

# **ESTUDIO DE MEZCLA DE NANOPARTÍCULAS SULFURADAS Y OXIDADAS DE Mo Y DE Ni SOPORTADAS EN ALÚMINA, OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA**

## **STUDY OF MIXED SULFURED AND OXIDED Mo AND Ni NANOPARTICLES SUPPORTED ON ALUMINA OBTAINED BY THERMAL DECOMPOSITION METHOD**

**Susana Martínez, Tibisay Golindano, Ismael González, Ivan Machín y Edgar Cañizales**

PDVSA-INTEVEP/Gerencia Técnica de Investigación Estratégica en Refinación,  
Los Teques 1201, Caracas - Venezuela  
(e-mail: martinezsi@pdvsa.com)

*Recibido: 29/12/2010 - Evaluado: 08/02/2011 - Aceptado: 12/04/2011*

### **RESUMEN**

Se sintetizó una mezcla de nanopartículas sulfuradas y oxidadas de Mo y de Ni por el método de descomposición térmica, empleando un sistema de reflujo, dimetil disulfuro como agente sulfidizante, nonano como disolvente y una alúmina comercial que fungía como soporte. El sólido gris resultante se eliminó primero por decantación y luego por evaporación del líquido remanente bajo condiciones de vacío con el fin de evitar cambios, específicamente en las nanopartículas obtenidas. Una vez obtenidas las nanopartículas soportadas en alúmina se determinaron sus propiedades fisicoquímicas (morfología, estructura cristalina, estado de oxidación y composición elemental) empleando las técnicas de HR-TEM, XPS e ICP. Los resultados de XPS y MET-HR muestran que el sólido está conformado por nanopartículas de los metales seleccionados en sus formas oxidadas y sulfuradas tales como  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiS}$ , siendo la fase mayoritaria el  $\text{MoO}_3$ . En los resultados no se evidenciaron fases mixtas o aleaciones de Mo y Ni.

### **ABSTRACT**

Mo and Ni nanoparticles in their oxide and sulfured form, supported on alumina, were synthesized by thermal decomposition method, using a reflux system. Dimethyl disulfide as sulfurizing agent, and nonane as solvent were used. To avoid changes in the product, specially in nanoparticles, the solid separation was carried out by decantation and evaporation under vacuum. Physicochemical properties (morphology, crystalline structure, oxidation state and elemental composition) were obtained using HR-TEM, XPS and ICP techniques. The results indicated the presence of several phases (pure oxides and sulfides of Mo and Ni),  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiS}$ . The  $\text{MoO}_3$  was the dominant phase, and mixed phases of Mo and Ni were not found.

Palabras clave: mezcla de nanopartículas; molibdeno; níquel; descomposición térmica  
Keywords: nanoparticles mixed; molybdenum; nickel; thermal decomposition

## INTRODUCCIÓN

En una nanopartícula, la estructura y las propiedades electrónicas pueden ser totalmente diferentes a las del mismo sistema en estado másico (Eberhardt, 2002). Por ejemplo, la estructura de bandas puede cambiar radicalmente, debido principalmente a la estructura cristalina que toma el cluster, la cual va a depender del número de átomos, ya que para un determinado número de átomos la geometría en el estado fundamental puede variar notablemente.

En este sentido se ha reportado que nanopartículas de oro con 6 átomos se organizan en forma de anillos planares, similar al anillo de benceno y dicha estructura es totalmente diferente a la estructura fcc típica para el oro en su forma cristalina (Taylor et al., 1990). Este cambio en la estructura trae como consecuencia cambios importantes en la configuración de los orbitales y en la diferencia de energía entre los estados electrónicos ocupados y los estados electrónicos desocupados (Kroto et al., 1985), diferencia que impacta las propiedades ópticas, magnéticas, electrónicas y de conductividad, entre otras.

Al reducir el tamaño de partícula se incrementa de manera significativa el área superficial específica del material, hecho que resulta atractivo desde el punto de vista catalítico, por la mayor disponibilidad de sitios activos. Otras propiedades que son afectadas por la reducción del tamaño de partícula son: la estructura, la geometría del sitio, así como la estructura electrónica, las cuales están íntimamente relacionadas con la actividad catalítica. Por esta razón, las nanopartículas pueden ser catalizadores con una elevada actividad y selectividad (Villarolla, 2002). Existen numerosas reacciones catalizadas por nanopartículas metálicas soportadas (Zhu et al., 2010), entre ellas se pueden mencionar: reacciones de oxidación (Roucoux et al., 2002), reacciones de transferencia electrónica (Ghosh et al., 2004), hidrogenación (Kopple et al., 1980; Pan et al., 2001) y reacciones de descomposición (Duan et al., 2008).

