

Nuovi orientamenti per la sintesi dell'ammoniaca in condizioni blande

Original

Nuovi orientamenti per la sintesi dell'ammoniaca in condizioni blande / Rossetti, I.; Bella, F.. - In: LA CHIMICA E L'INDUSTRIA. - ISSN 2283-544X. - ELETTRONICO. - V:4(2021), pp. 46-51. [10.17374/CI.2021.103.4.46]

Availability:

This version is available at: 11583/2947903 since: 2021-12-28T13:57:59Z

Publisher:

Società Chimica Italiana

Published

DOI:10.17374/CI.2021.103.4.46

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

Ilenia Rossetti^a, Federico Bella^b^aGruppo di Impianti Chimici e Chimica Industriale
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano^bGruppo di Elettrochimica
Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino

NUOVI ORIENTAMENTI PER LA SINTESI DELL'AMMONIACA IN CONDIZIONI BLANDE

Il processo Haber-Bosch per la produzione dell'ammoniaca ha segnato una svolta nella società del Novecento, grazie alla possibilità di produrre fertilizzanti su larga scala (responsabili del boom demografico del secolo scorso). Tuttavia, nel panorama odierno della chimica industriale, questo processo ultracentenario è tra i più impattanti in termini di domanda energetica ed emissioni di CO₂. Ciò ha motivato i ricercatori ad esplorare processi elettrochimici e fotocatalitici come alternativa all'Haber-Bosch, mirando alla produzione di ammoniaca in condizioni blande.

Introduzione

L'ammoniaca è uno dei composti di base più importanti della chimica industriale. La capacità produttiva mondiale ammontava nel 2018 a 230 milioni di tonnellate annue, con previsioni di crescita a 290 milioni entro il 2030. Viene principalmente utilizzata per la produzione di fertilizzanti (ca. 80%), di acido nitrico e nitrati, tra cui le applicazioni nel campo degli esplosivi e, in minor misura, nel campo dei polimeri, delle fibre e come refrigerante. L'ammoniaca sta subendo una potente rivisitazione come vettore energetico in grado di stoccare l'idrogeno ed essere eventualmente utilizzata direttamente come combustibile a basso impatto ambientale [1].

Industrialmente viene prodotta da azoto ed idrogeno mediante il processo di Haber-Bosch, su cui si basano i principali impianti di produzione, che vantano capacità unitarie elevatissime, fino a 2-3.000 t/giorno, con ulteriore prospettiva di ampliamento. La reazione è esotermica, favorita termodinamicamente ad alta pressione, ma cinematicamente limitata dalla stabilità della molecola di azoto. In assenza di catalizzatori è praticamente impossibile ottenere rese significative. I catalizzatori più utilizzati sono a base di Fe, originariamente ottenuto dalla riduzione della magnetite, più recentemente della wüstite. Materiali

sviluppati più recentemente sono a base di Ru o costituiti da miscele bimetalliche. A seconda del catalizzatore utilizzato, si opera tra 10 e 30 MPa e tra 300 e 500 °C, condizioni eccezionalmente gravose e che impongono un cospicuo dispendio energetico nella fase di compressione del gas di sintesi. Inoltre, l'idrogeno viene di norma prodotto a monte con tecnologie selezionate in base alle materie prime disponibili, prevalentemente gas naturale, nafta o combustibili solidi. Il processo predominante è lo steam reforming della nafta o del gas naturale, che deve essere finemente integrato al "loop" di sintesi dell'ammoniaca, armonizzandone, ad esempio, la pressione di esercizio. Questo stadio, oltre ad un contributo della fase di compressione, è responsabile delle emissioni di CO₂ del processo, ingenti, visti i volumi in gioco. Approssimativamente si assume una stima di 1,8 t CO₂/t NH₃, che sulla produzione mondiale copre 1-1,5% delle emissioni annue di CO₂. L'impatto è enorme anche sul consumo di risorse primarie, ammontando, ad esempio, al 3-5% del consumo mondiale di gas naturale ogni anno.

