

지르코니아와 금 표면 위의 메르캅토엔데실인산층의 정전기적 상호작용

박진원[†]

서울과학기술대학교 화공생명공학과
01811 서울특별시 노원구 공릉로 232
(2018년 5월 2일 접수, 2018년 6월 29일 수정본 접수, 2018년 7월 4일 채택)

Electrostatic Interaction between Zirconia and 11-Mercaptoundecylphosphoric-acid Layer Formed on Gold Surfaces

Jin-Won Park[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
232, Gongreungro, Nowonku, Seoul, 01811, Korea

(Received 2 May 2018; Received in revised form 29 June 2018; accepted 4 July 2018)

요 약

지르코니아와 금 표면 위에 형성된 메르캅토엔데실인산층 사이에서 정전기적 상호작용이 규명되었다. 이를 위하여, 원자힘현미경(AFM)이 표면들 사이에서 pH값과 염 농도에 따라 작용하는 힘의 측정에 이용되었다. 측정된 힘은 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 이론으로 해석되어 각 조건에 대해서 표면의 정전기적인 특성들이 정량적으로 산출되었다. 이 표면 특성들의 염 농도와 pH에 대한 의존성이 질량보존의 법칙으로 예측된 결과와 일치하였다. pH 의존성은 표면 위의 이온화 기능기들로 설명될 수 있다. pH 4와 8에서 메르캅토엔데실인산층이 지르코니아보다 더 많은 표면전하밀도와 전위차를 가지는 것은 그 층의 이온화 기능기들에 기인한 것으로 생각된다.

Abstract – The electrostatic interactions were investigated between the zirconia and the 11-Mercaptoundecylphosphoric-acid layer formed on gold surfaces for their complex structures. 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 analyzed with the Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory to estimate the potential and charge density of the surfaces for each condition. The concentration dependence of the surface properties, found from the measurement at pH 4 and 8, was consistent with the prediction from the law of mass action. The pH dependence was explained with the ionizable groups on the surface. It was found that the 11-Mercaptoundecylphosphoric-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 layer.

Key words: 11-Mercaptoundecylphosphoric-acid, Gold Surface, Zirconia, AFM, DLVO Theory

1. 서 론

금과 지르코니아로 구성된 물질들은 여러 분야들에 활용될 가능성이 있는 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 표면패터닝, 수소생산, 촉매제조, 그리고 태양광 전지 등이 제시될 수 있다[1-6]. 이 물질들은 빛에 의해 전자전송 과정을 유도하는 여기 상태로 전환되는데, 이 과정에서 물질의 활성도와 선택도는 구성물질의 분포에 따라 달라진다[7,8].

금-금속산화 물질을 제조하기 위한 방법으로, 증착 및 석출 그리고 금속 이온 주입 및 소성이 이용되었다[9-11]. 이 방법들로 금 입자들을 지르코니아 표면에 직접 증착할 수 있으나, 몇 가지 문제점들이 발생한다. 상술하면, 전구체의 불균일성에 기인한 생성물의 다분산성, 열처리로 발생하는 불균일한 뭉침, 그리고 이온성 확산으로 나타나는 화학적 변화가 있다[8]. 이 문제점들을 극복하기 위해 제시된 대안은 용액에서 용액상에서 균일한 크기의 금 나노입자들을 제조하고 이 나노입자들을 지르코니아 표면에 증착하는 것이다[12,13,14]. 이 방법은, 포스핀 혹은 싸이올과 같은 피복리간드가 활용되어 리간드들의 상호작용에 의해 입자들이 표면에 응집없이 흡착된 후에 하소로 제거된다[15-17].

