



▶ **NGUYỄN DUY HIẾU**

Nguyễn Duy Hiếu nhập học đại học Bách khoa Tp. Hồ Chí Minh khoa Điện-Điện tử năm 2012, chuyển tiếp sang học tại trường Đại học Công nghệ Nagaoka năm 2015 và tốt nghiệp kỹ sư năm 2017 tại đây. Năm 2021, anh tốt nghiệp Tiến sĩ chương trình Tiến sĩ tích hợp 5 năm tại trường Đại học Công nghệ Nagaoka dưới sự hướng dẫn của giáo sư Suematsu Hisayuki. Từ năm 2021 đến tháng 11/2022, anh là nghiên cứu viên sau tiến sĩ tại Viện Vật liệu Quốc gia Nhật Bản (NIMS). Từ tháng 12/2022 đến nay, anh là nghiên cứu viên thuộc chương trình JSPS postdoctoral fellowship tại Viện Vật liệu Quốc gia Nhật Bản. Đề tài nghiên cứu nghiên cứu khi còn là nghiên cứu sinh tiến sĩ xoay quanh sản xuất, phân tích vật liệu, hạt nano dùng phương pháp phóng điện qua dây mỏng và phương pháp thiêu kết spark plasma. Đề tài nghiên cứu hiện tại xoay quanh chủ đề phát triển phương pháp đo độ dẫn nhiệt của vật liệu ở kích thước nano dùng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6938-6517>

Google scholar: <https://scholar.google.com/citations?user=zM08b3IAAAAJ&hl=en>

TỔNG QUAN VỀ TỔNG HỢP HẠT NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÓNG ĐIỆN QUA DÂY MỎNG

Nguyễn Duy Hiếu¹, Ngô Minh Chử²

*Nghiên cứu viên sau tiến sĩ JSPS,
Viện Vật liệu Quốc gia Nhật Bản (NIMS), Tsukuba*

Email: NGUYEN.DuyHieu@nims.go.jp; duyhieu1304@gmail.com

*²Nghiên cứu viên sau tiến sĩ, Viện Khoa học
và Công nghệ Công nghiệp tiên tiến Quốc Gia (AIST), Nagoya*

Email: ngominh-chu@aist.go.jp

TÓM TẮT:

Các hạt nano là các hạt có kích thước vô cùng nhỏ bé với đường kính nhỏ hơn 80,000 đến 100,000 lần kích thước của một sợi tóc. Với sự khác biệt về diện tích bề mặt riêng so với các hạt có kích thước lớn hơn, hạt nano có các tính chất đặc biệt về vật lý và hóa học, ví dụ: nhiệt độ nóng chảy, khả năng phản ứng hóa học... Chính vì những tính chất đặc biệt này, hạt nano đã được ứng dụng phổ biến trong các lĩnh vực đời sống thực tiễn gồm y tế, điện tử, năng lượng, môi trường và vật liệu. Có rất nhiều phương pháp để có thể tổng hợp những hạt nano, ví dụ như, phương pháp vật lý (sử dụng năng lượng nhiệt/cơ), phương pháp hóa học (sử dụng các phản ứng hóa học). Trong số đó, tổng hợp hạt nano bằng phương pháp phóng điện qua dây mỏng là một phương pháp vật lý được biết đến nhiều trên thế giới. Nguyên lý của phương pháp này tương đối đơn giản và không yêu cầu trang thiết bị phức tạp. Hạt nano được tạo thành từ sự bay hơi và ngưng tụ đột ngột của hơi kim loại bằng việc phóng một xung có điện áp vài kilovolt vào một dây dẫn mỏng đường kính cỡ mm trong môi trường khí trơ (cho ra hạt nano kim loại nguyên chất), khí oxygen (cho ra hạt nano oxide), khí nitrogen hoặc ammonia (cho ra hạt nano nitride), hơi hydrocarbon (cho ra hạt nano carbide). Bằng việc sử dụng năng lượng điện xung, phương pháp có thể đạt được hiệu suất năng lượng cao và tránh hao phí. Ngoài ra, đây còn là một phương pháp có thể tùy biến các giá trị về điện áp, áp suất môi trường, và loại khí nhằm điều khiển các đặc tính của hạt nano như kích thước hạt, loại vật liệu (kim loại nguyên chất, oxide, nitride, carbide). Với kỹ thuật này, hạt nano kim loại nguyên chất và ceramic có thể được sản xuất với quy mô công nghiệp với hiệu suất cao và giá thành cạnh tranh..

Từ khóa: (Thiếu)

1. ĐÔI NÉT VỀ HẠT NANO

“There’s a Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics” (Tạm dịch: Có rất nhiều chỗ trống ở phía dưới: Lời mời gọi để bước vào một lĩnh vực mới của vật lý) là tựa đề một bài giảng do nhà vật lý lỗi lạc Richard Feynman phát biểu ở hội nghị thường niên của hiệp hội vật lý Hoa Kỳ tại Caltech vào



tháng 12 năm 1959. Thời điểm đó, ông dự đoán khả năng con người có thể điều khiển vật liệu ở cấp độ nguyên tử. Tuy nhiên, mãi đến thập niên 1980, lĩnh vực công nghệ nano mới thực sự được khai sinh nhờ sự ra đời của kính hiển vi quét xuyên hầm (Scanning Tunneling Microscope), và đến những năm 2000 mới thực sự phát triển mạnh. Đối tượng nghiên cứu của công nghệ nano là những vật liệu có kích thước của ít nhất 1 chiều nằm trong khoảng từ 1 đến 100 nanometer (1 nanometer = 1/1 tỷ meter), ví dụ: tấm nano, hạt nano, ống nano, dây nano, chấm lượng tử... Ở bài viết này, tác giả xin giới hạn trong phạm vi vật liệu hạt nano.