Da un lato, quindi, si cerca di rispondere alle criticità intrinseche del processo migliorando le performance del catalizzatore, cercando soluzioni per una sintesi alla minima pressione consentita, intensificando il



processo anche con una migliore integrazione tra le operazioni upstream e downstream, intervenendo su uno degli stadi meno efficienti, cioè la produzione di H_2 . D'altro canto, le previsioni di crescita della produzione e la diversificazione degli utilizzi previsti anche in ambito energetico impone la realizzazione di soluzioni a maggior impatto, che rappresentino una soluzione più sostenibile dal punto di vista ambientale (ed ovviamente anche economico) rispetto ai processi termocatalitici attuali. Nel seguito si analizzeranno due soluzioni che recentemente vedono un interesse crescente: l'attivazione dell'azoto per via elettrochimica e fotocatalitica.

Riduzione elettrochimica dell'azoto

La reazione elettrochimica di riduzione dell'azoto (E-NRR) è recentemente emersa come una tecnologia promettente per la sintesi dell'ammoniaca e ha attirato un'enorme attenzione da parte della comunità scientifica. Il processo E-NRR utilizza azoto (o aria), acqua ed elettricità (derivata da fonti rinnovabili che non producono gas ad effetto serra), rendendo questo processo sostenibile, semplice ed economico. Inoltre, la riduzione dell'azoto in ammoniaca può essere ottenuta in elettroliti liquidi in condizioni ambientali e ad un potenziale fisso [2]. Tuttavia, la bassa efficienza faradaica (FE) e la resa minima di ammoniaca, insieme alla presenza di reazioni collaterali, come la formazione di idrazina e la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER), sono i principali ostacoli del processo di sintesi dell'ammoniaca tramite E-NRR. Secondo il Dipartimento di Energia degli Stati Uniti d'America, la sintesi elettrochimica dell'ammoniaca mira ad un valore di FE del 90%, una resa di ammoniaca pari a $10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, un'efficienza energetica del 60%, una densità di corrente di 300 mA cm^{-2} e un tasso di degradazione del catalizzatore dello 0,3% su 1.000 h; si tratta globalmente di obiettivi molto ambiziosi [3].

In questo contesto, progettare un sistema che possa migliorare le prestazioni del processo E-NRR, *in primis* contrastando la competizione di quello HER, rappresenta una sfida importante sulla quale sono attive diverse cordate industriali e acca-

demiche, anche con importanti finanziamenti della Commissione Europea. La strategia comune include la progettazione di catalizzatori eterogenei con un'adeguata strutturazione dei siti attivi e la scelta di un elettrolita appropriato per regolare la solubilità dell'azoto e il processo di trasferimento del protone [4]. Pertanto, è quotidianamente sviluppata una varietà di catalizzatori eterogenei basati su metalli di transizione, ossidi metallici, carburi metallici, materiali 2D, materiali privi di metalli o a base carboniosa, nonché una vasta gamma di elettroliti. La progettazione del catalizzatore, inoltre, può beneficiare in modo significativo dei recenti progressi nei metodi di calcolo, che consentono di descrivere le reazioni chimiche in dettaglio e di comprendere l'origine dell'attività catalitica. Elettrochimicamente, la riduzione dell'azoto in ammoniaca può essere ottenuta in condizioni ambientali in tre diverse configurazioni di cella, illustrate in Fig. 1.

La preparazione di elettrocatalizzatori per E-NRR inizia con un'opportuna selezione degli elementi coinvolti, sulla base di tre considerazioni fondamentali [5]. In primo luogo, poiché l'energia di adsorbimento dell'azoto è distribuita in modo diseguale su vari elementi della tavola periodica, è opportuno scegliere gli elementi caratterizzati da bassa energia di adsorbimento di N_2 , come niobio, ferro, molibdeno, rame e titanio. Dopodiché, la superficie metallica funge da sito attivo per l'adsorbimento di azoto, quindi diventa importante sintetizzare materiali con un'elevata esposizione della superficie metallica. In ultimo, gli elementi con orbitali esterni parzialmente pieni sono preferibili, in quanto mostrano maggiore selettività per l'azoto e vengono quindi spesso incorporati nell'elettrocatalizzatore.

