

Tribochemische Aktivierung von Eisenoxid für die Reduktion von NO mit CO: Wie Gitterbaufehler die katalytische Aktivität beeinflussen können

Thomas Rühle, Olaf Timpe, Norbert Pfänder und Robert Schlögl*

Die Spaltung der NO_x -Moleküle in ihre Elemente ist eine wichtige Aufgabe der Umweltkatalyse.^[1] Massive Metalloxide sind prinzipiell eine geeignete Substanzklasse^[2] und daher schon seit langem als mögliche Katalysatoren in der Diskussion,^[3] waren aber weder genug aktiv noch hinreichend stabil gegenüber Reduktion.

Das nichttoxische Eisenoxid chemisorbiert NO sehr gut^[4] und ist daher ein aussichtsreiches Material, sofern die aktiven Zentren durch ein Reduktionsmittel wie CO regeneriert werden können.^[5] Eisenoxid-Nanoteilchen werden derzeit intensiv bei NO-Reduktionsprozessen untersucht.^[6] Nichtstationäre kinetische Messungen^[7] ergaben, dass Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) NO an Defekten des Sauerstoffteilgitters adsorbiert und aktiviert.^[8] Über einen intermediären Schritt zu N_2O wird schließlich N_2 gebildet. Die Regeneration des aktiven Zentrums erfolgt durch Reaktion von CO mit Sauerstoff. Eisenoxid weist gegenüber vielen anderen Katalysatoren eine hohe Selektivität zugunsten von N_2 , aber nicht von N_2O auf,^[6,9] was für die Anwendung als Umweltschutzkatalysator von großer Bedeutung ist.

Wird die Reaktion von CO nicht auf die aktiven Zentren der Oberfläche beschränkt, so läuft die Chemie der Hochtemperaturreduktion von Eisenoxid ab und der Katalysator wird schnell deaktiviert. Dieser Reaktionszweig erfordert eine Diffusion von Eisen aus dem Volumen an die Oberfläche.^[10] Somit ist es erforderlich, einerseits die Zahl der aktiven Zentren zu maximieren, aber auch die Volumendiffusion von Eisen zu kontrollieren.

Die tribochemische (d. h. durch Zerreiben hervorgerufene) Aktivierung von käuflichem Hämatit führte zu einer deutlichen Verbesserung der Materialeigenschaften als Katalysator. Das Umsatz-Temperatur-Profil (Abbildung 1) zeigt eine erhebliche Erhöhung der katalytischen Aktivität nach dem Mahlen. Bei der Einsatztemperatur des nichtaktivierten Oxids weist die aktivierte Probe bereits ihre maximale Aktivität auf. Relativ zu geträgerten Oxidpartikeln,^[7] die zu aktiven Katalysatoren mit einer inneren Oberfläche von $302\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ führen, ist der hier vorgestellte Katalysator mit einer inneren Oberfläche von nur $8,2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ erheblich aktiver, wie der Vergleich der Messwerte bei 50% Umsatz (hier 482 K, geträgerte Probe 578 K) und bei 80% Umsatz (hier 532 K, geträgerte Probe 615 K) ausweist. Der Vergleich der nahezu gleichartig verlaufenden NO-Umsatz- und CO_2 -Ausbeutekurven in Abbildung 1 macht die ausgezeichnete Selektivität^[11] des Katalysators zugunsten von N_2 deutlich, die hier auch ohne Trägerung auf hoch oberflächenreicher Aktivkohle

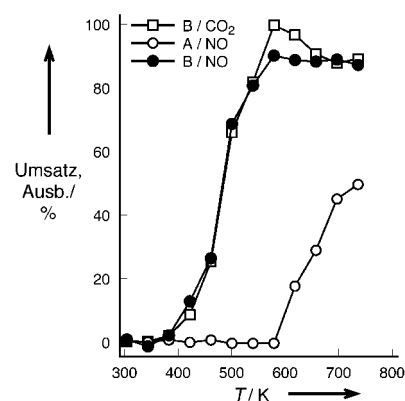


Abbildung 1. Umsatz-Temperatur-Profil der NO-CO-Reaktion an reinen, nichtaktivierten (A) und aktivierten Eisenoxiden (B). (Bei B/ CO_2 handelt es sich nicht um die Umsatz-, sondern die Ausbeutekurve.) Durch die Aktivierung wurde die Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Oberfläche nicht messbar gegenüber dem Ausgangswert verändert. Die modifizierte Verweilzeit^[7] betrug in allen Fällen 100 kg mol^{-1} .

und Zusatz von Promotoroxiden erreicht wird,^[12] und weist auf eine hohe Stabilität des gemahlten Eisenoxids gegenüber irreversibler Reduktion hin.