Hạt nano (nanoparticles) được biết đến là các hạt vật liệu có đường kính từ 1 đến 100 nanometer. Khi ở trong khoảng kích thước này, vật liệu bộc lộ những thay đổi đáng kể so với những vật liệu thô (bulk materials) về nhiều tính chất, ví dụ: nhiệt độ nóng chảy, bandgap, tính chất từ/quang, vv. Tất cả những tính chất này có được đến từ sự tăng lên đáng kể của diện tích bề mặt riêng (specific surface area) của vật liệu. Diện tích bề mặt riêng được tính bằng công thức S/m , trong đó S là diện tích bề mặt, m là khối lượng của hạt nano. Theo đó, giả sử hạt nano có dạng hình cầu, diện tích bề mặt được tính bằng công thức $S = 4\pi r^2$ và $m = V \times D = r^3 \times D$, trong đó r , V , D lần lượt là bán kính, thể tích, và khối lượng riêng của hạt nano. Vì vậy, ta có diện tích bề mặt riêng $\frac{S}{m} = \frac{4\pi}{D} \frac{1}{r}$. Dễ thấy diện tích bề mặt riêng tỉ lệ nghịch với bán kính hạt nano, do đó, khi hạt nano có bán kính càng nhỏ thì diện tích bề mặt riêng sẽ càng lớn. Khi nhắc đến vật liệu được cấu trúc bởi nhiều nguyên tử hợp lại với nhau, ta có thể hình dung ra sự tăng lên của tỉ lệ số nguyên tử ở bề mặt so với tổng

số nguyên tử trong hạt nano. Chính sự gia tăng tỉ lệ số nguyên tử ở bề mặt này là nguyên nhân chủ đạo dẫn tới sự khác biệt về những tính chất về nhiệt, điện, từ, quang.

Những nghiên cứu về hạt nano bắt đầu từ khoảng những năm đầu của thế kỉ 21 và hiện tại vẫn đang tiếp tục phát triển rất mạnh mẽ. Sau khoảng 2 thập kỉ nghiên cứu và phát triển, hạt nano đã được ứng dụng nhiều trong cuộc sống thường ngày. Tiêu biểu trong số đó phải kể đến là hạt nano bạc. Hạt nano bạc từ lâu đã được biết tới với khả năng diệt và kháng khuẩn, kháng nấm, và kháng virus [1], nên được ứng dụng trong y tế (các loại thuốc sát khuẩn, khử trùng dụng cụ, bệnh viện...), gia dụng (máy giặt, điều hòa, tủ lạnh, dụng cụ/bao bì thực phẩm, nước rửa rau...), và may mặc (khẩu trang, tất, quần áo, nước giặt...). Ngoài hạt nano bạc, hạt nano titanium oxide, hạt kẽm oxide cũng được sử dụng trong mỹ phẩm vì có khả năng hấp thụ tia cực tím có hại cho da [2]. Đặc biệt, hạt nano titanium oxide và kẽm oxide được phát hiện là vật liệu xúc tác quang (photocatalysis), có khả năng phân hủy các chất thải hữu cơ và là vật liệu tiềm năng trong xử lý chất thải công nghiệp [3]. Ngoài những đặc tính kể trên, hạt nano vẫn đang được nghiên cứu để tạo ra những loại vật liệu ưu việt hơn về các tính chất vật lý, hóa học, tiềm năng cho các ứng dụng về dự trữ năng lượng (pin), tiết kiệm và chuyển hóa năng lượng hao phí (vật liệu nhiệt điện), môi trường, và sức khỏe. Có thể nói, trong tương lai, những vật liệu siêu nhỏ này sẽ có khả năng giải quyết những vấn đề lớn như thiếu hụt năng lượng và phát triển bền vững.

Có 2 hướng chính để chế tạo hạt nano: từ trên xuống (top-down) và từ dưới lên (bottom-up). Hướng từ trên xuống sử dụng các phương pháp cơ, nhiệt, điện để giảm kích thước của vật liệu có kích thước thô xuống kích

Bảng 1. So sánh ưu/nhược điểm của một số phương pháp sản xuất hạt nano tiêu biểu

	Phương pháp	Ưu điểm	Nhược điểm
Top-down	Nghiền cơ học (Ball-milling)	Phù hợp với sản xuất số lượng lớn.	Hạt nano dễ bị lẫn tạp chất (từ bi nghiền và môi trường) và dễ bị kết dính.
	Đốt laser (Laser ablation)	Có thể điều khiển được kích thước của hạt nano.	Hiệu suất sử dụng năng lượng thấp do sử dụng tia laser làm nguồn nhiệt.
	Phóng điện hồ quang (Arc Discharge)	Đơn giản và có thể điều khiển được kích thước của hạt nano.	Tốc độ sản xuất hạt nano không cao. Với quy mô sản xuất lớn, yêu cầu hệ thống làm mát để giảm nhiệt độ điện cực và buồng, khiến quá trình sản xuất tốn kém nhiều năng lượng hơn.
Bottom-up	Bay hơi lắng đọng vật lý (Physical Vapor Deposition-PVD)	Có thể kiểm soát được cấu trúc và kích thước hạt một cách chặt chẽ.	Hiệu suất chuyển hoá năng lượng thấp do một lượng lớn nhiệt mất đi trong quá trình sản xuất.
	Bay hơi lắng đọng hoá học (Chemical Vapor Deposition-CVD)	Có thể kiểm soát được cấu trúc và kích thước hạt một cách chặt chẽ.	Giống như bay hơi lắng đọng vật lý, hiệu suất chuyển hoá năng lượng của CVD cũng không cao.
	Nhiệt phân (Pyrolysis)	Phù hợp với sản xuất số lượng lớn.	Khó khăn trong việc chọn vật liệu thô thích hợp và giá thành cao.

