

양친매성 금입자 표면의 소수성/친수성 비율에 대한 온도 영향

이화진[§] · 김현진[§] · 김민국 · 장지웅[†] · 이희영[†]

금오공과대학교 화학공학과
(2019년 3월 7일 접수, 2019년 3월 19일 심사, 2019년 3월 28일 채택)

Effects of Temperature on the Hydrophobic to Hydrophilic Ligand Ratio on the Surface of Amphiphilic Gold Nanoparticles

Hwa-Jin Lee[§], Hyun-Jin Kim[§], Min-Guk Kim, Ji Woong Chang[†], and Hee-Young Lee[†]

Department of Chemical Engineering, The Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro, Gumi-si, Gyeongsangbuk-do 39177, Republic of Korea
(Received March 7, 2019; Revised March 19, 2019; Accepted March 28, 2019)

초 록

양친매성 금입자는 그 표면에 소수성 및 친수성 리간드를 결합시켜 합성된다. 이러한 양친매성 입자들은 바이오, 에너지, 광학, 전자 공학 분야 등에 다양하게 활용될 수 있다. 입자 표면의 소수성/친수성 비율은 양친매성 금입자의 물리화학적 특성과 밀접한 관계가 있어 양친매성 금입자를 활용하는데 있어서 상당히 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 양친매성 금입자 합성 과정(리간드 치환반응)에서 온도 변화에 대한 표면의 소수성과 친수성 리간드 비율의 영향을 알아보았다. 치환 반응의 온도가 증가함에 따라서 표면의 친수성 리간드의 비율이 증가하고, 또한 더 적은 친수성 리간드의 비율에서도 양친매성 금입자가 수용액상에 개별적으로 잘 분산되는 것을 확인하였다.

Abstract

Amphiphilic gold nanoparticles were synthesized by the functionalization of gold nanoparticles with hydrophilic and hydrophobic ligands on their surfaces, which can be applied to many disciplines such as biology, photonics, electronics, and so on. The ratio of hydrophilic and hydrophobic ligands plays an important role in such applications since the ratio is closely related to physicochemical properties of the nanoparticles. In this paper, the effect of temperature during the ligand exchange reaction on the ratio of ligands on the gold nanoparticle surface was investigated. Hydrophilic ligands have higher affinity to the nanoparticle surface with an increase of the temperature. Furthermore, the amphiphilic nanoparticles at a higher temperature were more soluble in an aqueous solution even with a lower hydrophilicity of the nanoparticle surface.

Keywords: Gold nanoparticles, Amphiphilic, Electrostatic titrations, Ligands, Temperature dependence

1. 서 론

나노크기를 갖는 금입자에 대한 연구는 금입자의 다양한 응용 가능성 때문에 그동안 많은 연구자들에 의해서 진행되어 왔다. 예를 들어, 금입자는 의학적 이미지, 광학적 치료, 약물전달 등의 바이오 분야뿐만 아니라, 에너지 보관 및 저장, 광학, 전자 공학 등의 분야에 다양하게 활용되고 있다[1,2]. 이러한 금입자의 응용 가능성을 결정짓는 중요한 요소 중 하나는 금입자 표면의 물리화학적 성질이다. 표면에 결합시킬 수 있는 리간드의 종류에 따라서 금입자는 다양한 물리화학적

성질을 지닐 수 있는데, 최근 몇몇의 연구 그룹에서 금입자의 표면에 소수성과 친수성의 리간드를 동시에 결합시켜 양친매성 금입자를 합성하는 연구를 진행하고 있다[3-11]. 이러한 양친매성 금입자는 그 표면에 소수성과 친수성 리간드를 동시에 지니고 있기 때문에, 이미 잘 알려져 있는 계면활성제와 같은 양친매성 분자와 유사한 성질을 지니게 된다. 예를 들어, 양친매성 금입자는 두 개의 섞이지 않는 용매(예: 톨루엔/물)에 분산될 때 경계면의 성질을 활성화시키는 작용을 하며 두 용매의 경계면에 존재한다. 이때 금입자 표면의 소수성 리간드는 유기 용매상에, 친수성 리간드는 수용액상에 존재하게 되는데, 이는 유기 용매와 수용액의 경계면에서는 금입자 표면의 리간드들이 열역학적으로 안정화된 상태로 재배열되기 때문이다[6,7,12]. 따라서 금입자의 표면의 소수성 리간드와 친수성 리간드의 비율을 적절히 조절하는 것이 금입자를 경계면에 분산시키는데 있어서 매우 중요하다. 이러한 양친매성 성질을 이용하여 금입자로 안정화된 다양한 종류의 유화액을 만들 수 있으며, 이렇게 형성된 유화액은 단순히 계면활성제에

