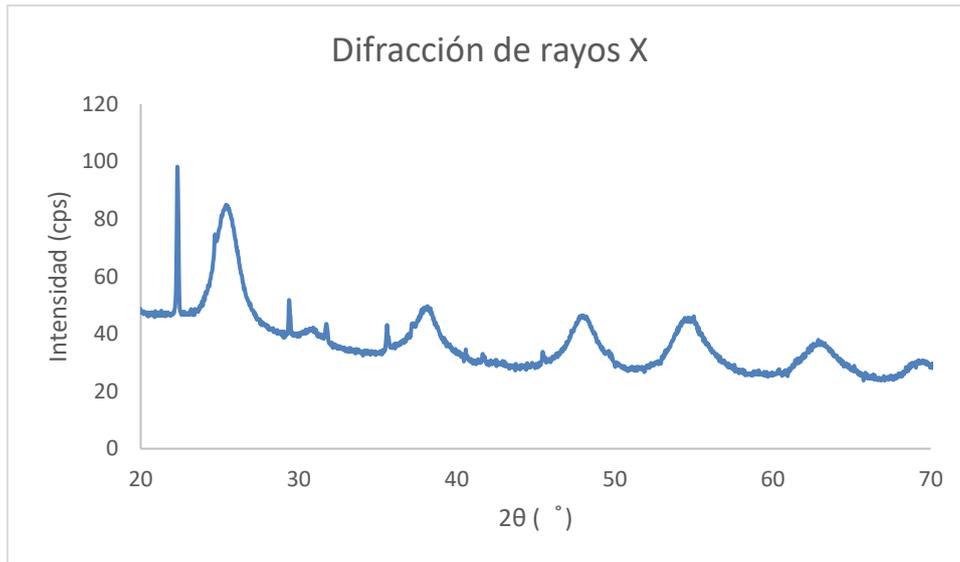


Figura 19. Difractograma de rayos X para la muestra de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

### 3.2.2. Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman también aporta información sobre las distintas fases cristalinas presentes en una muestra. Se basa en una dispersión inelástica de la luz monocromática. La frecuencia de la luz dispersada por la muestra puede desplazarse hacia arriba o hacia abajo en comparación con la frecuencia monocromática original, lo cual se denomina efecto Raman. Este cambio permite obtener información sobre las transiciones vibracionales, rotacionales y otras de baja frecuencia en las moléculas (INTA, conceptos básicos de la espectroscopía Raman). En la Figura 20 se presenta esquemáticamente (i) la radiación incidente ( $\lambda_{\text{laser}}$ ), (ii) la radiación dispersada a la misma longitud de onda o frecuencia, conocida como dispersión elástica o de Rayleigh ( $\lambda_{\text{scatter}} = \lambda_{\text{laser}}$ ) y (iii) la luz dispersada inelásticamente, que presenta un cambio en la frecuencia con respecto a la luz incidente, denominada dispersión Raman ( $\lambda_{\text{scatter}} > \lambda_{\text{laser}}$ ).

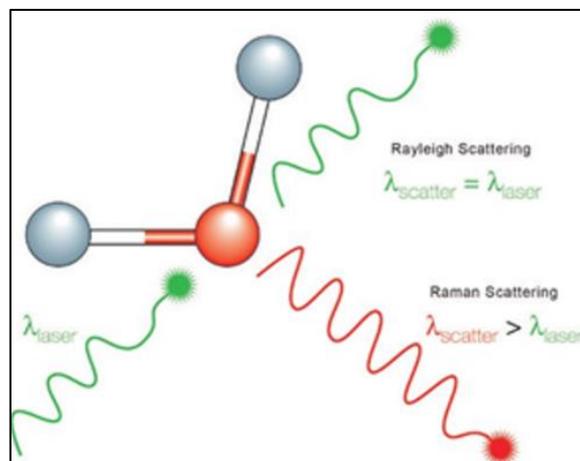


Figura 20. Esquema funcionamiento proceso de espectroscopía Raman para la caracterización de nanopartículas

Es importante señalar que, a diferencia de las otras técnicas de caracterización, el Raman permite analizar las muestras sin necesidad de una preparación previa, además de ser una técnica no destructiva y de rápida generación de resultados. Por otro lado, en este tipo de espectroscopía hay que tener en cuenta que existen diferentes tipos de dispersión al analizar las muestras, como puede verse en la Figura 21. Estos procesos de dispersión son:

- **Rayleigh**: en este tipo de frecuencia la dispersión generada por el fotón emitido es igual a la generada por el fotón incidente, se conoce como dispersión elástica y suele ser la más común. Al tener ambos fotones la misma frecuencia, tienen también la misma longitud de onda.
- **Stokes**: en este tipo de dispersión la frecuencia generada por el fotón emitido es menor que la frecuencia generada por el fotón incidente. Se dice que el fotón pierde energía y la molécula o material objeto de estudio la absorbe hasta alcanzar un estado excitado. Es un tipo de dispersión inelástica.
- **Anti-Stokes**: en este tipo de dispersión la frecuencia generada por el fotón emitido es mayor que la frecuencia del fotón incidente. Se dice que el fotón gana energía y la molécula la pierde hasta alcanzar un estado de menor energía. Se trata también de una dispersión inelástica.

Los diferentes estados de energía del material analizado, que proporcionan información sobre su estructura, ya que cada estructura presenta unas vibraciones características, se describen de manera gráfica en la Figura 21:

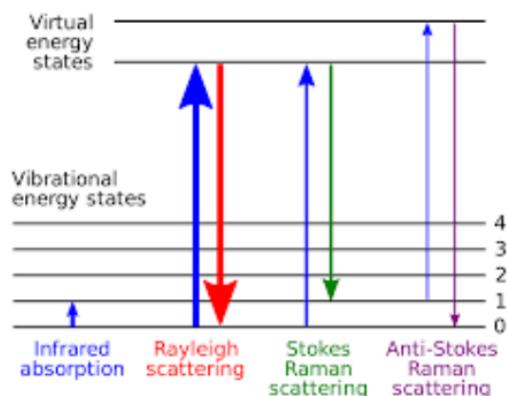


Figura 21. Dispersión Stokes y Anti-Stokes

Una vez explicada esta técnica de caracterización, se procede a analizar y discutir los resultados obtenidos. La Figura 22 presenta el espectro Raman de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , obtenido excitando con un láser de estado sólido ( $\lambda = 785 \text{ nm}$  y  $60 \text{ mW}$ ). Se observa un pico principal entorno a los  $200 \text{ cm}^{-1}$ , y por la literatura se sabe que un pico en este valor se corresponde con la fase anatasa. Por otro lado, presenta tres picos pequeños entorno a los  $450$ ,  $600$  y  $700 \text{ cm}^{-1}$ , los cuales se corresponden con la fase anatasa también. Por último, el pico situado en torno a los  $1050 \text{ cm}^{-1}$  puede deberse a contaminación no deseada, ya que no se corresponde con ninguna fase, como se muestra en la literatura; este pico puede deberse a impurezas orgánicas, por ejemplo, restos de urea utilizada en la síntesis de las nanopartículas (Diego-Rucabado, 2021).

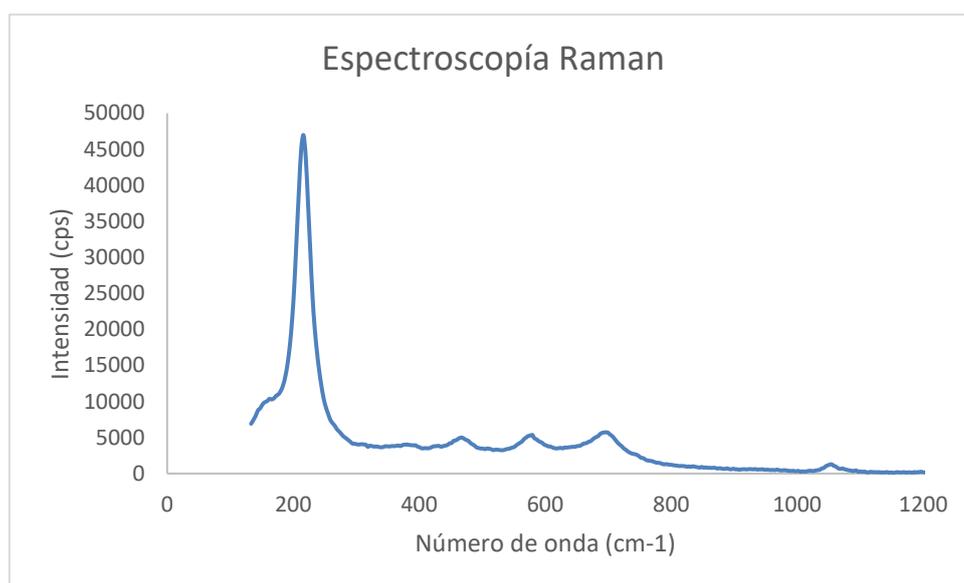


Figura 22. Espectro Raman de la muestra de  $\text{TiO}_2$  en polvo

### 3.2.3. Reflectancia óptica

La absorbancia es una medida de la cantidad de luz que ha sido absorbida por una muestra, y viene dada por el logaritmo del cociente entre la intensidad incidente sobre la muestra y la intensidad transmitida a una determinada longitud de onda. En el caso concreto de muestras en polvo, en las que no se puede medir luz transmitida, se utiliza una esfera integradora que recoge la luz difundida por la muestra y se miden espectros de reflectancia. La Figura 23 muestra el espectro de reflectancia de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas. El borde de absorción está centrado en  $380 \text{ nm}$ , que se corresponde

con una energía próxima a 3.2 eV, confirmando la presencia mayoritaria de la fase anatasa.

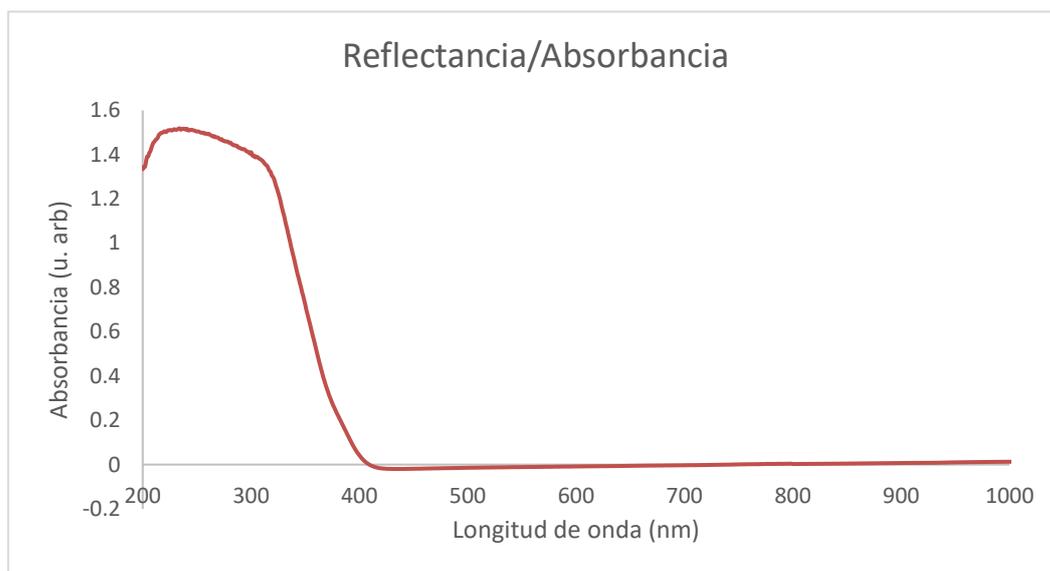


Figura 23. Espectro de reflectancia/absorbancia de la muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$

A la vista de los resultados obtenidos utilizando diferentes técnicas de caracterización, se puede concluir que se han sintetizado satisfactoriamente nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con potencial aplicación para fotocátalisis. Dichas nanopartículas presentan mayoritariamente fase anatasa, lo cual tiene sentido considerando que la síntesis se realiza a temperatura ambiente. Teniendo en cuenta la sinergia mencionada entre las fases anatasa y rutilo, podrían mejorarse las propiedades de estas nanopartículas sometiéndolas a procesos de calcinación, para inducir una transformación parcial a la fase rutilo. Por otro lado, la energía del gap obtenida por reflectancia (380 nm) pone de manifiesto que estas nanopartículas absorberán de forma eficiente en el rango ultravioleta. Sin embargo, si quisieran emplearse para fotocátalisis con luz solar, sería conveniente desplazar su absorción hacia el visible. Una estrategia interesante en este sentido es la de incorporar iones de metales de transición o tierras raras como dopantes ópticamente activos.

#### 4. Conclusiones

En este TFG se ha llevado a cabo un análisis exhaustivo sobre las posibles alternativas para la síntesis de amoníaco. El proceso Haber-Bosch punto de inicio de esta industria, implica elevado consumo energético, así como elevadas emisiones a la atmósfera. Por ello, se pone de manifiesto la necesidad de ir incorporando cambios que permitan el desarrollo de procesos de síntesis de amoníaco de manera eficiente y no contaminante. En particular, este TFG me ha ofrecido la oportunidad de ahondar en diversos mecanismos alternativos a la síntesis de amoníaco convencional. El creciente interés del amoníaco como vector energético está despertado una gran atención en su obtención a partir de hidrogeno electrolítico alimentado con energías renovables que permite generar e-amoníaco o amoníaco verde. Un grupo de alternativas a la síntesis HB está constituido por los nuevos diseños o rediseños de proceso en los que se incorporan mejoras de catalizadores, integración de procesos, integración energética, nuevos diseños de reactores y combinación de síntesis y celdas de combustible. Otro gran grupo de alternativas al H-B lo constituyen los procesos de reducción de nitrógeno, siendo los más importantes los procesos de electrocatálisis, fotocátalisis, fotoelectrocátalisis.

La síntesis electroquímica es el método más desarrollado actualmente, pero todavía no alcanza los valores de producción de amoníaco obtenido con el proceso Haber-Bosch además de requerir inversiones de capital grandes para instaurar electrolizadores de mayor tamaño que permitan alcanzar estos valores de producción mencionado; además al utilizar electrolitos acuosos existe el peligro de que se produzca la evolución de reacción competitiva del hidrógeno, lo cual reduce la capacidad de producción de amoníaco. Por otro lado, la fotoelectrocátalisis puede presentarse en un futuro como la mejor alternativa, al combinar electricidad y luz como fuentes energéticas para la síntesis. Por último, la síntesis fotoquímica es uno de los nuevos procesos que más destacan; este método permite obtener amoníaco a través de la luz como vector energético, y en el cual solo es necesario la selección de un buen catalizador para lograr tasas de producción elevadas. Además, esta técnica no necesita una centralización en grandes fábricas, dado que su eficiencia depende del rango de luz y del catalizador empleado, así como tampoco requiere unas inversiones iniciales muy elevadas, lo que permitiría hacer el cambio de tecnología respecto de los procesos de síntesis más convencionales de manera sencilla. Las técnicas de síntesis alternativas mencionadas

permitirían una fabricación distribuida, no centralizada en grandes plantas, que no requeriría unas inversiones iniciales muy elevadas, favoreciendo hacer el cambio de tecnología respecto al proceso de síntesis convencional.