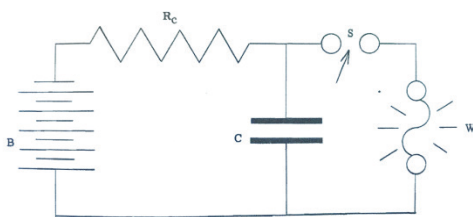
cỡ nano. Tiêu biểu trong các phương pháp theo hướng từ trên xuống gồm có: phương pháp nghiền cơ học (Mechanical milling), đốt laser (Laser ablation), phóng điện hồ quang (Arc discharge)... Hướng từ dưới lên sử dụng các phương pháp vật lý, hóa học để tạo ra hạt nano từ thể khí hoặc thể lỏng. Tiêu biểu trong các phương pháp từ thể khí có thể kể đến như phương pháp bay hơi lắng đọng vật lý (Physical Vapor Deposition-PVD), bay hơi lắng đọng hóa học (Chemical Vapor Deposition-CVD), hay nhiệt phân (Pyrolysis). Phương pháp từ thể lỏng có thể kể đến là phương pháp sol-gel, dùng các phân tử nhỏ để sản xuất nên vật liệu nano. Nhìn chung, các phương pháp trên đều có ưu điểm để chế tạo những loại hạt nano khác nhau, khả năng công nghiệp hóa khác nhau, cũng như các nhược điểm cố hữu khác nhau. Các đặc điểm này được tổng hợp trong Bảng 1.

Nắm bắt được tiềm năng to lớn của hạt nano và ưu/nhược điểm của các phương pháp chế tạo hạt nano, dựa trên nền tảng kỹ thuật sẵn có, Trung tâm Nghiên cứu Năng lượng Mật độ cao (viết tắt là EDI) thuộc Trường Đại học Công nghệ Nagaoka, Nhật Bản đã bắt đầu những nghiên cứu chế tạo hạt nano bằng kỹ thuật phóng điện qua dây mỏng (Pulsed Wire Discharge-PWD) từ những năm đầu thập niên 2000. Bài viết dưới đây xin được giới thiệu với độc giả kỹ thuật này từ những kiến thức góp nhặt được trong khoảng thời gian làm nghiên cứu sinh tại trường Đại học Công nghệ Nagaoka, Phòng thí nghiệm Giáo sư Suematsu.

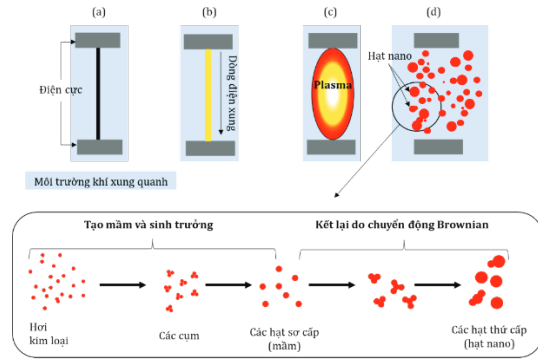
2. KỸ THUẬT PHÓNG ĐIỆN QUA DÂY MỎNG

2.1. Lịch sử

Trước khi giới thiệu về lịch sử của kỹ thuật phóng điện qua dây mỏng, tác giả xin được miêu tả ngắn gọn về thí nghiệm này. Thí nghiệm sử dụng một mạch điện như Hình 1, bao gồm nguồn điện, tụ điện, điện trở, công tắc, và dây mỏng. Ban đầu, ta để công tắc mở và nạp điện vào tụ điện. Sau khi nạp đầy tụ điện, ta đóng công tắc. Trong tích tắc, một dòng điện lớn phóng qua dây mỏng làm dây phát nổ. Quá trình dây phát nổ và thành phẩm là những đối tượng nghiên cứu của kỹ thuật này. Kỹ thuật phóng điện qua dây mỏng lần đầu tiên được thí nghiệm bởi nhà khoa học M. Faraday vào năm 1857. Ông nói những dây mảnh nhỏ bằng vàng và những kim loại khác vào bình Leyden-một loại tụ điện ngày xưa-và thu được những hạt rất nhỏ. Tuy nhiên, tại thời điểm đó, ông không



Hình 1. Mạch điện cơ bản dùng trong thí nghiệm phóng điện qua dây mỏng (Exploding wires, Vol.1, Chace và Moore, trang 15)



Hình 2. Quá trình phóng điện qua dây mỏng. (a) dây mỏng được mắc vào giữa 2 đầu điện cực, (b) dòng điện lớn được phóng qua dây mỏng, (c) dây mỏng được nung nóng, nóng chảy, và bay hơi, tạo thành trạng thái plasma, (d) hơi/plasma kim loại nguội đi trong môi trường khí tạo thành hạt nano.