[†] Corresponding Authors: The Kumoh National Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, 61 Daehak-ro, Gumi-si, Gyeongsangbuk-do 39177, Republic of Korea
Tel: +82-54-478-7693, +82-54-478-7692 e-mail: jwchang@kumoh.ac.kr, lhysshr@kumoh.ac.kr
[§] These authors contributed equally.

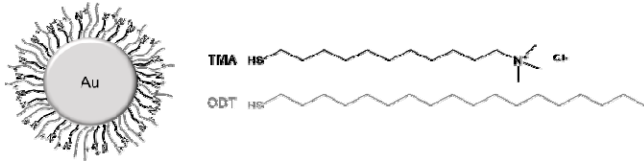


Figure 1. Schematic illustration of a gold nanoparticle functionalized with hydrophilic ligand (TMA) and hydrophobic ligand (ODT).

의해 만들어진 유화액과 비교하여 추가적으로 금입자의 성질을 지닐 수 있기 때문에 그 쓰임새가 늘어날 수 있을 것으로 기대된다[13-15].

또한 양친매성 금입자는 양친매성 분자가 형성할 수 있는 다양한 자가조립 구조체(예: 마이셀, 소포, 사슬구조, 실린더 구조체 등)를 유사하게 만들 수 있다[3,5,7]. 이러한 자가조립 구조체가 형성될 수 있는 가장 중요한 이유 중 하나는 금입자 표면에 붙어 있는 소수성 리간드 사이에서 일어나는 소수성 결합이다. 따라서 유화체에 활용될 수 있는 양친매성 금입자와 유사하게 금입자 표면의 소수성 리간드와 친수성 리간드의 비율이 자가조립 구조체를 만드는 데 있어서 상당히 중요하다. 만약 소수성 리간드가 적정 비율에 비해 지나치게 많으면 금입자 사이의 소수성 결합이 강해져서 수용액상에서 잘 분산이 되지 않고 침전 등이 일어날 수 있으며, 반대로 소수성 리간드가 부족하면 금입자 사이의 소수성 결합이 약해져 자가조립에 의한 구조체가 형성되기 어렵다.

본 논문에서는 수용액상에서 양친매성 금입자 합성에서 온도의 영향을 연구하였다. 나노 크기의 금입자를 합성하는 방법은 이미 잘 알려져 있지만, 그 표면을 양친매성으로 변환하는 방법은 상당히 제한되어 있다. 금입자의 표면을 양친매성으로 만드는 방법 중의 하나는 금입자 표면에서 리간드를 교환하는 것이다[6-8,16]. 우선 금입자 표면에 결합력이 약한 아민 그룹을 갖는 소수성 리간드를 결합시켜 금입자를 톨루엔에 분산시킨다. 여기에 금입자 표면과 결합력이 강한 티올 그룹의 소수성 리간드와 친수성 리간드를 더하여 아민 그룹의 리간드와 치환반응을 일으킨다. 티올 그룹의 리간드가 아민 그룹의 리간드보다 금입자 표면에 상대적으로 강한 결합을 하기 때문에, 금입자 표면에 존재하는 아민 그룹의 리간드가 떨어져 나가게 되고 티올 그룹의 리간드가 금입자 표면에 결합하게 된다. 이러한 리간드 치환반응에 있어서 소수성 리간드와 친수성 리간드의 금입자 표면에 결합하는 비율은 치환 반응의 온도에 영향을 받게 된다. 약 6 nm의 크기를 갖는 금입자의 표면에 소수성 리간드, 1-octadecanethiol (ODT)와 친수성 리간드, (11-mercaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium (TMA)를 결합시켜 온도에 따른 소수성 리간드와 친수성 리간드의 표면에 결합된 비율을 알아보도록 한다(Figure 1). 소수성의 ODT 리간드는 19개의 탄소를 갖는 탄화수소 형태며 한 쪽 끝에 티올 그룹을 가지고 있다. 반면에 TMA 리간드는 11개의 탄소를 갖는 탄화수소 형태며 한 쪽 끝에는 티올 그룹을, 다른 쪽 끝에는 N⁺를 갖고 있어 양전하를 띠게 되어 친수성 성질을 지니게 된다. ODT와 TMA 리간드의 비를 적절히 조절하여 수용액상에서 금입자가 뭉치지 않고 개별적으로 잘 분산되도록 한다. 금입자 표면의 리간드의 몰비율은 정전기적 적정 방법을 통하여 얻을 수 있는데, 이는 핵자기공명 등의 분석방법과 비교하여, 비슷한 신뢰성을 가지며 동시에 훨씬 간편하게 그 비율을 측정할 수 있는 장점이 있다[6-8,17].