Por último, a través de un estudio experimental en el que se ha llevado a cabo la fabricación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en el laboratorio, se pudo comprobar como el método de precipitación proporciona nanopartículas en fase anatasa, con un tamaño promedio de 11 nm e interesantes propiedades para su uso como fotocatalizador para la producción de amoníaco bajo excitación ultravioleta.

Es importante destacar que existen numerosas técnicas nuevas en diferentes fases de desarrollo tecnológico y que podrán suponer importantes ventajas para este campo en las próximas décadas.

## 5. Bibliografía

- Adán Delgado M. C. (2008). *Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub> y Fe-TiO<sub>2</sub> para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). [https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/1604/14646\\_adan\\_delgado.pdf?sequence=1](https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/1604/14646_adan_delgado.pdf?sequence=1)
- Al-Mamun M. R., Kader S., Islam M. S. y Khan M. Z. H. (2019). *Photocatalytic Activity Improvement and Application of UV-TiO<sub>2</sub> Photocatalysis in Textile Wastewater Treatment: A Review*. Journal of Environmental Chemical Engineering: 7, 5, 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- Alulema Pullupaxi P. N. (2020). *Estudio de la degradación de glifosato en medio acuoso mediante fotoelectrocatalisis empleando un electrodo de diamante dopado con boro modificado con dióxido de titanio como fotoánodo*, TFG, Facultad de ingeniería civil y ambiental, Quito. <https://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/20855?locale=de>
- Ammonia Energy Association (2024). Recuperado el 20-12-2023 de <https://www.ammoniaenergy.org/articles/>
- Arnaiz del Pozo C. y Cloete S. (2022). *Techno-economic assessment of blue and green ammonia as energy carriers in a low-carbon future*. Energy Conversion and Management: 255, 115312. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115312>
- Bartel C. J., Rumpitz J. R., Holder A. M., Weimer A. W. y Musgrave C. B. (2017). *Screening binary redox pairs for solar thermochemical ammonia synthesis using machine learned predictions of the Gibbs formation energies at finite temperatures*. AIChE Annual Meeting. Minneapolis, MN Nov 2. <https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2019/12/NH3-Energy-2017-Chris-Bartel.pdf>
- Bautista López J. A. (2018). *Generación de hidrógeno mediante fotoelectrocatalisis con fotoánodos de circonato de bario dopado con tierras raras*, Tesis, Centro de investigaciones en óptica, A.C., Aguascalientes, México. <https://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1002/750>

- Brizuela Dorado J. (2022). *Estudio de procesos para la producción de amoníaco a partir de H<sub>2</sub> obtenido mediante electrólisis desde recursos renovables*, TFG, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid.  
<https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/56571/TFG-I-2418.pdf?sequence=1>
- Calvo M. E. (2005). *Fotocatalisis con electrodos de TiO<sub>2</sub>. El rol de la microestructura*, Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.  
[https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis\\_n3842\\_Calvo.pdf](https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n3842_Calvo.pdf)
- Casado Grela M. (2023). *Estudio de alternativas y modelado en ASPEN Plus del proceso de producción de amoníaco a pequeña escala a partir de aire y agua de mar*, TFG, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y Telecomunicaciones, Universidad de Cantabria.  
<https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/29527/446893.pdf?sequence=1>
- Casado Grela M. (2023). *Estudio de alternativas y modelado en ASPEN Plus del proceso de producción de amoníaco a pequeña escala a partir de aire y agua de mar*, TFG, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicaciones, Universidad de Cantabria.  
<https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/29527/446893.pdf?sequence=1>
- Cussler E., McCormick A., Reese M. y Malmali M. (2017). *Ammonia Synthesis at Low Pressure*. Journal of Visualized Experiments: 126, 55691.  
<https://doi.org/10.3791/2F55691>
- Diego-Rucabado A., T. Candela A., Aguado F., González J., Gómez E., Valiente R., Cano I. y Martín-Rodríguez R. (2021). *Photocatalytic activity of undoped and Mn- and Co-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals incorporated in enamel coatings on stainless steel*. Royal Society of Chemistry: 6, 12, 2376-2390.  
<https://doi.org/10.1039/D1RE00293G>
- DIQUIMA, Grupo de Tecnología Química (2008). *El amoníaco y sus principales derivados* [Presentación PDF]. Universidad Politécnica de Madrid. OpenCourseWare:

[https://www.diquima.upm.es/old\\_diquima/docencia/tqindustrial/docs/amoniacoco.pdf](https://www.diquima.upm.es/old_diquima/docencia/tqindustrial/docs/amoniacoco.pdf)

Egerer J., Grimm V., Niazmand K. y Runge P. (2023). The economics of global green ammonia trade- “Shipping Australian wind and sunshine to Germany”. *Applied Energy*: 334, 120662. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.120662>

ENBRIDGE y Yara Clean Ammonia (2023). *Amoniaco*. Artículo de revista de ENBRIDGE Inc.: <https://www.enbridge.com/projects-and-infrastructure/public-awareness/-/media/9C0FD19B82D649EC9B8BFC9F9F5117F1.ashx>

Fernández López L. (2019). *Desarrollo de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para aplicación de fotocatalisis*, TFG, Universidad de Cantabria, Santander.

Flórez-Orrego D. y de Oliveira S. (2017). *Modeling and optimization of an industrial ammonia synthesis unit: An exergy approach*. *Energy*: 137, 234-250. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.157>

Garagounis I., Kyriakou V., Skodra A., Vasileiou E. y Stoukides M. (2014). *Electrochemical synthesis of ammonia in solid electrolyte cells*. *Frontiers in Energy Research*: 2. <http://dx.doi.org/10.3389/fenrg.2014.00001>

Hassan Q., Algburi S., Sameen A. Z., Salman H. M. y Jaszczur M. (2024). Green hydrogen: a pathway to a sustainable energy future. *International Journal of Hydrogen Energy*: 50B, 310-333. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.321>

Hydrogen Council, McKinsey and Company (2023a). *Global Hydrogen Flows*. Recuperado el 27-12-2023 de <https://hydrogencouncil.com/en/global-hydrogen-flows/>

Hydrogen Council, McKinsey and Company (2023b). *Hydrogen Insights 2023*. Recuperado el 27-12-2023 de <https://hydrogencouncil.com/en/hydrogen-insights-2023/>

IDAE (2024). Recuperado el 9-1-2024 de <https://sede.idae.gob.es/lang/>

IMO (2023). *Alternative fuel use-regulatory status mapped*. Recuperado el 20-12-2023 de <https://www.imo.org/en/MediaCentre/Pages/WhatsNew-1841.aspx>

INSST (2011). *Amoniaco*. Recuperado el 16-11-2023 de: <https://www.insst.es/documents/94886/288901/DLEP%2056%20Amon%C3%A0Daco.pdf/43720065-7eea-4901-a65d-475313c04602?version=1.0&t=1528396205890>

- INTA, Instituto Nacional de Tecnología Aeroespacial (2024). *Conceptos básicos de la espectroscopía Raman*. Recuperado el 15-01-2024 de <https://www.inta.es/ExoMarsRaman/es/instrumento-rls/espectroscopia-raman/>
- International Energy Agency, IEA (2021). *The Role of Low-Carbon Fuels in the Clean Energy Transitions of the Power Sector*. Recuperado el 9-1-2024 de <https://iea.blob.core.windows.net/assets/01ca16c8-e493-475c-81c4-04ac5d3b9882/TheRoleoflow-carbonfuelsinthecleanenergytransitionsofthepowersector.pdf>
- Ishaq H. y Crawford C. (2024). Review and evaluation of sustainable ammonia production, storage and utilization. *Energy Conversion and Management*: 300, 117869. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117869>
- Ithisuphalap K., Zhang H., Guo L., Yang Q., Yang H. y Wu G. (2018). *Photocatalysis and Photoelectrocatalysis Methods of Nitrogen Reduction for Sustainable Ammonia Synthesis*. *Small Methods*: 3, 6, 1800352. <https://doi.org/10.1002/smtd.201800352>
- Ito Y. y Goto T. (1998). *Electrochemical reduction of nitrogen gas in a molten chloride system*. *Electrochimica Acta*: 43, 21-22, 3379-3384. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00010-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00010-3)
- Iwahara H., Esaka T., Uchida H. y Maeda N. (1981). Proton conductin in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ionics*: 3-4, 359-363. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90113-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90113-2)
- Li C., Wang T. y Gong J. (2020). *Alternative Strategies Toward Sustainable Ammonia Synthesis*. *Springer Link*. *Transactions of Tianjin University*: 26,67–91. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00243-x>
- Li F.F., Li F.F., Lin Y, Guo L.J., Zhang L.L., Li R, Tian Q.Y., Wang Y.F., Wang Y.W., Zhang X.C., Liu J.X. y Fan C.M. (2022). *Investigating the performance and mechanism of nitrogen gas fixation and conversion to ammonia based on biocathode bioelectrochemistry system*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*: 97, 8, 2163-2170. <https://doi.org/10.1002/jctb.7092>
- Li G., Ma Z., Zhao J., Zhou J., Peng S., Li Y. y Wang B. (2023). *Research progress in green synthesis of ammonia as hydrogen-storage carrier under 'hydrogen 2.0*

- economy*. OXFORD Academic: CleanEnergy: 7, 1, 116-131.  
<https://doi.org/10.1093/ce/zkac095>
- Li R., Ma W., Liu Y., Zhang L. y Zhou Z. (2023). *Towards sustainable electrochemical ammonia synthesis*. Journal of Materials Chemistry A: 35, 18459-19156.  
<https://doi.org/10.1039/D3TA03675H>
- Liu Y., Li Q., Guo X., Kong X., Ke J., Chi M., Li Q., Geng Z. y Zeng J. (2020). A highly efficient metal-free electrocatalyst of F-Doped porous carbon toward N<sub>2</sub> electroreduction. Advanced Materials: 32, 24, 1907690.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201907690>
- Lusvardi G., Barani C., Giubertoni F. y Paganelli G. (2017). Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for the Reduction of Water Pollutants. Materials (Basel): 10, 10, 1208. <https://doi.org/10.3390/ma10101208>
- MacFarlane D. R., Cherepanov P. V., Choi J., Suryanto B. H. R., Hodgetts R. Y., Bakker J. M., Vallana F. M. F. y Simonov A. N. (2020). *A Roadmap to the Ammonia Economy*. Joule: 4, 6, 1186-1205. [https://www.cell.com/joule/fulltext/S2542-4351\(20\)30173-2](https://www.cell.com/joule/fulltext/S2542-4351(20)30173-2)
- Machaj K., Kupecki J., Malecha Z., Morawski A. W., Skrzypkiwicz M., Stanclik M. y Chorowski M. (2022). *Ammonia as a potential marine fuel: A review*. Energy Strategy Reviews: 44, 100926. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2022.100926>
- [Milton R. D.](#), [Cai R.](#), [Abdellaoui S.](#), [Leech D.](#), [De Lacey A. L.](#), [Pita M.](#) y [Minteer S. D.](#) (2017). *Bioelectrochemical Haber-Bosch Process: An ammonia-producing H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fuel cell*. Angewandte Chemie International Edition: 55, 10, 2680-2683.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201612500>
- Mukelabai M. D., Gillard J. M. y Patchigolla K. (2021). A novel integration of a green power-to-ammonia to power system: Reversible solid oxide fuel cell for hydrogen and power production coupled with an ammonia synthesis unit. International Journal of Hydrogen Energy: 46, 35, 18546-18556.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.218>
- Nawaz M. A., Blay-Roger R., Saif M., Meng F. H., González-Arias J., Miao B., Bobadilla L. F., Ramírez-Reina T. y Odriozola J. A. (2023). *Enroute to the Carbon-Neutrality Goals via the Targeted Development of Ammonia as a Potential Nitrogen-Based*

- Energy Carrier*. ACS Catalysis: 13, 14415-14453.  
<https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/acscatal.3c02410>
- Nemmour A., Inayat A., Janajreh I. y Chaouki Ghenai C. (2023). *Green hydrogen-based E-fuels (E-methane, E-methanol, E-ammonia) to support clean energy transition: A literature review*. International Journal of Hydrogen energy: 48, 75, 29011-29033. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.240>
- Novair Medical. *PSA: una tecnología de punta perfectamente controlada por Novair Medical*. Recuperado el 29-11-2023 de <https://www.novairmedical.com/es/tecnologia/psa#:~:text=El%20procedimien to%20PSA%20consiste%20en,%2C%20al%2093%25%20y%20m%C3%A1s>.
- Ondrey G. (2021). Haldor Topsoe to build large-scale SOEC electrolyzer manufacturing facility. Recuperado el 11-01-2024 de <https://www.chemengonline.com/haldor-topsoe-to-build-large-scale-soec-electrolyzer-manufacturing-facility/>
- Peng P., Chen P., Schiappacasse C., Zhou N., Anderson E., Chen D., Liu J., Cheng Y., Hatzenbeller R., Addy M., Zhang Y., Liu Y. y Ruan R. (2018). *A review on the non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis technologies*. Journal of Cleaner Production: 177, 597-609. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.229>
- Pfroom P. H. (2017). *Towards sustainable agriculture: Fossil-free ammonia*. Journal of Renewable and Sustainable Energy: 9, 3, 034702. <https://doi.org/10.1063/1.4985090>
- PRTR (2007). *NH3 (Amoníaco)*. Recuperado el 16-11-2023 de <https://prtr-es.es/NH3- amoniaco,15593,11,2007.html#:~:text=El%20amoniaco%20es%20un%20compu esto,formaci%C3%B3n%20de%20orbitales%20h%C3%ADbridos%20sp%C2%B3>
- Ramos Robles M. D. (2015). *Proceso de Haber-Bosch. Síntesis de amoníaco*. MOLEQLA (Revista de Ciencias de la Universidad de Pablo de Olavide, Sevilla). Número 17, ISSN-e 2173-0903. [https://www.upo.es/cms1/export/sites/upo/moleqla/documentos/Numero17/Numero\\_17.pdf](https://www.upo.es/cms1/export/sites/upo/moleqla/documentos/Numero17/Numero_17.pdf)
- Rouwenhorst K. H. R., Travis A. S. y Lefferts L. (2022). *1921-2021: A Century of Renewable Ammonia Synthesis*. MDPI: sustainable chemistry. 3, 2, 149-171. <https://doi.org/10.3390/suschem3020011>

