

지르코니아와 상호작용하는 금 표면 위의 메르캡토파이러빅산층 표면 물성

박진원*

서울과학기술대학교 화공생명공학과
139-743 서울특별시 노원구 공릉로 232

(2014년 3월 6일 접수; 2014년 4월 16일 수정본 접수; 2014년 4월 18일 채택)

Surface Properties of Mercaptopyruvic-acid Layer Formed on Gold Surfaces Interacting with ZrO₂

Jin-Won Park*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, College of Energy and Biotechnology,
Seoul National University of Science and Technology
232 Gongreung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

(Received for review March 6, 2014; Revision received April 16, 2014; Accepted April 18, 2014)

요약

지르코니아 표면에 흡착되는 금 입자의 분포 또는 그 반대 경우의 분포에 영향을 끼칠 수도 있는 정전기적 상호작용과 금 입자를 코팅한 메르캡토파이러빅산(mercaptopyruvic-acid)층의 표면물성을 규명하였다. 이를 위하여, 원자힘현미경(atomic force microscope)으로 메르캡토파이러빅산층 표면과 지르코니아표면 사이의 표면힘을 염농도와 pH값에 따라 측정하였다. 측정된 힘은 derjaguin-landau-verwey-overbeek (DLVO) 이론으로 해석되어 표면의 포텐셜과 전하밀도들이 정량적으로 산출되었다. 이 특성들이 염농도와 pH에 대하여 나타내는 의존성을 질량보존의 법칙으로 기술하였다. pH 8 조건에서 실험으로 산출된 표면 특성의 염농도 의존성은 이론적으로 예측했던 결과와 일치하는 것으로 관찰되었다. 메르캡토파이러빅산층의 표면이 지르코니아 표면보다 높은 포텐셜과 전하밀도를 갖는 것이 발견되었는데, 이는 메르캡토파이러빅산 층의 이온화-기능-그룹에 기인한 것으로 생각된다.

주제어 : 메르캡토파이러빅산, 금표면, 지르코니아 표면, 원자힘현미경, DLVO이론

Abstract : It is investigated that the surface properties of mercaptopyruvic-acid layer formed on gold surfaces may make an effect on the distribution of either gold particle adsorbed to the zirconia surface or vice versa. For the investigation, the atomic force microscope was used to measure the surface forces between the surfaces as a function of the salt concentration and pH value. The forces were quantitatively analyzed with the derjaguin-landau-verwey-overbeek (DLVO) theory to estimate the electrostatic properties, potential and charge density, of the surfaces for each condition of salt concentration and pH value. The estimated-value dependence on the salt concentration was explained with the law of mass action, and the pH dependence was interpreted with the ionizable groups on the surface. The salt concentration dependence of the surface properties, found from the measurement at pH 4 and 8, was predictable from the law. It was found that the mercaptopyruvic-acid layer had higher values for the surface charge densities and potentials than the zirconia surfaces at pH 4 and 8, which may be attributed to the ionized-functional-groups of the mercaptopyruvic-acid layer.

Keywords : Mercaptopyruvic-acid, Gold surface, ZrO₂ surface, Atomic force microscope (AFM), DLVO theory

1. 서론

금과 지르코니아로 구성된 물질들은 표면패터닝, 촉매, 그리고 태양광 전지 등의 여러 가지 분야들에 응용 가능성을 가

지고 있다[1-4]. 이 물질들은 빛에 의하여 태양에너지 전환에 중요한 전자전송과정을 유도하는 여기상태로 전환되는데, 이 과정에서 물질의 활성도와 선택도는 구성물질의 분포에 따라 달라진다[5,6].

금-금속산화 물질을 제조하기 위하여, 증착 및 석출 그리고 금속 이온 주입 및 소성의 방법들이 이용되었다[7-9]. 이 접근법들은 금 입자들이 지르코니아표면에 직접 증착을 가능하도록 하나, 몇 가지 문제점들을 야기한다. 전구체의 불균일성에

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jwpark@seoultech.ac.kr

doi: 10.7464/ksct.2014.20.2.130

pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690

http://cleantech.or.kr/ct/

기인한 생성물의 다분산성, 열처리로 발생하는 불균일한 뭉침, 그리고 이온성 확산으로 나타나는 화학적 변화가 관찰되었다[6]. 이에 따라, 금-지르코니아의 균일한 제조를 위하여 대안이 제시되었다[10]. 제시된 대안은 용액에서 용액상에서 균일한 크기의 금 나노입자들을 제조하고 이 나노입자들을 지르코니아 표면에 증착하는 것이다[11,12]. 이 접근법은 포스핀과 싸이올과 같은 피복리간드의 활용을 전제로 한 것이며, 피복리간드들은 나노입자들이 표면에 응집없이 흡착된 후에 하소로 제거된다[13-15].