2. 실험

2.1. 실험 재료

1-octadecanethiol (ODT, 95%), gold chloride trihydrate (HAuCl₄ · 3H₂O), dodecylamine (DDA, 98%), dichloromethane (DCM), toluene, methanol, acetone, tetra-n-butylammonium borohydride (TBAB, 98%), sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS, technical grade)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. Didodecylidimethylammonium bromide (DDAB, 98%)는 TCI에서 구입하였다. Hydrazine monohydrate (25 wt% solution in water)는 KANTO에서 구입하였다. (11-mercaptoundecyl)-N,N,N-trimethylammonium chloride (TMA)는 기존 논문의 방법에 따라 합성하였다[16].

2.2. 실험 방법

약 6 nm 크기를 갖는 금입자는 AuCl₃ 대신에 HAuCl₄ · 3H₂O를 사용함으로써 기존의 논문에 나오는 방법을 약간 수정하여 합성하였다[7-9,18]. 약 25 μmol의 HAuCl₄ · 3H₂O를 2.5 mL DDAB 용액에 분산시킨 후 90 mg DDA 용해시킨다. DDAB 1 mL에 TBAB 25 mg을 용해시킨 용액을 HAuCl₄ · 3H₂O 용액에 섞는다. 약 24 h 후 0.25 mmol HAuCl₄ · 3H₂O, 5 g DDAB를 toluene에 용해시킨 용액 50 mL를 추가로 첨가하고 0.2 M hydrazine 용액을 5 min 동안 첨가한다. 이렇게 합성된 금입자 표면에 ODT와 TMA 리간드를 치환방법을 통하여 결합시키는 과정에서 온도 영향을 알아보기 위하여 30, 40, 60 °C 조건에서 실험을 진행하였다. 금입자의 농도는 원자기준으로 1 mM로 고정시켰다. 리간드 치환반응을 위해 첨가하는 ODT와 TMA 리간드 비율(α)은 30 °C에서는 0부터 4, 40 °C에서는 0부터 8, 60 °C에서는 0부터 16으로 설정하였다. 각각의 온도에 따라서 α 의 범위를 설정한 것은 주어진 α 의 범위에서 금입자들이 수용액상에서 개별적으로 뭉치지 않고 잘 분산되기 때문이다. 금입자가 개별적으로 잘 분산되어 있는 것을 확인하기 위하여 전자현미경, 동적 광 산란법과 자외선 가시광선 분광법을 사용하였다. 먼저 표면에 약하게 결합된 DDA 리간드를 가진 금입자를 톨루엔에 분산시킨다. 이 후에 리간드 치환반응 과정과 DCM, toluene, acetone을 이용한 free 리간드의 세척 과정을 통해 금입자 표면에 친수성 리간드 TMA와 소수성 리간드 ODT를 동시에 결합시키고, 이렇게 만들어진 양친매성 금입자를 수용액상에 분산시킨다. 이때 완성된 금입자의 농도를 1 mM로 묽힌 후 전자현미경, 자외선 가시광선 분광법, 정전기적 적정 실험 등을 진행하였다.

