

## 금 표면 위에 형성된 글루타싸이온 층의 표면 물성

박진원<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 화학공학과  
139-743 서울시 노원구 공릉로 232  
(2011년 7월 31일 접수, 2011년 10월 16일 채택)

## Surface Properties of Glutathione Layer Formed on Gold Surfaces

Jin-Won Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University of Science and Technology,  
232 Beonji, Gongreung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea  
(Received 31 July 2011; accepted 16 October 2011)

### 요 약

이산화티탄 표면에 흡착되는 금 입자의 분포 또는 그 반대 경우의 분포에 영향을 끼칠 수도 있는 정전기적 상호작용과 금 입자를 코팅한 Glutathione 층의 표면물성을 규명하였다. 이를 위하여, 원자힘현미경(AFM)으로 Glutathione 층 표면과 이산화티탄표면 사이의 표면힘을 염 농도와 pH 값에 따라 측정하였다. 측정된 힘은 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO) 이론으로 해석되어 표면의 정전기적인 특성들이 정량적으로 산출되었다. 이 특성들이 염 농도와 pH에 대하여 나타내는 의존성을 질량보존의 법칙으로 기술하였다. pH 8과 11에서 실험으로 산출된 표면 특성의 염 농도 의존성은 이론적으로 예측했던 결과와 일치하는 것으로 관찰되었다. pH 8과 11에서 Glutathione 층의 표면이 이산화티탄 표면보다 높은 정전기적 특성을 갖는 것이 발견되었는데, 이는 Glutathione 층의 이온화-기능-그룹에 기인한 것으로 생각된다.

**Abstract** – It is investigated that the physical properties of Glutathione layer formed on gold surfaces may make an effect on the distribution of either gold particle adsorbed to the TiO<sub>2</sub> surface or vice versa with the adjustment of the electrostatic interactions. For the investigation, the atomic force microscope (AFM) was used to measure the surface forces between the surfaces as a function of the salt concentration and pH value. With the Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) theory, the forces were quantitatively analyzed to acquire the surface potential and charge density of the surfaces for each salt concentration and each pH value. The surface potential and charge density dependence on the salt concentration was described with the law of mass action, and the pH dependence was explained with the ionizable groups on the surface. The salt concentration dependence of the surface properties, found from the measurement at pH 8 and 11, was consistent with the prediction from the law. It was found that the Glutathione layer had higher values for the surface charge densities and potentials than the titanium dioxide surfaces at pH 8 and 11, which may be attributed to the ionized-functional-groups of the Glutathione layer.

**Key words:** Glutathione, Gold Surface, TiO<sub>2</sub> Surface, AFM, DLVO Theory

### 1. 서 론

금과 이산화티탄으로 구성된 물질들은 표면패턴화, 촉매, 그리고 태양광 전지 등의 여러 가지 분야들에 응용될 수 있는 가능성을 가지고 있다[1-6]. 이 물질들은 빛에 의하여 태양에너지 전환에 중요한 전자전송과정을 유도하는 여기상태로 전환되는데, 이 과정에서 물질의 활성도와 선택도는 구성물질의 분포에 따라 달라진다[7,8].

금-이산화티탄 물질을 제조하기 위하여, 증착 및 석출 그리고 금속 이온 주입 및 소성의 방법들이 이용되었다. 이 접근법들은 금 입

자들이 이산화티탄표면에 직접 증착을 가능하도록 하나, 몇 가지 문제점들을 야기한다. 전구체의 불균일성에 기인한 생성물의 다분산성, 열처리로 발생하는 불균일한 뭉침, 그리고 이온성 확산으로 나타나는 화학적 변화가 관찰되었다[5]. 이에 따라, 금-이산화티탄의 제조를 위한 대안이 제시되었다. 제시된 대안은 용액에서 용액상에서 균일한 크기의 금 나노입자들을 제조하고 이 나노입자들을 이산화티탄 표면에 증착하는 것이다[5,10]. 이 접근법은 포스핀과 싸이올과 같은 피복리간드의 활용을 전제로 한 것이며, 피복리간드들은 나노입자들이 표면에 응집없이 흡착된 후에 하소로 제거된다[11-17].