원자힘현미경의 출현은 표면힘 측정에 새로운 전환점이 되었다. 원자힘현미경의 출현으로, 콜로이드 입자와 평평한 표면 사이에 작용하는 힘을 거리에 따라 직접적으로 측정하는 것이 가능하게 되었다[16]. 거리에 대하여 측정된 힘을 derjaguin-landau-verwey-overbeek (DLVO) 이론으로 해석하여, 관심이 있는 입자나 평평한 표면의 포텐셜과 전하밀도들이 산출될 수 있다[17]. 이 특성들은 입자들 사이에 존재하는 정전기적 작용을 나타내는 지표이며, 금-지르코니아 물질의 활성도와 선택도를 좌우하는 입자분포에 영향을 끼칠 수 있다. 지르코니아와 상호작용하는, 금의 표면에 피복리간드로 형성된 메르캡토파이러빅산 층 표면의 포텐셜과 전하밀도를 본 연구에서 정량적으로 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 표면 제조

금 표면은 고진공 전자 빔 증발기를 이용하여 실리콘 기판에 5 nm 크롬 접착층과 100 nm 금 층을 순차적으로 증착함으로써 제조되었다. 금 표면은 사용하기 직전에 96% 황산과 30% 과산화수소의 4:1 용액으로 5분 동안 60~80 °C에서 세척되었다. 금 표면에서 메르캡토파이러빅산 층은 금 표면을 상온에서 10 mM 메르캡토파이러빅산 용액(100 mM 질산칼륨, pH 4)속에서 3~4시간 동안 넣어두는 것으로 형성된다. 용액 속에 넣어둔 후에, 풍부한 버퍼용액으로 금 표면을 씻는다. 메르캡토파이러빅산 층 형성은 pH 8의 100 mM 질산칼륨 용액의 조건에서 정성적인 표면힘 측정으로 확인되었다. 정량적인 표면힘의 측정을 위하여, 용액은 목적 버퍼 용액으로 대체되었다(본 실험에서는 6개의 목적 버퍼 용액들이 있다. pH 4와 8에서 각각 100, 10, 그리고 1 mM 질산칼륨 용액). 지르코니아 표면은 실리콘기판 위에 RF전자관 스퍼터링을 2 kW에서 41분간 아르곤-산소 환경에서 지르코늄을 증착함으로써 형성되었다. 스퍼터링 직전에, 실리콘기판을 불산에 담귀 산화층을 제거하였다. 사용하는 총 압력은 5×10^{-6} bar이고, 아르곤과 산소의 유속은 각각 6 및 1.2 dm³/min이었다. 기판과 지르코늄 소스의 거리는 7 cm이며 지르코늄소스의 직경은 20 cm이다. 지르코니아층 표면의 형태는 금 표면의 형태와 동일했다.

2.2. 원자힘현미경측정

형태의 시각화와 표면힘의 측정은 닫힌 되먹임 압전소자로 구성된 3-D Molecular Force Probe 원자힘현미경(Asylum Re-

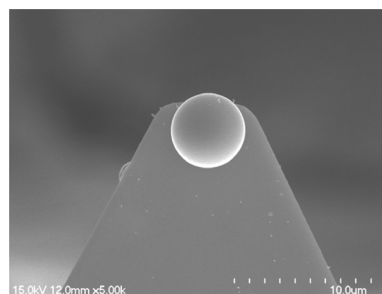


Figure 1. Zirconia sphere-attached-cantilever.

search, Santa Barbara, CA)으로 수행되었다. 곡률반경이 20 nm인 미세제조된 질화실리콘 외팔보(Olympus, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)가 형태의 시각화와 정성적인 표면힘 측정에 이용되었다. 정량적인 표면힘 측정은 3 μm 직경의 지르코니아 구(Microspheres-Nanospheres, Cold Spring, NY)가 부착된 외팔보로 수행되었다(Figure 1). 지르코니아 구는 UV-경화 접착제(Norland Products, New Brunswick, NJ)를 통해 외팔보 끝의 중앙에 부착되었다. UV 오존 세척기(Jelight, Irvine, CA)가 이용되어, 접착제의 경화와 외팔보의 세정이 동시에 수행되었다. 세척기의 처리가 외팔보의 반응에 변화를 일으키지 않는 것으로 관찰되었다. 외팔보의 탄성계수는 열진동수 스펙트럼을 측정하여 결정되었다[18]. 외팔보의 탄성계수는 외팔보의 열진동수 스펙트럼으로부터 결정되었으며, 0.02 N/m인 것으로 밝혀졌다.