2.3. 측정 기기

전자현미경 이미지는 JEM 2100 모델(JEOL, Ltd.)을 이용하였다. 모든 샘플들은 카본이 코팅된 구리 그리드에 dipping 방법을 이용하여 loading 시킨 후 동결건조기(FDU-1200, Tokyo Rikakikai Co.)를 통해 건조 후 측정하였다. 동적 광 산란은 Malvern, Zetasizer Nano ZS90 모델을 이용하였으며, 기기의 레이저는 4 mW HeNe 가스 레이저로써 632.8 nm의 파장 및 90 °의 산란각을 가진다. 자외선 가시광선 분광법은 Cary60 UV-vis spectrometer를 통해 측정하였다. 파장의 범위는 300~800 nm이며 석영 큐벳(행로길이 = 1 mm)을 사용하였다. Cary Win UV software를 이용해 결과값을 분석하였다.

Table 1. (a) The Minimum amounts of SDBS Required for Precipitating AuODT/TMA NPs at 30, 40 and 60 °C with Varying α ; (b) calculated f for AuODT/TMA NPs at 30, 40 and 60 °C with Varying α

(a) Amount of SDBS (mL)			
α	30 °C	40 °C	60 °C
0	0.19	0.15	0.19
1	0.15	0.14	0.17
2	0.13	0.13	0.16
4	0.12	0.105	0.15
8			0.14
12			0.13
16			0.105

(b) Hydrophilic ligand coverage (f)			
α	30 °C	40 °C	60 °C
0	1	1	1
1	0.79	0.83	0.89
2	0.68	0.78	0.84
4	0.63	0.72	0.79
8		0.58	0.74
12			0.68
16			0.55

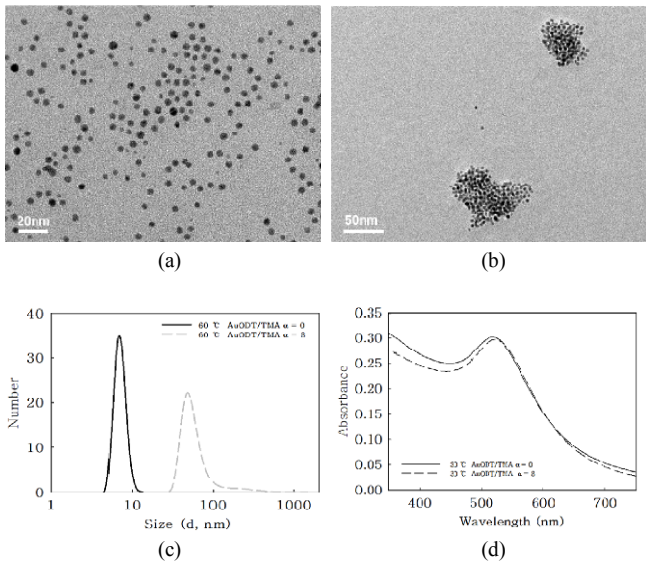


Figure 2. (a) TEM image of AuODT/TMA NPs at $\alpha = 4$ (30 °C), (b) AuODT/TMA clusters at $\alpha = 8$, (c) DLS results, and (d) UV-vis spectra of AuODT/TMA.