Dentro de esta diversidad de procesos, las reacciones de hidrotratamiento son de interés, tanto desde el punto de vista académico, por la necesidad de comprender, cada vez más, los fenómenos moleculares que se llevan a cabo, como desde el punto de vista industrial, por la obligación de desarrollar catalizadores más activos y selectivos que permitan generar combustibles más limpios. En particular, el molibdeno, níquel y cobalto son de gran interés en el área, debido a su bien conocida actividad en los procesos de hidrotratamiento (Chianelli et al., 2002; Topsoe et al., 1996), a pesar de ello, hoy día, 30 años después de la comprobada eficiencia catalítica del molibdeno y sus promotores en reacciones de hidrotratamiento, continúa la búsqueda de catalizadores, especialmente para hidrosulfuración (HDS), que permitan obtener mejores combustibles, basados principalmente en tres hechos: las demandas mundiales de obtener niveles de azufre cada vez más pequeños, el incremento de la población conlleva a un incremento en el consumo de petróleo y al agotamiento de las reservas medianas y livianas junto con el incremento de las reservas de crudos pesados y extrapesados, que poseen naturalmente altos contenidos de azufre (Camacho-Bragado et al., 2005).

Es de hacer notar que las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas dependen de varios factores, tales como: (1) el tamaño que esta asociado al área superficial específica; (2) la morfología (Narayanan y El-Sayed, 2005); y (3) la organización de los átomos dentro del nanomaterial o la estructura cristalina (Pan et al., 2001).

La interrelación de estas características determinará, en gran medida, las propiedades únicas de estos materiales (Demydov et al., 2010; Nalwa, 2000). Son diversos los campos de preparación de nanomateriales, siendo el campo de la síntesis química el que ha tenido mayor auge debido a la multiplicidad de métodos que existen y que se están desarrollando. Es por ello que el objetivo de este trabajo fue preparar, empleando el método de descomposición térmica, nanopartículas basadas en sulfuros/óxidos de molibdeno y de níquel, por ser metales de interés en la industria petrolera. El método de descomposición térmica a emplear ha sido reportado en la literatura (Araque et al., 2008); sin embargo, la modificación de dicho método de preparación, combinado con los precursores metálicos seleccionados y las condiciones de reacción, tienen como objetivo lograr en el producto final características fisicoquímicas diferentes a las obtenidas comúnmente para los

catalizadores de HDS, lo que podría tener un impacto positivo en sus propiedades catalíticas, tanto de actividad como de selectividad, para la eliminación de azufre en combustibles fósiles.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El método para la síntesis por descomposición térmica fue empleado por los autores de este trabajo para la preparación de nanopartículas de Mo y de Ni modificando algunos detalles (Araque et al., 2008). En este caso la preparación consistió en agregar las siguientes cantidades de los precursores metálicos, 250 mg de hexacarbonilo de molibdeno ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ) y 60 mg de naftenato de níquel ( $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ ) (éstas cantidades se corresponden a una relación molar Mo:Ni de 80:20) en un matraz balón de 250 mL con 100 mL del nonano ( $\text{C}_9\text{H}_{20}$ ) como solvente, 90 mg del agente sulfurante dimetil disulfuro ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$ ) y 4,7 gr de una alúmina comercial (área superficial BET 131,6  $\text{m}^2/\text{g}$ , área superficial externa 115,63  $\text{m}^2/\text{g}$ , volumen de microporo 6,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , área microporo 16,3  $\text{m}^2/\text{g}$ , diámetro promedio de poro 70,31 Å), para asegurar una relación en peso de 3%-97% p/p (metal-alúmina). La descomposición térmica se llevó a cabo en un sistema de reflujo y agitación constante, la temperatura de reacción se mantuvo en 150°C durante 15 minutos, que fue el tiempo efectivo de reacción. Se obtuvo una dispersión gris, la cual se dejó reposar por una hora. El sólido gris resultante se depositó en el fondo del recipiente y el sobrenadante se separó por decantación. Una vez extraído todo el líquido se procedió a evaporar el solvente remanente a través de la aplicación de vacío a una temperatura de 150°C por 6 horas. Como se observa el procedimiento de secado del sólido se llevó a cabo en condiciones relativamente suaves por la necesidad de evitar cualquier tipo de transformación en las nanopartículas obtenidas.

La composición metálica del material obtenido fue determinada por análisis químico elemental (ICP por sus siglas en inglés). La caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-MET por sus siglas en inglés) se llevó a cabo en un microscopio JEOL modelo JEM2100 con filamento de LaB6, operado con un voltaje acelerador de 200 kV. Los análisis por Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés) se realizaron en un equipo Specs - Leybold. Empleando radiación de un ánodo de Aluminio (1486,6 eV) a una potencia de 350 watts. La línea de C 1s (284,6 eV) fue utilizada como referencia para calibrar las energías de ligadura (BE por sus siglas en inglés) de los diferentes elementos al corregir el efecto carga, en este caso se utilizó el software CASAXPS para la manipulación de la data.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó en la parte experimental, se consideró una carga metálica total del 3 %p/p, donde la relación en peso Mo/Ni fue de 80/20. El análisis químico (ICP) permitió determinar la concentración de cada metal en el catalizador sintetizado. En la Tabla 1 se muestran las concentraciones nominales y experimentales.