3. 이론

이론적으로 정전기적 이중층의 상호작용을 기술한 DLVO 이론이 발전한 이후로, 많은 연구자들에 의하여 표면힘들이 이 이론으로 분석되었다[19]. 이론에 따르면, 두 개의 평평한 판들 사이의 상호작용 에너지는 반데르발스 에너지(V_A), 정전기 에너지(V_E), 그리고 가까운 거리에서 작용하는 부가적인 척력 에너지(V_S)로 구성된다[20-23]. 다음에 제시된 데리야퀸 근사식(식 (1))을 이용하여, 반지름이 R_T 인 구와 평평한 표면 사이의 힘(F)은 두 평평한 표면들 사이의 단위 면적당 에너지로 산출된다[24].

$$F/R_T = 2\pi(V_A + V_E + V_S) \quad (1)$$

반데르발스 에너지는 억제되지 않는 조건에서 다음의 식으로 나타낸다[25].

$$V_A = -A_H/12\pi d^2 \quad (2)$$

여기에서 A_H 는 Hamaker상수이고 d 는 두 표면 사이의 거리이다. 대부분 구성물들이 탄화수소인 메르캡토파이러빅산 층의 Hamaker상수는 7.0×10^{-20} J, 지르코니아의 Hamaker상수는 5.0×10^{-20} J이다[26,27]. 정전기 에너지는 표면에 형성되는 이

중층의 자유에너지를 고려하여 산출할 수 있다[28-30]. 1:1 전해질에 대하여 정전기 에너지는,

$$V_E = - \int_{\infty}^d \left\{ 2n^0 kT \left[\cosh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{\epsilon}{2} \left(\frac{d\psi}{ds}\right)^2 \right\} ds \quad (3)$$

여기에서 ψ 는 정전기적 포텐셜, n^0 는 염농도, k 는 볼츠만상수, z 는 이온가, e 는 전자의 전하량, T 는 온도, ϵ 는 유전상수, 그리고 s 는 거리에 대한 적분변수이다. 위의 식 (3)에서 첫 번째 항은 편평한 두 표면 사이의 공간에 표면정전기에 의해 전하들이 배열되어 나타나는 척력성의 삼투압 성분이며, 두 번째 항은 배열된 전하들에 의하여 유도되는 전하를 의미하며 항상 인력성을 띤다. V_E 의 산출을 위해 거리에 따른 ψ 값이 주어 져야 하며, 이는 아래의 Poisson-Boltzmann식의 해로부터 구할 수 있다.

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = - \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (4)$$

식 (4)와 같은 비선형식의 해는 수치해석기법으로 구하며, 식 (3)의 적분은 간단한 심슨의 3/8법칙과 같은 방법으로 쉽게 수행된다[31]. 식 (1)에서의 V_S 는 정렬된 용매 분자들의 존재에 기인하는 것으로서 표면으로부터 짧은 영역에서 거리증가에 따라 기하급수적인 감소를 하는 것으로 알려져 있다 [32]. 그러나, V_S 는 명확히 명확히 밝혀지지 않았으며, 본 연구에서 산출하려는 입자분포제어의 지표산출에 2~3 nm 이상의 영역이 고려된다. 따라서, 계산에 고려되지 않았다. 본 논문에서 제시된 계산에는 고려되지 않았다.

4. 결과 및 고찰

원자힘현미경으로 금 표면 위에 형성된 메르캡토파이러빅산 층의 표면구조가 파악되었다. 일정한 힘이 외팔보에 유지 되도록 달린 되먹임이 주어진 조건에서 금표면, 메르캡토파이러빅산 층의 표면, 그리고 지르코니아 표면이 시각화되었다. 이 세 가지 표면의 형태는 다결정구조이며 거친 정도는 1.5 nm로 동일하게 나타났으므로, 이 세 가지 표면은 본질적으로 구분이 되지 않았다. 표면에서 특정한 영역이 존재하면, 인지질층의 표면에서처럼 원자힘현미경에 의하여 초미세크기의 범위에서 그 영역이 관찰된다[33]. 금표면 위에 형성된 메르캡토파이러빅산 층의 표면에서는 특정한 영역이 관찰되지 않았으므로, 형성된 층이 균일함을 알 수 있다.

