



## Nitrogen Conversion to Ammonia in a Polymeric Electrolyte Reactor

Victoria A. Maia<sup>1</sup> (PG), Camila M. G Santos<sup>1</sup> (PQ), Nathália F. B. Azeredo<sup>1</sup> (PQ), Priscilla J.

Zambiasi<sup>1</sup> (PQ), Almir O. Neto<sup>1</sup> (PQ), Rodrigo F. B. de Souza<sup>1</sup> (PQ)

\* victoriamaia13@gmail.com

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo, SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Brasil.

**Palavras-Chave:** Reação de redução do nitrogênio, produção de amônia, reator de célula a combustível, catalisador Cu/C.

### Introdução

A obtenção de amônia ( $\text{NH}_3$ ) a partir de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) em temperatura ambiente e pressão atmosférica é um desafio grande, porém altamente relevante para a comunidade científica. Por mais de 100 anos a produção de amônia industrialmente é utilizado o método de Haber-Bosch, porém este método utiliza altas temperaturas e libera elevada quantidade de  $\text{CO}_2$ . A técnica de redução eletrocatalítica do  $\text{N}_2$  para obtenção de  $\text{NH}_3$  surge como alternativa para diminuir as emissões de  $\text{CO}_2$  e operação facilitada por ocorrer em temperatura ambiente e pressão atmosférica<sup>1-3</sup>.

Neste contexto, este trabalho sintetizou eletrocatalisadores de cobre em suporte de carbono (Cu/C), que foram aplicados em uma célula combustível de membrana polimérica trocadora de prótons para a conversão de  $\text{N}_2$  em  $\text{NH}_3$ .

### Material e Métodos

O catalisador foi preparado pelo método de redução com  $\text{NaBH}_4$  com 20% (m/m) de sal metálico  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) em suporte de Carbono Vulcan XC72. O carbono Vulcan e o sal metálico foram misturados com 25 mL de álcool isopropílico e 25 mL de água DI, tal solução de catalisador foi sonicada por 10 minutos e a solução de  $\text{NaBH}_4$  (proporção 1:5) em meio alcalino ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) foi adicionada na solução e se manteve em agitação por 15 minutos. Após 1 h os catalisadores foram lavados com água ultrapura, filtrados e foram secos em  $70^\circ\text{C}$  por 2 h na estufa.

Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX Rigaku Miniflex II com radiação  $\text{CuK}\alpha$  em uma faixa de  $2\theta$  de  $20^\circ$  até  $90^\circ$  por  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , microscopias eletrônicas de transmissão (MET) foram obtidas por microscópio modelo JEM-2100 operado em 200 keV e voltametria cíclica que foi realizada em um Autolab PGSTAT 30 potenciostato/galvanostato em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em uma célula de três eletrodos.

O cátodo foi preparado com uma camada difusora e uma camada catalítica composta de 1 mg de cobre por  $\text{cm}^{-2}$  a tinta foi aplicada com uma mistura de álcool isopropílico e Nafion 5%. O anodo foi preparado de forma similar substituindo Cu/C por Pt/C (BASF®). A célula foi operada em temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ) e a pressão dos gases foi de 1 atm. O experimento foi assistido por um espectrômetro de massas, conectado ao sistema reacional pelo cátodo, para caracterização qualitativa dos produtos, amostras foram coletadas do sistema a cada 300 s em vials de 1 mL.

As amostras de produto foram analisadas em HPLC (YL9100) com detector UV/Vis coluna C18 para quantificação da amônia, a partir de uma curva de calibração.

### Resultados e Discussão

A figura 1-a apresenta as difrações de Raios X (DRX) das amostras Cu/C em que os picos  $35^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $63^\circ$  são referentes aos planos cristalográficos (111), (202) e (113) respectivamente do CuO (JCPDS # 45-0937).

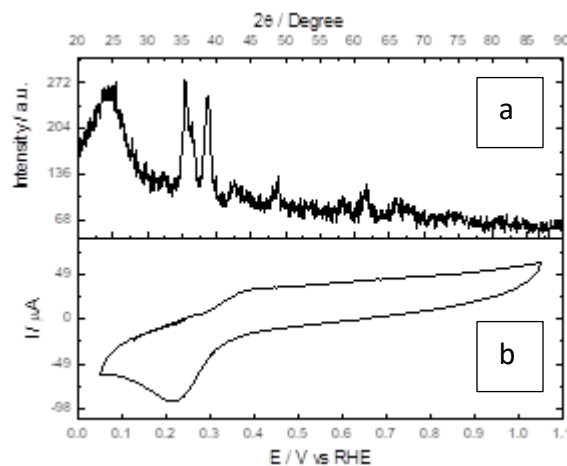


Figura 1. (a) DRX de Cu/C (b) Voltametria cíclica de Cu/C em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Enquanto o  $\text{CuO}_2$  (JCPDS # 05-0667) foi observado em  $\sim 36^\circ$  (111),  $\sim 39^\circ$  (200) e  $\sim 62^\circ$  (220). O suporte de carbono (JCPDS # 50-926) foi identificado no pico  $\sim 25^\circ$  (002).