원자힘현미경의 출현은 표면 힘 측정에 새로운 전환점이 되었다. 이 현미경을 통하여, 콜로이드 입자들끼리 혹은 입자와 평면 사이에

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jwpark@seoultech.ac.kr

[‡]이 논문은 서울과학기술대학교 김래현 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

작용하는 힘을 거리에 따라 직접적으로 측정하는 것이 가능하게 되었다[18]. 거리에 따라 측정된 힘에 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 이론을 적용함으로써, 규명하고자 하는 입자나 평평한 표면의 전하밀도와 전위차들이 산출될 수 있다[19]. 이 특성들은 입자끼리 혹은 입자와 평면 사이에 존재하는 정전기적 상호작용을 나타내는 지표이며, 금-지르코니아 복합물질의 활성도와 선택도를 좌우하는 입자분포에 영향을 끼칠 수 있다. 따라서, 금 표면 위에 리간드를 형성시키는 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 본 연구에서는 메르캅토엔테실인산층을 입자의 균일한 분포를 위한 피복리간드로 고려하고자 한다. 즉, 지르코니아와 상호작용하는 금의 표면에 형성된 메르캅토엔테실인산층의 전하밀도와 전위차를 정량적으로 규명하고자 한다.

2. 실험

2-1. 표면 제조

고진공 전자 빔 증발기에 의해(100) 실리콘 기판(Silicon Inc. Boise, ID)에 5 nm 크롬 접착층과 100 nm 금 층을 순차적으로 증착하여 금의 표면이 형성되었다. 금의 표면은 사용하기 직전에 96% 황산과 30% 과산화수소의 4:1 용액으로 5분 동안 60~80 °C에서 세척되었다. 금 표면을 상온에서 10 mM 메르캅토엔테실인산 용액(100 mM 질산칼륨, pH 4)속에 3~4시간동안 넣어두는 것으로 메르캅토엔테실인산층이 금 표면 위에 형성된다. 용액 속에 꺼낸 후에, 100 mM 질산칼륨, pH 4 용액의 흐름으로 금 표면을 씻는다. 메르캅토엔테실인산층의 존재는 pH 8의 100 mM 질산칼륨 용액의 조건에서 정성적인 표면힘의 측정으로 확인되었다. 정량적인 표면힘의 측정을 위하여, 용액은 목적 염-수용액으로 대체되었다(본 실험에서는 6개의 목적 염-수용액들이 있다. pH 4와 8에서 각각 100, 10, 그리고 1 mM 질산칼륨 용액). 지르코니아 표면은 실리콘기판 위에 RF전자관 스퍼터링에 의해 지르코늄을 증착하여 형성되었다. 스퍼터링 직전에, 실리콘기판을 불산에 담궈 산화층을 제거하였다. 압력은 5×10^{-6} bar이고, 기판과 지르코늄소스의 거리는 7 cm이며, 지르코늄소스의 직경은 20 cm이다. 지르코니아층 표면의 형태는 금 표면의 형태와 동일했다.

2-2. 원자힘현미경 측정

각 표면에 작용하는 힘은 닫힌 되먹임 압전소자로 구성된 3-D Molecular Force Probe 원자힘현미경(Asylum Research, Santa Barbara,

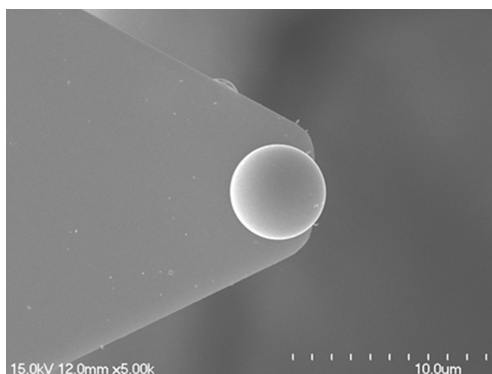


Fig. 1. Zirconia sphere-attached-cantilever.

CA)을 이용하여 측정되었다. 정성적인 힘의 측정에는 곡률반경이 20 nm인 질화실리콘 외팔보(Olympus, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)가, 정량적인 힘에는 3 μ m 직경의 지르코니아 구(Microspheres-Nanospheres, Cold Spring, NY)가 부착된 외팔보가 사용되었다(Fig. 1). 지르코니아 구는 UV-경화 접착제(Norland Products, New Brunswick, NJ)를 통해 외팔보 끝의 중앙에 부착되었다. UV 오존 세척기(Jelight, Irvine, CA)에 노출시킴으로써, 외팔보의 접착제가 경화되었다. 외팔보의 탄성계수는 외팔보의 열진동수 스펙트럼으로부터 결정되었으며, 0.02 N/m인 것으로 밝혀졌다[20].