메르캡토파이러빅산 층의 형성은 20 nm 곡률반경의 외팔보로 금표면과 금표면 위에 형성된 메르캡토파이러빅산 층 표면에서 표면힘을 측정함으로써 확인할 수 있다(Figure 2). 메르캡토파이러빅산 층에서 측정된 표면힘은 표면과 2.0 nm 떨어진 지점으로부터 대략 0.2 nN의 척력이 특징적으로 존재하고 있다. 그와 반면에, 금표면에서 측정된 힘은 순수하게 인력인 것으로 확인되었다. 금표면에서 관찰되지 않았던 짧

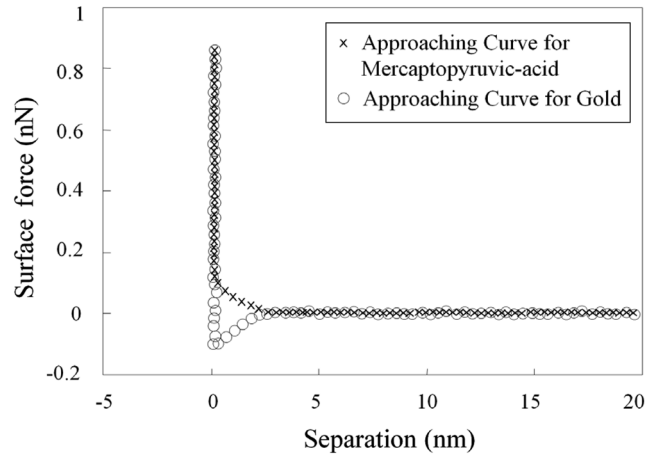


Figure 2. Force-distance curve between a silicon nitride probe and the Mercaptopyruvic-acid layer formed on the gold surface in 100 mM potassium nitride at pH 8.

은 거리의 척력은 이온화 그룹이 더 많은 메르캡토파이러빅산 층 표면에서 더 많은 수화의 존재가 원인인 것으로 판단된다[26]. 측정된 표면힘의 명확한 차이점은 메르캡토파이러빅산 층의 형성을 나타내고 있다.

메르캡토파이러빅산 층 표면의 포텐셜과 전하밀도에 대한 정량적인 해석을 위하여, 3 μ m 직경의 지르코니아 구와 편평한 지르코니아 사이의 표면힘을 측정하고 해석하여 지르코니아 표면의 전하밀도와 포텐셜을 먼저 산출한다. Figure 3은 pH 8에서의 표면힘 측정결과를 제시하고 있다. 원거리 영역 표면힘은 순수하게 척력성이고, 힘이 미치는 범위는 용액의 이온농도에 의존성을 보이고 있다. 척력의 거리에 대한 의존성은 수용액에서 전하성 표면들 사이에 존재하는 이중층 힘과 같이 지수함수의 경향을 나타내고 있다. 2 nm보다 작은 거리에서 명확하게 관찰되는 근거리 척력은 표면의 입체척력과 표면

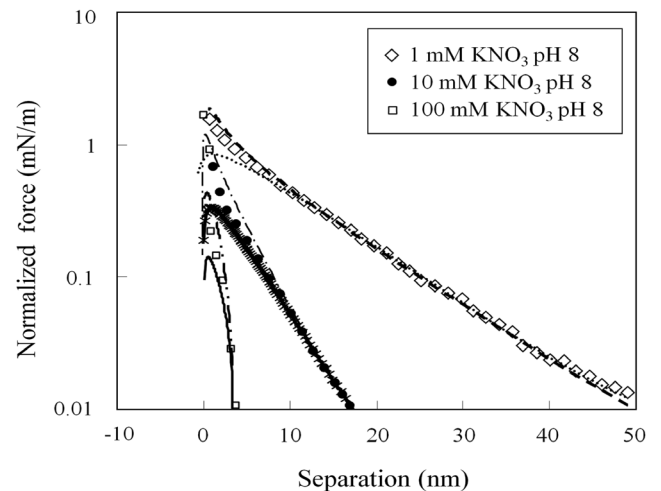


Figure 3. Approaching force curve as a function of the separation between the sphere and the surface of the zirconia in 1, 10, 100 mM potassium nitride at pH 8.