원자힘현미경의 출현은 표면힘 측정에 새로운 전환점이 되었다. 원자힘현미경으로, 콜로이드 입자와 평평한 표면 사이의 상호작용을

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jwpark@seoultech.ac.kr

거리에 따라 직접적으로 측정하는 것이 가능하게 되었다[18,19]. 거리에 따라 측정된 상호작용에 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 이론이 적용되어, 규명하고자 하는 입자나 평평한 표면의 정전기적 특성들이 산출될 수 있다[20]. 이 특성들은 입자들 사이의 정전기적 척력의 정도를 나타내는 지표이며, 금-이산화티탄 물질의 활성도와 선택도를 좌우하는 입자분포에 영향을 끼칠 수 있다. 이산화티탄과 상호작용하는, 금의 표면에 피복리간드로 형성된 글루타싸이온 층의 정전기적 특성을 본 연구에서 정량적으로 규명하고자 한다.

## 2. 실험

### 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 5 분동안 60~80 °C에서 세척되었다. 금 표면에서 글루타싸이온 층의 형성은 금 표면을 10 mM 글루타싸이온 용액(100 mM 질산칼륨, pH 4)에 상온에서 3~4시간 담금으로써 이루어진다. 용액에 담근 후, 풍부한 버퍼용액으로 금 표면을 씻는다. 글루타싸이온 층 형성은 pH 4의 100 mM 질산칼륨 용액의 조건에서 정성적인 표면함 측정으로 확인되었다. 정량적인 표면함의 측정을 위하여, 용액은 목적 버퍼 용액으로 대체되었다(본 실험에서는 9개의 목적 버퍼 용액들이 있다. -pH 4, 8, 그리고 11에서 각각 100, 10, 그리고 1 mM 질산칼륨 용액). 이산화티탄 표면은 실리콘기판 위에 RF 전자관 스퍼터링을 2 kW에서 41 분간 아르곤-산소 환경에서 티탄을 증착함으로써 형성되었다. 스퍼터링 직전에, 실리콘기판을 불산에 담귀 산화층을 제거하였다. 기판은 스퍼터링 동안 지속적으로 회전되었다. 사용하는 총 압력은  $5 \times 10^{-6}$  bar이고, 아르곤과 산소의 유속은 각각 6 및 1.2 dm<sup>3</sup>/min이었다. 기판과 티탄소스의 거리는 7 cm이며 티탄소스의 직경은 20 cm이다. 이산화티탄층 표면의 형태는 금 표면의 형태와 동일했다.

### 2-2. 원자힘현미경 측정

형태의 시각화와 표면함의 측정은 닫힌 되먹임 압전소자로 구성된 3-D Molecular Force Probe 원자힘현미경(Asylum Research, Santa Barbara, CA)으로 수행되었다. 곡률반경이 20 nm인 미세제조된 질화실리콘 외팔보(Olympus, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)가 형태의 시각화와 정성적인 표면함 측정에 이용되었다. 정량적인 표면함 측정은

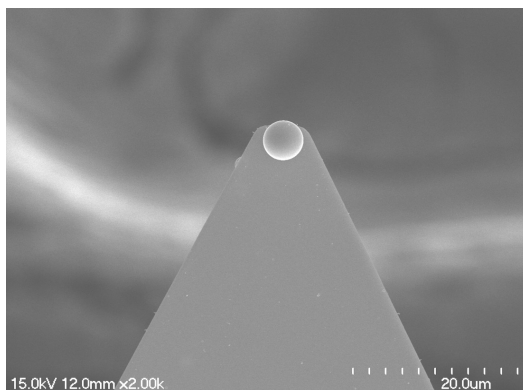


Fig. 1. Titanium dioxide sphere-attached-cantilever.

3  $\mu$ m 직경의 이산화티탄 구(Microspheres-Nanospheres, Cold Spring, NY)가 부착된 외팔보로 수행되었다(Fig. 1). 이산화티탄 구는 UV-경화 접착제(Norland Products, New Brunswick, NJ)를 통해 외팔보 끝의 중앙에 부착되었다. UV에 노출을 요구하는 구의 부착을 위하여, UV 오존 세척기(Jelight, Irvine, CA)가 이용되었다. UV 노출은 외팔보의 반응에 변화를 일으키지 않는 것으로 관찰되었다. 외팔보의 탄성계수는 외팔보의 열진동수 스펙트럼으로부터 결정되었다[21].

