

## Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

### Rationales Design von nanostrukturierten Kupfer-Zinkoxid-Katalysatoren für die Dampfreformierung von Methanol\*\*

Benjamin L. Kniep, Thorsten Ressler,\* Annegrit Rabis,  
Frank Girgsdies, Michael Baenitz, Frank Steglich und  
Robert Schlögl

Kupfer-Zinkoxid-(Aluminiumoxid)-Katalysatoren werden großtechnisch für die Methanolsynthese und die Wassergaskonvertierung eingesetzt und sind deshalb in den letzten Jahrzehnten in der akademischen und der industriellen Forschung intensiv untersucht worden. Ferner werden Cu/ZnO-Katalysatoren auch für die Dampfreformierung von Methanol zur Gewinnung von Wasserstoff genutzt.<sup>[1]</sup> Da Methanol eine der möglichen Quellen für die Produktion von Wasserstoff für Brennstoffzellen-Anwendungen ist, sind Cu/ZnO-Katalysatoren von besonderem Interesse. Daher wäre es wünschenswert, die Beziehungen zwischen der Aktivität der Katalysatoren und ihren Oberflächen- und Volumenstrukturen genau zu kennen, damit neue, verbesserte Katalysatoren gezielt hergestellt werden können (rationales Kata-

[\*] Dipl.-Chem. B. L. Kniep, Dr. T. Ressler, Dr. F. Girgsdies,  
Prof. Dr. R. Schlögl

Abteilung Anorganische Chemie  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-8413-4401  
E-mail: Ressler@fhi-berlin.mpg.de

Dr. A. Rabis, Dr. M. Baenitz, Prof. Dr. F. Steglich  
Abteilung Festkörperphysik  
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe  
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die ZEIT-Stiftung („Nanotechnologie für eine zukünftige Automobiltechnik“) und das DFG-Schwerpunktprogramm „Brückenschläge in der heterogenen Katalyse“ gefördert. Bettina Bems und Michael Schur danken wir für die Präparation der Katalysatorvorstufen.

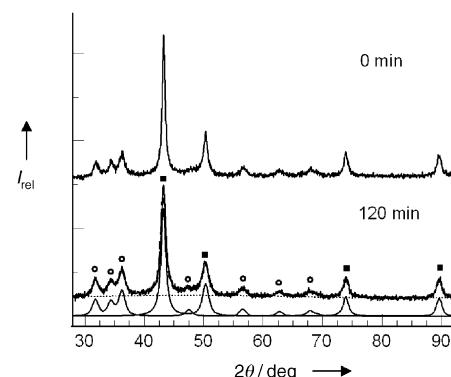
lysatordesign). Für die Mehrzahl der heterogenen Katalysatoren sind jedoch die entsprechenden Struktur-Funktions-Beziehungen nicht bekannt.

Entgegen der Annahme, dass die Aktivität von Kupferkatalysatoren linear mit der Oberfläche der Kupferteilchen zunimmt, können Kupfernanteilchen durchaus Oberflächen mit unterschiedlicher katalytischer Aktivität aufweisen.<sup>[2]</sup> Die Aktivität der Katalysatoren ist also nicht nur von der Oberfläche abhängig, sondern auch von den mikrostrukturellen Eigenschaften der Nanoteilchen. Kürzlich konnten wir zeigen, dass die katalytische Aktivität von binären Cu/ZnO-Katalysatoren in der Methanolsynthese und der Dampfreformierung positiv mit Mikroverspannungen im Volumen der Kupferteilchen korreliert.<sup>[3-5]</sup>

Für bekannte Struktur-Funktions-Beziehungen stellt sich somit die Frage, wie die als besonders aktiv identifizierte Struktur eines heterogenen Katalysators gezielt präpariert werden kann. Um die positive Korrelation zwischen Mikroverspannung und Aktivität von Kupfernanteilchen auf ZnO nutzen zu können, muss es gelingen, die Verspannung der Kupferteilchen bereits bei der Präparation der Katalysatorvorstufen einzustellen. Eine der gängigen Methoden zur Herstellung von Cu/ZnO-Katalysatoren ist das Ausfällen von Kupfer-Zink-Hydroxycarbonaten aus Kupfer- und Zinknitratlösungen. Alle Arbeitsschritte der Präparation (Altern, Waschen, Trocknen, Calcinieren, Reduzieren) haben einen Einfluss auf die mikrostrukturellen Eigenschaften der resultierenden Katalysatoren. Der starke Einfluss der Alterung der Vorstufen auf die katalytische Aktivität der Katalysatoren ist beschrieben.<sup>[6,7]</sup> Altern die frisch gefällten Vorstufen mehr als etwa 30 min in der Fällungslösung, so steigt die katalytische Aktivität gegenüber der der nicht gealterten Materialien sprunghaft an. Die zugrunde liegenden Struktur-Funktions-Beziehungen waren jedoch nicht bekannt.