La diferencia entre la concentración experimental y la concentración nominal para el caso del níquel, posiblemente se deba a que parte del precursor de níquel se disolvió en el solvente y se perdió en el paso de eliminación del nonano por decantación.

Tabla 1: Contenido metálico obtenido por Análisis Químico (ICP) y valores nominales para el catalizador basado en nanopartículas de sulfuros y óxidos de Mo y de Ni sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Metal	% Molar	Nominal* (% pp)	Experimental (% pp)
Mo	80	2,4	2,16 ± 0,01
Ni	20	0,6	0,29 ± 0,01

\*Calculado a partir de una carga metálica total de 3 % y una relación molar Ni/Mo+Ni = 0,3.

La caracterización por MET de nanopartículas de sulfuros de metales de transición sobre alúmina u otros soportes cristalinos ha sido reportada por distintos grupos (Yoo et al., 2002; Elizondo-Villarreal et al., 2007;

Díaz y Mayoral, 2011). En el caso de este trabajo, a pesar de que se empleó una alúmina con cierta cristalinidad (Figura 1), ésta no interfiere con el análisis debido a dos hechos: el primero es que, desde el punto de vista de microscopía electrónica los metales como el níquel y el molibdeno son mas pesados (mayor número atómico) que el aluminio, por ello forman compuestos que generan mayor contraste que por ejemplo la alúmina. El segundo hecho, se debe a que los espaciamentos interplanares generados por la estructura de la alúmina son bien definidos (6,32; 3,16; 2,34 y 1,84 Å) y no coinciden en ningún caso con las distancias interplanares encontradas para las nanopartículas estudiadas como se verá mas adelante.

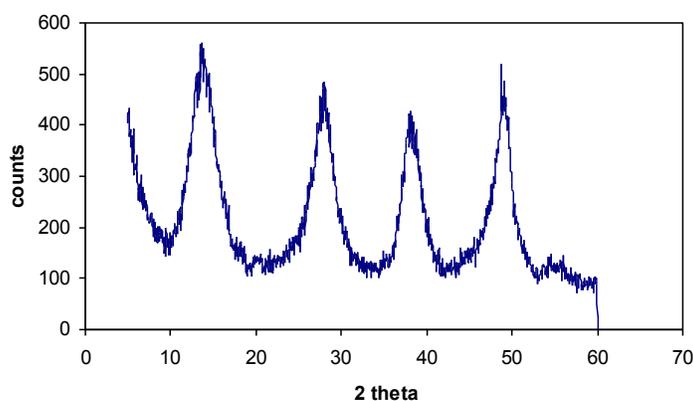


Fig. 1: Patrón de Difracción de Rayos X de la alúmina empleada como soporte de las nanopartículas.

En las micrografías obtenidas (Figura 2) se observa la presencia de nanopartículas distribuidas uniformemente en la superficie de la alúmina, las cuales poseen morfología combinada, esférica y ovalada, siendo la morfología esférica la predominante.

La Transformada de Fourier de las imágenes HR-TEM obtenidas (imágenes con fondo negro expuestas en la parte superior izquierda de cada una de las micrografías mostradas en la Figura 2) permitió la medición de algunas distancia interplanares, encontrándose la presencia de cuatro estructuras cristalinas completamente diferentes, la primera fase cristalina encontrada fue el  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  con estructura hexagonal (según ficha cristalográfica 14-0481) siendo las distancias interplanares y sus respectivos índices de Miller (mostrados entre paréntesis) 2.80 Å (010), 3.21 Å (-100), 3.27 Å (-110) (Figura 1a).

El análisis de las partículas mostradas en la Figura 1b reveló las siguientes distancia interplanares 1.88 Å (-221), 2.51 Å (-111), 2.88 Å (-211), 2.96 Å (010) y 4.89 Å (-110), las cuales se ajustan al níquel en su forma NiS que según la ficha cristalográfica con que se compararon los datos (89-1554) corresponden a una estructura romboédrica. El tercer tipo de partícula generó la distancia interplanar 6,15 Å, la cual se corresponde al plano basal (002) para el  $\text{MoS}_2$ , así mismo en la micrografía 1d el arreglo de los cristalitos es el típico para el  $\text{MoS}_2$  apilado (Pedraza et al., 1993). En la cuarta estructura se encontraron las distancias interplanares 1.94, 2.29, 2.63, 3.21 y 3.70 Å correspondientes a los índices de Miller (022), (-121), (-211), (111) y (011), respectivamente, y se ajustan a la fase cristalina  $\text{MoO}_3$ .