- Sánchez A. y Martín M. (2018). *Optimal renewable production of ammonia from water and air*. Journal of Cleaner Production: 178, 325-342. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.279>
- Siddiqui O. y Dincer I. (2018). *A review and comparative assessment of direct ammonia fuel cells*. Thermal Science and Engineering Progress: 5, 568-578. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.02.011>
- Smith C. y Torrente-Murciano L. (2024). *Exceeding Single-Pass Equilibrium with Integrated Absorption Separation for Ammonia Synthesis Using Renewable Energy—Redefining the Haber-Bosch Loop*. Advanced Energy Materials: 11, 2003845. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003845>
- Smith C., Hill A. K. y Torrente-Murciano L. (2020). *Current and future role of haber-bosch ammonia in a carbon-free energy landscape*. Energy and Environmental Science: 13, 2, 331-344. <https://doi.org/10.1039/C9EE02873K>
- Smith C., McCormick A. V. y Cussler E. L. (2020). *Optimizing the Conditions for Ammonia Production Using Absorption*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering: 7, 4019-4029. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05395>
- Soler A., Gordillo V., Lilley W., Schmidt P., Werner W., Houghton T. y Dell'Orco S. (2022). *E-Fuels: A techno-economic assessment of European domestic production and imports towards 2050*. ARAMCO, Concawe: report no.17/22. [https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/Rpt\\_22-17.pdf](https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/Rpt_22-17.pdf)
- The Ammonia Society (2024). *Powering a future with green ammonia*. Recuperado el 20-12-2023 de <https://ammoniasociety.com/>
- The Royal Society (2024). *Ammonia: zero-carbon fertilizer, fuel and energy store*. Recuperado el 9-1-2024 de <https://royalsociety.org/-/media/policy/projects/green-ammonia/green-ammonia-policy-briefing.pdf>
- Valverde López. J (2020): *Evaluación técnico-económico de procesos de producción de aire enriquecido*, TFG, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, Sevilla. <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/93270/fichero/TFG-3270+VALVERDE+L%C3%93PEZ%2C+JAVIER.pdf>

- Wang L., Xia M., Wang H., Huang K., Qian C., Maravelias C. T. y Ozin G. A. (2018). *Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery*. *Joule*: 2, 1055–1074. [https://www.cell.com/joule/fulltext/S2542-4351\(18\)30178-8](https://www.cell.com/joule/fulltext/S2542-4351(18)30178-8)
- Wang X., Yang J., Salla M., Xi S., Yang Y., Li M., Zhang F., Zhu M. K., Huang S., Huang S., Zhang Y. W., Wan Q. (2021). *Redox-Mediated Ambient Electrolytic Nitrogen Reduction for Hydrazine and Ammonia Generation*. *Angewandte Chemie International Edition*: 60, 18721–18727. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.202105536>
- Wang Y., Craven M., Xiaotong Y., Ding J., Bryant P., Huang J. y Tu X. (2019). *Plasma-Enhanced catalytic synthesis of ammonia over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at near room temperature: insights into the importance of the catalyst surface on the reaction mechanism*. *ACS Catalysis*: 9, 12, 10780–10793. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02538>
- Williamson G. K. y Hall W. H. (1953). *X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram*. *Acta Metallurgica*: 1, 1, 22–31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- Wu T., Fan W., Zhang Y y Zhang F. (2021). *Electrochemical synthesis of ammonia: Progress and challenges*. *Materials Today Physics*: 16, 100310. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100310>
- Yao D., Tang C., Wang P., Cheng H., Jin H., Ding L. X. y Qiao S. Z. (2022). *Electrocatalytic green ammonia production beyond ambient aqueous nitrogen reduction*. *Chemical Engineering Science*: 257, 117735. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117735>
- Zhang J., Zhou P., Liu J. y Yu J. (2014). *New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>*. *Physical Chemistry Chemical Physics*: 38, 16, 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/C4CP02201G>
- Zhao Y., Setzler B. P., Wang J., Nash J., Wang T., Xu B. y Yan Y. (2019). *An efficient direct ammonia fuel cell for affordable carbon-neutral transportation*. *Joule*: 3, 2472–2484. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.005>

## 6. Anexos

### Anexo I. Principales reacciones de procesos de obtención de Hidrógeno y de Amoniaco

Tabla 6. Reacciones de gasificación

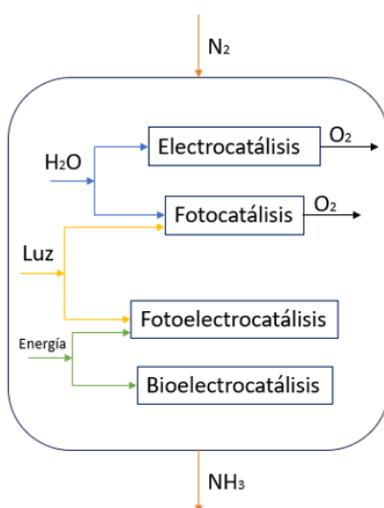
Reacciones de Gasificación	$\Delta H \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+172 Boudouard
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131 Agua-gas
$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74,8 Hidrogasificación
$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$	-111 Oxidación
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394 Oxidación
$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	-284 Oxidación
$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$	-803 Oxidación
$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$	-242 Oxidación
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	+41,2 Shift

Tabla 7. Reacciones de reformado

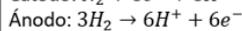
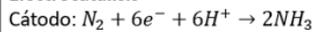
Reformado (Autotérmico/Vapor)	$\Delta H \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$
$C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + (n + m/2)H_2$	Descomposición de biomasa
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO$	-206 Descomposición de metano
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,2 Shift

Tabla 8. Reacciones electrólisis del agua

Electrólisis del agua	
Ánodo	$2H_2O (l) \rightarrow O_2 (g) + 4H^+ (aq) + 4e^-$
Cátodo	$4H_2O (l) + 4e^- \rightarrow 2H_2 (g) + 4OH^- (aq)$
Reacción global	$2H_2O (l) \rightarrow 2H_2 (g) + O_2 (g)$



#### Electrocatalisis

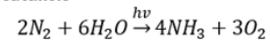


T: 25°C; P: 1 atm

**Electrolitos:** sólidos, líquidos y de sales fundidas.

**Catalizadores:** metales de transición, metales nobles, grafeno y materiales carbonosos dopados.

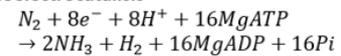
#### Fotocatálisis



T: 25°C; P: 1 atm

**Catalizadores:** óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO<sub>3</sub>), sulfuros metálicos, óxidos de haluro de bismuto, semiconductores no metálicos y materiales de esqueleto metal-orgánico.

#### Bioelectrocatalisis

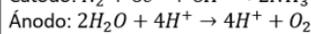
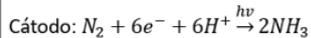


T: 25°C; P: 1 atm

#### Enzymatic Fuel Cell (EFC)

**Catalizadores:** enzimas redox como bioelectrocatalizadores en superficies de electrodos anódicos y catódicos. Redes poliméricas de proteínas basadas en MoFe, materiales híbridos MoFe y CdS.

#### Fotelectrocatalisis



T: 25°C; P: 1 atm

**Celdas:** de un solo depósito, con separación de gas.

**Catalizadores:** basados en TiO<sub>2</sub>, con distintos dopantes Au, Ti y Si.

## Anexo II. Proyectos de producción de e-amoniaco en el mundo

Tabla 9. Resumen proyectos de producción de e-amoniaco en el mundo

Nombre del proyecto	Producción	País	Estado	Breve descripción	Referencia
HyDeal Ambition	95 GW energía solar 67 GW of electrolysis 3.6 MTPA H2 verde	Desde España hasta Francia y Alemania (Unión Europea)	Iniciado el proyecto en 2020. En España comenzará a operar a partir de 2028	HyDeal Ambition es una plataforma industrial que reúne a 30 empresas que cubren toda la cadena de valor del hidrógeno verde, desde upstream hasta midstream, downstream y finanzas: generación de energía solar, fabricación de electrolizadores, ingeniería de proyectos, transporte y almacenamiento de gas, aplicaciones industriales en acero, productos químicos y energía. Proyecto repartido en España, Francia y Alemania	<a href="https://www.hydeal.com/hydeal-ambition">https://www.hydeal.com/hydeal-ambition</a>
Western Green Energy Hub (WGEH)	50 GW electricidad. 3,5 MTPA H2 22 MTPA NH3	South-East of Western Australia	2027: Financial Investment Decision 2030: Producción	Generación de energía eólica y solar junto con instalaciones downstream de conversión, que incluyan, electrólisis, producción de agua desalinizada, separación de aire, reactores de amoníaco, tanques de almacenamiento de gases y líquidos, infraestructura transporte de amoníaco.	<a href="https://wgeh.com.au/">https://wgeh.com.au/</a> <a href="https://intercontinentalenergy.com/our-portfolio">https://intercontinentalenergy.com/our-portfolio</a> <a href="https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2021/07/WGEH-PressRelease-20210713.pdf">https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2021/07/WGEH-PressRelease-20210713.pdf</a>
Svevind green energy project (Svevind Energy Group) now Statkraft	- 40 GW energía solar & eólica - 20 GW water electrolysis - 2 MTPA H2 - 11 MTPA NH3	Kazakhshtan	2026: Diseño planta 2027: Construcción e infraestructura 2032: Puesta en marcha	El proyecto tiene como objetivo la construcción y operación de una planta desaladora, parques eólicos y solares, una planta de electrólisis de agua y producción de amoníaco verde	<a href="https://www.statkraft.com/">https://www.statkraft.com/</a> <a href="https://interfax.com/newsroom/top-stories/96241/">https://interfax.com/newsroom/top-stories/96241/</a>
Australian Renewable Energy Hub (AREH)	26-GW 9 MTPA NH3	Western Australia	2028	Similar to WGEH green fuel project in the north-west of Western Australia. La empresa, InterContinental Energy, no tomara una decisión sobre inversiones hasta después de 2028, debido al freno impuesto por el Gobierno Australiano por los impactos ambientales.	<a href="https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2021/07/WGEH-PressRelease-20210713.pdf">https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2021/07/WGEH-PressRelease-20210713.pdf</a>
Green Energy Oman (GEO)	25-GW 1.8 MTPA H2	Oman coast, south of Duqm city	2023 acuerdos de proyecto	Consorcio Internacional: Shell, OQ, the Sultanate of Oman's global integrated energy company, and	<a href="https://intercontinentalenergy.com/our-portfolio">https://intercontinentalenergy.com/our-portfolio</a>

	10 MTPA NH3			EnerTech, a Kuwaiti state-owned company focused on clean energy investment and development.	<a href="https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2021/07/WGEH-PressRelease-20210713.pdf">https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2021/07/WGEH-PressRelease-20210713.pdf</a>
Saudi Arabia Renewable Energy Hub (SAREH)	16.5 MTPA NH3 22 MTPA NH3	Arabia Saudi	Dos fases: 2030 y 2035	Firmado MoU	<a href="https://intercontinentalenergy.com/our-portfolio">https://intercontinentalenergy.com/our-portfolio</a>  <a href="https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2021/07/WGEH-PressRelease-20210713.pdf">https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2021/07/WGEH-PressRelease-20210713.pdf</a>
Hydrogen City project	- 3.75 GW - 280.000 TPA H2 - 1MTPA NH3	City production hub in South Texas	2026: Construcción 2029: Operación comercial	Inpex, la empresa de exploración y producción de petróleo y gas más grande de Japón, y Green Hydrogen International (GHI), producirán hidrógeno verde y amoníaco verde para satisfacer la creciente demanda del mercado asiático y global.	<a href="https://www.inpex.co.jp/">https://www.inpex.co.jp/</a>  <a href="https://jpt.spe.org/hydrogen-city-project-in-south-texas-moves-forward">https://jpt.spe.org/hydrogen-city-project-in-south-texas-moves-forward</a>
Murchison Hydrogen Renewables project	5 GW energía solar y eólica  3 GW electrolisis  2.2 MTPA NH3	Murchison área. West coast Australia	2025-2027: Financial Investment Decision 2030-2031 Producción	Proyecto dotado de parque eólico y solar, planta desalinizadora e instalación de producción de hidrógeno verde, transformación a amoníaco y exportación para diversos usos.	<a href="https://www.murchisonrenewables.com.au/our-project/creating-green-energy/#how-does-it-work">https://www.murchisonrenewables.com.au/our-project/creating-green-energy/#how-does-it-work</a>
Green Energy Park	5 GW 1 MTPA NH3	Estado de Piauí, Brasil	Firmado en 2023, bajo inicio todavía	Production and Export Facility to Green Energy Park Krk.	<a href="https://gep-global.com/news/green-energy-park-and-state-piaui-partner-5-giga-watt-renewable-ammonia-production-and-export-facility-piaui-brazil">https://gep-global.com/news/green-energy-park-and-state-piaui-partner-5-giga-watt-renewable-ammonia-production-and-export-facility-piaui-brazil</a>
HNH Copenhagen Infrastructure Partners (CIP), AustriaEnergy	1.7 GW 1 MTPA NH3	Chile	Under planning	Onshore wind farm. Export-oriented green H2 and green ammonia project	<a href="https://www.rechargenews.com/energytransition/cip-and-austrian-developers-team-up-for-gigascale-hydrogen-project-in-chile/2-1-1145693">https://www.rechargenews.com/energytransition/cip-and-austrian-developers-team-up-for-gigascale-hydrogen-project-in-chile/2-1-1145693</a>
Gente Grande Project	3 GW wind 1.3 MTPA NH3	Chile	2024: Autorización medioambiental	Petrofac, and Transitional Energy Group (TEG)	<a href="https://www.petrofac.com/media/news/petrofac-to-support-green-ammonia-development-in-chile/?sTerm=ammonia">https://www.petrofac.com/media/news/petrofac-to-support-green-ammonia-development-in-chile/?sTerm=ammonia</a>