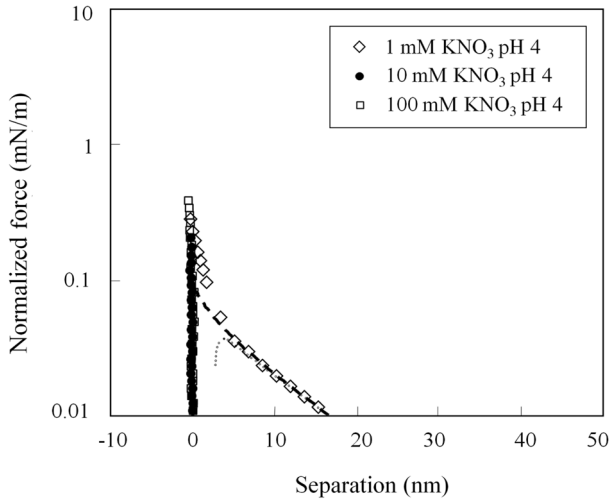


Figure 4. Approaching force curve as a function of the separation between the sphere and the surface of the zirconia in 1, 10, 100 mM potassium nitride at pH 4.

고유의 거친 형상에 의해 나타나는 것으로 판단된다[34,35]. 이와 같은 거동은 다른 pH값들에서도 동일하게 나타나고 있다.

그러나, 원거리 척력은 pH 4에서 pH 8에서와는 크게 다른 양상을 보이고 있다. Figure 4에서 보이는 것처럼, 1 mM 질산칼륨 pH 4 용액에서는 원거리 척력이 존재하였으나 다른 두 가지 pH에서보다 매우 작은 값으로 관찰되었다. 또한, 다른 두 가지 질산칼륨농도에서는 원거리 척력이 관찰되지 않고 있다. 즉, pH 4의 10과 100 mM 질산칼륨 용액에서 원거리 영역의 정전기적 힘은 더 이상 표면힘의 주된 성분으로 작용하지 않는 것으로 보인다. 이 결과는 아마도 지르코니아의 등전점에 기인한 것으로 판단된다. pH 4의 10과 100 mM 질산칼륨 용액에서는 원거리 척력이 관찰되지 않았으므로, 표면힘이 DLVO이론으로 해석되지 않았으며 표면포텐셜과 표면전하밀도가 산출되지 않았다.

원거리 척력의 해석을 위한 경계조건으로, 두 가지 극한-표면의 포텐셜 혹은 전하밀도가 고정된 조건이 이용된다.

경계조건으로부터, 이들 표면물성들이 결정되었으며 그 결과는 Table 1에 요약되어 있다. pH 8에서 지르코니아의 표면포텐셜은 -10~100 mV의 범위에서 나타나고 있다. 이 결과는 예전에 발표했던 연구결과와 일치함을 보이고 있다[36]. pH 8에서 pH 4로 변경됨에 따라, 음의 값에서 양의 값으로 전환되는 것은 pH 5.5의 등전점에 따라 나타나는 결과이다[37].

Table 1에서 볼 수 있는 것처럼, pH 8에서 용액의 이온농도 감소에 따라, 지르코니아 표면의 포텐셜은 단조롭게 증가하나 표면의 전하밀도는 단조롭게 감소하였다. 이 특성은 Pashley가 제안한 모형으로 설명될 수 있다[38]. 이 모형은 질량보존의 법칙을 도출되었으며, 표면 전하밀도(σ), 표면 포텐셜(ψ_0), 그리고 이온농도 사이의 관계를 아래와 같은 식들로 제시하고 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1}{1 + K_a [H^+] \exp\left(-\frac{e\psi_0}{kT}\right) + K_{K^+} [K^+] \exp\left(-\frac{e\psi_0}{kT}\right)} \quad (5)$$

Table 1. Electrostatic properties of the zirconia surfaces

pH 8			
	1 mM KNO ₃	10 mM KNO ₃	100 mM KNO ₃
Surface potential (mV)	-40.0 ± 4.0	-26.0 ± 3.0	-17.0 ± 2.0
Surface charge density (10 ⁻³ C/m ²)	-2.8 ± 0.3	-6.2 ± 0.6	-11.5 ± 1.3
pH 4			
	1 mM KNO ₃	10 mM KNO ₃	100 mM KNO ₃
Surface potential (mV)	+10.3 ± 1.0	.*	.*
Surface charge density (10 ⁻³ C/m ²)	+0.7 ± 0.2	.*	.*

* Electrostatic property was not acquired.

$$\sigma = \sqrt{8\epsilon\epsilon_0 kT} \sinh\left(\frac{e\psi_0}{kT}\right) \sqrt{([K^+] + [H^+])} \quad (6)$$

여기에서 σ_0 은 최대 표면 전하밀고, ϵ 은 물의 유전상수, ϵ_0 은 진공의 유전율, e 는 전자의 전하량, k 는 볼츠만상수, 그리고 T 는 온도이다. 표면의 포텐셜과 전하밀도에 대한 이온농도의 의존성은 Pashley의 모형으로 예측된 결과와 일치하였다. 여기에서 파악된 지르코니아 표면의 포텐셜과 전하밀도들은 본 연구의 목적인 메르캡토파이리빅산 층 표면의 포텐셜과 전하밀도를 규명하기 위하여 이용되었다.