Die Wirkung der tribochemischen Behandlung auf die Aktivität wird durch den Vergleich der Aktivierungsenergien der NO-Reduktion von Eisenoxid mit einem hochdispersen Platinkatalysator^[13] verdeutlicht. Abbildung 2 zeigt die Arrhenius-Auftragung entsprechender Daten aus stationären

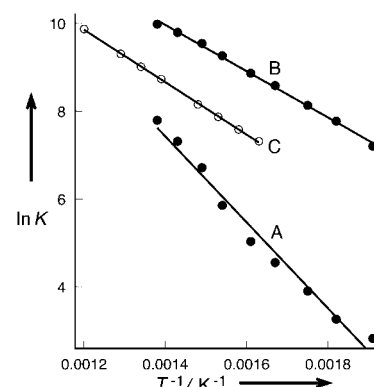


Abbildung 2. Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien aus dem NO-Umsatz; A) nicht aktiviertes Eisenoxid, B) Platin auf Aluminiumoxid, C) aktiviertes Eisenoxid. Die Messfehler sind etwa doppelt so groß wie die Punkte für die Probe A.

Messungen. Die Aktivierung verbessert die spezifische Aktivität des Eisenoxides gegenüber der von geträgertem Platinmetall. Zudem verringerte sich die scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion an Eisenoxid von 82 auf 45 kJ mol^{-1} und entspricht damit in etwa derjenigen des Platinkatalysators von 50 kJ mol^{-1} (einem Wert, der gut mit Literaturwerten^[14] übereinstimmt). Dies ist insofern bemerkenswert, als dass sich die Mechanismen der Reaktion auf Platin und der auf Eisenoxid unterscheiden.^[15]

Die katalytische Aktivität blieb über einen Zeitraum von 30 Stunden, in dem mehrfach die Konzentrationen der Eduktgase und die Temperatur schrittweise verändert wurden, unverändert. Dies belegt die ausgezeichnete Stabilität

[*] Prof. Dr. R. Schlögl, Dipl.-Chem. T. Rühle, Dr. O. Timpe, N. Pfänder
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4401
E-mail: schloegl@fhi-berlin.mpg.de

der aktiven Zentren bis zu einer Maximaltemperatur von 773 K. Auch eine thermische Vorbelastung bis auf 873 K wirkte sich nicht negativ auf das katalytische Verhalten aus.

Die chemische Stabilität nach der Aktivierung wurde durch Pulsbelastung unter reduktiven Bedingungen getestet. In Abbildung 3 sind Pulsantworten auf CO (5% in He als

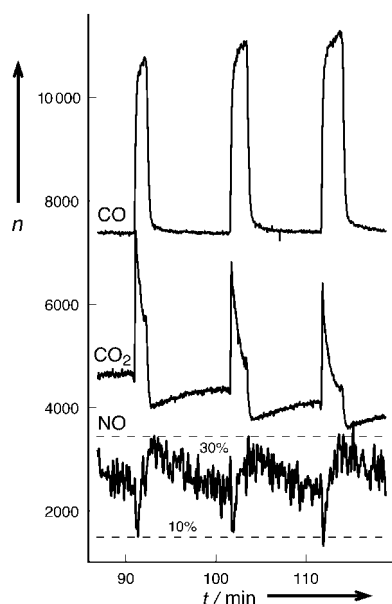


Abbildung 3. Pulsantworten eines aktivierten Katalysators auf die Zugabe von CO (5% in He als Trägergas) zum Reaktionsgasgemisch. n = IMR-MS-Zählrate [Ereignisse pro Sekunde].