Australia's Hydrogen Utility (H2U)	3 GW de capacidad de electrólisis 2 MTPA NH3	Gladstone Port, Queensland, Australia	2025: actividad operacional 2017-2030: Ultima expansión	H2-Hub alimentado por energía solar y eólica. El proyecto de Queensland se describe como una instalación de producción de amoníaco e hidrógeno verde a escala industrial multimillonaria.	<a href="https://newatlas.com/energy/largest-green-ammonia-projects/">https://newatlas.com/energy/largest-green-ammonia-projects/</a>
Scatec ASA y Acme Group projectHYPORT Duqm	Fase 1: 1.3 GW electricidad y 330,000 TPA NH3 verde Fase 2: 2,7 GW y > 650,000 MTPA NH3	Oman	2029 fase 1 2030 comienzo de operaciones comerciales	Producción de hidrógeno verde que generara alrededor de 1 millón de toneladas de amoníaco verde. El proyecto desplegará unos 4 GW de energía eólica y solar en dos fases para producir amoníaco verde para la exportación.	<a href="https://www.deme-group.com/">https://www.deme-group.com/</a>
Garuda Hidrogen Hijau (GH2)	150,000 TPA NH3 mediante 600 MW de energía solar y eólica.	Indonesia	2024: Licitación para construcción. 2026: Comienzo de operaciones comerciales	Producción impulsada por plantas de generación eléctrica eólicas y solares	<a href="https://www.ammoniaenergy.org/articles/headway-in-acwa-powers-renewable-ammonia-projects/">https://www.ammoniaenergy.org/articles/headway-in-acwa-powers-renewable-ammonia-projects/</a> <a href="https://www.acwapower.com/">https://www.acwapower.com/</a>
ACWA POWER Project in Egypt	Fase 1: 600,000 NH3 Fase 2: 2 MTPA	Egipto	2022: Firma del MoU "memorandum of understanding" del proyecto	Producción impulsada por plantas de generación eléctrica eólicas y solares.	<a href="https://www.acwapower.com/">https://www.acwapower.com/</a>
Uniper project	Fase 1: 10,000 tpa H2 y 60,000 TPA NH3	Camaçari Industrial Complex, Bahia, Brasil	2023: una cuarta parte de su capacidad 2025: 40.000 tpa H2 verde y 240.000 tpa NH3 verde	Electrolisis para producción de H2 en equipos de 60 Mw	<a href="https://globuc.com/news/construction-begins-on-worlds-largest-integrated-green-hydrogen-ammonia-plant/">https://globuc.com/news/construction-begins-on-worlds-largest-integrated-green-hydrogen-ammonia-plant/</a>
NEOM Green Hydrogen Company (NGHC)	1.3 MTPA de NH3	Neom, Arabia Saudi	Producción en 2026	Integrará producción de más de 4 GW de energía solar y eólica	<a href="https://www.neom.com/en-us/newsroom/neom-green-hydrogen-investment">https://www.neom.com/en-us/newsroom/neom-green-hydrogen-investment</a>
Southern Green Hydrogen project	- 600 MW de renovables - 550.000 TPA NH3	Southland, New Zealand	Estudios de viabilidad desarrollados desde 2021	El proyecto al mismo tiempo que actúa como respaldo para la red energética nacional en los años secos cuando la energía hidroeléctrica disminuye.	<a href="https://newatlas.com/energy/largest-green-ammonia-projects/">https://newatlas.com/energy/largest-green-ammonia-projects/</a>

Coega plant	-900,000 TPA NH3 Granja solar de -1000 MW.	Nelson Mandela Bay, South Africa	2025: Comienzo de la construcción 2026: Producción de la primera fase.	La planta tendrá un suministro de energía exclusivo en la Zona Económica Especial de Coega, junto al Puerto de Ngqura. Será una de las cinco plantas de hidrógeno y amoníaco a gran escala en Sudáfrica, alimentadas con 15 GW de energía renovable	<a href="https://www.hiveenergy.co.uk/clean-futures/green-ammonia/">https://www.hiveenergy.co.uk/clean-futures/green-ammonia/</a>
AMUN & AMAN project	AMUN project 15 GW solar & eólica 2-2.5 MTPA NH3 AMAN project 30 GW solar & eólica 10 MTPA NH3	AMUN (Tan Tan, Marruecos) y AMAN (Mauritania)	Varias fases: 2029, 2032-2033	El proyecto AMAN electroizará 50 millones de metros cúbicos de agua por año y se espera que agregue entre un 50 - 60 % al PIB total de Mauritania para 2035.	<a href="https://www.ammoniaenergy.org/articles/gigawatt-scale-renewable-ammonia-in-northwest-africa/">https://www.ammoniaenergy.org/articles/gigawatt-scale-renewable-ammonia-in-northwest-africa/</a>
Green Energy Park Krk Proyecto de importación, almacenamiento y distribución de amoníaco verde	10 MTPA NH3	Island of Krk, North Adriatic Sea, Croatia.	2024-2030	Desde Krk se almacenará y distribuirá amoníaco renovable, procedente de más de seis ubicaciones diferentes en todo el mundo. Acceso a puerto marítimo de aguas profundas y almacenamiento, que permitirá atender la demanda de energía via distribución por barcaza, ferrocarril y carretera.	<a href="https://gcp-krk.com/">https://gcp-krk.com/</a>

### Anexo III. Síntesis electroquímica y electrocatálisis: tipos de electrolitos, electrocatalizadores y tasas de producción asociadas a cada experimento, junto con la referencia bibliográfica

Tabla 10. Resumen tipo de electrólisis, catalizadores, condiciones de reacción y tasas de producción

Tipo de electrocatálisis	Reacción global	Tipo de catalizador	Electrocatalizador	Electrolito	Electrodo	Condiciones de reacción	Tasa producción NH3	Eficiencia	Potencia	Bibliografía
Por electrolitos sólidos. SSAS conductores de protones	$3H_2 \rightarrow 6H^+ + 6e^-$ $N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$	-	No se utiliza	Conductor sólido de protones compuesto por perovskita de estroncio-ceria-iterbio (SCY): SrCe0.95Yb0.05O3	Porosos policristalinos de paladio	570°C y 1 atm	$4'5x10^{-9} \frac{mol}{cm^2s}$	78%	No se aplicó	Marnellos et al. (1998)
		-	No se utiliza	Óxidos tipo perovskita: BaCe0.95Sm0.103-δ y BaCe0.8Gd0.15m0.103-δ	-	620°C y 1 atm	$5'82x10^{-9} \frac{mol}{cm^2s}$	-	No se aplicó	Li et al. (2007)
		-	No se utiliza	Cerámicas de tipo perovskita: BaCe1-xGdxO3-α (0,05 ≤ x ≤ 0,2)	-	300-600°C y 1 atm	$4'63x10^{-9} \frac{mol}{cm^2s}$	-	No se aplicó	Chen y Ma. (2009)
		-	No se utiliza	Óxidos pirocloro: La1.9Ca0.1Zr2O6.95	-	520°C y 1 atm	$2x10^{-9} \frac{mol}{cm^2s}$	-	No se aplicó	Xie et al. (2004) (2005) (2006)
		-	No se utiliza	Óxidos pirocloro: La1.9Ca0.1Ce2O6.95 (cambio de Zr por Ce)	-	520°C y 1 atm	$1'3x10^{-9} \frac{mol}{cm^2s}$	-	No se aplicó	
		-	No se utiliza	Cerámicas de óxido de tipo fluorita Ce0.8M0.2O2-δ (M = La, Y, Gd, Sm)	-	650°C y 1 atm	$7,2x10^{-9} \frac{mol}{cm^2s}$ $- 8'2x10^{-9} \frac{mol}{cm^2s}$ (rango de producción, depende del elemento utilizado en la posición M)	-	No se aplicó	
		-	No se utiliza	Polímeros sólidos (Nafion)	Pt ánodo y Ru cátodo	90°C y 1 atm	$2'12x10^{-11} \frac{mol}{cm^2s}$	0,24%	-1,02 V	Kordali et al. (2000)
		-	No se utiliza	Electrolito basado en Nafion	Ce0,8Sm0,2O2-δ de tipo fluorita como ánodo y SmFe0,7Cu0,3-xNiO3 de tipo perovskita como cátodo	80°C y 1 atm	$1'13x10^{-8} \frac{mol}{cm^2s}$	90,4%	-2 V	Xu et al. (2009)
Por electrolitos sólidos. SSAS conductor de iones de oxígeno (O <sup>2-</sup> )	$N_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + \frac{3}{2}O_2$	-	No se utiliza	Circona estabilizada con itria (8% Y2O3/ZrO2)	-	650°C y 1 atm	$1'5x10^{-13} \frac{mol}{cm^2s}$	-	No se aplicó	Stoukides et al. (2009)
		-	No se utiliza	Electrolito conductor compuesto: Ce0.8Gd0.18Ca0.02O2-δ-(Li/Na/K)2CO3	La0.75Sr0.25Cr0.5Fe0.5O3-δ- Ce0.8Gd0.18Ca0.02O2-δ como cátodo compuesto	375-425°C	$4x10^{-10} \frac{mol}{cm^2s}$	3,87%	1,4 V	Amar et al. (2015)
Por electrolitos de sales fundidas	$\frac{1}{2}N_2 + 3e^- \leftrightarrow N^{3-}$ $N^{3-} + \frac{3}{2}H_2 \leftrightarrow NH_3 + 3e^-$	-	No se utiliza	LiCl-KCl-Li3N o LiCl-KCl-CsCl-Li3N (fundidos eutécticos)	Níquel poroso	400°C	$3,33x10^{-8} \frac{mol}{cm^2s}$	72%	-	Murakami et al. (2005)
		Catalizador metal de transición	Catalizador de nano-Fe2O3	0,5 NaOH/0,5 KOH	-	200°C	$1x10^{-8} \frac{mol}{cm^2s}$	35%	1,2 V	Licht et al. (2014)

		-	No se utiliza	LiOH fundido	-	20-25°C y 1 atm	-	88,5%	No se aplicó	McEnaney et al. (2017)	
		Catalizador no metálico	Carbonato de propileno (PC) para la deposición del Li	Electrolito anódico acuoso	-	20-25°C y 1 atm	$(7,9 \pm 1,6) \times 10^{-9} \frac{mol}{s \text{ cm}^2}$	18,5±2,9%	-	Lazouski et al. (2019)	
Por electrolitos líquidos	-	Catalizadores con metales nobles	Lámina de Au (área: 5 cm <sup>2</sup> ) pulverizada con una película de Au de 50nm de espesor	KOH 0,1M saturado con N <sub>2</sub>	Película de Au	-	$3,84 \times 10^{-12} \frac{mol}{\text{cm}^2 \text{ s}}$	0,12%	-0,5 VRHE (electrodo de hidrógeno reversible)	Yao et al. (2018)	
			Nanobarras de Au tetrahedricas (THH-Au)	Solución KOH 0,1M	Electrodo de referencia: Ag/AgCl/KC	20-25°C y 1 atm	$1,648 \frac{\mu g}{h \text{ cm}^2}$	4,02%	-0,2 VRHE	Bao et al. (2017)	
			Subnanoclusters de Au incrustados en TiO <sub>2</sub>	-	Electrodo de referencia: Ag/AgCl/KC	20-25°C y 1 atm	$21,4 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{cat}}$	8,11%	-0,2 V frente a RHE	Miao-Miao et al. (2017)	
			Nanopartículas amorfas de Au ancladas en óxido de grafito reducido (α-Au/CeOx-RGO)	Solución acuosa de 1 HCl	Electrodo de referencia: Ag/AgCl/KC	20-25°C y 1 atm	$8,3 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{cat}}$	10,1%	-0,2 V frente a RHE	Si-Jia Li et al. (2017)	
			Nanopartículas de Pd soportadas en negro de humo (Pd/C)	Solución tampón de fosfato (PBS) saturada en N <sub>2</sub>	Electrodo de Ag/AgCl (lleno con solución saturada de KCl)	20-25°C y 1 atm	$4,5 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{Pd}}$	8,2%	0,1 V frente a RHE	Wang et al. (2018)	
			Nanopartículas de Au soportadas en negro de humo (Au/C)	Solución tampón de fosfato (PBS) saturada en N <sub>2</sub>	Electrodo de Ag/AgCl (lleno con solución saturada de KCl)	20-25°C y 1 atm	$0,3 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{Au}}$	1,2%	-0,05 V frente a RHE	Wang et al. (2018)	
			Nanopartículas de Pt soportadas en negro de humo (Pt/C)	Solución tampón de fosfato (PBS) saturada en N <sub>2</sub>	Electrodo de Ag/AgCl (lleno con solución saturada de KCl)	20-25°C y 1 atm	$0,3 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{Pt}}$	0,2%	-0,05 V frente a RHE	Wang et al. (2018)	
			Redes porosas bimetalicas de Ag <sub>3</sub> Cu	0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	20°C	$24,59 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{cat}}$	13,28%	-0,5V frente a RHE	Yu et al. (2019)	
			Nanopartículas de Au	3,5M KCl	Electrodo Ag/AgCl	-	$17,49 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{Au}}$	5,79%	-0,14 V frente a RHE	Chen et al. (2020)	
			Nanotubos de Zr-TiO <sub>2</sub> (fase anatasa)	Electrolitos saturados de N <sub>2</sub> en una solución acuosa de 0,1M KOH	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	20-25°C y 1 atm	$8,9 \pm 0,17 \frac{\mu g}{h \text{ cm}^2}$	17,3%	-0,45 V frente a RHE	Na Cao et al. (2019)	
			Nanobarras de rodio y antimonio: Rh <sub>2</sub> Sb (RNR) de superficie rugosa	0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	20-25°C y 1 atm	$228,85 \pm 12,96 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{RN}}$	6,32%	-0,45 frente a RHE	Zhang et al. (2020)	
			Catalizadores con metales pesados	Nanocristales de bismuto (Bi) con promotores de K <sup>+</sup>	Electrolito acuoso	-	20-25°C y 1 atm	$0,052 \frac{mmol}{h \text{ cm}^2}$	66%	-0,6 V frente a RHE	Yu-Chen Hao et al. (2019)
				Catalizadores basados en un óxido metálico híbrido Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> /CeO <sub>2</sub> libre de metales nobles con una fase amorfa (BVC-A)	-	-	20-25°C y 1 atm	$23,21 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{cat}}$	10,16%	-0,2 V frente a RHE	Chade Lv et al. (2018)
			Catalizadores con metales de transición	Catalizador a base de óxido de hierro soportado por nanotubos de carbono (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CNT)	KHCO <sub>3</sub> diluido	-	20-25°C y 1 atm	$3,6 \times 10^{-12} \frac{mol}{s \text{ cm}^2}$	0,28%	-2 V	Chen et al. (2017)