메르캡토파이리빅산 층이 형성된 후에, 지르코니아 구가 부착된 외팔보로 표면힘이 측정되었고 측정된 힘의 원거리 영역은 DLVO이론으로 해석되었다. pH 8에서 측정된 표면힘의 결과가 Figure 5에 나타나 있다. 원거리 영역의 표면힘은 순수하게 척력성이며 이온농도에 따라 이중층 힘의 경향과 일치하게 변화되고 있다. pH의 값에 따라 척력의 크기가 다

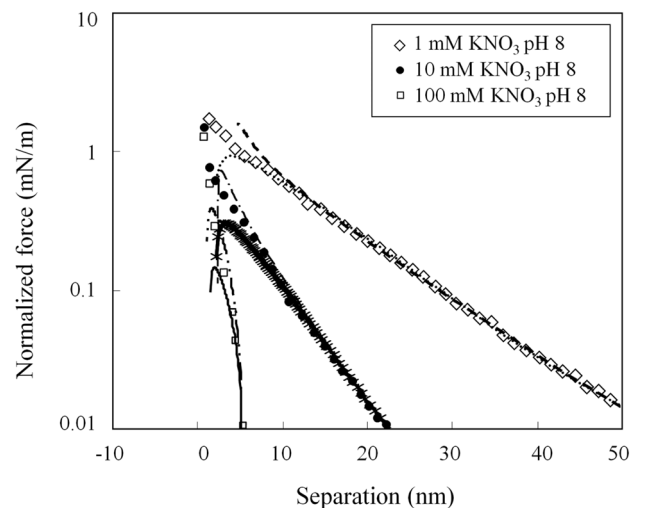


Figure 5. Approaching force curve as a function of the separation between the zirconia sphere and the Mercaptopyruvic-acid layer in 1, 10, 100 mM potassium nitride at pH 8.

Table 2. Electrostatic properties of the Mercaptopyruvic-acid layer

pH 8			
	1 mM KNO ₃	10 mM KNO ₃	100 mM KNO ₃
Surface potential (mV)	-83.0 ± 6.0	-51.0 ± 5.0	-31.0 ± 3.0
Surface charge density (10 ⁻³ C/m ²)	-13.0 ± 2.0	-23.0 ± 3.0	-45.0 ± 5.0
pH 4			
	1 mM KNO ₃	10 mM KNO ₃	100 mM KNO ₃
Surface potential (mV)	-20.0 ± 2.0	**	**
Surface charge density (10 ⁻³ C/m ²)	-1.7 ± 0.2	**	**

** Electrostatic property was not acquired.

르게 나타나는 원인은 메르캡토파이러빅산의 이온화 그룹에 기인한다. pH 8에서 아민그룹이 수소양이온을 방출하게 되나, 카르복시그룹은 여전히 음이온성이기 때문이다. Table 2는 pH값과 이온농도에 따라 메르캡토파이러빅산 층 표면의 포텐셜과 전하밀도를 제시하고 있다. 이 특성들도 또한 Pashley가 제시한 모형에 일치하는 경향을 나타내고 있다. pH 4의 1 mM 질산칼륨용액에서 원거리 영역의 힘은 관찰되지 않았다. 이는 메르캡토파이러빅산의 pK_a값과 지르코니아의 등전점을 고려하여 이미 예측되었다. 그리고, pH 4의 10과 100 mM 질산칼륨 용액에서 또한 원거리 영역의 힘이 보이지 않았다.

위에 제시된 결과들은 금표면 위에 형성된 메르캡토파이러빅산 층과 지르코니아 표면 사이에 정전기적인 힘을 이온농도와 pH값을 통하여 제어할 수 있음을 시사하고 있다. 그러므로, 메르캡토파이러빅산으로 코팅된 금표면 위에 지르코니아 입자들이 흡착되거나 혹은 그 반대의 경우에, 흡착되는 입자 속도의 조절이 가능할 수 있다. 더 나아가, 입자들이 표면에 흡착되는 분포를 조절할 수도 있다. 그러므로, 이온농도와 pH 값에 따른 표면힘은 표면에 존재하는 입자들의 분포를 설계함에 있어서 중요한 것으로 여겨진다. 그리고, 이 분포는 지르코니아-금 복합물질의 활성화에 영향을 끼치므로, 두 물질 표면 각각의 특성과 복합물질의 활성화 사이에 밀접한 관련성이 있음을 유추할 수 있다.