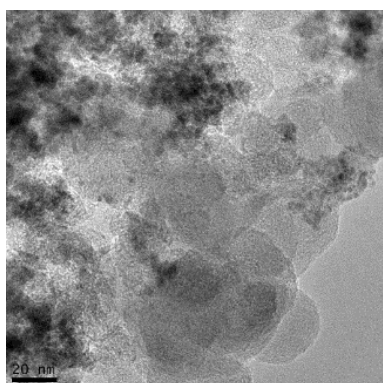


Figura 2. Microscopia de MET de Cu/C.

Na figura 1-b são observados em 0.35V o pico de oxidação e em 0.22 V o pico de redução referente ao par  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  como reportado por Amayreh et al.<sup>4</sup>. Na figura 2 é possível observar a microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Cu/C com a presença de altos aglomerados de Cu dispersos no suporte de C. Na figura 2-a temos um gráfico de corrente pelo potencial em que em 0,2 observamos a redução do Cu e os demais picos entre  $-0.5$  e  $-0.6$  estima-se que estejam relacionados a redução do  $\text{N}_2$ .

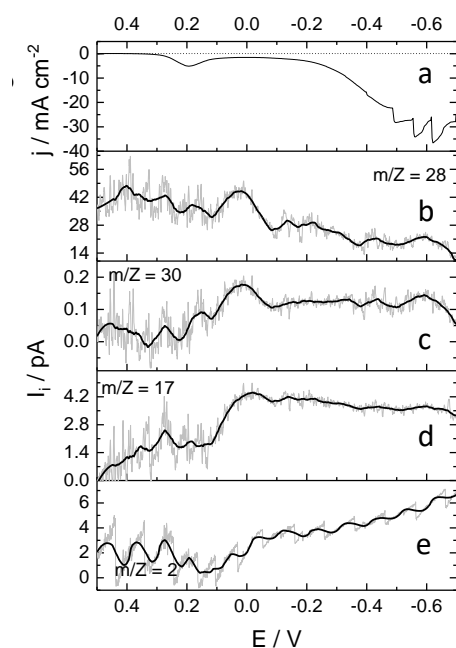


Figura 3. (a) Redução eletroquímica do  $\text{N}_2$  em cátodo Cu/C em temperatura ambiente. (b) Medida da corrente iônica de  $\text{N}_2$ . (c) Medida da corrente iônica de  $\text{N}_2\text{H}_2$ . (d) Medida da corrente iônica de  $\text{NH}_3$ . (e) Medida da corrente iônica de  $\text{H}_2$ .

As figuras 3b-c-d-e estão relacionadas aos valores obtidos dos sinais de intensidade de corrente obtidos pelo espectrômetro de massas de cada massa em relação ao potencial aplicado.

## Conclusões

A reação de obtenção de  $\text{NH}_3$  por redução de  $\text{N}_2$  estudada utilizando os eletrodos de Cu/C apresentou uma resposta significativa no espectro de massas e em 0V apresentou uma eficiência faradaica de  $38.4 \mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$  indicando um bom rendimento de obtenção de  $\text{NH}_3$  de 42.5%.

## Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento

CAPES (88882.315566/2019-01), CINE-SHELL (ANP)/FAPESP (2017/11937-4), CNPq (302709/2020-7) FAPEAM (012/2021 - POSGFE) por seu suporte.

<sup>1</sup>LI, Wenyi *et al.* Efficient electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia with aqueous silver nanodots. *Communications Chemistry*, v. 4, n. 1, p. 1-11, 2021.

<sup>2</sup> WANG, Teng *et al.* A high-performance 75 W direct ammonia fuel cell stack. *Cell Reports Physical Science*, v. 3, n. 4, p. 100829, 2022.

<sup>3</sup> FOSTER, Shelby L. *et al.* Catalysts for nitrogen reduction to ammonia. *Nature Catalysis*, v. 1, n. 7, p. 490-500, 2018.

<sup>4</sup> AMAYREH, Mohammad; HOURANI, Wafa; HOURANI, Mohammed Khair. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Copper in Multivitamin-Mineral Formulations using Iodine-Coated Platinum Electrode. *Methods*, v. 16, n. 1, p. 48-56, 2021.