Adicionalmente, el análisis de las imágenes por HR-TEM mostradas en la Figura 2, además de permitir detectar la presencia de estas fases en los catalizadores sintetizados, sugieren que no se formaron fases mixtas de MoNi. Por otra parte, en las regiones estudiadas se puede observar que las nanopartículas de níquel no se encuentran rodeando a las nanopartículas de molibdeno, ni se observaron partículas de molibdeno cercanas a las partículas de níquel; predominó la distribución al azar, encontrándose zonas con más de una partícula de níquel y otras con ausencia de estas.

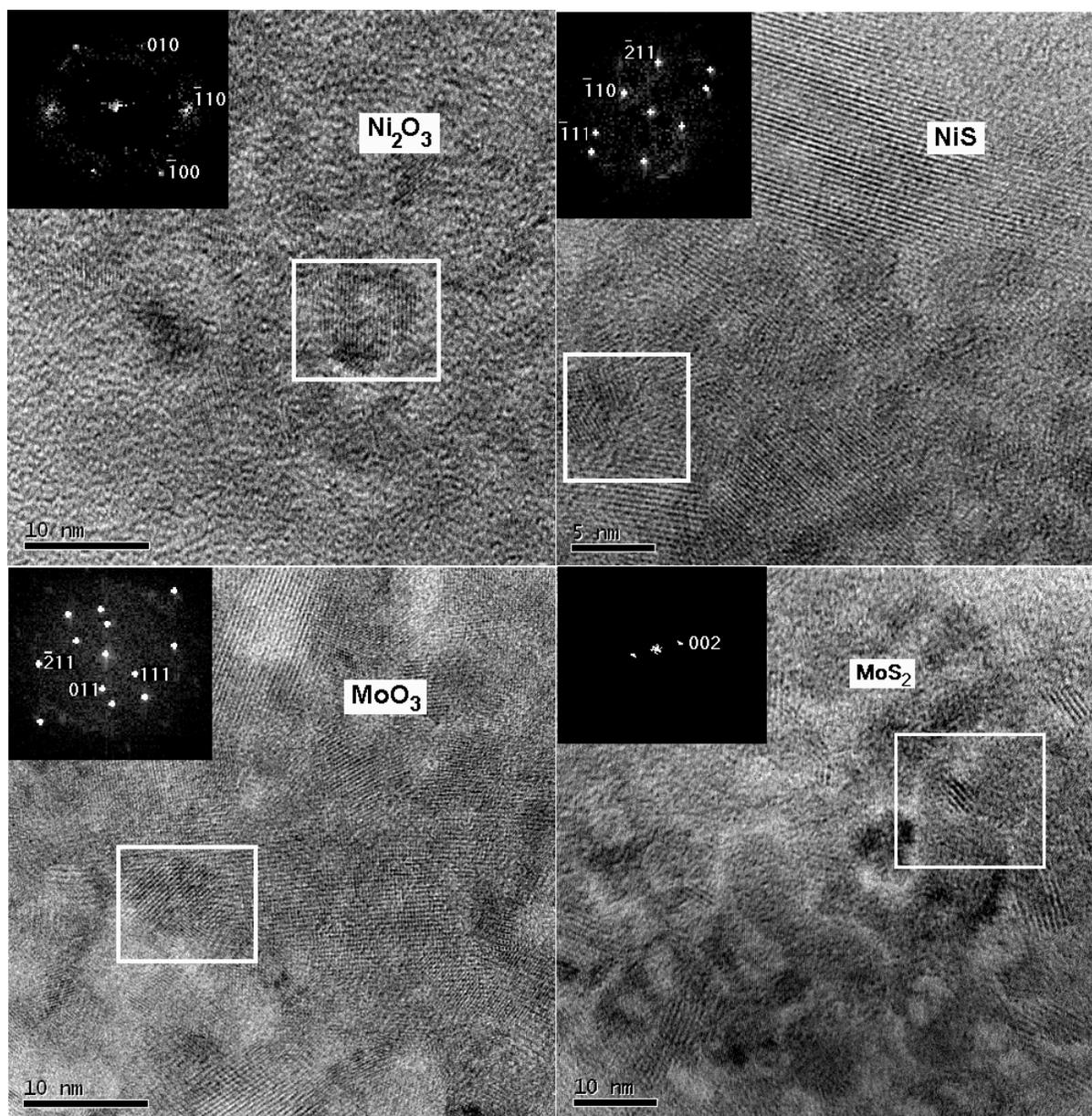


Fig. 2: Micrografías de HR-TEM del catalizador basado en nanopartículas de sulfuros y óxidos de Mo y de Ni sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El análisis estadístico evidenció una distribución de tamaño de nanopartículas estrecha con un rango de entre 2 nm y 11 nm, siendo el tamaño promedio ponderado de  $5,5 \pm 0,3$  nm. En la Figura 3 se muestra el histograma de las partículas, donde se observa que los diámetros con mayor incidencia estuvieron entre 5,5 nm y 6,5 nm. Es de hacer notar que en un trabajo anterior se preparó, por descomposición térmica, una dispersión de nanopartículas de Mo y de Ni empleando como precursores metálicos heptamolibdato de amonio y acetato de níquel, respectivamente, se utilizó un surfactante que tenía como finalidad estabilizar las partículas formadas. Estas diferencias en la formulación y en las condiciones de operación conllevaron a la obtención de nanopartículas con tamaños comprendidos entre 1 y 2 nm, más pequeños que los generados en este trabajo. Otro factor que resulta interesante, es el hecho de que, el tiempo de reacción cuando no se empleó alúmina fue de cuatro horas (Araque et al., 2008); mientras que el tiempo de reacción en la síntesis de este trabajo fue de 15 minutos. Posiblemente, la existencia del surfactante en el medio de reacción, en el primer trabajo, permitió