thể đánh giá kích thước của những hạt này do hạn chế về độ phân giải của kính hiển vi quang học [4]. Mãi cho đến những năm 1920, thí nghiệm phóng điện qua dây mỏng một lần nữa được chú ý khi Anderson và cộng sự báo cáo nhiệt độ thu được trong thí nghiệm có thể bằng với nhiệt độ trên bề mặt Mặt trời [5]. Nhiều nghiên cứu sau đó được tiến hành với nhiều mục đích khác nhau, ví dụ: nghiên cứu vật chất hay phản ứng ở nhiệt độ cực cao, nghiên cứu về plasma, sóng xung kích trong vụ nổ, hay nghiên cứu cho những mục đích quân sự. Trong số đó, nghiên cứu để chế tạo vật liệu bằng kỹ thuật này hầu như chiếm thiểu số. Tuy nhiên, đã có những báo cáo đầy đủ về khả năng tạo ra hạt nano bằng kỹ thuật này từ rất sớm [6-7]. Hiện nay, kỹ thuật phóng điện qua dây mỏng được biết đến với nhiều tên gọi như Pulsed Wire Discharge-PWD, Electrical Wire Explosion-EWE, Wire Explosion Process-WEP tùy từng nhóm nghiên cứu trên thế giới, tuy nhiên, tất cả đều giống nhau về mặt nền tảng kỹ thuật. Theo tìm hiểu của tác giả, kỹ thuật phóng điện qua dây mỏng chủ yếu được thực hiện bởi những nhóm nghiên cứu ở Liên Bang Nga, Trung Quốc, Ấn Độ, và Nhật Bản. Trong đó nhóm nghiên cứu Giáo sư Sarathi tại Ấn Độ thuộc Học viện Kỹ thuật Madras (IIT-Madras) có mối liên hệ chặt chẽ với nhóm nghiên cứu Giáo sư Suematsu thuộc Đại học Công nghệ Nagaoka, Nhật Bản.

2.2. Nguyên lý

Quá trình phóng điện qua dây mỏng và hình thành nên hạt nano được miêu tả ở Hình 2. Theo đó, khi công tắc nối giữa tụ điện và dây mỏng được đóng, trong một thời gian ngắn (khoảng vài chục micro giây), một dòng điện lớn được phóng từ cực dương sang cực âm của tụ điện, đi qua dây mỏng và làm nổ dây (Hình 2(b)). Quá trình nổ dây bắt đầu khi dòng điện làm nóng dây mỏng theo hiệu ứng Joule, dây mỏng nhanh chóng lần lượt đạt nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ bay hơi, và hóa thành hơi/plasma kim loại. Khối hơi/plasma này giãn nở ra không gian xung quanh (Hình 2(c)). Cùng với quá trình giãn nở ra xung quanh, khối hơi/plasma kim loại tiếp



xúc với khí xung quanh và nguội đi. Quá trình làm nguội cực nhanh này làm hơi kim loại đạt trạng thái siêu bão hòa (supersaturation), và khởi đầu quá trình tạo mầm (nucleation), theo sau bởi quá trình sinh trưởng (growth), và kết lại với nhau (coagulation) do chuyển động Brownian (Brownian motion). Sản phẩm cuối cùng tạo ra chính là những hạt nano của vật liệu mà dây mỏng đã dùng (Hình 2(d)).

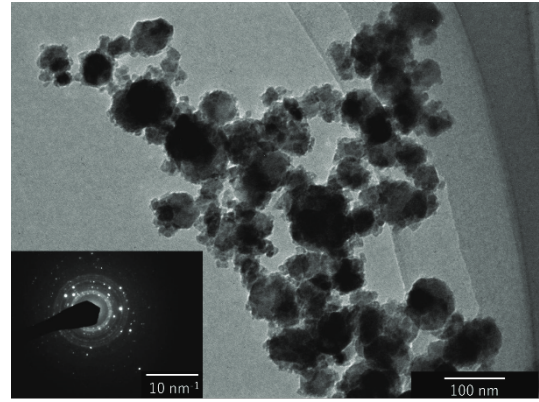
Ngoài ra, tùy vào loại khí mà sản phẩm thu được sẽ khác nhau do vật liệu phản ứng với khí ở nhiệt độ cao, ví dụ: với khí trơ (Ar) ta thu được hạt nano kim loại nguyên chất, với khí N_2 hay NH_3 ta thu được hạt nano nitride, với khí O_2 ta thu được hạt nano oxide... Có thể thấy quá trình phóng điện qua dây mỏng là một quá trình đơn bước (single step), vì vậy nhìn chung đơn giản và nhanh hơn đáng kể những quá trình hóa học sử dụng nhiều bước. Ngoài ra, vì sử dụng năng lượng xung thông qua việc nạp-xả tụ điện, hiệu suất năng lượng trên thành phẩm của phương pháp này cũng cao hơn những phương pháp vật lý khác khi phải dùng nhiệt liên tục để đốt nóng vật liệu song song với việc làm nguội thiết bị để tránh hư hỏng.

3. CÁC NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN CHO ỨNG DỤNG Ở ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ NAGAOKA

Quá trình phóng điện qua dây mỏng đã được nghiên cứu tại phòng thí nghiệm Giáo sư Suematsu qua gần 2 thập kỉ, trong đó, có nhiều nghiên cứu sử dụng các loại vật liệu khác nhau với các mục đích tổng hợp hạt nano và phát triển phương pháp tối ưu. Trong bài giới thiệu này, tác giả xin được giới thiệu một số nghiên cứu tiêu biểu cũng như kết quả đã được đăng trên các tạp chí khoa học quốc tế. Các nghiên cứu đó bao gồm: Tổng hợp nhiều loại hạt nano, Chống oxy hóa hạt nano, Lập mô hình kiểm soát kích thước hạt nano, Sản xuất hạt nano ở quy mô công nghiệp.