## 3. 이론

DLVO 이론이 정전기적 이중층의 상호작용하는 힘을 기술한 이후로, 많은 연구자들에 의하여 표면함들이 이 이론으로 분석되었다[22]. 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[23-26]. 데리야킨 근사에 의하여, 반지름이  $R_T$ 인 구와 평평한 표면 사이의 힘( $F$ )은 다음의 식을 통해 두 개의 평평한 표면들 사이의 단위 면적당 에너지로 변환된다[27].

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

반데르발스 에너지는 억제되지 않는 조건에서 다음의 식으로 나타낸다[28].

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

여기에서  $A_H$ 는 Hamaker 상수이고  $d$ 는 두 표면 사이의 거리이다. 글루타싸이온 층의 Hamaker 상수는  $7.0 \times 10^{-20}$  J로 계산되었다. 그 이유는, 글루타싸이온의 대부분 구성물들이 탄화수소이기 때문이다[29]. 이산화티탄의 Hamaker 상수는  $5.0 \times 10^{-20}$  J이다[30]. 정전기 에너지는 표면에 형성되는 이중층의 자유에너지를 산출하는 것으로 계산될 수 있다[31-33]. 1:1 전해질에 대하여 정전기 에너지는

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

여기에서  $\psi$ 는 정전기적 위치에너지,  $n^0$ 는 염 농도,  $k$ 는 볼츠만상수,  $z$ 는 이온가,  $e$ 는 전자의 전하량,  $T$ 는 온도,  $\epsilon$ 은 유전상수, 그리고  $s$ 는 거리에 대한 적분변수이다. 위의 식 (3)에서 첫 번째 항은 평평한 두 표면 사이의 공간에 전하들이 축적됨으로써 발생하는 척력성의 삼투압 성분이며, 두 번째 항은 축적된 전하들에 의하여 유도되는 전하를 의미하며 항상 인력성을 띤다.  $V_E$ 를 결정하기 위하여, 거리에 따른  $\psi$ 값을 산출해야 한다. 이는 아래의 Poisson-Boltzmann 식의 해로부터 구할 수 있다.

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

일반적으로, 식 (4)와 같은 비선형식의 해는 수치해석기법으로 구하게 된다[34]. 그리고, 식 (3)의 적분은 간단한 심슨의 3/8법칙과 같은 방법으로 쉽게 수행된다. 식 (1)에서의  $V_S$ 는 정렬된 용매 분자들의 존재에 기인하는 것으로서 표면으로부터 짧은 영역에서 진동적으로 급격히 거리증가에 따라 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다[35]. 그러나,  $V_S$ 는 명확히 명확히 밝혀지지 않았으며, 본 논문에서 제시된 계산에는 고려되지 않았다.

#### 4. 결과 및 고찰

원자힘현미경은 금표면 위에 형성된 글루타싸이온의 구조를 파악하기 위하여 이용되었다. 일정한 힘이 외팔보에 유지되도록 닫힌 피막임이 주어진 조건에서 금 표면, 글루타싸이온 층의 표면, 그리고 이산화티탄 표면이 시각화되었다. 이 세 가지 표면의 형태는 다결정 구조였으며, 거친 정도는 1.5 nm로 동일하게 나타났다. 즉, 이 세 가지 표면 형태는 본질적으로 구분이 되지 않았다. 표면에서 특정한 영역이 존재하면, 인지질에서처럼 초미세크기에서도 원자힘현미경에 의하여 그 영역이 관찰된다[36]. 금 표면 위에 형성된 글루타싸이온 층의 표면에서는 특정한 영역이 관찰되지 않았으므로, 형성된 층이 균일함을 알 수 있다.