3. 이 론

친수성 표면에 분포하는 정전기적 이중층의 상호작용을 이론적으로 기술한 DLVO이론이 발전한 이후로, 많은 연구자들에 의하여 표면에 작용하는 힘들이 이 이론으로 해석되었다[21]. 이론에 따르면, 두 평면 사이의 상호작용 에너지는 반데르발스 에너지(V_A), 정전기 에너지(V_E), 그리고 가까운 거리에서 작용하는 부가적인 척력 에너지(V_S)로 구성된다[22-25]. 실험적으로 구현되는 조건인 입자와 평면 사이의 관계는 데리야킨 근사를 통해 이용하여 두 평면 사이의 상호작용으로 전환된다[26]. R_T 는 입자의 반지름이며, F 는 입자와 평면 사이에 작용하는 힘이다.

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

반데르발스 에너지는 상호작용이 억제되지 않는 조건에서 다음의 식으로 나타낸다[27].

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

여기에서 A_H 는 Hamaker상수이고 d 는 두 표면 사이의 거리이다. 구성물질이 탄화수소인 메르캅토엔테실인산층의 A_H 는 7.0×10^{-20} J이며, 지르코니아는 5.0×10^{-20} J이다[28,29]. 정전기 에너지에 대한 관계식은 표면에 형성되는 이중층의 자유에너지 개념으로부터 도출되었다[30-32]. 1:1 전해질에 대하여 정전기 에너지는

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

여기에서 ψ 는 정전기적 전위차, n^0 는 염 농도, k 는 볼츠만상수, z 는 이온가, e 는 전자의 전하량, T 는 온도, ϵ 은 유전상수, 그리고 s 는 거리에 대한 적분변수이다. 위의 식 (3)에서 첫 번째 항은 편평한 두 표면 사이의 공간에 전하들이 축적됨으로써 발생하는 척력성의 삼투압 성분이며, 두 번째 항은 축적된 전하들에 의하여 유도되는 전하를 의미하며 항상 인력성을 띤다. V_E 값의 산출을 위해, 거리에 따른 ψ 값이 우선 계산되어야 하며, 이는 아래에 제시된 Poisson-Boltzmann 식의 해에 해당된다.

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

식 (4)와 같은 비선형식의 해는 수치해석기법으로 구하며, 식 (3)의 적분은 간단한 심슨의 3/8법칙과 같은 방법으로 쉽게 수행된다[33]. 식 (1)에서의 V_S 는 정렬된 용매 분자들의 존재에 기인하는 것으로서 표면으로부터 1 nm의 짧은 영역에서 진동적으로 급격히 거리증가에 따라 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다[34]. 본 연구에서 산출하

려는 입자분포제어의 지표산출에 2~3 nm 이상의 영역이 고려되므로, V_s 는 계산에 고려되지 않았다.

4. 결과 및 고찰

원자힘현미경으로 금 표면 위에 형성된 메르캅토엔테실인산층의 표면구조가 먼저 파악되었다. 금 표면, 메르캅토엔테실인산층의 표면, 그리고 지르코니아 표면이 시각화된 결과는 거친 정도가 1.5 nm로 동일하고 특정 영역의 존재가 관찰되지 않았다. 이는 과거에 발표되었던 연구 결과들과 동일하다[35]. 표면에서 특정한 영역이 존재하면, 인지질층의 표면에서처럼 원자힘현미경에 의하여 초미세크기의 범위에서 그 영역이 관찰된다[36]. 금 표면 위에 형성된 메르캅토엔테실인산층의 표면에서는 특정한 영역이 관찰되지 않았으므로, 형성된 층이 균일함을 알 수 있다.