			Electrocatalizador nanométrico de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recubiertas por papel carbón poroso	KOH 0,1M (acuoso)	Ag/AgCl en KCl saturado	T<65°C y 1 atm	$43,7 \frac{nmol}{h cm^2_{geo}}$	1,9%	0 VRHE	Kong et al. (2017)
			Nanoláminas de MoS <sub>2</sub> sobre tela de carbono (MoS <sub>2</sub> /CC)	0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Electrodo de hidrógeno reversible	20-25°C y 1 atm	$8,08 \times 10^{-11} \frac{mol}{s cm^2}$	1,17%	-0,5 V frente a RHE	Zhang et al. (2018)
			Nanopuntos de carburo de Mo incrustados en nanoláminas de carbono ultrafinas (Mo <sub>2</sub> C/C)	0,5 M de Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tela de carbono recubierta con nanopartículas de Mo <sub>2</sub> C/C	20-25°C y 1 atm	$11,3 \frac{\mu g}{h mg_{Mo_2C}}$	7,8%	-0,3 V frente a RHE	Cheng et al. (2018)
			Nanobarra de Mo <sub>2</sub> N	0,1M HCl	-	20-25°C y 1 atm	$78,4 \frac{mg}{h mg_{cat}}$	4,5%	-0,3 V frente a RHE	Yang et al. (2017)
			Nanofilms de Mo orientado	-	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	20-25°C y 1 atm	$3,09 \times 10^{-11} \frac{mol}{s cm^2}$	0,25%	-0,49 V frente a RHE	Yang et al. (2017)
			Material bidimensional en capas (nanoláminas) MoS <sub>2</sub> sobre C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Plasma	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	25°C	$18,5 \frac{\mu g}{h mg_{cat}}$	17,8%	-0,3 V frente a RHE	Li et al. (2018)
			Estructura metal-orgánicas (MOF): Fe elemental, MOF(Fe)	Solución acuosa de 2M KOH	Electrodo de referencia: KCl saturado Ag/AgCl	Baja temperatura (90 °C) y 1 atm	$2,12 \times 10^{-9} \frac{mol}{s cm^2}$	1,43%	1,2 V	Zhao et al. (2017)
			Nanopartículas de Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> sobre nanotubos de carbono	Membrana de Nafion	Ag/AgCl como electrodo de referencia	20-25°C y 1 atm	$2,2 \times 10^{-3} \frac{g}{h m^2}$	95,1%	-2 V	Chen et al. (2017)
			Nanohojas de Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	-	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	20-25°C y 1 atm	$75,4 \frac{\mu g}{h mg_{cat}}$	6,45%	-0,4 V frente a RHE	Zhao et al. (2018)
			Basado en ZnS <sub>2</sub>	-	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	-	$23,7 \frac{mg}{h mg_{cat}}$	15,7%	-0,3 V frente a RHE	Zhang et al. (2022)
			Ce-TiO <sub>2</sub>	Electrolito acuoso 0,1M KOH	-	20-25°C y 1 atm	$5,79 \frac{\mu g}{h cm^2}$	-	-0,178 V	Cao Nat Comm et al. (2019)
		Zr-rutilo-TiO <sub>2</sub>	$3,22 \frac{\mu g}{h cm^2}$				-	-0,497 V		
		Zr-TiO <sub>2</sub>	$0,538 \frac{\mu mol}{h cm^2}$				-	-0,141 V		
		TiO <sub>2</sub> no dopado	$1,48 \frac{\mu g}{h cm^2}$				-	-0,246 V		
		Zr-anatasa-TiO <sub>2</sub>	$8,9 \frac{\mu g}{h cm^2}$				17,3%	-0,45 V		
		Catalizadores basados en carbono (no metálicos)	Electrocatalizador de nitruro de carbono polimérico (PCN) abundante en vacantes de nitrógeno, sin metal	Solución 0,1M HCl	Electrodo de referencia: de hidrógeno reversible (RHE)	20-25°C y 1 atm	$9,64 \times 10^{-10} \frac{mol}{cm^2 s}$	11,59%	-0,2 VRHE	Lv et al. (2018)
			Nanohojas de fósforo negro de pocas capas (FL-BP-NS) exfoliadas como un catalizador no metálico	Solución 0,1M HCl	-	20-25°C y 1 atm	$31,37 \frac{\mu g}{h mg_{cat}}$	5,07%	-0,7 V	Zhang et al. (2018)

			Carbono nanoporoso dopado con nitrógeno derivado de una estructura metal-orgánica	Solución acuosa 0,1M KOH	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	20°C y 1 atm	$3,4 \times 10^{-6} \frac{mol}{h \text{ cm}^2}$	10,2%	-0,3 V frente a RHE	Mukherjee et al. (2018)
			Carbono poroso dopado con N2	-	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	20°C y 1 atm	$1,4 \frac{mmol}{h \text{ g}}$	-	-0,9 V frente a RHE	Liu et al. (2018) (2020)
			Carbono poroso tridimensional dopado con F	Electrolito de H2SO4 0,05 m saturado con N2	Electrodo de referencia: de hidrógeno reversible (RHE)	-	$197,7 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{cat}}$	49,7%	-0,3 V frente a RHE	
			Materiales de carbono dopados con nitrógeno con estructuras de poros multietapa (nitrógeno-piridina-carbono): NPC-500	Solución 0,005M H2SO4	Electrodo de referencia: de hidrógeno reversible (RHE)	20-25°C y 1 atm	$1,31 \frac{mmol}{h \text{ g}_{cat}}$	9,98%	-0,4 V frente a RHE	Zhao et al. (2019)
			Nanohojas de boro (BSN) como material bidimensional (BSN/CP)	0,1M Na2SO4	Electrodo saturado Ag/AgCl	-	$13,22 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{cat}}$	4,04%	-0,8 V fuente a RHE	Zhang et al. (2019)
			Electrocatalizador mesoporos libre de metales, basado en el nitrógeno de boro (MBN)	0,1M Na2SO4	Electrodo de hidrógeno reversible	-	$18,2 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{cat}}$	5,5%	-0,7 V frente a RHE	Zhao et al. (2019)
Electrolito no acuoso y efectos iónicos	-	Catalizador basado en metal de transición	Compuesto multidimensional con hojas de FeOOH ultrafinas con nanotubos de carbono: FeOOH/CNT	0,1M KOH saturado	Electrodo de referencia: Ag/AgCl	25°C y 1 atm	$262,5 \pm 7,3 \frac{g}{g_{cat} \text{ h}}$	75,9 ± 4,1%	-1,2 V frente al Ag/AgCl	Ren et al. (2021)
			Catalizador de Fe nanoestructurado	Electrolito de líquido iónico hidrofóbico (altamente soluble en N2 y fluorado para la NRR)	Electrodo de referencia: hidrógeno normal	20-25°C y 1 atm	$2,9 \sim 14 \frac{mg}{h \text{ m}^2}$	60%	-0,8 V frente a NHE	Zhou et al. (2017)
		Catalizador no metálico	Catalizador sin metal rodeado por una capa de nitrógeno	Electrolito acuoso de LiCl 10M	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	20-25°C y 1 atm	$(9,5 \pm 0,4) \times 10^{-10} \frac{mol}{cm^2 \text{ s}}$	71 ± 1,9%	-0,3 V frente a RHE	Wang et al. (2021)
eNRR bajo presión	-	Catalizador basado en metal de transición	Catalizador basado en átomos individuales densamente poblados (Rh) inducidos por estereococonfinamiento en una matriz gradodiana (GDY): Rh SA/GDY	Célula electrolítica presurizada	Electrodo Ag/AgCl	60°C y 55 atm	$74,15 \frac{\mu g}{cm^2 \text{ h}}$	20,36%	-0,2 V frente a RHE	Zou et al. (2020)
		Catalizador basado en carbono	Nanohojas compuestas sobre una capa de nanoláminas de carbono: Fe3Mo3C/C (carburo bimetalico)	Célula electrolítica presurizada a 0,7 MPa	-	20-25°C y 1 atm	$13,55 \frac{\mu g}{cm^2 \text{ h}}$	14,74%	0,1 V// -0,025 V	Cheng et al. (2019)

Oxidación electrocatalítica del N <sub>2</sub> (NOR)	$N_2 + 6H_2O - 10e^- \rightarrow 2NH_3^- + 12H^+$	Catalizador de metal de transición	Catalizador de TiO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> dopado con Ru (Ru/TiO <sub>2</sub> )	0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	20-25°C y 1 atm	$161,9 \frac{\mu mol}{g_{cat} h}$	26,2%	2,2//1,8 V frente a RHE	Kuang et al. (2020)
Reducción electrocatalítica de nitratos	-	Catalizadores de metales de transición	Catalizadores basados en nanoclusters de Ru tensados	Electrolito alcalino 1M NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	20-25°C	$5,56 \frac{mol}{g_{cat} h}$	-	-0,2 V frente a RHE	Li et al. (2020)
			Catalizador cristalino 3,4,9,10-periléntetracarboxílico o dianhidrido (PTCDA) dopado con Cu	Electrolito neutro 500 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Electrodo de referencia: hidrógeno reversible	20-25°C y 1 atm	$436 \pm 85 \frac{\mu g}{cm^2 h}$	85,9%	-0,4 V frente a RHE	Chen et al. (2020)
			-	-	Electrodo de espuma de Cu	20-25°C y 1 atm	$517,1 \frac{\mu mol}{h cm^2}$	93,5%	-0,9 V frente RHE	Long et al. (2020)
Electrólisis por SOFC	-	-	No se utiliza	Disco de perovskita de estroncio- ceria-iterbio: SrCe <sub>0,95</sub> Yb <sub>0,05</sub> O <sub>3-α</sub> (YSZ)	Pd-Ru cátodo y Ag ánodo	500-650°C y 1 atm	$1 \times 10^{-14} - 5 \times 10^{-12} \frac{mol}{s g_{cat}}$	-	2 V	Skodra y Stoukides. (2009)
		-	No se utiliza	Catalizador a base de ceria dopada con gadolinio: GDC (Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub> )	(electrodo estructurado mesoporoso) LSCrF-GDC como cátodo y BCFN-GDC como ánodo	600°C	$3 \times 10^{-10} \frac{mol}{s cm^2}$	-	1,8 V	Li et al. (2021)
Electrólisis por PCFC	-	-	No se utiliza	BCZY: electrolito de BaCe <sub>0,4</sub> Zr <sub>0,4</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	Perovskitas de titanio de bario y estroncio dopadas con Ru (BSTR) (Ba <sub>0,55</sub> Sr <sub>0,5</sub> Ti <sub>1-x</sub> Ru <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub> , x = 0, 0.05, 0.1) como cátodo y Ni-BCZY como ánodo	500°C	$1,1 \times 10^{-9} \frac{mol}{s cm^2}$	5,9%	1,2 V	Kim et al. (2019)
		-	No se utiliza	Electrolito sólido conductor de protones: BaCe <sub>0,85</sub> Y <sub>0,15</sub> O <sub>3-α</sub> (BCY15)	Ba <sub>0,55</sub> Sr <sub>0,5</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-α</sub> como cátodo y Ni-BCY15 como ánodo	530°C y 1 atm	$4,1 \times 10^{-9} \frac{mol}{s cm^2}$	-	-	Wang et al. (2010)
		-	No se utiliza	BaCe <sub>0,9</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub> (BCY) mezclado con NiO	Ánodo de Ni-BCY y cátodo de BaCe <sub>0,8</sub> Y <sub>0,1</sub> Ru <sub>0,1</sub> O <sub>3-δ</sub> (BCYR) Ni	500°C	$5,3 \times 10^{-10} \frac{mol}{s cm^2}$	-	-0,6 V frente a voltaje de circuito abierto	Kobayashi et al. (2017)
		-	No se utiliza	BaCe <sub>0,9</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub> (BCY)	BaCe <sub>0,9</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub> (BCYR) dopado con Ru como cátodo	500°C	$1,1 \times 10^{-11} \frac{mol}{s cm^2}$	-	-0,3 V frente a voltaje de circuito abierto	Kosaka et al. (2017)
		-	No se utiliza	BaCe <sub>0,9</sub> Y <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub> (BCY)	Material catódico de perovskita altamente dopado con Ru: La <sub>0,35</sub> Sr <sub>0,65</sub> TiO <sub>3</sub> (LSTR40)	500°C	$3,8 \times 10^{-12} \frac{mol}{s cm^2}$	-	-0,1 V frente a voltaje de circuito abierto	Kosaka et al. (2017)
		-	No se utiliza	Electrolito sólido de BaCe <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> (BCGO)	Electrodo basado en Ag-Pd	480°C y 1 atm	$3,09 \times 10^{-9} \frac{mol}{s cm^2}$	-	0,8-1 V	Li et al. (2005)
		-	No se utiliza	La <sub>1,95</sub> Ca <sub>0,05</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7-δ</sub> (LCZO1)	Electrodo basado en Ag-Pd	520°C y 1 atm	$2 \times 10^{-9} \frac{mol}{s cm^2}$	-	0,8 V	Wang et al. (2005)
		-	No se utiliza	La <sub>1,95</sub> Ca <sub>0,05</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>7-δ</sub> (LCCO)	Electrodo basado en Ag-Pd	520°C y 1 atm	$1,3 \times 10^{-9} \frac{mol}{s cm^2}$	-	0,8 V	
		-	No se utiliza	Ce <sub>0,8</sub> M <sub>0,2</sub> O <sub>2-δ</sub> (M = La): LDC		400-800°C	$7,2 \times 10^{-9} \frac{mol}{s cm^2}$	-	0,8-1 V	Liu et al. (2006)

		-	No se utiliza	Ce <sub>0.8</sub> Mo <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> (M = Y): YDC	Electrodo basado en Ag-Pd		$7,5 \times 10^{-9} \frac{mol}{s \cdot cm^2}$			
		-	No se utiliza	Ce <sub>0.8</sub> Mo <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> (M = Gd): GDC			$7,7 \times 10^{-9} \frac{mol}{s \cdot cm^2}$			
		-	No se utiliza	Ce <sub>0.8</sub> Mo <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> (M = Sm): SDC			$8,2 \times 10^{-9} \frac{mol}{s \cdot cm^2}$			
		-	No se utiliza	BaCe <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.1</sub> Sm <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> (BCGS)	Aleación de Pt y Pd como electrodo	620°C y 1 atm	$5,82 \times 10^{-9} \frac{mol}{s \cdot cm^2}$	-	0,6 V	Li et al. (2007)
		-	No se utiliza	BaZr <sub>0.7</sub> Ce <sub>0.2</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2.9</sub> (BZCY72)	Cátodo Ni-BCZY27 y ánodo Rh	550°C	$2,9 \times 10^{-9} \frac{mol}{s}$	-	2 V	Vasileiou et al. (2016)
		-	No se utiliza		Ánodo Cu-BZCY72 y cátodo Ni-BZCY72	620°C	$1,7 \times 10^{-9} \frac{mol}{s \cdot cm^2}$	-	2,4 V	
		-	No se utiliza	BaCe <sub>0.7</sub> Zr <sub>0.1</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub> (BCZG-2,5 L)	Ni-BCZG cátodo y Ni-BCZG ánodo	500°C	$1,87 \times 10^{-10} \frac{mol}{s \cdot cm^2}$	-	0,8 V	Lei et al. (2020)