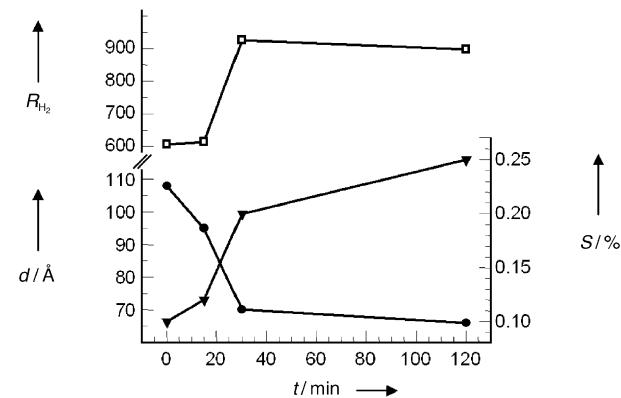
Ziel unserer Arbeit war es, den sprunghaften Anstieg der Aktivität von Kupferkatalysatoren, die aus gealterten Vorstufen hergestellt wurden, mit der Struktur der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen zu korrelieren. Weiterhin wollten wir aufklären, wie eine bestimmte Struktur der resultierenden Katalysatoren durch gezielte Alterung der Vorstufen eingestellt werden kann. Dafür wurden Kupfer-Zinkoxid-Katalysatoren (Cu:Zn = 7:3) aus unterschiedlich lange gealterten Vorstufen (0, 15, 30 und 120 min) präpariert. Die Mikrostruktur der aktiven Katalysatoren wurde durch In-situ-Pulverröntgenbeugungs(XRD)-Analyse kombiniert mit Massenspektrometrie und durch NMR-Spektroskopie untersucht.

Die Röntgenbeugungsdiagramme von zwei Cu/ZnO-Katalysatoren (0 und 120 min Alterung), gemessen unter den Bedingungen der Methanol-dampfreformierung, sind in Abbildung 1 dargestellt. Reduktion der CuO/ZnO-Vorstufen in Wasserstoff führte zu Kupfernanteilchen auf Zinkoxid mit einer quantitativen Zusammensetzung von 68 Mol-% Kupfer und 32 Mol-% Zink. Die Phasenzusammensetzung der aktiven Cu/ZnO-Katalysatoren ist nicht signifikant von der Alterung der Vorstufen abhängig. Die Profilform der Reflexe der Kupferphase ändert sich jedoch deutlich als Funktion der Alterung. Die Messungen der katalytischen Aktivität bei der Dampfreformierung von Methanol, die simultan mit den



**Abbildung 1.** In-situ-XRD-Diagramme von zwei Cu/ZnO-Katalysatoren (■ Cu-Phase; ○ ZnO-Phase), deren Vorstufen 0 bzw. 120 min gealtert wurden, aufgenommen bei 523 K unter den Bedingungen der Methanol-dampfreformierung ( $I_{\text{rel}}$  = Intensität). Die fehlgeordnete Struktur der Katalysatoren führt zu einer deutlichen Reflexverbreiterung für die Cu- und ZnO-Phasen. Die Simulation der experimentellen Diagramme mit einer Summe von Profilfunktionen und einem Untergrundpolynom erfolgte nach der Pawley-Methode.

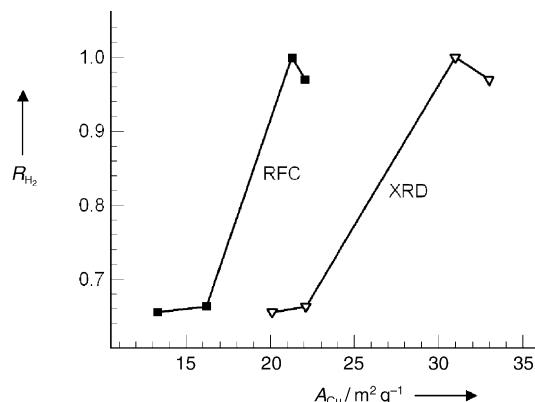
Messungen der Röntgenbeugungsdiagramme durchgeführt wurden, ergaben einen sprunghaften Anstieg in der Aktivität für Alterungszeiten zwischen 15 und 30 min (Abbildung 2).<sup>[8]</sup>