que las nanopartículas crecieran hasta cierto punto, en el cual cada nanopartícula estaría rodeada por el agente estabilizante que formaba una capa protectora que inhibía la agregación de más átomos al *cluster*, por lo que la partícula no continuaría su etapa de crecimiento (Bradley, 1994). Por otra parte, de la alúmina proporciona sitios de anclaje y subsecuentes puntos de nucleación de los cúmulos de átomos que se van formando (en este caso óxidos y sulfuros de níquel y de molibdeno), los cuales una vez anclados continuarían creciendo hasta agotarse el suministro de los átomos provenientes de los precursores.

Respecto al tiempo de reacción, es de hacer notar que según la Teoría del Campo del Ligando tanto el naftenato de níquel (molécula I), como el hexacarbonilo de molibdeno poseen ligandos (CO y Naftil) con fuerzas de ligando más débiles que la fuerza de los ligandos involucrados en el acetato de níquel (molécula II) y el heptamolibdato de amonio (Crabtree, 2009), lo que posiblemente conlleva a que los primeros presenten velocidades de descomposición más altas (15 min) que los segundos (4 horas).

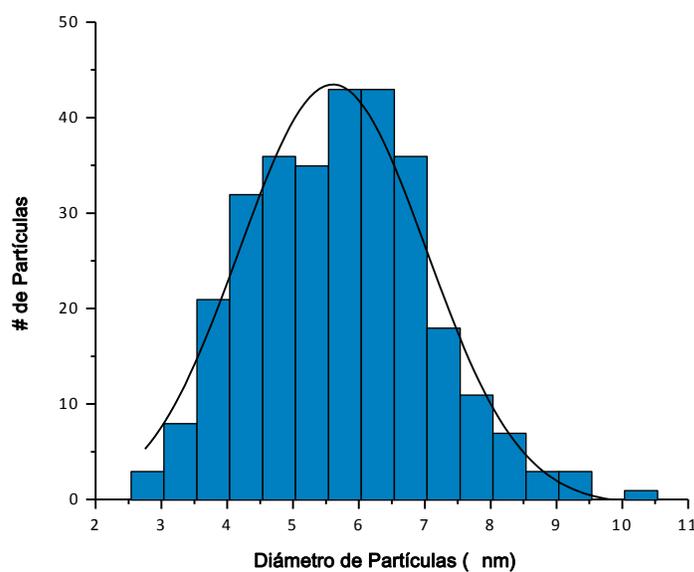
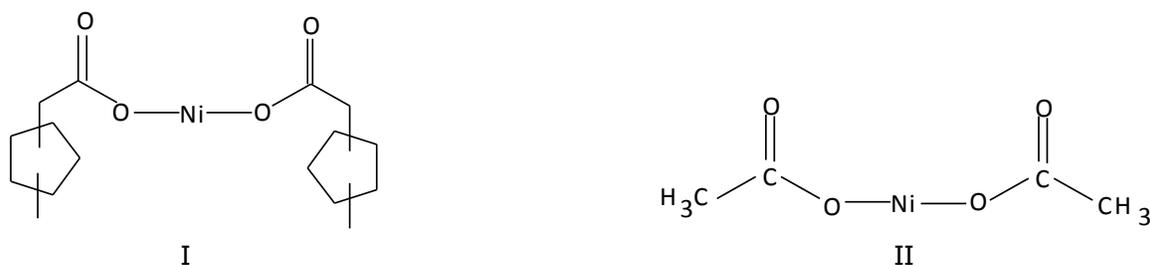


Fig. 3: Distribución de tamaño de nanopartículas de óxidos y sulfuros de Ni y Mo soportadas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$

En el espectro de XPS de la Figura 4, se muestra un ajuste de curvas realizado a la envolvente de la región de Mo 3d, el cual indica la presencia de dos especies de molibdeno con energías de ligaduras en 228,9 y 232,2 eV, que corresponden típicamente a una especie de  $\text{Mo}^{4+}$  sulfurada ( $\text{MoS}_2$ ) y a una especie oxidada de  $\text{Mo}^{6+}$  ( $\text{MoO}_3$ ), respectivamente. También, se muestra una señal menos intensa a energías de ligaduras más bajas (226,6 eV), correspondiente a S 2s.