메르캅토엔테실인산층의 존재는 20 nm 곡률반경의 외팔보로 금 표면과 금 표면 위에 형성된 메르캅토엔테실인산층 표면에서 측정된 힘의 결과를 통해 확인할 수 있다(Fig. 2). 이 힘은 메르캅토엔테실인산층에서 2.0 nm 떨어진 지점에서 대략 0.2 nN의 척력으로 뚜렷하게 나타나고 있다. 그와 반면에, 금 표면에서 측정된 힘은 순수한 인력으로 관찰되었다. 금 표면에서 관찰되지 않았던 짧은 거리의 척력은 이온화 그룹이 훨씬 더 많이 분포하는 메르캅토엔테실인산층 표면에서 그만큼 많은 수화가 존재하기 때문인 것으로 판단된다[28].

메르캅토엔테실인산층 표면의 전하밀도와 전위차에 대한 정량적인 해석을 위하여, 3 μ m 직경의 지르코니아 구와 편평한 지르코니아 사이의 값을 먼저 산출한다. 따라서, 지르코니아 사이의 표면힘을 측정하고 해석하여 이 표면의 전하밀도와 전위차를 산출한다. Fig. 3은 pH 8에서의 표면힘 측정결과를 제시하고 있으며, 이 결과는 외팔보의 접근곡선을 이용하여 도출된다. 후퇴곡선을 활용할 경우에 접촉력까지 함께 고려하여 해석이 복잡해지므로 접근곡선이 이용된다. 원거리 영역 표면힘은 순수하게 척력성이고, 이 힘이 미치는 범위는 용액의 이온 농도에 따라 달라진다. 척력의 거리에 대한 지수함수의존성은 수용액에서 전하성 표면들 사이에 존재하는 이중층 힘의 경향에 일치한다. 2 nm보다 작은 거리에서 명확하게 관찰되는 근거리 척력은 표면의 입체척력과 표면 고유의 거친 형상에 의해 나

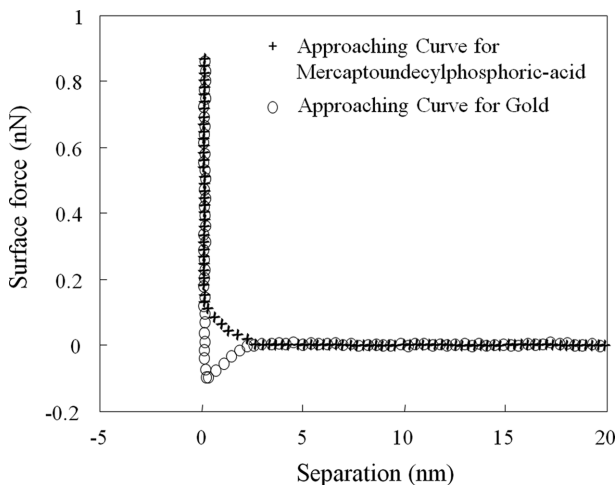


Fig. 2. Force-distance curve between a silicon nitride probe and the 11-Mercaptoundecylphosphoric-acid layer formed on the gold surface in 100 mM potassium nitride at pH 8.

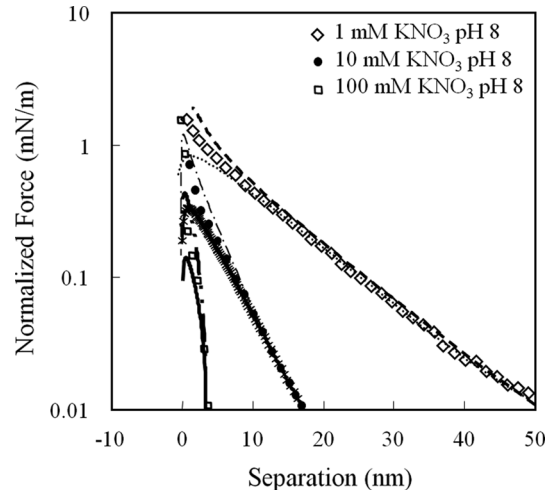


Fig. 3. Approaching force curve as a function of the separation between the sphere and the surface of the zirconia in 1, 10, 100 mM potassium nitride at pH 8.