글루타싸이온 층의 형성은 20 nm 곡률반경의 외팔보로 금 표면과 금 표면 위에 형성된 글루타싸이온 층 표면에서 표면힘을 측정함으로써 확인할 수 있다. Fig. 2는 pH 11, 100 mM의 질산칼륨 용액에서 질화규소 외팔보로 측정한 결과를 제시하고 있다. 글루타싸이온 층의 표면으로부터 2.0 nm 떨어진 위치에서 대략 0.2 nN의 척력이 특징적으로 존재하고 있다. 그와 반면에, 금표면에서 측정된 힘은 순수하게 인력인 것으로 확인되었다. 금 표면에서 관찰되지 않았던 짧은 거리의 척력은 이온화 그룹이 더 많은 글루타싸이온 층 표면에서 더 많은 수화의 존재가 원인인 것으로 판단된다[29]. 힘곡선의 명확한 차이점으로 글루타싸이온 층의 형성을 알 수 있다.

글루타싸이온 층 표면의 정전기적 특성에 대한 정량적인 해석을 위하여, 3  $\mu\text{m}$  직경의 이산화티탄 구와 편평한 이산화티탄 사이의 표면힘을 측정하고 해석하여 이산화티탄 표면의 전하밀도와 위치에너지 지를 먼저 산출한다. Fig. 3은 pH 11에서의 표면힘 측정결과를 제시하고 있다. 원거리 영역 표면힘은 순수하게 척력성이고, 영역의 범위는 용액의 이온농도에 의존함을 보이고 있다. 척력의 거리에 대한 지수함수 의존성은 수용액에서 전하성 표면들 사이에 존재하는 이중층 힘의 경향과 일치한다. 2 nm보다 작은 거리에서 명확하게 관찰되는 근거리 척력은 표면의 입체척력과 표면 고유의 거친 형상에 의해 나타나는 것으로 판단된다[37,38]. 이와 같은 거동은 다른 pH 값들에서도 동일하게 관찰되었다.

그러나, pH 4에서 원거리 척력은 다른 pH 값들에서와 크게 다른 양상을 나타내었다. Fig. 4에서 보이는 것처럼, 1 mM 질산칼륨 pH

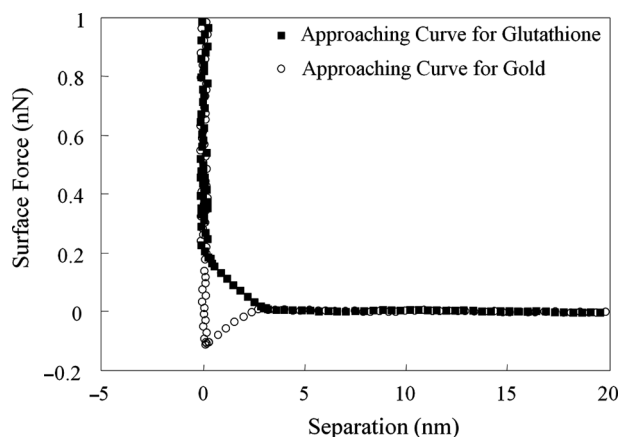


Fig. 2. Force-distance curve between a silicon nitride probe and the Glutathione layer formed in 100 mM potassium nitrate at pH 11.

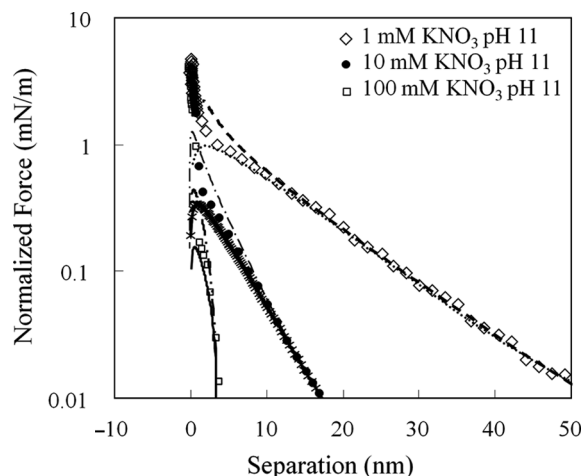


Fig. 3. Approaching force curve as a function of the separation between the sphere and the surface of the titanium dioxide in 1, 10, 100 mM potassium nitrate at pH 11.