Trägergas) bei 673 K gezeigt. Nach einer sehr kurzen Episode verbesserter NO-Umsätze geht die SCR-Aktivität (SCR = selective catalytic reduction) auf 70% Umsatz zurück und erholt sich in einem langsamen Prozess nach Abschaltung der reduktiven Pulse wieder auf den Anfangswert. Der Regenerationsprozess mit einer Zeitkonstanten von etwa 5 min wird einer Reoxidation von Eisenzentren im Volumen zugeordnet. Diese entstehen in einer schnellen Reaktion unter Einwirkung von CO, wie die CO₂-Pulsantworten in Abbildung 2 nahelegen. Die nichtaktivierte Probe wurde durch einen einzigen derartigen CO-Puls bereits irreversibel und vollständig deaktiviert.

Da oberflächennahe Defekte des Sauerstoffteilgitters im Hämatit für die katalytische Wirksamkeit verantwortlich sein dürften, kommt der Stabilität des aktivierten Katalysators gegenüber gasförmigem Sauerstoff eine große Bedeutung zu. Abbildung 4 verdeutlicht, dass die Selektivität der SCR-Reaktion in Gegenwart von Sauerstoff (2% in He) zwar erheblich zurückgeht, sich jedoch schnell regeneriert. Die nicht spiegelbildlich ausgeprägten Formen der Pulsprofile von CO und CO₂ weisen darauf hin, dass außer der erwarteten Konkurrenz von SCR-Reaktion und vollständiger Oxidation des CO noch weitere Prozesse ablaufen. Bei längerer Einwirkung von Sauerstoff zeigt der CO₂-Umsatz ein transientes Verhalten, das durch eine Verbrennung von Kohlenstoff gekennzeichnet ist, der nicht unmittelbar aus der Gasphase stammt. Offenbar kann der Katalysator in einem bestimmten Oxidationszustand der Oberfläche, der höher als derjenige

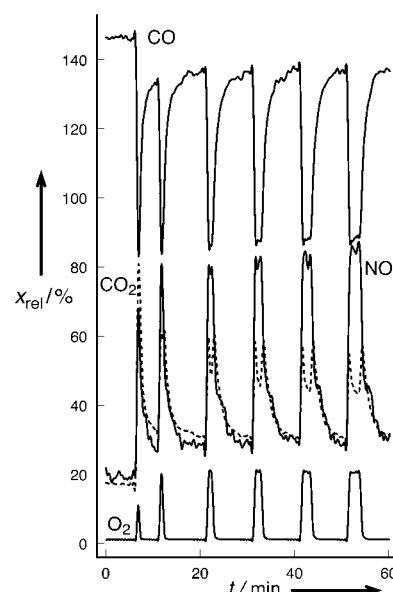


Abbildung 4. Pulsantworten eines aktivierten Katalysators auf die Zugabe von O₂ (2% in He als Trägergas) zum Reaktionsgasgemisch. Die Pulsantwort im CO₂-Kanal ist gestrichelt dargestellt. x_{rel} = relative Menge [%].

des stationären Betriebes ist,^[16] CO speichern. Als Antwort auf die Zusammensetzung der Gasphase ändert die Oberfläche des Eisenoxides ihre Zusammensetzung^[17] und dadurch auch ihre Bedeckung mit CO und NO. Somit beobachten wir eine Veränderung der Selektivität der SCR-Reaktion und einen Speichereffekt für CO.

Das katalytische Verhalten weist darauf hin, dass die tribochemische Aktivierung zu einer erheblicher Fehlordnung im Sauerstoffteilgitter der Oberfläche geführt hat, ohne dass eine irreversible Desaktivierung durch Reduktion eintritt. Die Limitierung der katalytischen Aktivität durch Diffusionsvorgänge im Sauerstoffteilgitter wurde durch Modellierung nichtstationärer kinetischer Messungen der N₂O-Reduktion an geträgertem Eisenoxid bestätigt.^[18] Die dort gefundene Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion entspricht mit 47 kJ mol⁻¹ sehr gut dem hier ermittelten Wert der aktivierten Probe.^[19]