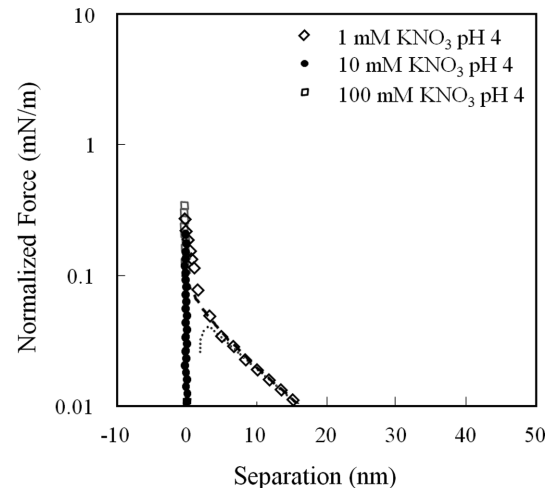


Fig. 4. Approaching force curve as a function of the separation between the sphere and the surface of the zirconia in 1, 10, 100 mM potassium nitride at pH 4.

타나는 것으로 판단된다[37,38]. 이와 같은 거동은 다른 pH값들에서도 동일하게 관찰되고 있다.

그러나, pH 4에서 원거리 척력은 다른 pH값에서와 크게 다른 양상을 보이고 있다. Fig. 4에서 제시된 것처럼, 1 mM 질산칼륨 pH 4 용액에서는 원거리 척력이 존재하였으나 pH 8에서보다 매우 작은 값으로 관찰되었다. 이 결과는 아마도 지르코니아의 등전점에 기인한 것으로 판단된다. 그리고, 다른 두 가지 질산칼륨농도에서는 원거리 척력이 관찰되지 않았다. 즉, pH 4의 10과 100 mM 질산칼륨 용액에서 원거리 영역의 정전기적 힘은 더 이상 표면힘의 주된 성분으로 작용하지 않는 것으로 생각된다. 따라서, pH 4의 10과 100 mM 질산칼륨 용액에서는, 표면힘이 DLVO이론으로 해석되지 않았으며 표면전위차와 표면전하밀도가 산출되지 않았다.

원거리 척력의 해석을 위한 경계조건으로 두 가지 극한-표면의 전위차 혹은 전하밀도가 고정된 조건이 이용되었으며, 이 조건으로부터 결정된 표면물성들은 Table 1에 요약되어 있다. pH 8에서 지르코니아의 표면 전위차는 -10~100 mV의 값을 가지는 것으로

Table 1. Electrostatic properties of the zirconia surfaces

pH 8			
	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 ⁻³ C/m ²)	-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 ⁻³ C/m ²)	+0.7 ± 0.2	-*	-*

*Electrostatic property was not acquired.

결과가 나타났다. 이 결과는 예전에 발표했던 연구결과와 일치함을 보이고 있다[39]. pH 8에서 pH 4로 변화됨에 따라, 값들이 음(-)에서 양(+)의 부호로 전환되는 것은 pH 5.5의 등전점에 따른 결과이다[40]. Table 1에서 볼 수 있는 것처럼, pH 8에서 지르코니아 표면의 전위차는 용액의 이온농도의 감소에 따라 단조롭게 증가하였다. 반면에, 표면의 전하밀도는 이온농도의 감소에 따라 단조롭게 감소하였다. 이 특성은 Pashley가 발전시킨 모형으로 설명될 수 있다[41]. 이 모형은 표면 전하밀도(σ), 표면 전위차(ψ_o), 그리고 이온농도 사이의 관계를 아래와 같은 식들로 제시하고 있다.

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

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

여기에서 σ_o 는 최대 표면 전하밀고, ψ_o 는 표면 전위차, ϵ 는 물의 유전상수, ϵ_o 는 진공의 유전율, e 는 전자의 전하량, k 는 볼츠만상수, 그리고 T 는 온도이다. 표면의 전위차와 전하밀도에 대한 이온농도의존성은 Pashley의 모형으로 예측된 결과와 일치하였다. 산출된 지르코니아 표면의 전하밀도와 전위차들은 본 연구의 목적인 메르캅토엔데실인산층 표면의 전하밀도와 전위차들을 알아내기 위하여 이용되었다.