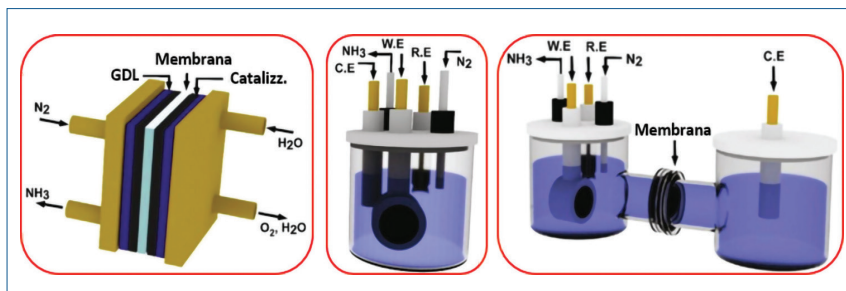


Fig. 1 - Celle elettrochimiche per la conduzione del processo E-NRR. Da sinistra a destra: cella a membrana elettrolitica polimerica, cella a compartimento singolo, cella a forma di H. Legenda: C.E. è il contro elettrodo, R.E. è l'elettrodo di riferimento e W.E. è l'elettrodo di lavoro. Riadattata da [4]

Per migliorare l'attività elettrocatalitica dei materiali proposti per il processo E-NRR sono state elaborate svariate strategie, tra le quali il controllo della superficie, l'ingegneria dei difetti e la realizzazione di materiali ibridi, secondo due principi fondamentali: 1) aumentare l'attività intrinseca per sito attivo e 2) inibire il processo HER [6]. In particolare, il controllo delle facce esposte permette di esporre le superfici altamente reattive nei confronti dei reagenti del processo NRR, migliorandone l'adsorbimento, l'attivazione e pervenendo all'idrogenazione dell'azoto con successo. In generale, si è osservato che catalizzatori amorfi sono in uno stato metastabile con abbondanti siti di coordinazione insaturi e la loro attività catalitica è superiore a quella dei catalizzatori cristallini. In questo contesto, l'ingegneria dei difetti può anche regolare la struttura elettronica e influenzare le proprietà di adsorbimento superficiale degli intermedi di reazione. Ad esempio, le vacanze di ossigeno possono modificare la struttura elettronica degli ossidi metallici per migliorare la conducibilità e possono anche agire come siti attivi per adsorbire i reagenti e gli intermedi di reazione, riducendo così la barriera energetica di attivazione. Anche il dopaggio contribuisce a regolare le capacità di adsorbimento dei reagenti e modificare le strutture elettroniche di superficie. Infine, la realizzazione di materiali ibridi può accelerare il trasferimento di elettroni e ioni, riducendo così le barriere cinetiche di reazione. Tale metodo è interessante perché consente di disperdere l'elettrocatalizzatore su un supporto con elevate area superficiale e conducibilità, che può disperdere e ridurre efficacemente l'aggregazione del catalizzatore nanostrutturato e migliorare il trasporto di carica [7].

Oltre all'aspetto di complessità legato allo sviluppo di elettrocatalizzatori selettivi per E-NRR, va anche considerato che l'ammoniaca è una molecola altamente polare con elevata solubilità in mezzi acquosi e può contaminare facilmente molte superfici, rendendo estremamente difficile misurare la quantità esatta di am-

moniaca prodotta durante il processo [8]. Addirittura, alcuni studi hanno mostrato la contaminazione dei risultati ottenuti in laboratorio da parte dell'alito umano e dei guanti utilizzati (la gomma nitrilica si ottiene per ammassidazione del propilene).

Uno dei principali problemi pratici verso lo scale-up di qualsiasi processo E-NRR è la separazione del prodotto dall'elettrolita o dal flusso di gas che esce dalla cella elettrochimica. In molti studi di letteratura c'è un flusso molto elevato di azoto (>20 mL/min) e la concentrazione di ammoniaca che esce dalla cella nel flusso di gas è diluita, raramente superiore ai 100 ppm [9]. Una procedura di laboratorio comune per separare NH_3 da N_2 prevede una trappola a base di soluzione acquosa di un acido. Tale opzione è industrialmente sensata se il desiderio è quello di produrre fertilizzanti (ad esempio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, utilizzando una trappola a base di H_2SO_4), ma aggiungerebbe step di processo costosi qualora il prodotto desiderato fosse l'ammoniaca anidra. Globalmente, basse concentrazioni di ammoniaca nei flussi di gas in uscita dal reattore di NRR costituiscono un limite all'industrializzazione, pertanto diventa fondamentale raggiungere concentrazioni di prodotto molto più elevate. In conclusione, il processo E-NRR è ancora lontano dal raggiungimento di prestazioni che ne consenti-