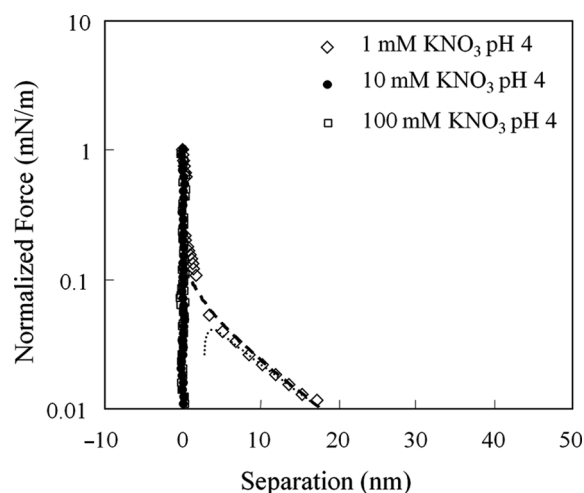


Fig. 4. Approaching force curve as a function of the separation between the sphere and the surface of the titanium dioxide in 1, 10, 100 mM potassium nitrate at pH 4.

4 용액에서는 원거리 척력이 존재하였으나 다른 두 가지 pH에서보다 매우 작은 값으로 관찰되었다. 이 결과는 아마도 이산화티탄의 등전점에 기인한 것으로 판단된다. 그리고, 다른 두 가지 질산칼륨농도에서는 원거리 척력이 관찰되지 않았다. 바꿔 표현하면, pH 4의 10과 100 mM 질산칼륨 용액에서 원거리 영역의 정전기적 힘은 더 이상 표면힘의 주된 성분이 아닌 것으로 보인다. pH 4의 10과 100 mM 질산칼륨 용액에서는, 표면힘이 DLVO 이론으로 해석되지 않았으며 표면위치에너지와 표면전하밀도가 산출되지 않았다.

원거리 척력의 해석을 위한 경계조건으로, 두 가지 극한 조건들이 고려된다. 이 극한 조건들은 각각 표면의 위치에너지와 전하밀도를 고정시키는 조건이다. 경계조건으로부터, 이들 표면물성들이 결정되었으며 그 결과는 Table 1에 요약되어 있다. pH 11에서 이산화티탄의 표면 위치에너지는 -10~100 mV의 값을 가지는 것으로 결과가 나타났다. 이 결과는 Feiler가 예전에 발표했던 연구결과와 일치함을 보이고 있다[30]. pH 8에서 pH 4로 변경됨에 따라, 음의 값에서 양의 값으로 전환되는 것은 pH 4.3의 등전점에 따라 나타나는 결과이다[30].

**Table 1. Electrostatic properties of the titanium dioxide surfaces**

pH 8 & 11			
	1 mM Potassium nitrate	10 mM Potassium nitrate	100 mM Potassium nitrate
Surface potential (mV)	-41 ± 4	-28 ± 3	-19 ± 2
Surface charge density (10 <sup>-3</sup> C/m <sup>2</sup> )	-3.0 ± 0.3	-6.7 ± 0.6	-12.5 ± 1.5
pH 4			
	1 mM Potassium nitrate	10 mM Potassium nitrate	100 mM Potassium nitrate
Surface potential (mV)	+10 ± 1	—*	—*
Surface charge density (10 <sup>-3</sup> C/m <sup>2</sup> )	+0.7 ± 0.2	—*	—*

\*Electrostatic property was not acquired.