- Amar I. A., Lan R. y Tao S. (2015). *Synthesis of ammonia directly from wet nitrogen using a redox stable  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode*. RSC Advances: 5, 49, 38977–38983. <https://doi.org/10.1039/C5RA00600G>
- Bao D., Zhang Q., Meng F. L., Zhong H. X., Shi M. M., Zhang Y., Yan J. M., Jiang Q., Zhang X. B. (2017). *Electrochemical reduction of  $\text{N}_2$  under ambient conditions for artificial  $\text{N}_2$  fixation and renewable energy storage using  $\text{N}_2/\text{NH}_3$  cycle*. Advanced Materials: 29, 3, 1604799. <https://doi.org/10.1002/adma.201604799>
- Cao N., Chen Z., Zang K., Xu J., Zhong J., Luo J., Xu X. y Zheng G. (2019). *Doping strain induced bi-Ti 3+ pairs for efficient  $\text{N}_2$  activation and electrocatalytic fixation*. Nature Communications: 10, 2877. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10888-5>
- Chen C. y Ma G. (2009). *Proton conduction in  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\alpha}$  at intermediate temperature and its application to synthesis of ammonia at atmospheric pressure*. J Alloy Compd: 485, 1–2, 69–72. <https://doi.org/10.1002/chin.201001009>
- Chen C., Liang C., Xu J., Wei J., Li X., Zheng Y., Li J., Tang H. y Li J. (2020). *Size-dependent electrochemical nitrogen reduction catalyzed by monodisperse Au nanoparticles*. Electrochemical Acta: 335, 135708. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135708>
- Chen G. F., Yuan Y., Jiang H., Ren S. Y., Ding L. X., Ma L., Wu T., Lu J. y Wang H. (2020). *Electrochemical reduction of nitrate to ammonia via direct eight-electron transfer using a copper-molecular solid catalyst*. Nature Energy: 5, 8, 605–613. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0654-1>
- Chen S., Perathoner S., Ampelli C., Asmelash C. M., Su D. y Centi G. (2017). *Room-temperature electrocatalytic synthesis of  $\text{NH}_3$  from  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{N}_2$  in a gas-liquid-solid three-phase reactor*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering: 5, 8, 7393–7400. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01742>
- Chen S., Perathoner S., Ampelli C., Mebrahtu C., Su D. y Centi G. (2017). *Electrocatalytic synthesis of ammonia at room temperature and atmospheric pressure from water and nitrogen on a carbon-nanotube-based electrocatalyst*. Angewandte Chemie International Edition: 129, 2743–2747. <https://doi.org/10.1002/anie.201609533>
- Cheng H., Cui P., Wang F., Ding L. X. y Wang H. (2019). *High efficiency electrochemical nitrogen fixation achieved with a lower pressure reaction system by changing the chemical equilibrium*. Angewandte Chemie International Edition: 58, 43, 15541–15547. <https://doi.org/10.1002/anie.201910658>
- Cheng H., Ding L. X., Chen G. F., Zhang L., Xue J. y Wang H. (2018). *Molybdenum carbide nanodots enable efficient electrocatalytic nitrogen fixation under ambient conditions*. Advanced Materials: 30, 46, 1803694. <https://doi.org/10.1002/adma.201803694>
- Hao Y. C., Guo Y., Chen L. W., Shu M., Wang X. Y., Bu T. A., Gao W. Y., Zhang N., Su X., Feng X., Zhou J. W., Wang B., Hu C. W., Yin A. X., Si R., Zhang Y. W. y Yan C. H. (2019). *Promoting nitrogen electroreduction to ammonia with bismuth nanocrystals and potassium cations in water*. Nature Catalysis: 2, 5, 448–456. <https://www.nature.com/articles/s41929-019-0241-7>
- Kim H., Chung Y., Kim T., Yoon H., Sung J. G., Jung H. K., Kim W., Sammes L. B., Chung J. S. (2019). *Ru-doped barium strontium titanates of the cathode for the electrochemical synthesis of ammonia*. Solid State Ionics: 339, 5, 115010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115010>
- Kobayashi Y., Shimoda N., Kimura Y. y Satokawa S. (2017). *Electrochemical synthesis of ammonia using proton conducting solid electrolyte and Ru-doped  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrode catalyst*. ECS Transactions: 75, 42, 43-52. <http://dx.doi.org/10.1149/07542.0043ecst>
- Kong J., Lim A., Yoon C., Jang J. H., Ham H. C., Han J., Nam S., Kim D., Sung Y. E., Choi J. y Park H. S. (2017). *Electrochemical synthesis of  $\text{NH}_3$  at low temperature and atmospheric pressure using a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  catalyst*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering: 5, 11, 10986–10995. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02890>
- Kordali V., Kyriacou G. y Lambrou C. (2000). *Electrochemical synthesis of ammonia at atmospheric pressure and low temperature in a solid polymer electrolyte cell*. Chemical Communications: 17, 1673–1674. <https://doi.org/10.1039/B004885M>
- Kosaka F., Nakamura T. y Otomo J. (2017). *Electrochemical ammonia synthesis using mixed protonic-electronic conducting cathodes with exsolved Ru-nanoparticles in proton conducting electrolysis cells*. Journal of the Electrochemical Society: 164, 13, F1323–F1330. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0401713jes>
- Kosaka F., Noda N., Nakamura T. y Otomo J. (2016). *In situ formation of Ru nanoparticles on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -based mixed conducting electrodes and their application in electrochemical synthesis of ammonia using a proton-conducting solid electrolyte*. Journal of Materials Science: 52, 5, 2825–2835. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0573-5>
- Kuang M., Wang Y., Fang W., Tan H., Chen M., Yao J., Liu C., Xu J., Zhou K. y Yan Q. (2020). *Efficient nitrate synthesis via ambient nitrogen oxidation with Ru-doped  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  electrocatalysts*. Advanced Materials: 32, 26, 2002189. <https://doi.org/10.1002/adma.202002189>
- Lazouski N., Schiffer Z. J., Williams K. y Manthiram K. (2019). *Understanding continuous lithium-mediated electrochemical nitrogen reduction*. Joule, CellPress: 3, 4, 1127–1139. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.02.003>

- Lei Z., Jing J., Pang J., Hu R., Shi X., Yang Z. y Peng S. (2020). Highly conductive proton-conducting electrolyte with a low sintering temperature for electrochemical ammonia synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*: 45, 15, 8041-8051. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.039>
- Li J., Zhan G., Yang J., Quan F., Mao C., Liu Y., Wang B., Lei F., Li L., Chan A. W. L., Xu L., Shi Y., Du Y., Hao W., Wong P. K., Wang J., Dou S. X., Zhang L. y Yu J. C. (2020). Efficient ammonia electrosynthesis from nitrate on strained ruthenium nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society*: 142, 15, 7036–7046. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c00418>
- Li R., Liu X., He G., Hu P., Zhen Q., Liu J. L. y Bashir S. (2021). *Green catalytic synthesis of ammonia using solid oxide electrolysis cells composed of multicomponent materials*. *Catalysis Today*: 374, 102–116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.029>
- Li S. J., Bao D., Shi M. M., Wulan B. R., Yan J. M. y Jiang Q. (2017). *Amorphizing of Au nanoparticles by CeO<sub>x</sub>-RGO hybrid support towards highly efficient electrocatalyst for N<sub>2</sub> reduction under ambient conditions*. *Advanced Materials*: 29, 33, 1700001. <https://doi.org/10.1002/adma.201700001>
- Li Z. J., Liu R. Q., Wang J. D., Xie Y. H. y Yue F. (2005). *Preparation of BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> by the citrate method and its application in the synthesis of ammonia at atmospheric pressure*. *Journal of Solid State Electrochemistry*: 9, 4, 201–204. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-004-0582-1>
- Li Z., Liu R., Wang J., Xu Z., Xie Y. y Wang B. (2007). *Preparation of double-doped BaCeO<sub>3</sub> and its application in the synthesis of ammonia at atmospheric pressure*. *Science Technology of Advanced Materials*: 8, 7-8, 566–570. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2007.08.009>
- Li X., Li T. S., Ma Y., Wei Q., Weibin Q., Guo H., Shi X., Zhang P., Asiri A. M., Chen L., Tang B. y Sun X. (2018). *Boosted electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction to NH<sub>3</sub> by defect-rich MoS<sub>2</sub> nanoflower*. *Advanced Energy Materials*: 8, 30, 1801357. <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201801357>
- Licht S., Cui B., Wang B., Li F. F., Lau J. y Liu S. (2014). *Ammonia synthesis by N<sub>2</sub> and steam electrolysis in molten hydroxide suspensions of nanoscale Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Science*: 345, 6197, 637–640. <https://doi.org/10.1126/science.1254234>
- Liu R. Q., Xie Y. H., Wang J. D., Li Z. J. y Wang B. H. (2006). *Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with Ce<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> (M=La, Y, Gd, Sm) and their proton conduction at intermediate temperature*. *Solid State Ionics*: 177, 1–2, 73–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2005.07.018>
- Liu Y., Li Q., Guo X., Kong X., Ke J., Chi M., Li Q., Geng Z. y Zeng J. (2020). *A highly efficient metal-free electrocatalyst of F-doped porous carbon toward N<sub>2</sub> electroreduction*. *Advanced Materials*: 32, 24, 1907690. <https://doi.org/10.1002/adma.201907690>
- Liu Y., Su Y., Quan X., Fan X., Chen S., Yu H., Zhao H., Zhang Y. y Zhao J. (2018). *Facile ammonia synthesis from electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction under ambient conditions on N-doped porous carbon*. *ACS Catalysis*: 8:1186–1191. <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.7b02165>
- Long J., Chen S., Zhang Y., Guo C., Fu X., Deng D. y Xiao J. (2020). *Direct electrochemical ammonia synthesis from nitric oxide*. *Angewandte Chemie International Edition*: 59, 24, 9711–9718. <https://doi.org/10.1002/anie.202002337>
- Lv C., Qian Y., Yan C., Ding Y., Liu Y., Chen G. y Yu G. (2018). *Defect engineering metal-free polymeric carbon nitrile electrocatalyst for effective nitrogen fixation under ambient conditions*. *Angewandte Chemie International Edition*: 57, 32, 10246–10250. <https://doi.org/10.1002/anie.201806386>
- Marnellos G. y Stoukides M. (1998). *Ammonia synthesis at atmospheric pressure*. *Science*: 282, 5386, 98–10. <https://doi.org/10.1126/science.282.5386.98>
- McEnaney J. M., Singh A. R., Schwalbe J. A., Kibsgaard J., Lin J. C., Cargnello M., Jaramillo T. F. y Norskov J. K. (2017). *Ammonia synthesis from N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O using a lithium cycling electrification strategy at atmospheric pressure*. *Energy and Environmental Science*: 10, 7, 1621–1630. <https://doi.org/10.1039/C7EE01126A>
- Mukherjee S., Cullen D. A., Karakalos S., Liu K., Zhang H., Zhao S., Xu H., More K. L., Wang G. y Wu G. (2018). *Metal-organic framework-derived nitrogen-doped highly disordered carbon for electrochemical ammonia synthesis using N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in alkaline electrolytes*. *Nano Energy*: 48217–48226. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.059>
- Murakami T., Nishikiori T., Nohira T. y Ito Y. (2005). *Investigation of anodic reaction of electrolytic ammonia synthesis in molten salts under atmospheric pressure*. *Journal of the Electrochemical Society*: 152, 5, D75–D78. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1874752>
- Murakami T., Nishikiori T., Nohira T. y Ito Y. (2002). *Electrolytic Synthesis of Ammonia in Molten Salts under Atmospheric Pressure*. *Journal of American Chemical Society*: 125, 2, 334–335. <https://doi.org/10.1021/ja028891t>
- Ren Y., Yu C., Han X., Tan X., Wei Q., Li W., Han Y., Yang L. y Qiu J. (2021). *Methanol-mediated electrosynthesis of ammonia*. *ACS Energy Letters*: 6, 11, 3844–3850. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c01893>
- Ren X., Cui G., Chen L., Xie F., Wei Q., Tian Z. y Sun X. (2018). *Electrochemical N<sub>2</sub> fixation to NH<sub>3</sub> under ambient conditions: Mo<sub>2</sub>N nanorod as a highly efficient and selective catalyst*. *Chemical Communications*: 54, 61, 8474–8477. <https://doi.org/10.1039/C8CC03627F>
- Shi M. M., Bao D., Wulan B. R., Li Y. H., Zhng Y. F., Yan J. M. y Jiang Q. (2017). *Au sub-nanoclusters on TiO<sub>2</sub> toward highly efficient and selective electrocatalyst for N<sub>2</sub> conversion to NH<sub>3</sub> at ambient conditions*. *Advanced Materials*: 29, 17, 1606550. <https://doi.org/10.1002/adma.201606550>

- Skodra A. y Stoukides M. (2009). *Electrocatalytic synthesis of ammonia from steam and nitrogen at atmospheric pressure*. *Solid State Ionics*: 180, 23–25, 1332–1336. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.08.001>
- Vasileiou E., Kyriakou V., Garagounis I., Vourros A., Manerbino A., Coors W.G. y Stoukides M. (2016). *Electrochemical enhancement of ammonia synthesis in a BaZr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.2</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.9</sub> solid electrolyte cell*. *Solid State Ionics*: 288, 357–362. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.12.022>
- Wang J. D., Xie Y. H., Zhang Z. F., Liu R. Q. y Li Z. J. (2005). *Protonic conduction in Ca<sup>2+</sup>-doped La<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Ce, Zr) with its application to ammonia synthesis electrochemically*. *Materials Research Bulletin*: 40, 8, 1294–1302. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00243-x>
- Wang J., Yu L., Hu L., Chen G., Xin H. y Feng X. (2018). *Ambient ammonia synthesis via palladium-catalyzed electrohydrogenation of dinitrogen at low overpotential*. *Nature Communications*: 9, 1, 1795. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04213-9>
- Wang M., Liu S., Ji H., Yang T., Qian T. y Yan C. (2021). *Salting-out effect promoting highly efficient ambient ammonia synthesis*. *Nature Communication*: 12, 3198. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23360-0>
- Wang W.B., Cao X.B., Gao W.J., Zhang F., Wang H.T. y Ma G. (2010). *Ammonia synthesis at atmospheric pressure using a reactor with thin solid electrolyte BaCe<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-α</sub> membrane*. *Journal of Membrane Science*: 360, 1, 397–403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.038>
- Xie Y. H., Wang J. D., Liu R. Q., Su X. T., Sun Z. P. y Li Z. J. (2004). *Preparation of La<sub>1.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>6.95</sub> with pyrochlore structure and its application in synthesis of ammonia at atmospheric pressure*. *Solid State Ionics*: 168, 1, 117–121. <http://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.01.025>
- Xu G., Liu R. y Wang J. (2009). *Electrochemical synthesis of ammonia using a cell with a Nafion membrane and SmFe<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0–0.3) cathode at atmospheric pressure and lower temperature*. *Science in China Series B Chemistry*: 52, 8, 1171–1175. <http://dx.doi.org/10.1007/s11426-009-0135-7>
- Yang D., Chen T. y Wang Z. (2017). *Electrochemical reduction of aqueous nitrogen (N<sub>2</sub>) at a low overpotential on (110)-oriented Mo nanofilm*. *Journal of Materials Chemistry A*: 5, 36, 18967–18971. <https://doi.org/10.1039/C7TA06139K>
- Yao Y., Zhu S., Wang H., Li H. y Shao M. (2018). *A spectroscopic study on the nitrogen electrochemical reduction reaction on gold and platinum surfaces*. *Journal of the American Chemical Society*: 140, 4, 1496–1501. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12101>
- Yu H., Wang Z., Yang D., Qian X., Xu Y., Li X., Wang H. y Wang L. (2019). *Bimetallic Ag<sub>3</sub>Cu porous networks for ambient electrolysis of nitrogen to ammonia*. *Journal of Materials Chemistry A*: 7, 20, 12526–12531. <https://doi.org/10.1039/C9TA03297E>
- Zhang L., Ding L. X., Chen G. F., Yang X. y Wang H. (2018). *Ammonia synthesis under ambient conditions: selective electroreduction of dinitrogen to ammonia on black phosphorus nanosheets*. *Angewandte Chemie International Edition*: 131, 9, 2638–2642. <https://doi.org/10.1002/anie.201813174>
- Zhang L., Ji X., Ren X., Ma Y., Shi X., Tian Z., Asiri A. M., Chen L., Tang B. y Sun X. (2018). *Electrochemical ammonia synthesis via nitrogen reduction reaction on a MoS<sub>2</sub> catalyst: theoretical and experimental studies*. *Advanced Materials*: 30, 28, 1800191. <https://doi.org/10.1002/adma.201800191>
- Zhang N., Li L., Wang J., Hu Z., Shao Q., Xiao X. y Huang X. (2020). *Surface-Regulated Rhodium-Antimony Nanorods for Nitrogen Fixation*. *Angewandte Chemie International Edition*: 59, 21, 8066–8071. <https://doi.org/10.1002/anie.201915747>
- Zhang X., Wu T., Wang H., Zhao R., Chen H., Wang T., Wei P., Luo Y., Zhang Y. y Sun X. (2019). *Boron Nanosheet: An elemental Two-Dimensional (2D) material for ambient electrocatalytic N<sub>2</sub>-to-NH<sub>3</sub> fixation in neutral media*. *ACS Catalysis*: 9, 5, 4609–4615. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b05134>
- Zhao C., Zhang S., Han M., Zhang X., Liu Y., Li W., Chen C., Wang G., Zhang H. y Zhao H. (2019). *Ambient electrosynthesis of ammonia on a biomass-derived nitrogen-doped porous carbon electrocatalyst: contribution of pyridinic nitrogen*. *ACS Energy Letters*: 4, 2, 377–383. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b02138>
- Zhao J., Ren X., Li X., Fan D., Sun X., Ma H., Wei Q. y Wu D. (2019). *High-performance N<sub>2</sub>-to-NH<sub>3</sub> fixation by a metal-free electrocatalyst*. *Nanoscale*: 11, 10, 4231–4235. <https://doi.org/10.1039/C8NR10401H>
- Zhao X., Lan X., Yu D., Fu H., Liu Z. y Mu T. (2018). *Deep eutectic-solvothermal synthesis of nanostructured Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> for electrochemical N<sub>2</sub> fixation under ambient conditions*. *Chemical Communications*: 54, 92, 13010–13013. <https://doi.org/10.1039/C8CC08045C>
- Zhao X., Yin F., Liu N., Li G., Fan T., Chen B. (2017). *Highly efficient metal-organic-framework catalysts for electrochemical synthesis of ammonia from N<sub>2</sub> (air) and water at low temperature and ambient pressure*. *Journal of Materials Science*: 52, 17, 10175–10185. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1176-5>
- Zhou F., Azofra L. M., Ali M., Kar M., Simonov A. N., McDonnell-Worth C., Sun C., Zhang X. y MacFarlane D. R. (2017). *Electro-synthesis of ammonia from nitrogen at ambient temperature and pressure in ionic liquids*. *Energy and Environmental Science*: 10, 12, 2516–2520. <https://doi.org/10.1039/C7EE02716H>
- Zou H., Rong W., Wei S., Ji Y. y Duan L. (2020). *Regulating kinetics and thermodynamics of electrochemical nitrogen reduction with metal single-atom catalysts in a pressurized electrolyser*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*: 117, 47, 29462–29468. <https://doi.org/10.1073/pnas.2015108117>
- Zhao Z., Luo S., Ma P., Luo Y., Wu W., Long Y. y Ma J. (2021). *MoS<sub>2</sub>-Based Catalysts for N<sub>2</sub> Electroreduction to NH<sub>3</sub> – An Overview of MoS<sub>2</sub> Optimization Strategies*. *ACS Sustainable Chem. Eng.*: 8, 8814–8822. <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/open.202100196>