3.1. Chế tạo nhiều loại hạt nano

Bảng 2 tóm tắt các loại hạt nano đã được tổng hợp thành công tại phòng thí nghiệm Giáo sư Suematsu. Theo đó tùy vào loại dây và khí mà ta có thể thu được các loại hạt nano khác nhau. Ví dụ, nếu ta phóng điện qua dây Zn mỏng trong môi trường khí Ar, ta có thể thu được hạt nano Zn (Hình 3). Có thể thấy, hầu như nếu có sẵn dây kim loại mỏng, ta có thể tổng hợp được hạt nano của những vật liệu tạo thành dây mỏng của kim loại đó. Ngoài ra, nếu xoắn 2 dây mảnh lại với nhau và cho nổ đồng thời, ta thu được hạt nano hợp kim. Tài liệu tham khảo [8] miêu tả phương pháp xoắn dây để thu được hạt nano hợp kim Al-Ni, cùng với sự thay đổi các điều kiện về số vòng dây quấn, năng lượng điện phóng, và áp suất khí xung quanh để đạt được những hạt nano hợp kim có tỉ lệ Al:Ni khác nhau. Ngoài ra, phương pháp phóng điện qua dây mỏng còn có thể điều chỉnh được pha của vật liệu của hạt nano. Ví dụ, vật liệu TiO_2 có 2 pha là anatase và rutile, trong đó pha anatase có đặc tính quang xúc tác mạnh hơn pha rutile [9]. Áp dụng phương pháp phóng điện qua dây



Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của hạt nano Zn từ phương pháp PWD cùng ảnh nhỏ là hình ảnh nhiễu xạ điện tử ở vị trí tương ứng.

mỏng, Tokoi và cộng sự đã chế tạo thành công hạt nano TiO_2 bằng việc cho nổ dây Ti trong khí O_2 , ngoài ra cũng xác nhận khả năng kiểm soát thành phần pha rutile trong sản phẩm bằng cách điều chỉnh năng lượng giải phóng trên dây Ti[10]. Trong tài liệu tham khảo [10], relative energy là tỉ số năng lượng được nạp vào tụ điện và năng lượng cần thiết để hóa hơi dây mỏng. Đây là một tham số quan trọng trong phương pháp và sẽ được nhắc tới trong các phần tiếp theo. Một ví dụ khác là báo cáo của Ngo và cộng sự về khả năng thiết lập các tham số thí nghiệm thích hợp để thu nhiều hạt nano thuộc pha $\beta-MoO_3$ nửa bền đơn nghiêng (monoclinic metastable $\beta-MoO_3$)[11]. Pha $\beta-MoO_3$ nửa bền đơn nghiêng được cho là vượt trội hơn về đặc tính xúc tác và các ứng dụng về điện hóa học hơn pha $\alpha-MoO_3$ [12]. Theo báo cáo của Ngo và cộng sự, áp suất khí thấp cộng với năng lượng nạp vào thấp tạo điều kiện cho phản ứng giữa Mo và O_2 xảy ra ở nhiệt độ dưới $450^\circ C$ và hình thành pha $\beta-MoO_3$ nửa bền đơn nghiêng. Có thể thấy, loại khí sử dụng, năng lượng nạp vào, và áp suất khí là những tham số quan trọng giúp tạo ra các loại hạt nano khác nhau và các pha khác nhau của vật liệu tạo thành.

3.2. Chống oxy hóa hạt nano

Một trong những yếu tố quan trọng khi chế tạo hạt nano đó là phải làm sao để hạt nano không bị oxy hóa, nhất là hạt nano kim loại. Kim loại chuyển tiếp thông thường để trong môi trường tự nhiên có thể bị oxy hóa bề mặt tạo thành một lớp oxide. Lớp oxide này giúp cho quá trình oxy hóa không tiếp tục nữa và bảo vệ lớp kim loại chuyển tiếp bên trong. Hạt nano kim loại cũng giống như vậy, nếu để trong môi trường tự nhiên sẽ ngay lập tức hình thành một lớp oxide kim loại bao quanh hạt nano. Mặt khác, hạt nano được tổng hợp ra để tận dụng lợi thế diện tích bề mặt. Vậy nên việc chống oxy hóa cho hạt nano là một vấn đề đã được đặt ra và nghiên cứu với phương pháp phóng điện qua dây mỏng. Với thí nghiệm phóng điện qua dây mỏng để thu hạt nano kim loại nguyên chất, buồng thí nghiệm được hút hết không khí ra bằng 1 máy bơm chân không và cho những khí trơ như Ar, N_2 , hoặc

Bảng 2. Một số hạt nano đã được chế tạo thành công bởi nhóm nghiên cứu Giáo sư Suematsu

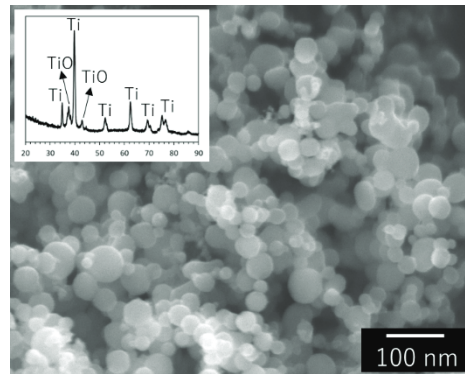
Loại dây \ Khí gas	Ar	O ₂	N ₂ , NH ₃	CH ₄
Al	Al	Al ₂ O ₃	AlN	Al+Al ₄ C ₃
Cu	Cu	CuO+Cu ₂ O	Cu	-
Fe	Fe	Fe ₂ O ₃	Fe+Fe ₄ N	-
Mo	-	MoO ₂ +MoO ₃	Mo	-
Ni	Ni	NiO	Ni	-
Pb	-	PbO	-	-
Sn	-	SnO ₂	-	-
Ta	-	Ta ₂ O ₃	Ta ₂ N	-
Ti	Ti	TiO ₂	TiN	TiC
Zr	-	ZrO ₂	ZrN	-
Ti+Fe	TiFe	-	-	-
Ti+Al	TiAl	-	-	-
Fe+Ni	-	NiFe ₂ O ₄	-	-
C	-	-	Fullerene, CNTs	-
Au	Au	-	Au	-