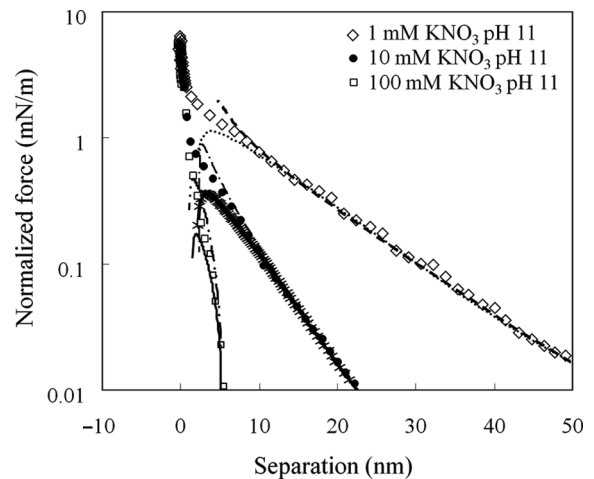
Table 1에서 볼 수 있는 것처럼, pH 8과 11에서 이산화티탄 표면의 위치에너지는 용액의 이온농도의 감소에 따라 단조롭게 증가하였다. 그러나, 표면전하밀도는 이온농도의 감소에 따라 단조롭게 감소하였다. 이와 같은 의존성은 Pashley가 발전시킨 모형으로 설명될 수 있다. 이 모형은 질량보존의 법칙을 바탕으로 하고 있으며, 표면 전하밀도( $\sigma$ ), 표면 위치에너지( $\psi_o$ ), 그리고 이온농도 사이의 관계를 아래와 같은 식들로 제시하고 있다.

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

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

여기에서  $\sigma_o$ 는 최대 표면 전하밀도,  $\psi_o$ 는 표면 위치에너지,  $\epsilon$ 는 물의 유전상수,  $\epsilon_o$ 는 진공의 유전율,  $e$ 는 전자의 전하량,  $k$ 는 볼츠만상수, 그리고  $T$ 는 온도이다. 표면 위치에너지와 표면 전하밀도의 이온농도 의존성은 Pashley의 모형으로 예측된 결과와 일치하였다. 여기에서 파악된 이산화티탄 표면의 정전기적 특성치들은 본 연구의 목적인 글루타싸이온 층 표면의 정전기적 특성치를 규명하기 위하여 이용되었다.

글루타싸이온 층이 형성된 후에, 이산화티탄 구가 부착된 외팔보로 표면힘이 측정되었고 측정된 힘의 원거리 영역은 DLVO 이론으로 해석되었다. pH 11에서 측정된 표면힘의 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 원거리 영역의 표면힘은 순수하게 척력성이며 이온농도에 따라 이중층 힘의 경향과 일치하게 변화되고 있다. pH 11에서보다 pH 8에서 척력의 크기가 더 큰 것으로 관찰되었다. pH 값에 따라 척력



**Fig. 5. Approaching force curve as a function of the separation between the titanium dioxide sphere and the Glutathione layer in 1, 10, 100 mM potassium nitrate at pH 11.**

의 크기가 다르게 나타나는 것은 글루타싸이온의 이온화 그룹 때문이다. pH 8에서 아민그룹이 수소양이온을 방출하게 되나, 카르복시그룹은 여전히 음이온성이기 때문이다. Table 2는 pH 값과 이온농도에 따라 글루타싸이온 층의 표면 정전기적 특성을 제시하고 있다. 글루타싸이온의 특성들도 또한 Pashley가 제시한 모형과 일치하는 경향을 나타내고 있다. pH 4의 1 mM 질산칼륨용액에서 원거리 영역의 힘은 관찰되지 않았다. 이는 글루타싸이온의  $pK_a$  값과 이산화티탄의 등전점을 고려하여 이미 예측되었다. 그리고, pH 4의 10과 100 mM 질산칼륨 용액에서 또한 원거리 영역의 힘이 보이지 않았다.

위에 제시된 결과들은 금표면 위에 형성된 글루타싸이온 층과 이

**Table 2. Electrostatic properties of the Glutathione layer**

pH 11			
	1 mM Potassium nitrate	10 mM Potassium nitrate	100 mM Potassium nitrate
Surface potential (mV)	-82 ± 6	-53 ± 5	-32 ± 3
Surface charge density (10 <sup>-3</sup> C/m <sup>2</sup> )	-14 ± 2	-23 ± 3	-45 ± 5
pH 8			
	1 mM Potassium nitrate	10 mM Potassium nitrate	100 mM Potassium nitrate
Surface potential (mV)	-98 ± 6	-66 ± 5	-40 ± 3
Surface charge density (10 <sup>-3</sup> C/m <sup>2</sup> )	-16 ± 2	-29 ± 3	-54 ± 5
pH 4			
	1 mM Potassium nitrate	10 mM Potassium nitrate	100 mM Potassium nitrate
Surface potential (mV)	-18 ± 2	—**	—**
Surface charge density (10 <sup>-3</sup> C/m <sup>2</sup> )	-1.6 ± 0.2	—**	—**

\*\* Electrostatic property was not acquired.