Eine erhebliche Veränderung der inneren Struktur des Hämatits wurde durch Untersuchung der Mikrostruktur mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachgewiesen. Die charakteristischen Ergebnisse sind in Abbildung 5 zusammengefasst. Abbildung 5A zeigt am Rand eines Oxidpartikels ein durch das Mahlen entstandenes Nanoteilchen (grün), das von einer amorphen Schicht umgeben ist, welche auch die äußere Oberfläche des Partikel bildet. Die innere Struktur der polykristallinen Partikel^[20] ist stark gestört (Abbildung 5B und C). Amorphe Regionen (grün in Abbildung 5B, blau in Abbildung 5C) und Brüche in den (104)-Netzebenen (grün in Abbildung 5C) lassen eine Behinderung der Eisenionen-Wanderung im Volumen, welche unter den hier vorliegenden Bedingungen die Reduktion zu Eisen kontrolliert,^[21] als plausibel erscheinen. Abbildung 5D zeigt die intakte Struktur des ungemahlten Ausgangsmaterials, das keine amorphe Deckschicht aufweist (rot in Abbildung 5D). Das Beugungsbild des aktivierten Hämatits

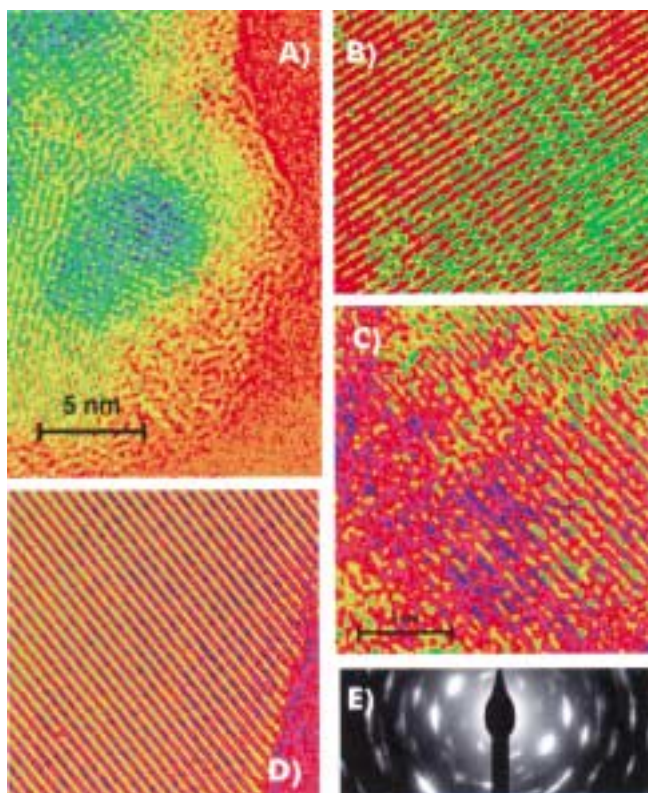


Abbildung 5. TEM-Aufnahmen (Philips CM200FEG, 200 kV, Proben in CCl_4 ultraschalldispersiert, auf Kohlelochfolie gemessen) eines aktivierten Katalysators (Bilder A–C) und des unbehandelten Materials (Bild D). In den Bildern A–C sind jeweils die (104)-Netzebenen mit einem mittleren Abstand von 0,27 nm zu erkennen, im Bild D die (012)-Netzebenen mit einem Abstand von 0,37 nm. Die gekreuzten Netzebenen im Oxidcluster (grün) in Bild A entsprechen den (024)-Netzebenen mit einem Abstand von 0,18 nm. E) Beugungsbild des aktivierten Katalysators.

(Abbildung 5E) zeigt keine Fremdphasenreflexe und weist auf das Nebeneinander von gestört kristallinen Bereichen (verbreiterte punktförmige Reflexe) und stark amorpher Substanz (Ringstrukturen) hin. Das Röntgenpulverdiagramm^[22] deutet ebenfalls nicht auf eine Fremdphase, aber auf einen Verlust von rund 90 % der Streukraft der Probe nach der Aktivierung.