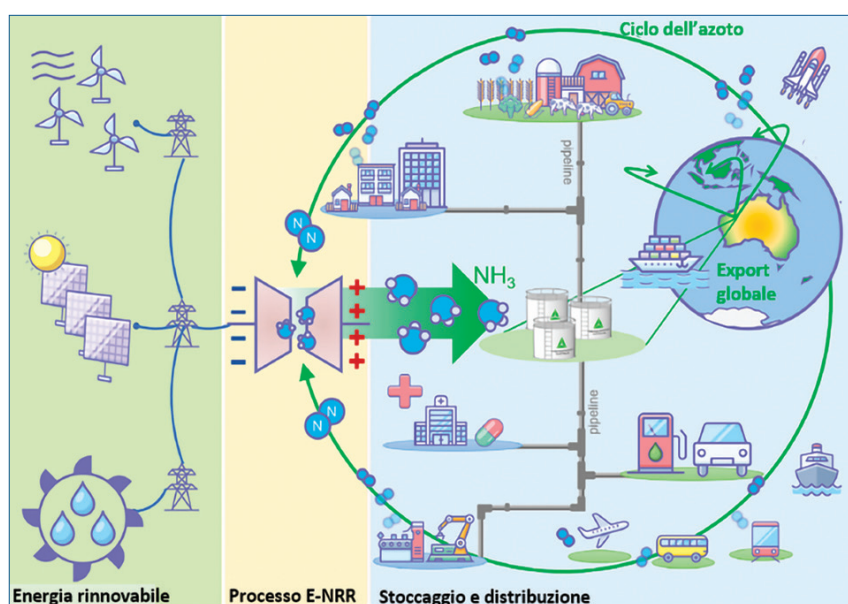
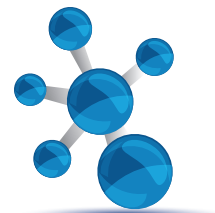


Fig. 2 - Scenario globale ambito dalla comunità scientifica che opera nel campo del processo E-NRR: l'utilizzo delle rinnovabili alimenta la conversione elettrochimica di azoto in ammoniaca e fertilizzanti. L'ammoniaca sarà utilizzata anche come combustibile di motori elettrici. Riadattata da [10]



rebbero l'applicabilità industriale a stretto giro, ma il numero di nuovi materiali quotidianamente pubblicati sulle riviste internazionali è in rapida ascesa e diversi attori industriali stanno iniziando ad affiancare le realtà accademiche per fare sinergia. L'opportunità di creare, infatti, un mercato globale basato sull'ammoniaca sintetizzata a basso impatto e utilizzata anche come combustibile (Fig. 2) costituisce un'ambizione di difficile rinuncia e merita i più intensi sforzi da parte della comunità scientifica.

Riduzione fotocatalitica dell'azoto

Vari processi fotocatalitici sono ampiamente studiati da alcuni decenni come possibile metodo per attivare termodinamicamente e/o cineticamente delle reazioni chimiche, utilizzando fonti di luce UV o visibile e, in prospettiva, energia solare. Di norma si tratta di reazioni condotte a temperatura e pressione ambiente, quindi appetibili per tutte le applicazioni che invece industrialmente richiedono condizioni operative drastiche, come appunto la sintesi dell'ammoniaca. La fotocatalisi eterogenea si basa sull'uso di un semiconduttore che, assorbendo radiazione di energia superiore al proprio band gap, promuove un elettrone in banda di conduzione, da utilizzarsi per reazioni di riduzione come quella di interesse. Il circuito poi è chiuso dalla saturazione della lacuna elettronica rimasta in banda di valenza mediante donazione di elettroni da parte di una molecola che si ossida, detta "hole scavenger".

La riduzione fotocatalitica di N_2 ad NH_3 offre l'indubbio vantaggio di una reazione svolgibile in condizioni ambientali e con reagenti abbondanti e poco costosi (azoto o aria ed acqua come fonte di idrogeno). Occorre però chiarire subito che le produttività attualmente in gioco sono molto basse (dell'ordine della decina di $mg_{NH_3}/h g_{cat}$), e richiedono quindi un significativo cambio di marcia prima di poter pensare ad un'applicazione pratica.