산화티탄 표면 사이에 정전기적인 힘을 이온농도와 pH 값을 통하여 제어할 수 있음을 시사하고 있다. 그러므로, 글루타싸이온으로 코팅된 금표면 위에 이산화티탄 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 이산화티탄-금 복합물질의 활성에 영향을 끼치므로, 두 물질 표면 각각의 특성과 복합물질의 활성 사이에 밀접한 관련성이 있음을 유추할 수 있다.

## 5. 결 론

금 표면 위에 형성된 글루타싸이온 층과 이산화티탄 표면 사이의 표면힘들이 이온농도와 pH 값에 따라서 측정되었고, DLVO 이론으로 해석하여 표면의 정전기적 특성들을 정량적으로 산출하였다. 그리고, 각 조건에 따른 이 특성들이 질량보존의 법칙과 일치하는지 확인하였다. 본 연구에서 파악된 정량적인 정전기적 특성들은 이산화티탄 입자들과 금 표면 위에 형성된 글루타싸이온 층 사이의 상호작용에 대한 지표로서 입자들이 층 위에 균등한 배열에 영향을 끼치게 된다. 입자들의 배열 후, 하소를 통해 이산화티탄-금 복합체가 제조될 수 있다. 따라서, 궁극적으로 본 연구의 결과는 이산화티탄-금 복합체 형성을 제어하는 지표로 응용될 수 있다.

## 감 사

본 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구 지원비로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Sun, S. Q., Mendes, P., Critchley, K., Diegoli, S., Hanwell, M., Evans, S. D., Leggett, G. J., Preece, J. A. and Richardson, T. H., "Fabrication of Gold Micro- and Nanostructures by Photolithographic Exposure of Thiolstabilized Gold Nanoparticles," *Nano Lett.*, **6**(3), 345-350(2006).
2. Peter, A., Baia, M., Toderas, F., Lazăr, M., Tudoran, L. B. and Danciu, V., "Photocatalysts Based on Gold-titania Composites," *Studia Universitatis Babes-bolyai Chemia*, **54**(3), 161-171(2009).
3. Kowalska, E., Mahaney, O. O. P., Abe, R. and Ohtani, B., "Visible-light-induced Photocatalysis Through Surface Plasmon Excitation of Gold on Titania Surfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**(10), 2344-2355(2010).
4. Perlich, J., Memesa, M., Diethert, A., Metwalli, E., Wang, W., Roth, S. V., Timmann, A., Gutmann, J. S. and Miller-Buschbaum, P., "Preservation of the Morphology of a Self-encapsulated Thin Titania Film in a Functional Multilayer Stack: An X-ray Scattering Study," *Chem. Phys.*, **10**(5), 799-805(2009).
5. Li, J. and Zeng, H. C., "Preparation of Monodisperse Au/TiO<sub>2</sub> Nanocatalysts Via Self-assembly," *Chem. Mater.*, **18**(18), 4270-4277(2006).
6. Tian, Y. and Tatsuma, T., "Mechanisms and Applications of Plasmon-induced Charge Separation at TiO<sub>2</sub> Films Loaded with Gold Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(20), 7632-7637(2005).
7. Kafizas, A., Kellici, S., Darr, J. A. and Parkin, I. P., "Titanium Dioxide and Composite Metal/metal Oxide Titania Thin Films on Glass: A Comparative Study of Photocatalytic Activity," *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **204**(2-3), 183-190(2009).
8. Valden, M., Lai, X. and Goodman, D. W., "Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Non-metallic Properties," *Science*, **281**(5383), 1647-1650(1998).
9. Sakurai, H., Tsubota, S. and Haruta, M., "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Gold Supported on Metal Oxides," *Appl. Catal. A-Gen.*, **102**(2), 125-136(1993).
10. 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**(6), 1015-1020(2007).
11. Schmid, G., "Large Clusters and Colloids - Metals in the Embryonic State," *Chem. Rev.*, **92**(8), 1709-1727(1992).
12. Jo, K., Kang, H. J. and Yang, H., "Enhancement of the Electrocatalytic Activity of Gold Nanoparticles Via Anodic Treatment and the Decrease of the Enhanced Activity with Aging," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**(2), 728-730(2011).
13. Cheow, W. S., Li, S. and Hadinoto, K., "Spray Drying Formulation of Hollow Spherical Aggregates of Silica Nanoparticles by Experimental Design," *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**(5-6A), 673-685(2010).
14. Chou, J. and McFarland, E. W., "Direct Propylene Epoxidation on Chemically Reduced Au Nanoparticles Supported on Titania," *Chem. Commun.*, **5**(14), 1648-1649(2004).
15. Dasog, M. and Scott Robert, R. W., "Understanding the Oxidative Stability of Gold Monolayer-protected Clusters in the Presence of Halide Ions Under Ambient Conditions," *Langmuir*, **23**(6), 3381-3387(2007).
16. Sandhyarani, N. and Pradeep, T., "Oxidation of Alkanethiol Monolayers on Gold Cluster Surfaces," *Chem. Phys. Lett.*, **338**(1), 33-36(2001).
17. Brewer, N. J., Rawsterne, R. E., Kothari, S. and G. J. Leggett, G. J., "Oxidation of Self-assembled Monolayers by UV Light with a Wavelength of 254 nm," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(17), 4089-4090(2001).
18. Ducker, W. A. and Senden, T. J., "Measurement of Forces in Liquids Using a Force Microscope," *Langmuir*, **8**(7), 1831-1836(1992).
19. Binnig, G., Quate, C. F. and Gerber, C., "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, **56**(9), 930-933(1986).
20. 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).
21. 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).
22. Derjaguin, B., "On the Repulsive Forces Between Charged Colloid Particles and on the Theory of Slow Coagulation and Stability of Lyophobic Sols," *Trans. Faraday Soc.*, **35**(3), 203-214(1940).
23. 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.*, **74**, 975-1001(1978).
24. Shubin, V. E. and Kekicheff, P., "Electrical Double-layer Struc-