He vào. Về cơ bản, dù cố gắng hút chân không thì luôn có một lượng oxy nhỏ còn lại. Vì vậy, với những vật liệu dễ bị oxy hóa, hơn thế nữa với kích cỡ nano, việc bị oxy hóa ngay từ những bước đầu tiên khi hình thành hạt là không thể tránh khỏi. Ví dụ, khi ta phóng điện qua dây Ti mỏng trong khí Ar, ta thu được hạt nano Ti (hình 4). Tuy nhiên những hạt này bị oxi hoá ở bề mặt, phát hiện qua kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction/XRD).

Đổi mặt với vấn đề này, nhóm nghiên cứu đã đi đến giải pháp tạo một lớp màng hữu cơ bao bọc quanh hạt nano ngay khi hạt nano hình thành. Tokoi và cộng sự đã thành công trong việc chế tạo hạt nano Ti nguyên chất được bao bọc bởi một lớp oleic acid bằng việc thực hiện thí nghiệm trong khí He trộn lẫn hơi oleic acid. Theo đó, kết quả kiểm tra phổ nhiễu xạ tia X cho thấy lớp bọc oleic acide có tác dụng bảo vệ hạt nano Ti không bị oxy hóa sau 1 tháng. Hình kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy-TEM) xác nhận tác dụng của việc sử dụng oleic acid khi có một lớp vật chất dày khoảng vài nm bao quanh hạt nano Ti. Phổ phân bố kích thước hạt cho thấy hạt nano Ti có kích thước theo phân phối loga chuẩn. Ngoài ra, hạt có đường kính trung vị (D_{50} đã được sửa thành D_1) có giá trị 19.4 nm và độ lệch chuẩn phân bố hình học là 1.54 [13]. Ngoài ra, để tạo 1 lớp bọc bảo vệ hữu cơ xung quanh hạt nano, ta có thể thực hiện thí nghiệm phóng điện qua dây mỏng ở trong môi trường chất lỏng của hợp chất mà ta muốn bọc xung quanh hạt nano. Tanaka và cộng sự đã thành công trong việc chế tạo hạt nano Mg-một loại vật liệu rất dễ bị oxy hóa-được bọc 1 lớp hydrocarbon khi cho phóng điện qua dây mỏng Mg trong môi trường dầu khoáng (mineral oil)[14].

3.3. Lập mô hình kiểm soát kích thước hạt nano

Kích thước của hạt nano có ảnh hưởng lớn đến tính chất của hạt. Ví dụ, hạt nano Ti oxide pha anatase được tính toán là bộc lộ tính chất quang xúc tác tối ưu ở trong khoảng kích thước 15-20 nm[15]. Ngoài ra, như ta đã



Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của hạt nano Ti từ phương pháp PWD cùng ảnh nhỏ là phổ nhiễu xạ tia X

biết, hạt nano của những kim loại quý như vàng hay bạc được ứng dụng nhiều trong các nghiên cứu về chẩn đoán hay vận chuyển thuốc (drug delivery) nhờ vào tính chất cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (localized surface plasmon resonance). Trong ứng dụng này, kích thước hạt ở khoảng 50 nm được cho là tối ưu và độc tính cũng là ít nhất với những phân tử sinh học ở nồng độ sinh học[16]. Vậy nên, với bất kì phương pháp chế tạo hạt nano nào, việc kiểm soát được kích thước hạt là rất quan trọng. Từ những nghiên cứu sơ khai của phương pháp phóng điện qua dây mỏng, người ta đã biết kích thước hạt tỉ lệ nghịch với năng lượng phóng điện, có nghĩa là, nếu ta phóng một năng lượng điện càng lớn qua dây mỏng, thì ta sẽ thu được hạt nano có kích thước càng nhỏ[6],[17]. Tuy nhiên, việc đào sâu về vấn đề này được quan tâm hơn bởi nhóm nghiên cứu Giáo sư Suematsu tại Nhật Bản. Ngoài tham số năng lượng phóng điện, áp suất khí của môi trường phóng điện cũng chi phối kích thước của hạt nano. Nhiều kết quả của nhóm nghiên cứu đã chỉ ra rằng kích thước của hạt tỉ lệ thuận với áp suất khí [18,19]. Khả năng kiểm soát hạt nano trong phương pháp phóng điện qua dây mỏng bằng cách thay đổi các tham số về năng lượng và áp suất khí được diễn giải chi tiết trong tài liệu tham khảo [20]. Theo đó, bằng cách sử dụng camera tốc độ cao để ghi hình quá trình phóng điện qua dây mỏng, Tokoi và cộng sự đã phát hiện sự thay đổi của thể tích khối hơi/plasma kim loại khi thay đổi các tham số về năng lượng và áp suất khí của môi trường. Cụ thể, thể tích của khối hơi/plasma kim loại sẽ tăng khi năng lượng tăng và áp suất khí giảm. Quan sát này mở ra một hướng đi để lập nên mô hình kiểm soát kích thước hạt nano bằng phương pháp phóng điện qua dây mỏng. Theo đó, thực nghiệm trên hạt nano kim loại nguyên chất cho thấy tỉ số mP/Ec tỉ lệ với mật độ của khối plasma/kim loại (D_{exp})

theo công thức $D_{exp} = 106 \left(\frac{mP}{E_c} \right)^{0.6}$ (1), trong đó, m là

khối lượng của dây mỏng (tính theo g), P là áp suất của môi trường khí (tính theo kPa), Ec là năng lượng phóng vào dây (tính theo J), và D_{exp} được tính bằng m/V trong