Die Inhibierung der Ionenwanderung von Eisen durch tribochemische Aktivierung bis zum „Mahlgleichgewicht“^[23] wurde durch temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) in einer Wasserstoffatmosphäre bestätigt. Aus den integrierten Masseverlusten^[24] ergab sich ein Anteil von Sauerstoffleerstellen^[25] von 1,8 Massen-%. Das Profil der zweistufigen Reaktion^[26] von Hämatit zu Magnetit (Fe_3O_4) und dann zu Eisen mit einem relativen Wasserstoffverbrauch von 1:9 belegt die Phasenreinheit der aktivierten Probe. Das Profil der Reduktion des gemahlten Materials wies zwei Doppelstrukturen im Integrationsverhältnis 10:90 auf, von denen die erste (bei 584 und 724 K) der Reduktion von kristallinem Hämatit zugeordnet werden kann und die zweite (bei 640 und 803 K) einer kinetisch verzögerten Reduktion entsprach. Die quantitative Übereinstimmung dieser Analyse mit dem Verlust der Streukraft in der Röntgenpulverbeugung zeigt, dass etwa 90 % der Masse des Hämatit amorphisiert wurden und dadurch die Reduktion kinetisch gehemmt wird.

Durch Variation der Aufheizgeschwindigkeit bei der temperaturprogrammierten Reduktion^[27] und eine Flächenzerlegung entsprechend den beiden unterschiedlich geschädigten Gitteranteilen von Hämatit ergab sich, dass die kinetische Hemmung sich nur auf die Bildung von Magnetit aus Hämatit bezieht,^[28] während die nachfolgende Reaktion zu metallischem Eisen durch die Aktivierung erheblich erleichtert^[29] wird.

Die Befunde lassen erkennen, dass es möglich ist, die Zahl der für die Katalyse benötigten Defekte im Sauerstoffgitter signifikant zu erhöhen und gleichzeitig die kinetische Stabilität des aktivierten Eisenoxides auf der Stufe des Hämatit zu vergrößern.^[30] Der scheinbare Widerspruch zur chemischen Intuition^[31] erklärt sich dadurch, dass die Metall-oxidreduktion ein mindestens zweistufiger Prozess ist, deren geschwindigkeitsbestimmende Schritte (Umordnung des Eisenteilgitters für die Magnetitbildung und Sauerstoffionen-Wanderung für die Eisenbildung) in unterschiedlicher Weise von den eingebrachten Gitterdefekten abhängen. Das Beispiel zeigt weiter, dass die kontrollierte Beeinflussung der realen Struktur im Volumen eines Materials sehr wohl interessante katalytische Verbesserungen von Aktivität und Stabilität zulässt, ohne die in der heterogenen Katalyse üblichen „Designvariablen“ chemische Zusammensetzung und Teilchengröße zu benutzen.

Experimentelles

Kommerzieller Hämatit (Fluka, 99,5 % Reinheit) wurde mit einer Retsch-Kugelmühle S2 in einer Mahlgarnitur aus Stahl aktiviert. Die Trockenmahlung führte nach 45 h (zunächst 24 h mit 50 kg m^{-2} und anschließend 21 h mit 100 kg m^{-2}) zum Mahlgleichgewicht. Die Bestimmung der Metallverunreinigungen durch Röntgenfluoreszenzanalyse vor/nach der Aktivierung ergab folgende Werte: Cu: 1130/1190; Cr: 1640/2000; Ni: 140 ppm/400 ppm. Photoelektronenspektroskopisch (XPS) konnte keine der Verunreinigungen an der Oberfläche der Proben nachgewiesen werden.