- ture Revisited Via a Surface Force Apparatus - Mica Interfaces In Lithium-nitrate Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, **155**(1), 108-123(1993).
25. 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).
  26. 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).
  27. Derjaguin, B. V., "Analysis of Friction and Adhesion IV. The Theory of the Adhesion of Small Particles," *Kolloid Z.*, **69**(2), 155-164(1934).
  28. U. Hartmann, U., "Van der Waals Interactions Between Sharp Probes and Flat Sample Surfaces," *Phys. Rev. B.*, **43**(3), 2404-2407(1991).
  29. Israelachvili, J. N., *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, New York, 183-192(1991).
  30. Feiler, A., Jenkins, P. and Ralston, J., "Metal Oxide Surfaces Separated by Aqueous Solutions of Linear Polyphosphates: DLVO and non-DLVO Interaction Forces," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**(24), 5678-5683(2000).
  31. Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. T. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York, 51-63(1948).
  32. Hogg, R., Healy, T. W. and Fuersten, D. W., "Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions," *Trans. Faraday Soc.*, **62**(522P), 1638-1651(1966).
  33. Hunter, R. J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 396-417(1987).
  34. 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 Interface Sci.*, **77**(1), 283-285(1980).
  35. Parker, J. L., "Surface Force Measurements in Surfactant Systems," *Prog. Surf. Sci.*, **47**(3), 205-271(1994).
  36. Park, J.-W. and Ahn, D. J., "Temperature Effect on Nanometer-scale Physical Properties of Mixed Phospholipid Monolayers," *Colloids. Surf. B: Biointerfaces*, **62**(1), 157-161(2008).
  37. 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).
  38. 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).
  39. Pashley, R. M., "DLVO and Hydration Forces Between Mica Surfaces in  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Cs}^+$  Electrolyte-solution - a Correlation of Double-layer and Hydration Forces with Surface Cation-exchange Properties," *J. Colloid Interface Sci.*, **83**(2), 531-546(1981).