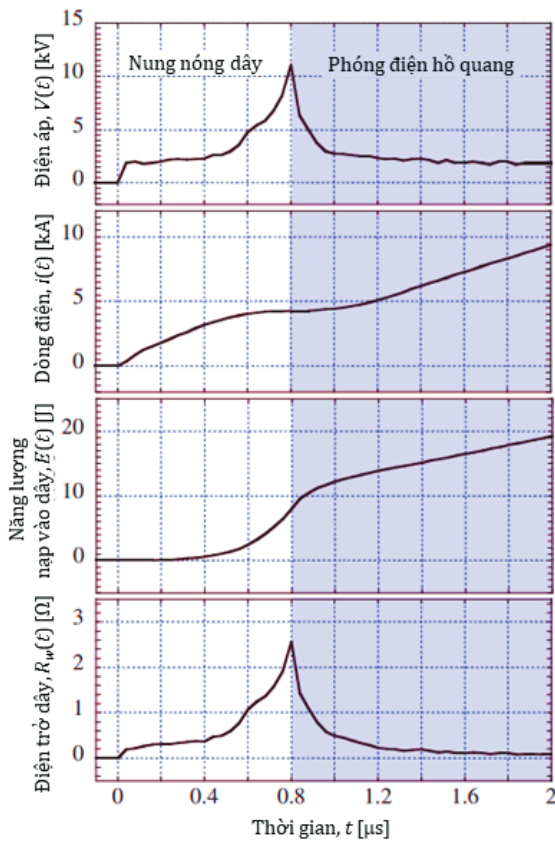
đó V là thể tích cực đại của khối hơi/plasma kim loại. Mặt khác, thực nghiệm trên nhiều loại hạt nano kim loại nguyên chất cho thấy đường kính trung vị D_1 tỉ lệ với D_{exp} theo công thức $D_1 = 3.8(D_{exp})^{0.4}$ (2). Vậy, dựa trên 2 công

thức trên, ta có mối quan hệ giữa đường kính trung vị hạt nano và các tham số biết trước là $D_1 = 3.8 \left(106 \left(\frac{mP}{E_c} \right)^{0.6} \right)^{0.4}$

(3). Công thức này được chứng minh thực nghiệm đúng

với hạt nano đồng, nickel, và bạc. Về mặt lý thuyết, trên cơ sở hạt nano kim loại nguyên chất được hình thành dựa trên quá trình tạo mầm, sinh trưởng, và kết lại với nhau theo chuyển động Brownian, kích thước trung bình của hạt ở cuối quá trình D sẽ tỉ lệ với nồng độ số hạt ban đầu trước quá trình N_0 theo công thức $D \propto N_0^{0.4}$ (4)[20]. Dựa vào tính tương đồng của công thức (3) và (4), ta có thể thấy, mô hình kiểm soát kích thước hạt nano của nhóm nghiên cứu là phù hợp với lý thuyết và các ý nghĩa vật lý. Mô hình kiểm soát hạt nano kim loại nguyên chất được mở rộng với các loại kim loại có nguyên tử khối lớn, ví dụ: W, Mo, Pt, Pd. Có thể thấy đây là những kim loại chuyển tiếp có nguyên tử khối, mật độ, nhiệt độ và nhiệt nóng chảy/bay hơi tương đối cao. Các nghiên cứu về phương pháp phóng điện qua dây mỏng đã chỉ ra đây là những vật liệu khó hóa hơi bằng phương pháp phóng