Le motivazioni della ridotta produttività sono in parte comuni a tutti i processi fotocatalitici, come l'inefficienza nell'assorbimento di un'ampia porzione di spettro solare e la ricombinazione dissipativa tra buche ed elettroni fotogenerati, un fenomeno di ordini di grandezza più rapido rispetto alle reazioni superficiali da promuovere. D'altro canto, alcuni aspetti sfidanti sono legati alla reazione specifica.

In primo luogo, come per la sintesi di Haber-Bosch, l'inerzia del triplo legame dell'azoto (energia di legame 945 kJ/mol, di cui 410 per la rottura del primo) ne ostacola un'idrogenazione diretta o la rottura. Inoltre, la separazione tra HOMO e LUMO è molto elevata (10,8 eV), prevenendone la fotoattivazione diretta.

Storicamente si è optato per la fotoriduzione di N_2 in acqua, anche per similitudine o associazione con i processi elettrocatalitici, il che rende la riduzione dell'acqua ad idrogeno competitiva. Le due reazioni di riduzione sono simili come potenziale relativo all'elettrodo reversibile ad idrogeno, ma cinematicamente molto dissimili. La riduzione dell'azoto, infatti, richiede 6 elettroni, mentre la riduzione dell'acqua ne richiede 2, favorendo chiaramente questa seconda reazione dal punto di vista cinetico. Il meccanismo di reazione prevede anche la formazione di intermedi ad alta energia, come esemplificato nella scala dei potenziali delle reazioni coinvolte (Fig. 3) e negli schemi di meccanismo proposti (Fig. 4) [11].

Sono stati proposti un meccanismo dissociativo e uno associativo. Nel primo caso si procede alla totale rottura del triplo legame dell'azoto e l'idrogenazione avviene su N, mentre nell'associativo N_2 si combina con la superficie del catalizzatore e viene idrogenato direttamente. La rottura del legame dell'azoto avviene poco prima del rilascio di NH_3 . Il meccanismo associativo è ulteriormente suddiviso in alternato (i due atomi di azoto sono alternativamente idrogenati e le due molecole di NH_3 vengono rilasciate in sequenza) e distale (prima viene completamente idrogenato l'atomo di azoto più lontano dalla superficie e successivamente al rilascio della prima molecola

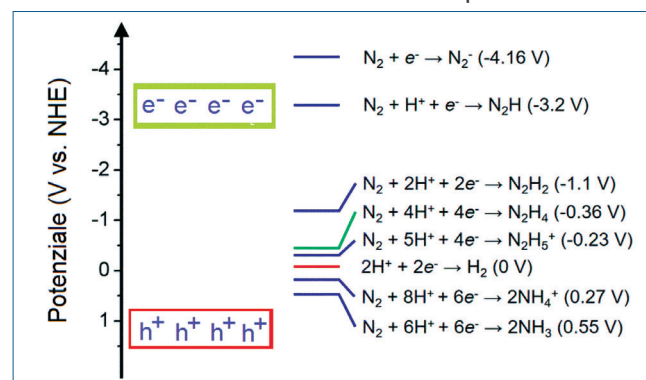


Fig. 3 - Potenziali di banda di un ipotetico semiconduttore fotoattivato e scala dei potenziali delle reazioni di interesse. Riadattata da [11]

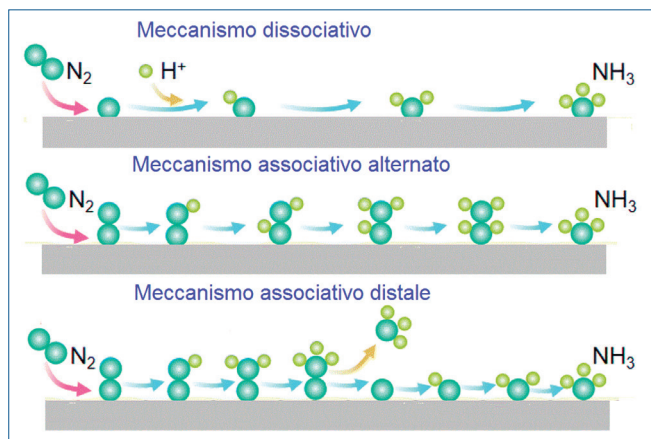


Fig. 4 - Meccanismi proposti per la riduzione di N_2 .
Riadattata da [11]

di NH_3 si inizia l'idrogenazione del secondo azoto. Il processo di Haber-Bosch viene interpretato secondo un meccanismo dissociativo, mentre la riduzione fotocatalitica ed elettrocatalitica di N_2 vengono in genere interpretati secondo un meccanismo associativo, che richiede meno energia per la dissociazione del triplo legame [12]. Tuttavia, sono stati anche forniti elementi a supporto dell'ipotesi di un meccanismo dissociativo promosso da "hot electrons" in plasmone superficiali [13].