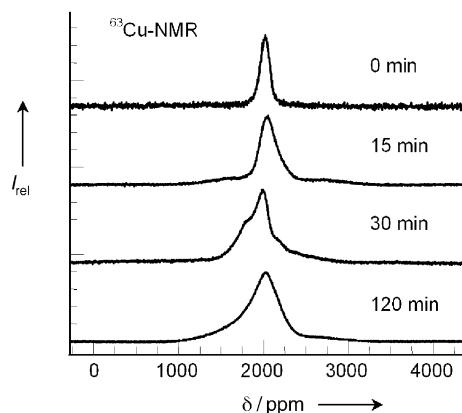
**Abbildung 2.**  $\text{H}_2$ -Produktionsgeschwindigkeit  $R_{\text{H}_2}$  [ $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ], Größe  $d$  (●) und Mikroverspannung  $S$  (▼) der Kupfernanteilchen (berechnet aus dem bei 523 K gemessenen Cu-(111)-XRD-Reflex) als Funktion der Alterungszeit  $t$  der entsprechenden Vorstufen.

Innerhalb der ersten Minuten unter Reaktionsbedingungen nahm die katalytische Aktivität bei allen Proben gleichförmig um ca. 5 % des jeweiligen Maximalwertes ab. Die in Abbildung 2 ebenfalls eingetragene Wasserstoffproduktion wurde in dem sich anschließenden Zeitraum konstanter Aktivität bestimmt. Abbildung 3 zeigt die Abhängigkeit der Wasserstoffproduktion von der spezifischen Kupferoberfläche, wie sie durch Titration der Oberfläche mit  $\text{N}_2\text{O}$  und aufgrund der XRD-Teilchengrößen bestimmt wurde.<sup>[9]</sup> Die sprunghafte Zunahme der Wasserstoffproduktion lässt sich offensichtlich nicht durch eine lineare Korrelation zwischen Kupferoberfläche und Aktivität beschreiben.

Änderungen in der Mikrostruktur der aktiven Kupferkatalysatoren unter den Reaktionsbedingungen wurden anhand der Röntgenbeugungsdiagramme bestimmt (Abbildung 1). Hierbei bedingt eine einheitliche, in eine Richtung orientierte Zug- oder Druckspannung (Makroverspannung) eine Ver-



**Abbildung 3.** Normierte  $H_2$ -Produktionsgeschwindigkeit  $R_{H_2}$  als Funktion der spezifischen Kupferoberfläche  $A_{Cu}$ , berechnet aus den XRD-Daten und gemessen durch Titration der Oberfläche mit  $N_2O$  (RFC).



**Abbildung 4.**  $^{63}Cu$ -NMR-Spektren von vier Cu/ZnO-Katalysatoren, deren Vorstufen 0, 15, 30 bzw. 120 min gealtert wurden, gemessen bei 4.2 K. ( $I_{rel}$  = Intensität).

größerung bzw. Verkleinerung der Elementarzelle und somit eine Verschiebung der XRD-Linien, wohingegen aus einer uneinheitlichen Orientierung von Zug- und Druckspannung eine Linienvbreiterung resultiert (Mikroverspannung). Sowohl größere Kristallite als auch eine zunehmende Mikroverspannung führen zu einer symmetrischen Linienvbreiterung. Aus der Analyse des Cu-(111)-Reflexes ergab sich eine Abnahme der Kupferteilchengröße von 110 Å (0 min) auf 70 Å (120 min). Zusätzlich nahm die Mikroverspannung in den Kupferteilchen sprunghaft von 0.09 % (ohne Alterung) auf 0.26 % (nach 120 min Alterung) zu.

Bei nicht auf einem Träger aufgebrachten Kupferteilchen, die durch Calcination und Reduktion von Malachit ( $Cu_2(OH)_2(CO_3)$ ) erhalten wurden, wurde eine Teilchengröße von 300 Å und eine Verspannung von 0.06 % ermittelt.<sup>[10]</sup> Die geringe Verspannung in diesem Kupfermaterial belegt, dass ZnO in den aktiven Katalysatoren nicht nur für die Dispersion des Kupfers zuständig ist und das Sintern der Kupferteilchen verhindert. Durch eine epitaktische Beziehung zwischen Cu und ZnO, durch Einlagerung von Zn in Cu oder durch eine unvollständige Reduktion des Kupfers bedingt das ZnO im aktiven Katalysator eine deutliche Verspannung des Kupfers. Aus der Analyse der Röntgenbeugungsdiagramme der unterschiedlich gealterten Kupferkatalysatoren lässt sich eine ausgeprägte Anisotropie für die Teilchengröße und die Verspannung in den Kupfernanteilchen ableiten, die auf eine Änderung der Morphologie der Teilchen mit zunehmender Alterung hindeutet.