3. 결과 및 고찰

전자현미경 이미지(Figure 2(a))에서 보이는 바와 같이, 30 °C, $\alpha = 4$ 조건에서 샘플들은 금입자가 뭉치지 않고 개별적으로 잘 분산되어 있는 것을 확인하였다. 각각의 온도에서 α 값이 더 커지게 되면, 금입자는 더 이상 개별적으로 존재하지 않고 뭉침 현상이 나타나는 것을 알 수 있다(Figure 2(b)). 이러한 경향은 동적 광 산란을 통한 수용액상에서의 크기 분석 실험에서도 확인하였다(Figure 2(c)). 또한 자외선

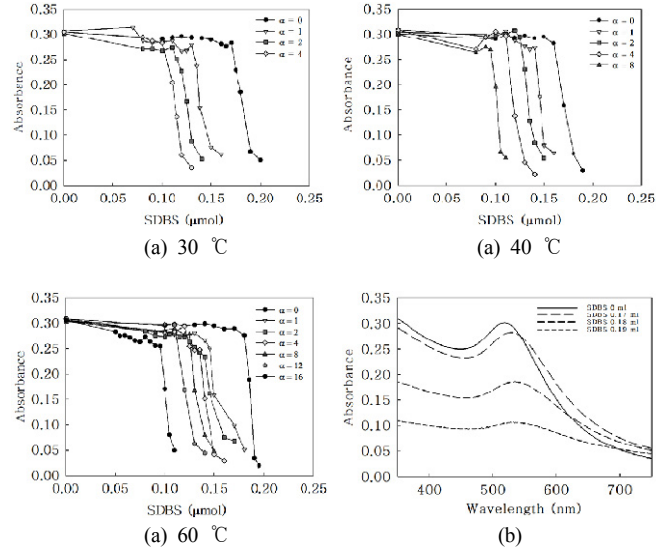


Figure 3. (a) Electrostatic titration curves of amphiphilic AuODT/TMA NPs at 30, 40 and 60 °C. (b) UV-vis extinction of AuODT/TMA NPs at $\alpha = 0$ (30 °C) by different amounts of SDBS.

가시광선 분광법을 통한 결과값도 금입자가 뭉치지 않고 개별적으로 잘 분산되어 있는 것을 보여 주었다(Figure 2(d)). 위의 조건에서 흡광도의 최고점은 약 520 nm에서 존재하게 된다. 더 큰 α 값을 갖는 경우 흡광도의 최고점은 520 nm보다 더 커지는 red-shift 경향을 보이는데 이는 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 현상으로 금입자의 크기가 커지거나 금입자 사이의 간격이 좁아질 때 나타나는 것으로 잘 알려져 있다.

리간드 치환반응 과정에서 첨가된 ODT와 TMA의 비율(α)과 실제 금입자 표면에 결합하는 ODT와 TMA비율은 다르기 때문에 수용액상에 개별적으로 잘 분산된 금입자의 표면에 결합되어 있는 실제 ODT와 TMA의 비율을 알기 위하여 정전기적 적정 실험을 실시하였다. 정전기적 적정법은 양전하의 금입자를 포함하고 있는 수용액에 음전하를 띠는 계면활성제(sodium dodecylbenzenesulfonate, SDBS)를 첨가하여, 전체 전하가 중성이 되는 지점을 찾는 방법이다. 즉, TMA 리간드로만 덮여 있는 금입자가 SDBS에 의해서 침전되는 지점과 ODT/TMA를 동시에 갖고 있는 금입자가 SDBS에 의해 침전되는 지점을 비교하여, 금입자 표면에 ODT와 TMA의 비율을 구할 수 있다(Figure 3(a)). 침전되는 지점은 자외선 가시광선 분광법에서 흡광도가 급격히 감소하는 지점으로 나타나게 되는데, SDBS 양의 증가에 따른 금입자 수용액의 흡광도를 측정된 결과값은 Figure 3(b)에 나타나 있다. 예를 들어, 30 °C에서 α 의 값이 0일 경우 SDBS가 0 mL에서는 흡광도가 0.31의 값을 갖지만 SDBS의 양이 0.19 mL에서는 그 값이 거의 0에 가까워진다. 이는 0.19 mL의 SDBS가 금입자 표면의 양전하를 중성화시켜 금입자가 침전되었음을 의미한다. 이를 바탕으로 오직 TMA 리간드로만 덮여 있는 금입자와 ODT/TMA로 덮여 있는 금입자의 흡광도가 급격히 떨어지는 지점을 비교하여 TMA로 덮여있는 정도(f)를 계산하도록 한다. 계산된 결과값들은 Table 1에 요약되어 있다. 우선, 30 °C에서는 α 의 값이 1에서 4로 증가함에 따라 f 값은 0.79에서 0.63으로 감소하게 된다. 40 °C에서는 α 의 값이 1에서 8로 증가함에 따라 f 값은 0.83에서 0.58으로 감소하게 된다. 마지막으로 60 °C에서는 α 의 값이 1에서 16로 증가함에 따라 f 값은 0.89에서 0.55으로 감소하게 된다. 위의 결과로부터 세 가지 의미 있는 결론에 도달할