Die Aktivitätsmessungen wurden in einem Strömungsreaktor aus Quarzglas (Blindaktivität mit SiC-Ersatzfüllung: 4 % Umsatz von NO bei 723 K) unter Verwendung von 20 mg aktivierter Probe durchgeführt. Ein getrockneter Gasstrom von 100 mL min^{-1} Helium, der 1700 ppm NO und 10000 ppm CO enthielt, wurde als Edukt eingesetzt. Als Detektor diente ein ATOMIKA-1500-IMR-MS-Massenspektrometer (IMR-MS = Ionen-Molekül-Reaktions-Massenspektrometrie), mit dem unter Verwendung der Primärgase Kr, Xe und CF_3I die Gaskomponenten NO, CO, NO_2 , CO_2 ohne Querempfindlichkeiten quantitativ analysiert werden konnten. Die Menge an N_2 wurde halbquantitativ durch Elektronenstoßionisations-MS bestimmt. Für die IMR-MS-Quantifizierung wurden relative Empfindlichkeitsfaktoren von 1:100:600 für $\text{NO}:\text{CO}:\text{CO}_2$ verwendet. Zur Eichung wurde Benzol als interner Standard eingesetzt.

Eingegangen am 9. Mai 2000 [Z15104]

- [1] R. M. Heck, *Catal. Today* **1999**, 53, 519–523.
- [2] G. Mul, W. D. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **1998**, 17, 205–220.
- [3] M. Shelef, *Chem. Rev. Sci. Eng.* **1975**, 1–40; S. Okazaki, H. Kuroha, T. Okuyama, *Chem. Lett.* **1985**, 45.
- [4] G. V. Glazneva, A. A. Davidov, I. S. Sazunova, Y. M. Shchekochikin, N. P. Keier, *React. Kin. Catal. Lett.* **1978**, 9, 131–136; A. Zecchina, F. Geobaldo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. T. Palomino, C. O. Arean, *Catal. Lett.* **1996**, 42, 25–33; J. P. Contour, G. Mouvier, *J. Catal.* **1975**, 40, 342–348.
- [5] A. N. Hayhurst, A. D. Lawrence, *Combust. Flame* **1997**, 110, 351–365.