La scelta di materiali che abbiano una buona capacità di adsorbire ed attivare N_2 di solito implica una buona affinità anche per l'evoluzione di H_2 , rendendo necessario di solito l'uso di co-catalizzatori che migliorino la selettività del sistema. Anche per il processo fotocatalitico, come per quello catalitico, si può realizzare una sorta di grafico a vulcano [14]: per fasi attive che legano l'azoto troppo debolmente, lo stadio limitante è l'adsorbimento riduttivo a $*N_2H$, mentre se il legame è forte lo stadio limitante è di solito l'idrogenazione progressiva a $*NH$, $*NH_2$ o l'evoluzione a NH_3 . Idealmente, cioè, il metallo dovrebbe stabilizzare il reagente, ma non gli intermedi.

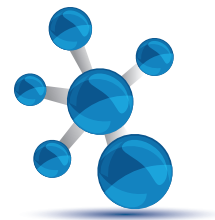
Un altro aspetto spesso sottovalutato è la corretta quantificazione della produttività di ammoniaca, trattandosi di soluzioni acquose a bassa concentrazione, che peraltro pongono serie problematiche di scale up per il recupero dell'ammoniaca prodotta.

Tutto ciò premesso, sono state sviluppate diverse strategie per rispondere alle varie criticità.

Ad esempio, per fotocatalizzatori a base di TiO_2 o di BiO_x (ad es. $BiOCl$ o $BiOBr$), il miglioramento dell'at-

tivazione di N_2 si ottiene mediante un'attenta ingegnerizzazione della superficie, soprattutto mediante formazione di vacanze d'ossigeno [15]. Il ruolo delle vacanze d'ossigeno è doppio, da un lato fungono da centro per l'attivazione di N_2 , dall'altro da trappola per elettroni, migliorando la sopravvivenza della coppia buca-elettrone. Alternativamente, lo sviluppo di strutture 2D consente un più rapido trasferimento ed una più efficace separazione di carica [16]. Ad esempio, l'adsorbimento di N_2 su vacanze d'ossigeno nel caso della titania avviene per trasferimento elettronico dalla vacanza all'orbitale antilegante dell'azoto adsorbito [17]. Strutture 2D ultrasottili di titania espongono più vacanze d'ossigeno agli spigoli, aumentando quindi l'attivazione dell'azoto. Nel caso si utilizzi Au come co-catalizzatore, l'azione viene ampliata: N_2 viene attivato su vacanze d'ossigeno, si ha l'iniezione di hot electrons fotogenerati nel metallo verso la banda di conduzione della titania, l'intrappolamento degli hot electrons negli stati difettivi indotti dalle vacanze e, quindi, la riduzione dell'azoto così attivato [18]. Attenzione viene posta soprattutto alla realizzazione di materiali 2D di varia composizione, particolarmente interessanti perché combinano alta area superficiale e una ridotta distanza per il trasferimento di carica [19]. Inoltre, è possibile ingegnerizzare la posizione delle bande in base al numero di strati di materiale e la presenza di difetti per modulare la presenza di vacanze (per l'attivazione di N_2) e per l'estensione del campo di assorbimento della radiazione. Esempi di strutture 2D di interesse sono i "layered double hydroxydes" (LDHs), C_3N_4 (attivo anche nel visibile ed in grado di attivare N_2 su vacanze di azoto), il grafene ed i solfuri metallici (questa volta attivi grazie alla presenza di vacanze di zolfo) [20].

La problematica di sviluppare materiali che abbiano un band gap compatibile con lo spettro solare non è semplice per questa reazione. In taluni casi si adotta una strategia basata su un singolo materiale (di solito un ossido). Ad esempio, $Bi_3FeMo_2O_{12}$ offre potenziali di banda compatibili con i potenziali redox delle specie coinvolte e un band gap limitato (2,25 eV, attivo quindi nel visibile) [21]. In questo caso sono state anche formate vacanze d'ossigeno mediante trattamento termico in atmosfera riducente, anche se il sito attivo per la riduzione di N_2 sembra essere per questi materiali un centro Mo-O-Fe.