## Anexo IV. Síntesis Fotocatalítica y Fotocatálisis: Resumen de los catalizadores más empleados en la actualidad, junto con sus condiciones de reacción para la producción de amoníaco y los autores correspondientes a dichos estudios

Tabla 11. Resumen catalizadores, condiciones de reacción y tasas de producción en fotocatalisis

Catalizador	Medio de reacción	Longitud onda de luz	Condiciones de operación	Tasa producción amoníaco	Eficiencia	Bibliografía
Nanoláminas de BiOBr con vacantes de oxígeno en el plano 001: BiOBr-001-OV	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	λ>420 nm	20-25 °C y 1 atm	104,3 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	0.23% a 420 nm	Li et al. (2015)
Dióxido de titanio con vacantes de oxígeno superficiales: JRC-TiO-6	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	λ>280 nm	20-25 °C y 1 atm	2,5 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	No informado	Hirakawa et al. (2017)
Catalizador basado en doble capa de hidróxido con iones de Cr: CuCr-LDH	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Todo el espectro	No informado	78,6 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	2,4% a 420 nm	Zhao et al. (2015)
Vacantes de oxígeno y el Cu <sup>δ+</sup> rico en electrones sobre el rendimiento de los fotocatalizadores de nanoláminas de hidróxido doble en capas de zinc y aluminio: ZnAl-LDH	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	UV-vis	No informado	110 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{L h}}$	1.77% a 265 nm	Zhang et al. (2020)
Nitruro de carbono grafitico con vacantes de nitrógeno: V-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	λ>420 nm	No informado	1,24 $\frac{\text{mmol}}{\text{gcat h}}$	No informado	Dong et al. (2015)
Fotocatalizador g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> modificado con grupos ciano y K <sup>+</sup> intercalado: mC <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> /etilenglicol	λ>400 nm	No informado	3,42 $\frac{\text{mmol}}{\text{g h}}$	No informado	Wang et al. (2019)
Nanohojas ultrafinas de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> dopadas con azufre y con vacantes de carbono: SCNNSs	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Todo el espectro	No informado	5,99 $\frac{\text{mmol}}{\text{gcat h}}$	No informado	Cao et al. (2018)
Catalizador a base de sulfuro metálico ternario con vacantes de azufre: Mo <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.1</sub> Cd <sub>0.85</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	UV	No informado	3,2 $\frac{\text{mg}}{\text{gcat h}}$	No informado	Cao et al. (2016)
Nanohojas de óxido de titanio copado con Fe a un 0,2% en peso: 0.2 wt% Fe-doped TiO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	UV	No informado	11,6 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	No informado	Schrauzer et al. (1977)
Nanohojas de óxido de titanio copado con Co a un 0,4% en peso: 0.4 wt% Co-doped TiO <sub>2</sub>			No informado	6,3 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	No informado	
Nanohojas de óxido de titanio copado con Cr a un 0,4% en peso: 0.4 wt% Cr-doped TiO <sub>2</sub>			No informado	0,37 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	No informado	
Nanohojas de óxido de titanio copado con Mo a un 0,4% en peso: 0.4 wt% Mo-doped TiO <sub>2</sub>			No informado	6,7 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	No informado	
Óxido de titanio dopado con Fe con facetas altamente expuestas: Fe-Doped TiO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	λ=254 nm	No informado	1,2 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	No informado	Zhao et al. (2014)
Catalizador basado en Mo y dopado con Fe: Fe-Doped SrMoO <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	UV-vis	No informado	93,1 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	No informado	Luo et al. (2019)
Nano hojas de BiOCl dopadas con Fe junto con vacantes de oxígeno: Fe-Doped BiOCl	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Todo el espectro	No informado	1,022 $\frac{\text{mmol}}{\text{g h}}$	1,8% a 420 nm	Zhang et al. (2019)
Nanocables ultrafinos de W18O <sub>49</sub> con dopaje de Mo: Mo-Doped W18O <sub>49</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Todo el espectro	No informado	195,5 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	0,33% a 400 nm	Zhang et al. (2018)
Nanoláminas ultrafinas de óxido de titanio con vacantes de oxígeno y dopadas con cobre: Cu-Doped TiO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Todo el espectro	No informado	78,9 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	0,08% a 600 nm	Zhao et al. (2019)

Nanohojas de nitruro de carbono gráfico con dopaje de B: B-Doped g-C3N4	N2/H2O	$\lambda > 400$ nm	No informado	$313,9 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	0,64% a 420 nm	Wang et al. (2020)
Nanohojas de bismuto con faceta {001}: Bi5O7I-001	N2/H2O	280–800 nm	No informado	$111,5 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	5,1% a 365 nm	Bai et al. (2016)
Nanohojas de BiOCl con vacantes de oxígeno en la faceta {010}: BiOCl-010	N2/H2O	Todo el espectro	No informado	$92,4 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	4,3% a 254 nm	Li et al. (2016)
Monóxido de bismuto: BiO	N2/H2O	Todo el espectro	25°C	$1226 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	No informado	Sun et al. (2017)
Nanotubos ultrafinos de bismuto con vacantes de oxígeno: Bi5O7Br-NT	N2/H2O	$\lambda > 400$ nm	No informado	$1,38 \frac{\text{mmol}}{\text{g h}}$	2,3% a 420 nm	Wang et al. (2017)
Nanoflakes de fósforo negro ricos en bordes: eBP NFs	N2/H2O	$\lambda = 420$ nm	20-25°C y 1 atm	$2,37 \frac{\text{mmol}}{\text{g h}}$	No informado	Bian et al. (2020)
Fósforo rojo cristalino en nanoesferas de SiO2 fotoinactivas: SiO2/C-RP	N2/H2O	Todo el espectro	No informado	$0,73 \frac{\mu\text{mol}}{\text{h}}$	No informado	Lin et al. (2020)
Dióxido de titanio dopado con metal noble de Ru: Ru-Loaded TiO2	N2/H2O	Todo el espectro	No informado	$29,4 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	No informado	Ranjit et al. (1996)
Nanocristales de oro plasmónico en nanohojas ultrafinas de Titania con vacantes de oxígeno: Au/TiO2-OV	N2/H2O	$\lambda > 420$ nm	No informado	$78,6 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	0,82% a 550 nm	Yang et al. (2018)
Material de capa 2D: Ti3C2-P25	N2/H2O	Todo el espectro	No informado	$10,74 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	No informado	Liao et al. (2020)
Catalizador a base de Zn cargado con Pt: Pt-Loaded ZnO	N2/H2O	UV	20-25°C y 1 atm	$869 \frac{\text{mmol}}{\text{g h}}$	No informado	Janet et al. (2010)
Nanohojas de 1T-MoS2 dopadas con O ricas en vacantes de azufre para una fijación sobre CdS: SV-1T-MoS2/CdS	N2/H2O	420-780 nm	No informado	$8220,83 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	4,424% bajo simulación de luz solar	Sun et al. (2020)
Cocatalizador de NiS sobre nanorods de CdS: NiS/CdS	N2/H2O	Todo el espectro	No informado	$2,8 \frac{\text{mg}}{\text{L h}}$	0,76% a 420 nm	Gao et al. (2019)
Pt de un solo átomo anclado en los sitios N3 de nanohojas de estructura de triazina covalente (CTF) estable y ultrafina: Pt-SACs/CTF	N2/H2O	420–780 nm	No informado	$171,4 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	1,4% a 420 nm	Li et al. (2020)
Heteroestructura ternaria que consta de especies de rutenio y nitruro de carbono (C3N4), nitruro de carbono decorado con Ru y RuOx: Ru/RuO2/g-C3N4	N2/H2O	Todo el espectro	No informado	$13,3 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g h}}$	No informado	Wang et al. (2020)
Catalizador a base de hierro y de grafeno: Fe@graphene	N2/H2	200–600 nm	200°C	$420 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{h}}$	No informado	Lu et al. (2016)
Heterouniones de TiO2@C/gC3N4 derivadas de MXene donde el TiO2 bidimensional plano soportado por nanoláminas de carbono: TiO2@C/g-C3N4	N2/H2O	$\lambda > 420$ nm	No informado	$250,6 \frac{\mu\text{mol}}{\text{h g}}$	0,14% a 420 nm	Liu et al. (2018)
Heterouniones basadas en nanobarras de Bi2MoO6 de tipo n y nanohojas de BiOBr de tipo p ricas en oxígeno: Bi2MoO6/OV-BiOBr	N2/H2O	Todo el espectro	20-25°C y 1 atm	$81 \frac{\mu\text{mol}}{\text{h g}}$	No informado	Xue et al. (2019)