- [6] G. Centi, F. Vazzana, *Catal. Today* **1999**, 53, 683–693; X. Feng, W. K. Hall, *Catal. Lett.* **1996**, 41, 45; H. Y. Chen, W. M. H. Sachtler, *Catal. Today* **1998**, 42, 15; R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.* **1999**, 186, 254–268.
- [7] H. Randall, R. Doepper, A. Renken, *Can. J. Chem. Eng.* **1996**, 74, 586–594.
- [8] K. Otto, M. Shelef, *J. Catal.* **1970**, 18, 184.
- [9] F. Nakajima, *Catal. Today* **1991**, 10, 1.
- [10] W. M. Husslage, T. Bakker, M. E. Kock, R. H. Heerema, *Miner. Metall. Process.* **1999**, 16, 23–33.
- [11] Die heterogen katalysierte Nebenreaktion von NO mit CO zu NO₂ und Kohlenstoff konnte anhand der Abwesenheit von NO₂ in der Gasphase ausgeschlossen werden.
- [12] K. Jurczyk, R. S. Drago, *Appl. Catal. A* **1998**, 173, 145–151.
- [13] T. Rühle, H. Schneider, J. Find, D. Herein, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, D. Nachtigall, S. Arelt, U. Heinrich, *Appl. Catal. B* **1997**, 14, 69–84.
- [14] P. Löff, B. Kasemo, S. Anderson, A. Frestadt, *J. Catal.* **1991**, 130, 181.
- [15] K. C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35, 457–481; Th. Fink, J. P. Dath, M. R. Bassett, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1991**, 245, 96.
- [16] H. Randall, R. Doepper, A. Renken, *Appl. Catal. B* **1998**, 17, 357–369.
- [17] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 1038–1041.
- [18] H. Randall, R. Doepper, A. Renken, *Catal. Today* **1997**, 38, 13–22.
- [19] Es wird davon ausgegangen, dass die Prozesse der Reduktion des Eisenoxides durch CO und dessen Reoxidation durch Stickoxid räumlich und zeitlich entkoppelte Reaktionen sind. Dieser „regenerative Reaktionsweg“, bei dem Sauerstoff von Orten der NO-Dissoziation (Entstehung) zu Orten der CO-Oxidation (Verbrauch) transportiert wird, unterscheidet sich vom adsorptiven Weg, bei dem die Ausgangsverbindungen in coadsorbiertem Zustand (wie auf Platin^[15]) miteinander reagieren und entspricht der Situation, wie sie auch bei Partialoxidationen oft angenommen wird. Siehe dazu: A. Bielanski, J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, Marcel Dekker, New York, **1991**, S. 258.
- [20] Rasterelektronenmikroskopisch (Hitachi-S-4000-FEG-Instrument, 2 kV Beschleunigungsspannung) und durch Histogrammanalyse über je 500 Beobachtungen wurde die mittlere Größe der Sekundärpartikel (Agglomerate) bestimmt. Sie betrug bei etwa gleicher Verteilungsbreite im Mittel 3 µm vor und 4.2 µm nach dem Mahlen.
- [21] C. Gleitzer, *Solid State Ionics* **1990**, 38, 133–141.
- [22] STOE-Stadi-P-Instrument, Cu_{Kα}-Strahlung mit Sekundärmonochromator, Messung in Transmissionsgeometrie. Das Beugungsbild entsprach dem der ICPD-Datei (33-664; ICPD = international collection of powder diffraction data). Durch Williamson-Hall-Analyse wurde eine Zunahme des Stressanteils von 0.005 % im Ausgangsmaterial auf 0.251 % im aktivierten Material festgestellt. Dieser Stress wurde in thermischen Ausheilversuchen bis 873 K nur zu etwa 50 % abgebaut. Die innere Verspannung stellt in diesem Fall einer unveränderten Teilchengröße und gleicher BET-Oberfläche den einzigen Speicher für die mechanisch eingebrachte Energie dar. Die Aktivierung erhöhte die innere Energie des Oxids (durch Differentialkalorimetrie (DSC) bestimmt) um 933 J mol⁻¹. Siehe auch: F. Agullo-Lopez, C. R. A. Catlow, P. D. Townsend, *Point Defects in Materials*, Academic Press, New York, **1988**; *Festkörperchemie-Beiträge aus Forschung und Praxis* (Hrsg.: V. Boldyrev, K. Meyer), VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1973**.
- [23] R. Schrader, D. Weigelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 372, 228.
- [24] Aus der Stöchiometrie berechneter Wert: 30.06 %; experimentelle Werte: 30.08 % (Ausgangsmaterial), 29.53 % (aktiviertes Material).
- [25] E. E. Unmuth, L. H. Schwartz, J. B. Butt, *J. Catal.* **1980**, 61, 242.
- [26] M. M. Al-Kahatany, Y. K. Rao, *Ironmaking Steelmaking* **1977**, 7, 149.
- [27] Seiko-TG/DTA-320-Instrument, 0.1–4.0 mg Probe, Aufheizgeschwindigkeiten von 0.2 bis 20 K min⁻¹ variiert, 5 % H₂ in N₂ (Strömungsgeschwindigkeit 80 mL min⁻¹) als Reaktionsgas; das Reaktionsprodukt Wasser wurde online durch IMR-MS zusammen mit den Thermogravimetrie(TG)/Differentialthermogravimetrie(DTG)/Differentialthermoanalyse(DTA)-Signalen aufgezeichnet.
- [28] Die Werte betragen für den ungemahlten und röntgenkristallinen Anteil im Gemahlenen 63 kJ mol⁻¹ und für den röntgenamorphen Anteil 87 kJ mol⁻¹.
- [29] Die geringere Aktivierungsenergie (132 kJ mol⁻¹ für den ungemahlten und röntgenkristallinen Anteil, 90 kJ mol⁻¹ für den amorphen) steht nicht im Widerspruch zur beobachteten erhöhten Temperatur der maximalen Umsatzgeschwindigkeit (TPR-Maximum), da durch die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit des Oxids der Partialdruck des Wassers ansteigt, der eine enorme kinetische Hemmung auf die Bildung von Eisen ausübt. Siehe dazu: A. Baranski, A. Kotarba, J. M. Lagan, A. Patteck-Janczyk, E. Pyrczak, A. Reizer, *Appl. Catal. A* **1994**, 112, 13–36.
- [30] G. Näser, W. Scholz, *Kolloid Z.* **1958**, 156, 1.
- [31] C. Politis, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1988**, 157, 208–220; „Ammonia synthesis“: R. Schlögl, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, **1995**, S. 1698–1747.