메르캅토엔데실인산층이 형성된 후에, 지르코니아 구가 부착된 외팔보로 표면힘이 측정되었고 측정된 힘의 원거리 영역은 DLVO 이론으로 해석되었다. pH 8에서 측정된 표면힘의 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 원거리 영역의 표면힘은 순수하게 척력성이며 이온농도에 따라 이중층 힘의 경향과 일치하게 변화되고 있다. pH값에 따라 척력의 크기가 다르게 나타나는 원인은 메르캅토엔데실인산에 존재하는 이온화기이다. pH 8에서 카르복시그룹은 음이온성이 상대적으로 더 강하기 때문이다. Table 2는 pH 값과 이온농도에 따라 메르캅토엔데실인산층의 표면 전하밀도와 전위차를 제시하고 있다.

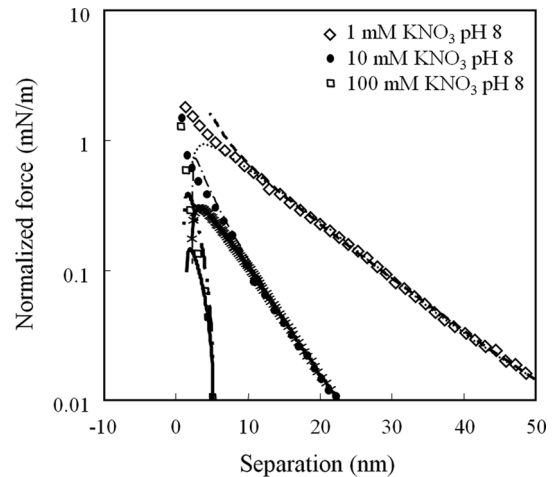


Fig. 5. Approaching force curve as a function of the separation between the zirconia sphere and the 11-Mercaptoundecylphosphoric-acid layer in 1, 10, 100 mM potassium nitrate at pH 8.

이 특성들도 Pashley가 제시한 모형에 일치한다. pH 4의 경향성은 지르코니아 사이에서의 실험결과와 유사하다. 1 mM 질산칼륨용액에서 원거리 영역의 힘은 관찰되지 않았으며, pH 4의 10과 100 mM 질산칼륨 용액에서 또한 원거리 영역의 힘이 보이지 않았다. 이는 메르캅토엔데실인산의 $pK_a(2.2)$ 값과 지르코니아의 등전점을 고려하여 이미 예측되었다[42].

위에 제시된 결과들은 금 표면 위에 형성된 메르캅토엔데실인산층과 지르코니아 표면 사이에 정전기적인 힘을 이온농도와 pH 값을 통하여 제어할 수 있음을 시사하고 있다. 그러므로, 메르캅토엔데실인산으로 코팅된 금 표면 위에 지르코니아 입자들이 흡착되거나 그 반대의 경우에, 흡착되는 입자의 속도와 분포를 조절할 수 있다. 그러므로, 이온농도와 pH 값에 따른 표면힘은 표면에 존재하는 입자들의 분포를 설계함에 있어서 중요한 것으로 여겨진다. 그리고, 이 분포는 지르코니아-금 복합물질의 활성에 영향을 끼치므로, 두

Table 2. Electrostatic properties of the 11-Mercaptoundecylphosphoric-acid layer

pH 8			
	1 mM Potassium nitrate	10 mM Potassium nitrate	100 mM Potassium nitrate
Surface potential (mV)	-96 ± 7	-65 ± 5	-39 ± 4
Surface charge density (10 ⁻³ C/m ²)	-15 ± 2	-30 ± 3	-55 ± 5
pH 4			
	1 mM Potassium nitrate	10 mM Potassium nitrate	100 mM Potassium nitrate
Surface potential (mV)	-17 ± 2	-**	-**
Surface charge density (10 ⁻³ C/m ²)	-1.5 ± 0.2	-**	-**

**Electrostatic property was not acquired.

물질 표면 각각의 특성과 복합물질의 활성 사이에 밀접한 관련성이 있음을 유추할 수 있다.