Ergänzend zur In-situ-Pulverröntgenbeugung wurden an den Cu/ZnO-Katalysatoren Ex-situ-NMR-Untersuchungen durchgeführt. Sowohl die Profilform als auch die Linienvbreite der NMR-Signale hängen von der Größe und der Mikroverspannung der Kupfernanteilchen ab:<sup>[11]</sup> Große, gut geordnete Kupferkristallite ergeben schmale, symmetrische NMR-Signale, eine Verringerung der Teilchengröße führt zu einer symmetrischen Linienvbreiterung, während eine Zunahme der Fehlordnung im Kupfer (Verspannung) zu asymmetrischen Linienvprofilen bis hin zu zusätzlichen NMR-Linien führt. In Abbildung 4 sind die  $^{63}Cu$ -NMR-Spektren der unterschiedlich gealterten Cu/ZnO-Katalysatoren wie-

dergegeben. In guter Übereinstimmung mit den Röntgenbeugungsdaten zeigen die NMR-Spektren der Cu/ZnO-Katalysatoren, deren Vorstufen 0 und 15 min gealtert wurden, relativ symmetrische und enge Linienvprofile, die wenig verspannten, größeren Kupferteilchen entsprechen. Die NMR-Spektren der Cu/ZnO-Katalysatoren, deren Vorstufen 30 und 120 min gealtert wurden, zeigen dagegen breite und stark asymmetrische Linienvprofile, die verspannten, kleinen Kupfernanteilchen entsprechen.

Bezüglich der Strukturänderungen, die während der Alterung der Vorstufen in der Mutterlösung stattfinden, ist bekannt, dass sich die amorphen primären Fällungsprodukte (z.B. Georgeit) zu einem bestimmten Zeitpunkt in kristallinen Rosasit und Auricalcit umwandeln.<sup>[6]</sup> Der Kristallisationspunkt der Vorstufen stimmt mit der sprunghaften Zunahme der Aktivität der resultierenden Cu/ZnO-Katalysatoren überein. Möglicherweise ergeben die amorphen, nicht gealterten Vorstufen beim Calcinen eher große, räumlich getrennte CuO- und ZnO-Kristallite, die dann zu weniger aktiven Cu/ZnO-Katalysatoren führen. In den kristallinen Vorstufen dagegen liegen CuO und ZnO bereits ideal vermischt vor, was bei der nachfolgenden Reduktion zu kleinen, stärker fehlgeordneten Cu/ZnO-Katalysatoren führt.

Nach den Abbildungen 2 und 3 korreliert die sprunghafte Zunahme der Aktivität der Kupferkatalysatoren nicht nur mit der Abnahme der Teilchengröße; vielmehr steht die Katalysatoraktivität auch in direktem Zusammenhang mit der, durch entsprechende Alterung erzielten, sprunghafte Zunahme der Mikroverspannung in den Kupfernanteilchen. Die Analyse der Röntgenbeugungsdaten und der NMR-Spektren bestätigt die Struktur-Funktions-Beziehungen für Cu/ZnO-Katalysatoren. Beide Methoden belegen eine starke Zunahme der Fehlordnung im Kupfer, die mit der Zunahme der katalytischen Aktivität als Funktion der Alterung der Vorstufen übereinstimmt. Die Ergebnisse der beiden Festkörpermethoden stützen die Bedeutung der Volumenstruktur in der heterogenen Katalyse. Zusätzlich liefert die beschriebene Beziehung zwischen der Struktur der Cu/ZnO-Katalysatoren und ihrer Aktivität in der Methanoldampfreformierung erstmals eine rationale Erklärung für den seit längerem

bekannten positiven Effekt der Alterung von Vorstufen auf die Aktivität des resultierenden Katalysators.