- Bai Y., Ye L., Chen T., Wang L., Shi X., Zhang X. y Chen D. (2016). *Facet-dependent photocatalytic N<sub>2</sub> fixation of bismuth-rich Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I nanosheets*. ACS Applied Materials and Interfaces: 8, 41, 27661–27668. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08129>
- Bian S., Wen M., Wang J., Yang N., Chu P. K. y Yu X. F. (2020). *Edge-rich black phosphorus for photocatalytic nitrogen fixation*. The Journal of Physical Chemistry Letters: 11, 1052–1058. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b03507?ref=pdf>
- Cao S., Fan B., Feng Y., Chen H., Jiang F. y Wang X. (2018). *Sulfur-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with carbon vacancies: general synthesis and improved activity for simulated solar-light photocatalytic nitrogen fixation*. Chemical Engineering Journal: 353, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.116>
- Cao Y., Hu S., Li F., Fan Z., Bai J., Lu G. y Wang Q. (2016). *Photofixation of atmospheric nitrogen to ammonia with a novel ternary metal sulfide catalyst under visible light*. RSC Advances: 6, 55, 49862–49867. <https://doi.org/10.1039/C6RA08247E>
- Dong G., Ho W. y Wang C. (2015). *Selective photocatalytic N<sub>2</sub> fixation dependent on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> induced by nitrogen vacancies*. Journal of Materials Chemistry A: 3, 46, 23435–23441. <https://doi.org/10.1039/C5TA06540B>
- Gao X., An L., Qu D., Jiang W., Chai Y., Sun S., Liu X. y Sun Z. (2019). *Enhanced photocatalytic N<sub>2</sub> fixation by promoting N<sub>2</sub> adsorption with a co-catalyst*. Science Bulletin: 64, 918–925. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.05.009>
- Hirakawa H., Hashimoto M., Shiraishi Y. y Hirai T. (2017). *Photocatalytic conversion of nitrogen to ammonia with water on surface oxygen vacancies of titanium dioxide*. Journal of American Chemical Society: 139, 31, 10929–10936. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06634>
- Janet C. M., Navaladian S., Viswanathan B., Varadarajan T. K. y Viswanath R. P. (2010). *Heterogeneous wet chemical synthesis of superlattice-type hierarchical ZnO architectures for concurrent H<sub>2</sub> production and N<sub>2</sub> reduction*. The Journal of Physical Chemistry C: 114, 6, 2622–2632. <https://doi.org/10.1021/jp908683x>
- Li H., Shang J., Ai Z. y Zhang L. (2015). *Efficient visible light nitrogen fixation with BiOBr nanosheets of oxygen vacancies on the exposed {001} facets*. Journal of American Chemical Society: 137, 19, 6393–6399. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03105>
- Li H., Shang J., Shi J., Zhao K. y Zhang L. (2016). *Facet-dependent solar ammonia synthesis of BiOCl nanosheets via a proton-assisted electron transfer pathway*. Nanoscale: 8, 4, 1986–1993. <https://doi.org/10.1039/C5NR07380D>
- Li J., Liu P., Tang Y., Huang H., Cui H., Mei D. y Zhong C. (2020). *Single-Atom Pt-N<sub>3</sub> sites on the stable covalent triazine framework nanosheets for photocatalytic N<sub>2</sub> fixation*. ACS Catalysis: 10, 4, 2431–2442. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04925>
- Liao Y., Qian J., Xie G., Han Q., Dang W., Wang Y., Lv L., Zhao S., Luo L., Zhang W., Jiang H. Y. y Tang J. (2020). *2D-layered Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXenes for promoted synthesis of NH<sub>3</sub> on P25 photocatalysts*. Applied Catalysis B: 273, 119054. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119054>
- Lin L., Zhu Q., Cheng A. y Ma L. (2020). *Efficient solar-driven nitrogen fixation over an elemental phosphorus photocatalyst*. Catalysis Science and Technology: 10, 12, 4119–4125. <https://doi.org/10.1039/DOCY00680G>
- Liu Q., Ai L. y Jiang J. (2018). *MXene-derived TiO<sub>2</sub>@C/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions for highly efficient nitrogen photofixation*. Journal of Materials Chemistry A: 6, 9, 4102–4110. <https://doi.org/10.1039/C7TA09350K>
- Lu Y., Yang Y., Zhang T., Ge Z., Chang H., Xiao P., Xie Y., Hua L., Li Q., Li H., Ma B., Guan N., Ma Y. y Chen Y. (2016). *Photoprompted hot electrons from bulk cross-linked graphene materials and their efficient catalysis for atmospheric ammonia synthesis*. ACS Nano: 10, 11, 10507–10515. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06472>
- Luo J., Bai X., Li Q., Yu X., Li C., Wang Z., Wu W., Liang Y., Zhao Z. y Liu H. (2019). *Band structure engineering of bioinspired Fe doped SrMoO<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic nitrogen reduction performance*. Nano Energy: 66, 104187. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104187>
- Ranjit K. T., Varadarajan T. K. y Viswanathan B. (1996). *Photocatalytic reduction of dinitrogen to ammonia over noble-metal-loaded TiO<sub>2</sub>*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: 96, 1-3, 181–185. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04290-3](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04290-3)
- Schrauzer G. N. y Guth T. D. (1977). *Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide*. Journal of American Chemical Society: 99, 22, 7189–7193. <https://doi.org/10.1021/ja00464a015>
- Sun B., Liang Z., Qian Y., Xu X., Han Y. y Tian J. (2020). *Sulfur vacancy-rich O-doped 1T-MoS<sub>2</sub> nanosheets for exceptional photocatalytic nitrogen fixation over CdS*. ACS Applied Materials and Interfaces: 12, 6, 7257–7269. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b20767>
- Sun S., An Q., Wang W., Zhang L., Liu J. y Goddard W. A. (2017). *Efficient photocatalytic reduction of dinitrogen to ammonia on bismuth monoxide quantum dots*. Journal of Materials Chemistry A: 5, 1, 201–209. <https://doi.org/10.1039/C6TA09275F>
- Wang H., Li X., Ruan Q. y Tang J. (2020). *Ru and RuO<sub>x</sub> decorated carbon nitride for efficient ammonia photosynthesis*. Nanoscale: 12, 23, 12329–12335. <https://doi.org/10.1039/D0NR02527E>
- Wang S., Hai X., Ding X., Chang K., Xiang Y., Meng X., Yang Z., Chen H. y Ye J. (2017). *Light-switchable oxygen vacancies in ultrafine Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br nanotubes for boosting solar-driven nitrogen fixation in pure water*. Advanced Materials: 29, 31, 1701774. <https://doi.org/10.1002/adma.201701774>

- Wang W., Zhang H., Zhang S., Liu Y., Wang G., Sun C. y Zhao H. (2019). *Potassium-Ion-Assisted regeneration of active cyano groups in carbon nitride nanoribbons: visible-light-driven photocatalytic nitrogen reduction*. *Angewandte Chemie International Edition*: 58, 46, 16644–16650. <https://doi.org/10.1002/anie.201908640>
- Wang W., Zhou H., Liu Y., Zhang S., Zhang Y., Wang G., Zhang H. y Zhao H. (2020). *Formation of B-N-C coordination to stabilize the exposed active nitrogen atoms in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for dramatically enhanced photocatalytic ammonia synthesis performance*. *Small*: 16, 13, 1906880. <https://doi.org/10.1002/sml.201906880>
- Xue X., Chen R., Yan C., Hu Y., Zhang W., Yang S., Ma L., Zhu G. y Jin Z. (2019). *Efficient photocatalytic nitrogen fixation under ambient conditions enabled by the heterojunctions of n-type Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and oxygen-vacancy-rich p-type BiOBr*. *Nanoscale*: 11, 21, 10439–10445. <https://doi.org/10.1039/C9NR02279A>
- Yang J., Guo Y., Jiang R., Qin F., Zhang H., Lu W., Wang J. y Yu J. C. (2018). *High-efficiency “working-in-tandem” nitrogen photofixation achieved by assembling plasmonic gold nanocrystals on ultrathin titania nanosheets*. *Journal of the American Chemical Society*: 140, 27, 8497–8508. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03537>
- Zhang N., Jalil A., Wu D., Chen S., Liu Y., Gao C., Ye W., Qi Z., Ju H., Wang C., Wu X., Song L., Zhu J. y Xiong Y. (2018). *Refining defect states in W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> by Mo doping: a strategy for tuning N<sub>2</sub> activation towards solar-driven nitrogen fixation*. *Journal of the American Chemical Society*: 140, 30, 9434–9443. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02076>
- Zhang N., Li L., Shao Q., Zhu T., Huang X. y Xiao X. (2019). *Fe-doped BiOCl nanosheets with light-switchable oxygen vacancies for photocatalytic nitrogen fixation*. *ACS Applied Energy Materials*: 2, 8394–8398. <http://dx.doi.org/10.1021/acsaem.9b01961>
- Zhang S., Zhao Y., Shi R., Zhou C., Waterhouse G. I. N., Wu L. Z., Tung C. H. y Zhang T. (2020). *Efficient photocatalytic nitrogen fixation over Cu-Modified defective ZnAl-Layered double hydroxide nanosheets*. *Advanced Energy Materials*: 10, 8, 1901973. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901973>
- Zhao W., Zhang J., Zhu X., Zhang M., Tang J., Tan M. y Wang Y. (2014). *Enhanced nitrogen photofixation on Fe-doped TiO<sub>2</sub> with highly exposed (101) facets in the presence of ethanol as scavenger*. *Applied Catalysis B*: 144, 468–477. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.047>
- Zhao Y. F., Jia X. D., Waterhouse G. I. N., Wu L. Z., Tung C. H., O’Hare D. y Zhang T. (2015). *Layered double hydroxide nanostructured photocatalysts for renewable energy production*. *Advanced Energy Materials*: 6, 6, 1501974. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501974>
- Zhao Y., Zhao Y., Shi R., Wang B., Waterhouse G. I. N., Wu L. Z., Tung C. H. y Zhang T. (2019). *Tuning oxygen vacancies in ultrathin TiO<sub>2</sub> nanosheets to boost photocatalytic nitrogen fixation up to 700 nm*. *Advanced Materials*: 31, 16, 1806482. <https://doi.org/10.1002/adma.201806482>

## Anexo V. Síntesis Fotoelectrocatalítica y Fotoelectrocátalisis: Resumen de los catalizadores más empleados en la actualidad, junto con sus condiciones de reacción para la producción de amoníaco y los autores correspondientes a dichos estudios

Tabla 12. Resumen catalizadores, condiciones de reacción y tasas de producción en fotoelectrocátalisis

Fotoelectrocatalizador	Electrodo	Condiciones de reacción	Fuente de luz	Potencial electroquímico	Eficiencia	Tasa de producción de NH <sub>3</sub>	Referencia
No utilizado, el cobre bajo luz es muy eficiente	Fotocátodo nanofibras de CuO Ánodo 0,1 M KOH	No informado	1 sol con filtro AM 1,5-G	0,6 V frente a electrodo de hidrógeno reversible	17%	$5,3 \frac{\mu g}{h \text{ cm}^2}$	Jang et al. (2020)
No utilizado	Ag/Ni-MOF/Cu <sub>2</sub> O	No informado	1 sol con filtro AM 1,5-G	0,5 V frente a electrodo de hidrógeno reversible	24,3%	$4,64 \frac{\mu g}{h \text{ cm}^2}$	Liu et al. (2021)
Catalizador de heteroestructura Cu <sub>2</sub> S-In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Doble electrodo	20-25 °C y 1 atm	1 sol con filtro AM 1,5-G	-0,6 V frente a electrodo hidrógeno reversible	33,25%	$23,6721 \frac{\mu g}{h \text{ cm}^2}$	Bi et al. (2021)
g-C <sub>3</sub> N <sub>5</sub> con vacantes de nitrógeno (NV-gC <sub>3</sub> N <sub>5</sub> ) combinadas con BiOBr para formar la heteroestructura: p-n NV-gC <sub>3</sub> N <sub>5</sub> /BiOBr	Electrodo FTO modificado Electrolito de 0,05 M HCl+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	No informado	Simulador solar con filtro de corte $\lambda \geq 420 \text{ nm}$	-0,2 V frente a electrodo hidrógeno reversible	11%	$29,4 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{cat}}$	Li et al. (2020)
No informado	Fotocátodo robusto de tipo p BiVO <sub>4</sub> (p-BiVO <sub>4</sub> )	20-25 °C y 1 atm	Lámpara de xenón de 300 W (100 MW $\text{cm}^2$ )	-0,1 V frente a electrodo hidrógeno reversible	16,2%	$11,6 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{h \text{ cm}^2}$	Bai et al. (2021)
Nanocatalizadores de nanounión semiconductores MoS <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	Fotocátodo MoS <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub>	20-25 °C y 1 atm	Lámpara de xenón de 300 W con filtro AM 1,5-G	-0,2 V frente a electrodo hidrógeno reversible	65,52%	$1,42 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{h \text{ cm}^2}$	Ye et al. (2019)
Micro/nanoestructuras híbridas MoSe <sub>2</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Electrolito básico a bajo potencial	20-25 °C y 1 atm	Lámpara de xenón de 300 W con filtro AM 1,5-G	-0,3 V frente a electrodo hidrógeno reversible	28,91%	$7,72 \frac{\mu \text{mol}}{h \text{ cm}^2}$	Mushtaq et al. (2020)
No informado	Fotocátodo de Ag/bSi	20-25 °C y 1 atm	Lámpara de xenón con 2 soles a 300-W	-0,2 V frente a electrodo hidrógeno reversible	40,6%	$2,87 \frac{\mu \text{mol}}{h \text{ cm}^2}$	Wang et al. (2020)
Catalizador de nitruro de carbono poroso con nanopartículas de Au: Au/PCN	Fotocátodo de Si	No informado	Lámpara de xenón de 300 W con filtro AM 1,5-G	-0,1 V frente a electrodo hidrógeno reversible	61,8%	$13,8 \frac{\mu g}{h \text{ cm}^2}$	Peramaiah et al. (2021)
Catalizador de fósforo negro en 2D: BP	Fotocátodo de nanohojas de fósforo negro sobre sustrato de óxido de indio y estaño Electrolito acuoso	20-25 °C y 1 atm	Lámpara de xenón de 300 W con filtro AM 1,5-G	-0,4 V frente a electrodo hidrógeno reversible	23,3%	$102,4 \frac{\mu g}{h \text{ mg}_{cat}}$	Liu et al. (2020)

- Bai Y., Lu J., Bai H., Fang Z., Wang F., Liu Y., Sun D., Luo B., Fan W. y Shi W. (2021). *Understanding the key role of vanadium in p-type BiVO<sub>4</sub> for photoelectrochemical N<sub>2</sub> fixation*. Chemical Engineering Journal: 414, 12, 128773. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2021.128773>
- Bi K., Wang Y., Zhao D. M., Wang J. Z., Bao D. y Shi M. M. (2021). *Charge carrier dynamics investigation of Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterostructures for the conversion of dinitrogen to ammonia via photo-electrocatalytic reduction*. Journal of Materials Chemistry A: 9, 16, 10497-10507. <https://doi.org/10.1039/D1TA00581B>
- Jang Y. J., Lindberg A., Lumley M. y Choi K. S. (2020). *Photoelectrochemical nitrogen reduction to ammonia on cupric and cuprous oxide photocathodes*. ACS Energy Letters: 5, 6, 1834-1839. <http://dx.doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00711>
- Li M., Lu Q., Liu M., Yin P., Wu C., Li H., Zhang Y. y Yao S. (2020). *Photoinduced charge separation via the double-electron transfer mechanism in nitrogen vacancies g-C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/BiOBr for the photoelectrochemical nitrogen reduction*. ACS Applied Materials & Interfaces: 12, 34, 38266-38274. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11894>
- Liu D., Wang J., Bian S., Liu Q., Gao Y., Wang X., Chu P. K. y Yu X. F. (2020). *Photoelectrochemical ammonia synthesis: photoelectrochemical synthesis of ammonia with black phosphorus*. Advanced Functional Materials: 30, 24, 2002731. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202002731>
- Liu Y., Lu J., Zhang Q., Bai Y., Pang X., Wang S., Bai H. y Fan W. (2021). *Charge-transfer dynamics at Ag/Ni-MOF/Cu<sub>2</sub>O heterostructure in photoelectrochemical NH<sub>3</sub> production*. Chemical Communications: 57, 65, 8031. <https://doi.org/10.1039/D1CC01672E>
- Mushtaq M. A., Arif M., Fang X., Yasin G., Ye W., Basharat M., Zhou B., Yang S., Ji S. y Yan D. (2020). *Photoelectrochemical reduction of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub> under ambient conditions through hierarchical MoSe<sub>2</sub> @g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions*. Journal of Materials Chemistry A: 9, 5, 2742-2753. <http://dx.doi.org/10.1039/D0TA10620H>
- Peramaiah K., Ramalingam V., Fu H. C., Alsabban M. M., Ahmad R., Cavallo L., Tung V., Huang K. W. y He J. H. (2021). *Optically and electrocatalytically decoupled Si photocathodes with a porous carbon nitride catalyst for nitrogen reduction with over 61.8% Faradaic efficiency*. Advanced Materials: 33, 18, 2100812. <https://doi.org/10.1002/adma.202100812>
- Wang B., Yao L., Xu G., Zhang X., Wang D., Shu X., Lv J. y Wu Y. C. (2020). *Highly efficient photoelectrochemical synthesis of ammonia using plasmon-enhanced black silicon under ambient conditions*. ACS Applied Materials and Interfaces: 12, 18, 20376-20382. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c00881>
- Ye W., Arif M., Fang X., Mushtaq M. A., Chen X. y Yan D. (2019). *Efficient photoelectrochemical route for the ambient reduction of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub> based on nanojunctions assembled from MoS<sub>2</sub> nanosheets and TiO<sub>2</sub>*. ACS Applied Materials and Interfaces: 11, 32, 28809-28817. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06596>