Por otra parte, en el espectro de la región de Ni 2p (Figura 5) se evidenció una señal en 856,5 eV con una envolvente característica de una especie de Ni<sup>2+</sup>, la cual se corresponde con la fase Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, según la literatura (Danguo et al., 2011). Sin embargo, en un replica de este mismo material se encontró adicionalmente una señal débil alrededor de 854,4 eV, que se corresponde a una especie de Ni<sup>2+</sup>, y que según la literatura pudiera correlacionarse con la fase de NiS (Wagner et al., 1979). En la Tabla 2, se muestran de manera resumida las diferentes especies identificadas en la superficie y sus correspondientes energías de ligadura.

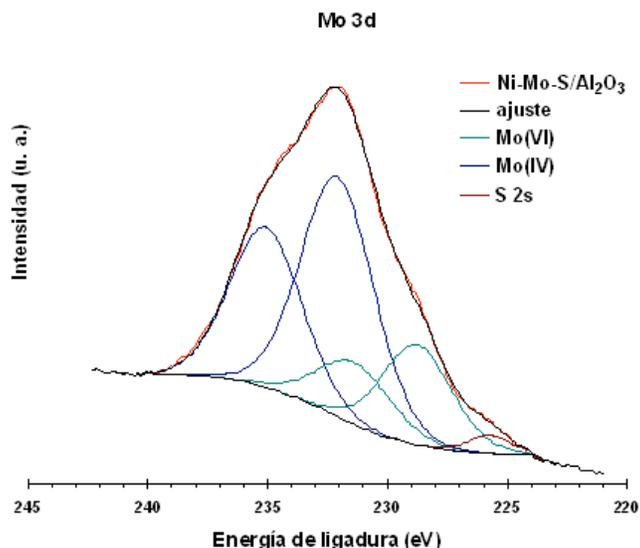


Fig. 4: Espectros XPS de la región de Mo 3d de nanopartículas Mo y Ni soportadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 2: Energías de ligadura y concentración atómica de los elementos presentes en las nanopartículas de Mo y Ni soportadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenidas por XPS

Especie	Energía de ligadura (eV)	Concentración (%At.)
Ni 2p	856,5	0,37
Mo 3d	228,9	2,46
S 2p	162,1	2,08

En la Tabla 3 se muestran los porcentajes de las especies de Mo<sup>4+</sup> y Mo<sup>6+</sup> estimados respecto al contenido de Mo superficial. Como se observa, aproximadamente el 72 % del Mo superficial se encuentra como Mo<sup>6+</sup>, indicando que la superficie del catalizador sulfurado esta parcialmente oxidada, lo cual, también coincide con el hecho de que la mayoría del Ni superficial esta presente como Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posiblemente las partículas son muy reactivas, y la oxidación de la superficie pudo ocurrir por su exposición al aire en el momento de la manipulación de la muestra.

Estos resultados se corresponden con los resultados obtenidos por HR-TEM donde la mayoría de las partículas indexadas resultaron ser de MoO<sub>3</sub>, y también permiten corroborar el hecho de que no se formaron nanopartículas bimetalicas de MoNi por este método de síntesis.

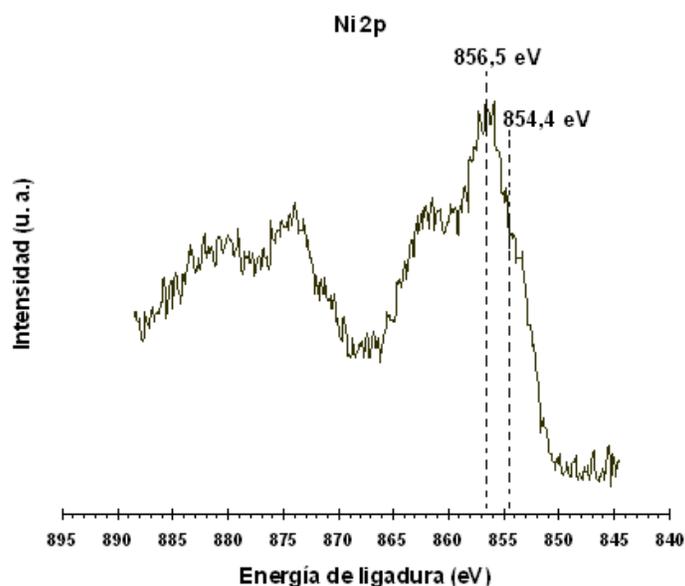


Fig. 5: Espectro de XPS de la región de Ni 2p de nanopartículas Mo y Ni soportadas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Finalmente, la relación  $\text{S}/\text{Mo}^{4+}$  en la superficie fue de 2,98, como era de esperar, se encuentra considerablemente por encima del valor típico reportado para el  $\text{MoS}_2$  (Niemantsverdriet, 2000). La obtención de este valor se debe a que parte del azufre también está unido al níquel. Es importante mencionar que aunque todo el azufre se encuentra en forma de sulfuro en la superficie, la técnica de XPS no discrimina entre los azufres de las distintas fases encontradas, siendo el valor reportado el contenido total de azufre determinado por la técnica.