5. 결론

금 표면 위에 형성된 메르캡토파이러빅산 층과 지르코니아 표면 사이의 표면힘들이 이온농도와 pH값에 따라서 측정되었고, DLVO이론으로 해석하여 표면의 포텐셜과 전하밀도를 정량적으로 산출하였다. 그리고, 각 조건에 따른 이 특성들이 질량보존의 법칙과 일치하는지 확인하였다. 본 연구에서 파악된 정량적인 포텐셜과 전하밀도는 지르코니아 입자들과 금표면 위에 형성된 메르캡토파이러빅산 층 사이의 상호작용에 대한 지표로서 입자들이 층 위에 균등한 배열에 영향을 끼치게

된다. 입자들의 배열 후, 하소를 통해 지르코니아-금 복합체가 제조될 수 있다. 따라서, 궁극적으로 본 연구의 결과는 지르코니아-금 복합체 형성을 제어하는 지표로 응용될 수 있다.

감사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

- Soolaman, D. M., and Yu, H.-Z., "Monolayer-directed Electrodeposition of Oxide Thin Films: Surface Morphology Versus Chemical Modification," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14157-14164 (2007).
- Hugon, A., Delannoy, L., and Louis, C., "Supported Gold Catalysts for Selective Hydrogenation of 1,3-butadiene in the Presence of an Excess of Alkenes," *Gold Bull.*, **41**, 127-138 (2008).
- Zhang, X., Shi, H., and Xu, B.-Q., "Vital Roles of Hydroxyl Groups and Gold Oxidation States in Au/ZrO₂ Catalysts for 1,3-butadiene Hydrogenation," *J. Catal.*, **279**, 75-87 (2011).
- Wang, C.-M., Fan, K.-N., and Liu, Z.-P., "Origin of Oxide Sensitivity in Gold-Based Catalysts: A First Principle Study of CO Oxidation over Au Supported on Monoclinic and Tetragonal ZrO₂," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2642-2647 (2007).
- Arrii, S., Morfin, F., Renouprez, A. J., and Rousset, J. L., "Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1199-1205 (2004).
- Zhang, X., Wang, H., and Xu, B. Q., "Remarkable Nanosize Effect of Zirconia in Au/ZrO₂ Catalyst for CO Oxidation," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9678-9683 (2005).
- Kim, J. H., "Photocatalysts for Hydrogen Production from Solar Water Splitting," *Clean Technol.*, **19**, 191-200 (2013).
- Valden, M., Lai, X., and Goodman, D. W., "Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties," *Science*, **281**, 1647-1650 (1998).
- Sakurai, H., Tsubota, S., and Haruta, M., "Hydrogenation of CO₂ over Gold Supported on Metal Oxides," *Appl. Catal. A-General*, **102**, 125-136 (1993).
- Li, X., Fu, J., Steinhart, M., Kim, D. H., and Knoll, W., "Au/titania Composite Nanoparticle Arrays with Controlled Size and Spacing by Organic-inorganic Nanohybridization in Thin Film Block Copolymer Templates," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**, 1015-1020 (2007).
- Schmid, G., "Large Clusters and Colloids. Metals in the Embryonic State," *Chem. Rev.*, **92**, 1709-1727 (1992).
- Noh, J., Park, H., Jeong, Y., and Kwon, S., "Structure and Electrochemical Behavior of Aromatic Thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111)," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **27**, 403-406 (2006).