Nella maggior parte dei casi si opta invece per la realizzazione di etero-giunzioni, di tipo I, di tipo II (le più applicate in questo caso), Z-scheme o mediante aggiunta di un metallo. L'accoppiamento di metalli o semiconduttori diversi svolge la funzione primaria di migliorare la separazione di carica, ma, nel caso particolare di giunzione tra materiali con minore band gap, l'ulteriore vantaggio è l'ampliamento dello spettro utile della radiazione incidente. È il caso ad esempio di AgCl/Bi₂O₃ [22] o BiOCl/Bi₂O₃ [23].

In conclusione, l'attivazione fotocatalitica dell'azoto è possibile utilizzando vari materiali. Attualmente la produttività è scarsa, *in primis* per l'intrinseca inefficienza dei materiali semiconduttori, accoppiata all'estrema inerzia della molecola da attivare. Per contro, il meccanismo di reazione e la natura dei siti attivi sono abbastanza acclarati, per i materiali più comuni, almeno. Ciò, in aggiunta allo sviluppo di strategie sempre più consolidate di ottimizzazione di altri processi fotocatalitici, consentirà nel breve futuro di orientare lo sviluppo di materiali appositamente ingegnerizzati per questa specifica reazione.

Conclusioni

In questo contributo sono stati presentati i principali scenari nel campo dei processi elettrochimici e fotocatalitici per la produzione di ammoniaca e fertilizzanti. Questi processi avvengono in condizioni di temperatura e pressione ambiente, spesso in solventi acquosi e ridurrebbero drasticamente l'impatto ambientale dell'attuale processo Haber-Bosch. Tuttavia, allo stato dell'arte le prestazioni di tali processi sono ancora lontane dal renderli appetibili dal punto di vista industriale, ma la ricerca a livello internazionale è estremamente fervida. L'ammoniaca è uno dei tre principali prodotti chimici su scala mondiale e un suo processo produttivo a basso impatto e decentrato consentirebbe un enorme traguardo nel campo della chimica industriale sostenibile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Valera-Medina *et al.*, *Energy Fuels*, 2021, **35**, 6964.
- [2] S. Chen *et al.*, *ChemElectroChem*, 2020, **7**, 3028.
- [3] S. Ummayy, Renewable Energy to Fuels Through Utilization of Energy Dense Liquids (REFUEL) Program Overview, 2016, 1.
- [4] A.R. Singh *et al.*, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 706.
- [5] Y. Liu *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 6694.
- [6] Y. Ren *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2021, **14**, 1176.
- [7] H. Wei *et al.*, *ChemSusChem*, 2020, **13**, 5614.
- [8] G. Zhang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003294.
- [9] C.C. Leong *et al.*, *Catal. Today*, 2021, **370**, 2.
- [10] D.R. MacFarlane *et al.*, *Joule*, 2020, **4**, 1186.
- [11] Y. Huang *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 4978.
- [12] G. Zhang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003294.
- [13] C. Hu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 7807.
- [14] Z. Yan *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 1902020.
- [15] H. Li *et al.*, *Nanoscale*, 2016, **8**, 1986.
- [16] J. Di *et al.*, *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1807576.
- [17] G. Zhang *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 334.
- [18] J. Yang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 8497.
- [19] G. Zhang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003294.
- [20] S. Sun *et al.*, *Appl. Catal., B*, 2017, **200**, 323.
- [21] B. Liu *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, **166**, H3091.
- [22] C. Xiao *et al.*, *ACS Sust. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 10858.
- [23] J. Shang *et al.*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2019, **30**, 17956.

New Guidelines for the Synthesis of Ammonia in Mild Conditions

The Haber-Bosch process for the production of ammonia marked a turning point in the twentieth century society, thanks to the possibility of producing fertilizers at a large scale (leading to a demographic boom). However, in the current industrial chemistry scenario, such a century-old process is among the most impacting in terms of energy demand and CO₂ emissions. This motivated the researchers to explore electrochemical and photocatalytic processes as alternatives to the Haber-Bosch one, aiming at ammonia production under mild conditions.