Unsere Untersuchungen ergaben, dass die gewünschten mikrostrukturellen Eigenschaften der Cu/ZnO-Katalysatoren während der Präparation unter anderem durch eine geeignete Alterungsprozedur eingestellt und modifiziert werden können. Die tatsächliche Struktur des Katalysators kann hierbei einen größeren Einfluss auf die Aktivität haben als die chemische Zusammensetzung. Die beschriebenen Struktur-Funktions-Beziehungen für Cu/ZnO-Katalysatoren und die Möglichkeit, die Katalysatorstruktur gezielt während der Präparation zu beeinflussen, sind erste Schritte zu einem rationalen Design von Cu/ZnO-Katalysatoren.

## Experimentelles

Präparation der Cu/ZnO-Katalysatoren: Die Kupfer-Zink-Hydroxy-carbonat-Vorstufen für die Cu/ZnO-Katalysatoren (Molverhältnis Kupfer zu Zink 7:3) wurden durch Fällung aus den Nitratlösungen der Metalle mit Natriumcarbonat bei pH 7 hergestellt. Der erhaltene Niederschlag wurde in der Mutterlauge unter kontinuierlichem Röhren 0, 15, 30 oder 120 min gealtert, anschließend filtriert und sechsmal mit je 80 mL entionisiertem Wasser unter kontinuierlichem Röhren bei 333 K gewaschen. Danach wurden die Proben 10 h bei 393 K an Luft getrocknet und nach einer kontinuierlichen Erwärmung von  $6 \text{ K min}^{-1}$  weitere 3 h an Luft bei 603 K calciniert. Weitere Details zu den Präparationsbedingungen und den sich daraus ergebenen Vorstufenphasen sind in Lit. [6] enthalten.

Pulverröntgenbeugung: Die In-situ-Pulverröntgenbeugungsexperimente wurde an einem Bragg-Brentano-Diffraktometer der Firma STOE durchgeführt (STADI P,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Sekundärmonochromator, Szintillationszähler). Reduktion der calcinierten  $\text{CuO}/\text{ZnO}$ -Vorstufen in Helium mit 2 Vol.-%  $\text{H}_2$  bei 300–523 K mit einer kontinuierlichen Erwärmung von  $6 \text{ K min}^{-1}$  erfolgte in einer In-situ-Zelle von Bühl (HDK S1). Die In-situ-XRD-Diagramme wurden bei 523 K unter den Bedingungen der Methanol-dampfreformierung (2.5 Vol.-%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2.5 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ) aufgenommen (28.0–93.0°  $2\theta$ , Schrittweite: 0.04°  $2\theta$ , Zählzeit: 2 s pro Datenpunkt). Die katalytische Aktivität der Cu/ZnO-Materialien wurde mittels massenspektrometrischer Analyse der Gasphasenzusammensetzung bestimmt.

Die Analyse der Pulverröntgenbeugungsdiagramme der Cu/ZnO-Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen wurde nach der Pawley-Methode durchgeführt („full pattern refinement“<sup>[12]</sup>). Hierfür wurden eine Summe von Pseudo-Voigt-Profilfunktionen und ein geeignetes Untergrundpolynom an das Röntgenbeugungsdiagramm angepasst. Variable Parameter in der Verfeinerung waren die Gitterkonstanten von Cu und ZnO, die Intensitäten und Gauß- und Lorentz-Anteile der Profile der einzelnen  $hkl$ -Reflexe, eine lineare Nullpunktsverschiebung der  $2\theta$ -Skala und vier Koeffizienten für das Untergrundpolynom. Die Kristallitgröße und die Mikroverspannung wurden für jeden  $hkl$ -Reflex aus den Gauß- und Lorentz-Anteilen der Profilfunktionen berechnet.<sup>[13]</sup> Die Kupferoberfläche ergab sich aus den Kristallitgrößen unter Annahme kugelförmiger Kupfernanoteilchen (Dichte  $\rho_{\text{Cu}} = 8.92 \text{ g cm}^{-3}$ <sup>[14]</sup>), in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der  $\text{N}_2\text{O}$ -Titration („reactive frontal chromatography“, RFC,<sup>[15]</sup>  $T = 313 \text{ K}$ , 0.5 Vol.-%  $\text{N}_2\text{O}$  in Helium, Oberflächendichte an Cu-Atomen  $1.47 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ <sup>[16]</sup>).