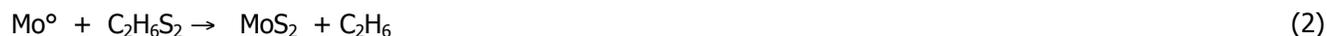
Tabla 3: Concentración de las especies de molibdeno según los resultados de XPS

Especie	Energía de ligadura (eV)	% At.	%
$\text{Mo}^{4+}$	228,9	0,70	28,3
$\text{Mo}^{6+}$	232,2	1,76	71,7

Se ha reportado que la descomposición térmica de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  genera molibdeno metálico y monóxido de carbono (Jiang, 2007), por ello, y a pesar de que en el medio de reacción se encuentran otros compuestos, se supone que en este caso se está llevando a cabo la siguiente reacción:

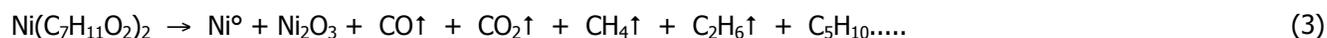


El molibdeno metálico podría reaccionar con el dimetil disulfuro para dar lugar al sulfuro de molibdeno (reacción 2), por lo que, no se detectó la presencia del molibdeno metálico en ninguno de los análisis realizados.



Mientras que, para el naftenato de níquel es posible que se este descomponiendo completamente para generar el óxido níquel y otros compuestos. Es de hacer notar que en la hoja de datos de seguridad de materiales (*Material Safety Data Sheet* CAS 61789-51-3) del naftenato de cobalto se reporta, que el mismo, descompone para generar dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), varios hidrocarburos y óxido de cobalto, por lo que se

presume que el naftenato de níquel se descompone de manera similar, pero además es posible que se este generando níquel metálico. Por ello se proponen los siguientes productos, sin descartar la formación de compuestos como el propano, el butano, entre otros.



El níquel metálico generado podría reaccionar con el dimetil disulfuro para producir el sulfuro de níquel encontrado en los análisis (reacción 4).



Al mismo tiempo, la descomposición del naftenato de níquel podría estar dando lugar a especies oxigenadas que al combinarse con el molibdeno en estado de oxidación cero ( $\text{Mo}^0$ ) producen el trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) detectado en este trabajo.

## CONCLUSIONES

El método de descomposición térmica permitió sintetizar nanopartículas de óxidos y sulfuros de molibdeno y de níquel soportadas en alúmina, con tamaños entre 2 nm y 11 nm. Se obtuvieron nanopartículas en sus formas sulfuradas y oxidadas, siendo para ambos metales la fase oxidada la mayoritaria. Además, en los resultados de los análisis por XPS y HR-TEM no se evidenció la presencia de fases bimetálicas.

## AGRADECIMIENTOS

A PDVSA Intevep y a la Gerencia Técnica de Residuales y Pesados por el apoyo otorgado para la realización de la presente investigación.

## REFERENCIAS

Araque E. Y.; Golindano T.; Pimentel M.; Martínez S.; Cañizales E. (2008); *Síntesis de nanopartículas de Mo-Ni por descomposición térmica y su caracterización por MET*. XIII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis. Cumaná 9 al 13 de Noviembre.

Bradley, J.S. (1994); *The Chemistry of Transition Metal Colloids*, Edited by Günter Schmid, 1st Edition., VCH, New York, Chapter: Clusters and colloids: from theory to applications, pp. 555.

Camacho-Bragado, G.A.; Elechiguerra, J.L.; Olivas, A.; Fuentes, S.; Galvan, D.; Yacaman, J.M, (2005); *Structure and catalytic properties of nanostructures molybdenum sulfides*. Journal of Catalysis: 234(1), 182-190.

Chianelli, R.R.; Berhault, G.; Raybaud, P.; Kasztelan, S.; Hafner, J.; Toulhoat, H., (2002); *Periodic trends in hydrodesulfurization: in support of the Sabatier principle*. Applied Catalysis A: General: 227(1-2), 83-96.

Crabtree, R.H. (2009); *The organometallic chemistry of the transition metals*. Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 16-23.

Dangguo, L.; Jiadao, W.; Haosheng, Ch.; Darong, Ch. (2011); *Investigation on Electronic Property of Passive Film on Nickel in Bicarbonate/Carbonate Buffer Solution*. Chinese Journal of Chemistry: 29(2), 243-253.