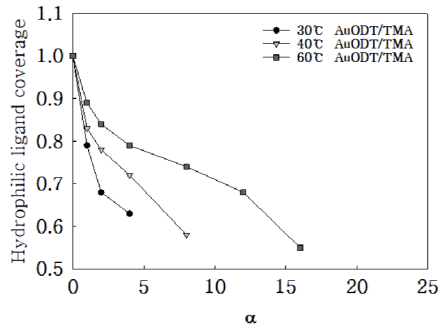


Figure 4. The plots of f vs α for positively charged AuODT/TMA.

수 있는데, 우선, 기존의 연구 결과들과 유사하게[7-9], TMA 리간드가 ODT 리간드에 비해 치환 반응에 사용된 리간드 비율보다 더 많이 결합한 점으로 볼 때, TMA 리간드가 수행된 실험 조건에서 금입자 표면에 선택적으로 더 잘 결합한다는 것으로 소수성 리간드가 친수성 리간드에 비해 금 입자에서 높은 평형상수를 가지는 것을 의미한다. 양친성 입자를 합성할 때 친수성/소수성 비율은 평형상수를 고려해 친수성 정도를 조절할 수 있다. 두 번째는 리간드 치환 반응 과정에서 온도의 증가는 같은 α 에서 TMA의 덮힘 정도가 증가한다는 것이다 (Figure 4). 온도가 증가함에 따라 친수성 리간드의 비율이 증가하는 것은 Van't Hoff 법칙에 따라 친수성 리간드가 소수성 리간드에 비해 금 입자와의 결합 엔탈피가 높아 온도에 대한 영향이 크다는 것을 의미한다. 마지막으로 리간드 치환반응 과정에서 온도가 높을수록 더 낮은 f 값에서도 금입자가 수용액상에 개별적으로 잘 분산될 수 있다는 것이다(Figure 4). 즉, 더 적은 TMA의 양으로도 수용액상에 묻치지 않고 녹을 수 있다는 것을 의미한다. 이는 상당히 흥미로운 결과로서 아마도 높은 온도에서 합성된 양친매성 금입자의 표면에 결합되어 있는 ODT는 높은 온도에서 hydrocarbon의 유연성이 증가하여 TMA 리간드 속으로 묻히는 현상이 일어나는 것으로 판단된다. ODT 리간드의 유연성이 증가한다는 것은 hydrocarbon 길이가 줄어들고, 이는 소수성이 약해지는 결과로 나타나게 된다. 따라서 더 적은 TMA 리간드도 덮인 금입자가 개별적으로 수용액상에 잘 분산될 수 있다.

4. 결 론

이번 논문에서 우리는 수용액상에 개별적으로 잘 분산되어 있는 양친매성 금입자를 합성하는 과정에서 치환 반응 온도에 따른 금입자 표면의 성질 변화를 관찰하였다. 여러 온도 조건(30, 40, 60 °C)의 리간드 치환반응 과정을 통하여 온도에 따라 금입자의 표면에 결합하는 친수성과 소수성 리간드의 비율이 달라진다는 것을 확인하였다. 온도가 증가함에 따라서 친수성 리간드가 금입자 표면을 덮는 정도가 증가하고 또한 금입자가 더 적은 친수성 리간드의 덮임 정도를 가져도 수용액상에 개별적으로 잘 분산될 수 있다. 결과적으로 리간드 치환반응에서의 온도 조건 변화를 통하여 양친매성 금입자의 표면에 결합되어 있는 친수성과 소수성의 비율을 조절할 수 있기 때문에 이는 양친매성 금입자를 다양한 분야에 적용하는데 있어 큰 도움이 될 것으로 기대된다.