NMR-Spektroskopie: Die  $^{63}\text{Cu}$ - und  $^{65}\text{Cu}$ -NMR-Spektren der Cu/ZnO-Katalysatoren wurden nach der oben beschriebenen Reduktion des Kupferoxids mit Wasserstoff mit einem Bruker-MSL-300-Spektrometer bei 79.618 MHz für  $^{63}\text{Cu}$  und 85.288 MHz für  $^{65}\text{Cu}$  bei 4.2 K in einem Oxford-Kryostaten gemessen. Spin-Echo-Experimente ( $90^\circ - \tau - 180^\circ$ ) wurden mit einem  $90^\circ$ -Puls von 5.5  $\mu\text{s}$ , einem Recycling-Delay von 2 s und einem  $\tau$ -Wert von 25  $\mu\text{s}$  durchgeführt.

Die gezeigten Spektren sind gegen festes CuBr bei  $-381 \text{ ppm}$  kalibriert.<sup>[17]</sup> Die Ergebnisse der Messungen an  $^{65}\text{Cu}$  entsprechen denen an  $^{63}\text{Cu}$ .

Eingegangen am 16. Juni 2003 [Z52148]

**Stichwörter:** Heterogene Katalyse · NMR-Spektroskopie · Röntgenbeugung · Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

- [1] P. J. Wild, M. J. F. M. Verhaak, *Catal. Today* **2000**, *60*, 3.
- [2] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, M. Saito, J. Nakamura, T. Uchijima, *Catal. Lett.* **1994**, *27*, 67; J. Nakamura, I. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Wanabe, M. Saito, T. Fujitani, *Catal. Lett.* **1995**, *31*, 325.
- [3] M. M. Günther, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 37.
- [4] M. M. Günther, T. Ressler, R. E. Jentoft, B. Bems, *J. Catal.* **2001**, *203*, 133.
- [5] Ergänzend zu den experimentellen Daten haben Dichtefunktionalrechnungen ergeben, dass Verspannungen in Kupferkatalysatoren zu einer Veränderung von Adsorptionsenergien und Dissoziationsbarrieren und damit zu veränderten katalytischen Eigenschaften führen können [S. Sakong, A. Groß, *Surf. Sci.* **2003**, *525*, 107].
- [6] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2039.
- [7] D. M. Whittle, A. A. Mirzaei, J. S. J. Hargreaves, R. W. Joyner, C. J. Kiely, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5915; S. H. Taylor, G. J. Hutchings, A. A. Mirzaei, *Chem. Commun.* **1999**, *1373*; D. Waller, D. Stirling, F. S. Stone, M. S. Spencer, *Faraday Discuss.* **1989**, *87*, 107.
- [8] Ein sprunghafter Anstieg der Aktivität wurde auch für die Methanolsynthese beobachtet. Daher sind die hier beschriebenen Struktur-Aktivitäts-Korrelationen für diese Reaktion ebenfalls von Bedeutung.
- [9] Dass die Röntgenbeugungsdaten eine scheinbar größere Kupferoberfläche ergeben als die Titration (siehe Abbildung 3), könnte durch Cu-ZnO-Wechselwirkungen, die zu einer Verringerung der tatsächlichen Oberfläche führen, sowie durch Abweichungen von der angenommenen kugelförmigen Morphologie der Kupfernanoteilchen bedingt sein.
- [10] Eine andere Methode zur Trennung von Teilchengröße und Mikroverspannung bei der Analyse von Röntgenbeugungsprofilen wurde von Williamson und Hall beschrieben [G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metall.* **1953**, *1*, 22]. Wegen der unterschiedlichen Abhängigkeit der Profilverbreiterung durch Teilchengröße und Verspannung vom Beugungswinkel können für isotrope Proben aus dem Achsenabschnitt und der Steigung der Geraden, die sich beim Auftragen der experimentellen Halbwertsbreite der Reflexe gegen den Beugungswinkel ergibt, Teilchengröße und Verspannung berechnet werden. Da die hier besprochenen Proben stark anisotrop sind, konnte die Williamson-Hall-Analyse nicht angewendet werden, und die Teilchengröße und Verspannungen wurden aus Einzelreflex-Analysen bestimmt.
- [11] A. V. Chadwick, I. J. F. Popett, D. T. S. Maitland, M. E. Smith, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 864.
- [12] G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 357.
- [13] J. I. Langford, *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 10.
- [14] *Handbook of Chemistry and Physics*, 60. Aufl.
- [15] G. C. Chinchen, C. M. Hay, H. D. Vandervell, K. C. Waugh, *J. Catal.* **1987**, *103*, 79.
- [16] J. W. Ewans, M. S. Wainright, A. J. Bridgewater, D. J. Young, *Appl. Catal.* **1983**, *7*, 75.
- [17] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, **1989**.