Demydov, D.; Adhvaryu, A.; McCluskey, P.; Malshe, A.P. (2010); *Advanced Lubricant Additives of Dialkyldithiophosphate (DDP)-Functionalized Molybdenum Sulfide Nanoparticles and Their Tribological Performance for Boundary Lubrication Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications*, Chapter 8, pp. 137-163. ACS Symposium Series, Volume 1045.

- Diaz, I.; Mayoral, A. (2011); *TEM studies of zeolites and ordered mesoporous materials*. *Micron.*: 42(5), 512-527.
- Duan, H; Lin, X; Liu, G; Xu, L; Li, F. (2008); *Synthesis of Ni nanoparticles and their catalytic effect on the decomposition of ammonium perchlorate*. *Journal of Materials Processing Technology*: 208(1-3), 494-498.
- Eberhardt, W. (2002); *Clusters as new materials*. *Surface Science*: 500(1-3), 242-270.
- Elizondo-Villarreal, N.; Velázquez-Castillo, R.; Galván, D.H.; Camacho, A.; Yacamán, M.J. (2007); *Structure and catalytic properties of molybdenum sulfide nanoplatelets*. *Applied Catalysis A: General*: 328(1), 88-97.
- Ghosh, K.S; Mandal, M; Kundu, S; Nath, S; Pal, T. (2004); *Bimetallic Pt-Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution*. *Applied Catalysis A: General*: 268(1-2), 61-66.
- Jiang, Z.; Huang, W.; Zhang, Z.; Zhao, H.; Tan, D.; Bao, X. (2007); *Thermal decomposition of Mo(CO)<sub>6</sub> on thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film: A combinatorial investigation by XPS and UPS*. *Surface Science*: 601, 844-851.
- Kopple, K; Meyerstein, D; Meisel, D. (1980); *Mechanism of the catalytic hydrogen production by gold sols. Hydrogen/deuterium isotope effect studies*. *The Journal of Physical Chemistry*: 84(8), 870-875.
- Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. (1985); *C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene*. *Nature*: 318, 162-163.
- Nalwa, H.S. (2000); *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. Volúmen 1. Academic Press. Capítulo 1, pp. 1.
- Narayanan, R; El-Sayed, M.A. (2005); *Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability*. *The Journal of Physical Chemistry B*: 109(26), 12663-12676.
- Niemantsverdriet, J.W. (2000); *Spectroscopy in Catalysis*. 2ª Edición. Wiley-VCH. Weinheim, pp. 276.
- Pan, C; Pelzer, K; Philippot, K; Chaudret, B; Dassenoy, F; Lecante, P; Casanove, M. (2001); *Ligand-Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Organization, and Dynamics*. *J. American Chemical Society*: 123(31), 7584-7593.
- Pedraza, F.; Cruz-Reyes, J.; Acosta, D.; Yanez, M.J.; Avalos-Borja, M.; Fuentes, S. (1993); *The structure characterization of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> catalysts by HREM*. *Journal of Physics: Condensed Matter*: 5(33A), A219-A220.
- Roucoux, A; Schulz, J; Patin, H. (2002); *Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?* *Chemical Reviews*: 102(10), 3757-3778.
- Taylor K.J.; Jin, C.; Conceicao, J.; Wang, L.S.; Chesnovsky, O.; Johnson, B.R.; Nordlander, P.J.; Smalley, R.E. (1990); *Vibrational autodetachment spectroscopy of Au<sub>6</sub><sup>-</sup>: image-charge-bound states of a gold ring*. *The Journal of Chemical Physics*: 93(10), 7515-7518.
- Topsoe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. (1996) *Catalysis, Science and Technology*. (J.R. Anderson, M. Boudard, Eds.), Vol. 11, Springer, Berlin. Pags.1-312.
- Villarroya Lidón, S. (2002); *Oxazolidonas, Paladio, Cadenas Perfluoradas y Nanopartículas: un ejercicio de catálisis*. Universitat Autònoma de Barcelona. Escola de Doctorat i Formació Continuada. Departament de Química. [http://www.tesisenxarxa.net/TDX-1021103-171552/index\\_cs.html](http://www.tesisenxarxa.net/TDX-1021103-171552/index_cs.html)

Wagner, C.D; Riggs, W.M; Davis, L.E; Moulder, J.F; Muilenberg, G.E. (1979); Handbook oh X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation.

Yoo, J.W.; Hathcock, D.; El-Sayed, M.A. (2002); Characterization of Pt Nanoparticles Encapsulated in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Their Catalytic Efficiency in Propene Hydrogenation, *J. Phys. Chem. A*, 106(10), 2049–2054.

Zhu, Y.; Shen, J.; Zhou, K.; Chen, Ch.; Yang, X.; Li, C. (2010); *Multifunctional Magnetic Composite Microspheres with in Situ Growth Au Nanoparticles: A Highly Efficient Catalyst System*. Journal of Physical Chemistry C: Article ASAP, DOI: 10.1021/jp109276q.