감 사

This paper was supported by Kumoh National Institute of Technology (2016-104-017).

References

- S. Eustis and M. A. El-Sayed, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 209-217 (2006).
- C. Ludovico, O. A. Geoffrey, and L. Jean-Marie, *Concept of Nanochemistry*, Wiley-VCH, Germany (2009).
- J. He, Y. Lu, T. Babu, Z. Wei, and Z. Nie, Self-assembly of inorganic nanoparticle vesicles and tubules driven by tethered linear block copolymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11342-11345 (2012).
- J. He, Z. Wei, L. Wang, Z. Tomova, T. Babu, C. Wang, X. Han, J. T. Fourkas, and Z. Nie, Hydrodynamically driven self-assembly of giant vesicles of metal nanoparticles for remote-controlled release, *Angw. Chem. Int. Ed.*, **52**, 2463-2468 (2013).
- A. M. Jackson, Y. Hu, P. H. Silva, and F. Stellacci, From homoligand- to mixed-ligand-monolayer-protected metal nanoparticles: A scanning tunneling microscopy investigation, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11135-11149 (2006).
- H. Y. Lee, S. H. R. Shin, L. L. Abezgauz, S. A. Lewis, A. M. Chirsan, D. D. Danino, and K. J. M. Bishop, Integration of gold nanoparticles into bilayer structures via adaptive surface chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5950-5953 (2013).
- H. Y. Lee, S. H. R. Shin, A. M. Drews, A. M. Chirsan, S. A. Lewis, and K. J. M. Bishop, Self-assembly of nanoparticle amphiphilicities with adaptive surface chemistry, *ACS Nano*, **8**, 9979-9987 (2014).
- H. J. Jang and H. Y. Lee, Size control of aggregations via self-assembly of amphiphilic gold nanoparticles, *Colloids Surf. A*, **538**, 574-582 (2018).
- X. Liu, M. Yu, H. Kim, M. Marnett, and F. Stellacci, Determination of monolayer-protected gold nanoparticle ligand-shell morphology using NMR, *Nat. Commun.*, **3**, 1182, 1-9 (2012).
- R. C. V. Lehn and A. Alexander-Katz, Structure of mixed-monolayer-protected nanoparticles in aqueous salt solution from atomistic molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2014-2015 (2013).
- H. J. Jang, S. H. R. Shin, and H. Y. Lee, Surface property modification of well-dispersed amphiphilic gold nanoparticles as individuals, *J. Nanopart. Res.*, **20**, 244 (2018).
- D. M. Andala, S. H. R. Shin, H. Y. Lee, and K. J. M. Bishop, Templated synthesis of amphiphilic nanoparticles at the liquid-liquid interface, *ACS Nano*, **6**, 1044-1050 (2012).
- E. Glogowski, J. He, T. P. Russell, and Todd Emrick, Mixed monolayer coverage on gold nanoparticles for interfacial stabilization of immiscible fluids, *Chem. Commun.*, **2005**(32), 4050-4052 (2005).
- S. Kubowicz, J. Daillant, M. Dubois, M. Delsanti, J.-M. Verbavatz, and H. Mohwald, Mixed-monolayer-protected gold nanoparticles for emulsion stabilization, *Langmuir*, **26**, 1642-1648 (2010).
- N. Bizmark and M. A. Ioannidis, Nanoparticle-stabilised emulsions: Droplet armouring vs. droplet bridging, *Soft Matter*, **14**, 6404-6408 (2018).

16. S. H. R. Shin, H. Y. Lee, and K. J. M. Bishop, Amphiphilic nanoparticles control the growth and stability of lipid bilayers with open edges, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 10816-10820 (2015).
17. A. M. Kalsin, B. Kowalczyk, P. Wesson, M. Paszewski, and B. A. Grzybowski, Studying the thermodynamics of surface reactions on nanoparticles by electrostatic titrations, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6664-6665 (2007).