13. Dasog, M., and Scott, R. W. J., "Understanding the Oxidative Stability of Au MPCs in the Presence of Halide Ions Under Ambient Conditions," *Langmuir*, **12**, 3381-3387 (2007).
14. Sandhyarani, N., and Pradeep, T., "Oxidation of Alkanethiol Monolayers on Gold Cluster Surface," *Chem. Phys. Lett.*, **338**, 33-36 (2001).
15. Brewer, N. J., Rawsterne, R. E., Kothari, S., and Leggett, G. J., "Oxidation of Self-assembled Monolayers by UV Light with a Wavelength 254 nm," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4089-4090 (2001).
16. Binnig, G., Quate, C., and Gerber, G., "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930-933 (1986).
17. Derjaguin, B. V., and Landau, L., "The Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Coalescence of Highly Charged Particles in Electrolyte Solutions," *Acta Physicochem URSS*, **14**(11), 633-652 (1941).
18. Cleveland, J. P., Manne, S., Bocek, D., and Hansma, P. K., "A Nondestructive Method for Determining the Spring Constant of Cantilevers for Scanning Force Microscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, **64**(2), 403-405 (1993).
19. Derjaguin, B., "On the Repulsive Forces Between Charged Colloid Particles and on the Theory of Slow Coagulation and Stability of Lyophobe Sols," *Trans. Faraday Soc.*, **35**(3), 203-214 (1940).
20. Israelachvili, J. N., and Adams, G. E., "Measurement of Forces Between 2 Mica Surfaces in Aqueous-electrolyte Solutions in Range 0-100 nm," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **74**, 975-1001 (1978).
21. Shubin, V. E., and Kekicheff, P., "Electrical Double-layer Structure Revisited Via a Surface Force Apparatus-Mica Interfaces In Lithium-nitrate Solutions," *J. Colloid Interf. Sci.*, **155**(1), 108-123 (1993).
22. Parker, J. L., and Christenson, H. K., "Measurements of the Forces Between a Metal-surface and Mica Across Liquids," *J. Chem. Phys.*, **88**(12), 8013-8014 (1988).
23. O'Shea, S. J., Welland, M. E., and Pethica, J. B., "Atomic-force Microscopy of Local Compliance at Solid-liquid Interfaces," *Chem. Phys. Lett.*, **223**(4), 336-340 (1994).
24. Derjaguin, B. V., "Analysis of Friction and Adhesion IV. The Theory of the Adhesion of Small Particles," *Kolloid Z.*, **69**(2), 155-164 (1934).
25. Hartmann, U., "Van der Waals Interactions between Sharp Probes and Flat Sample Surfaces," *Phys. Rev. B*, **43**(3), 2404-2407 (1991).
26. Israelachvili, J. N., *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, New York, 1991, pp. 183-192.
27. Shin, H., Agarwal, M., de Guire, M. R., and Heuer, A. H., "Deposition Mechanism of Oxide Thin Films on Self-assembled Organic Monolayers," *Acta Mater.*, **46**, 801-815 (1998).
28. Verwey, E. J. W., and Overbeek, J. T. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York, 1948, pp. 51-63.
29. Hogg, R., Healy, T. W., and Fuersten, D. W., "Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions," *Trans. Faraday Soc.*, **62** (522P), 1638-1651 (1966).
30. Hunter, R. J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1987, 396-417.
31. Chan, D. Y. C., Pashley, R. M., and White L. R., "A Simple Algorithm for the Calculation of the Electrostatic Repulsion between Identical Charged Surfaces in Electrolyte," *J. Colloid Interf. Sci.*, **77**(1), 283-285 (1980).
32. Parker, J. L., "Surface Force Measurements in Surfactant Systems," *Prog. Surf. Sci.*, **47**(3), 205-271 (1994).
33. Park, J. -W., and Ahn, D. J., "Temperature Effect on Nanometer-scale Physical Properties of Mixed Phospholipid Monolayers," *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, **62**(1), 157-161 (2008).
34. Ducker, W. A., Senden, T. J., and Pashley, R. M., "Direct Measurement of Colloidal Forces Using an Atomic-force Microscope," *Nature*, **353**(6341), 239-241 (1991).
35. Horn, R. G., Smith, D. T., and Haller, W., "Surface Forces and Viscosity of Water Measured between Silica Sheets," *Chem. Phys. Lett.*, **162**(4-5), 404-408 (1989).
36. Choi, J. Y., and Kim, D. K., "Preparation of Monodisperse and Spherical Powders by Heating of Alcohol-Aqueous Salt Solution," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **15**, 231-241 (1999).
37. Schultz, M., Grimm, St., and Burckhardt, W., "The Isoelectric Point of Pure and Doped Zirconia in Relation to the Preparation Route," *Solid States Ionics*, **63-65**, 18-24 (1993).
38. Pashley, R. M., "DLVO and Hydration Forces between Mica Surfaces in Li^+ , Na^+ , K^+ , and Cs^+ Electrolyte-solution-a Correlation of Double-layer and Hydration Forces with Surface Cation-exchange Properties," *J. Colloid Interf. Sci.*, **83** (2), 531-546 (1981).