5. 결 론

금 표면 위에 형성된 메르캡토엔테실인산층과 지르코니아 표면 사이의 표면힘들이이온농도와 pH값에 따라서 측정되었고, DLVO 이론으로 해석하여 표면의 전하밀도와 전위차들을 정량적으로 산출하였다. 그리고, 각 조건에 따른 이 특성들이 질량보존의 법칙과 일치하는지 확인하였다. 본 연구에서 파악된 정량적인 전하밀도와 전위차들은 지르코니아 입자들과 금 표면 위에 형성된 메르캡토엔테실인산층 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.

감 사

30여년 간 교육과 연구에 헌신해오신 김래현교수님께 깊이 감사드립니다.

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).
- Kwak, J. H., Han, G. Y., Bae, J. W. and Yoon, K. J., "Tungsten Oxides Supported on Nano-size Zirconia for Cyclic Production of Syngas and Hydrogen by Redox Operations," *Korean J. Chem. Eng.*, **1000**, 1-11(2014).
- Kim, M.-Y., Seo, G., Park, J.-H., Shin, C.-H. and Kim, E. S., "Dispersion and Stability of Platinum Catalysts Supported on Titania-, Vanadia-, Zirconia- and Ceria-Incorporated Silicas," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 1-9(2011).
- 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).
- Kamat, P. V., "Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2834-2860(2007).
- 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**(5383), 1647-1650(1998).
- Sakurai, H., Tsubota, S. and Haruta, M., "Hydrogenation of CO₂ over Gold Supported on Metal Oxides," *Applied Catalysis A-General*, **102**(2), 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**(6), 1015-1020(2007).
- Schmid, G., "Large Clusters and Colloids - Metals in the Embryonic State," *Chem. Rev.*, **92**(8), 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).
- 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).
- Sandhyarani, N. and Pradeep, T., "Oxidation of Alkanethiol Monolayers on Gold Cluster Surfaces," *Chem. Phys. Lett.*, **338**(1), 33-36(2001).
- 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).
- Binnig, G., Quate, C. F. and Gerber, C., "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, **56**(9), 930-933(1986).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- Shubin, V. E. and Kekicheff, P., "Electrical Double-layer Structure Revisited via a Surface Force Apparatus - mica Interfaces In Lithium-nitrate Solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, **155**(1), 108-123(1993).
- 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).
- 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).
- Derjaguin, B. V., "Analysis of Friction and Adhesion IV. The Theory of the Adhesion of Small Particles," *Kolloid Z.*, **69**(2), 155-164(1934).

27. Hartmann, U., "Van der Waals Interactions Between Sharp Probes and Flat Sample Surfaces," *Phys. Rev. B*, **43**(3), 2404-2407(1991).
28. Israelachvili, J. N., *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, New York, 183-192(1991).
29. 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).
30. Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. T. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, New York, 51-63(1948).
31. Hogg, R., Healy, T. W. and Fuersten, D. W., "Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions," *Trans. Faraday Soc.*, **62**(522P), 1638-1651(1966).
32. Hunter, R. J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 396-417(1987).
33. 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).
34. Parker, J. L., "Surface Force Measurements in Surfactant Systems," *Prog. Surf. Sci.*, **47**(3), 205-271(1994).
35. Park, J.-W., "Electrostatic Interaction Between Mercaptoundecanoic-acid Layers on Gold and ZrO₂ Surfaces," *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 607-612(2014).
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. Choi, J. Y. and Kim, D. K., "Preparation of Monodisperse and Spherical Powders by Heating of Alcohol-Aqueous Salt Solution," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **15**, 231-241(1999).
40. 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).
41. 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 Interface Sci.*, **83**(2), 531-546(1981).
42. Weast, R. C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (64th ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, p. D-169(1983).