điện qua dây mỏng. Cụ thể, khi tính toán năng lượng được tiêu hao trên dây mỏng thông qua dạng sóng điện áp và dòng điện bằng giao động kí điện tử, ta so sánh thấy năng lượng tiêu thụ trên dây nhỏ hơn năng lượng để hóa hơi dây mỏng của những vật liệu này. Để hiểu rõ hơn, ta phân tích dạng sóng của điện áp, dòng điện trong quá trình. Hình 5 (từ trên xuống) thể hiện lần lượt điện áp, dòng điện, năng lượng tiêu thụ trên dây mỏng, và điện trở của dây kim loại mỏng và/hoặc dây đã hóa thành khối hơi/plasma kim loại trong quá trình phóng điện qua dây đồng mỏng. Có thể thấy quá trình phóng điện qua dây mỏng được chia làm 2 giai đoạn chính gồm nung nóng dây và phóng điện hồ quang. Quá trình nung nóng dây được bắt đầu khi dây ở thể rắn và được nung nóng bằng tác dụng nhiệt của dòng điện thông qua điện trở của dây. Ở giai đoạn này, ta thấy điện áp và điện trở gần như không đổi, dòng điện tăng gần như tuyến tính theo thời gian. Khi dây được nung nóng đến nhiệt độ nóng chảy, điện áp tăng lên đột ngột do điện trở tăng vì dây đã bắt đầu chuyển sang thể lỏng. Trong khi đó, dòng điện gần như không đổi do điện trở của dây kim loại lỏng lớn hơn nhiều so với dây kim loại ở thể rắn. Ngay sau giai đoạn này, năng lượng của dòng điện tiếp tục tiêu thụ trên dây, đẩy dây đến nhiệt độ bay hơi. Quá trình này kết thúc khi điện áp và điện trở tăng nhanh đến đỉnh điểm. Song song với quá trình hóa lỏng-hóa hơi, dây cũng nở ra theo hướng bán kính và đạt kích thước cực đại sau khi điện áp tăng đến đỉnh điểm. Sau điểm cực đại của sóng điện áp, quá trình chuyển sang giai đoạn phóng điện hồ quang. Tại thời điểm này, dây kim loại ở thể rắn ban đầu đa phần đã hóa thành trạng thái hơi/plasma, nên dòng điện dễ dàng truyền qua. Có thể thấy điện áp giữa 2 đầu điện cực giảm rõ rệt cùng với sự tăng lên của dòng điện. Dòng điện sau đó dao động theo sóng hình sin và suy hao theo thời gian. Thời gian suy hao và biên độ được quyết định bởi các thông số điện trở, điện dẫn, và tụ điện của mạch điện [20]. Năng lượng tiêu thụ trên dây được tính toán dựa trên dạng sóng điện áp và dòng điện và được trình bày cụ thể trong tài liệu tham khảo [20]. Quay trở lại vấn đề so sánh năng lượng tiêu thụ trên dây và năng lượng để hóa hơi dây, ở các kim loại tương đối dễ bay hơi như đồng, nhôm, bạc, năng lượng tiêu thụ trên dây thường bằng hoặc lớn hơn năng lượng hóa hơi. Tuy nhiên, với các kim loại có nhiệt độ và nhiệt hóa hơi cao đã đề cập ở trên (W, Mo, Pt, Pd...), thực nghiệm cho thấy năng lượng tiêu thụ trên dây nhỏ hơn năng lượng để hóa hơi dây mặc dù năng lượng nạp vào tụ điện lớn hơn nhiều lần so với năng lượng hóa hơi dây. Một trong những giải thích hợp lý cho hiện tượng này chính là sự bức xạ những electron nhiệt (thermal electron) trên bề mặt dây mỏng khi nhiệt độ dây (ở thể rắn) tăng cao. Trong quá trình phóng điện, dòng điện thay vì truyền qua dây kim loại để làm nóng, thì nó lại được truyền qua những electron nhiệt, sau đó các electron này sẽ di chuyển từ cực này sang cực kia. Hiện tượng này giải thích khả năng chi phối dòng điện của các electron nhiệt. Do đó, có thể hiểu, chỉ một phần của dây là được hóa hơi và trở thành hạt nano, phần không được hóa hơi thường



Hình 5. Từ trên xuống, dạng sóng của điện áp, dòng điện, năng lượng tiêu hao trên dây, và điện trở của dây trong giai đoạn đầu của quá trình phóng điện qua dây mỏng [20].

tạo thành những giọt chất lỏng (droplet) nguội đi, ngưng tụ và tạo thành những hạt có kích cỡ micro. Vì lý do này, Sato và cộng sự đã thí nghiệm phóng điện qua dây mỏng Pd và mở rộng mô hình kiểm soát kích thước hạt bằng cách thêm hệ số $K_p = \frac{E_p}{E_v}$, trong đó E_p là năng lượng thực tế được tiêu thụ trên dây và E_v là năng lượng tính toán

lý thuyết để hóa hơi dây. Công thức sau khi mở rộng sẽ trở thành $D_1 = 3.8 \left(106 \left(\frac{mPK_p}{E_c} \right)^{0.6} \right)^{0.4}$ (5). Công thức mở

rộng này cho phép mô hình hóa kích thước hạt nano dựa trên các thông số của quá trình khả dụng cho nhiều loại hạt nano kim loại chuyên tiếp.

Ở công thức (3), ta thấy tham số khối lượng của dây mỏng có thể gần bằng nhau ở các kim loại chuyên tiếp do khối lượng riêng tương đối tương đồng ($8 \sim 10 \text{ g/cm}^3$). Tuy nhiên, xét về tính tổng quát, tham số khối lượng của dây nên được thay thế bằng 1 đại lượng đặc trưng hơn cho những kim loại khác nhau. Vấn đề này được đặt ra khi thí nghiệm tạo hạt nano Mg và nghiên cứu phân bố kích thước hạt được thực hiện. Nguyen và cộng sự đã báo cáo về khả năng giảm kích thước hạt nano Mg trong phương pháp phóng điện qua dây mỏng bằng cách tăng năng lượng nạp vào tụ điện (năng lượng phóng điện) và giảm áp suất khí của môi trường khí Ar xung quanh [21]. Kết quả cho thấy xu hướng giảm kích thước của hạt nano Mg khi điều chỉnh các thông số về năng lượng phóng điện và áp suất khí của môi trường tương đồng với những loại hạt kim loại nguyên chất còn lại. Tuy nhiên, khi áp dụng mô hình theo công thức (3) ở trên, kích thước thực nghiệm của hạt nano Mg lớn hơn đáng kể so với kích thước hạt được dự đoán bởi mô hình. Như đã đề cập ở trên, mô hình được thử nghiệm thêm một tham số nguyên tử khối ở mẫu số ở công thức (3), khi đó tham số biết trước sẽ là $\frac{mP}{E_c A}$, với A là nguyên tử khối. Do đó, về mặt ý

nghĩa vật lý, thay vì có thứ nguyên là mật độ khối lượng, tham số biết trước sẽ có thứ nguyên là mật độ số nguyên tử, nghĩa là số nguyên tử trên 1 đơn vị thể tích. Vì vậy, tham số biết trước này phù hợp với mô hình lý thuyết khi hạt được sinh trưởng và kết thành theo chuyển động Brownian như đã đề cập ở công thức (4). Mặt khác, Mg có nhiệt độ bay hơi thấp hơn đáng kể so với những kim loại khác đã áp dụng với phương pháp. Ví dụ: nhiệt độ bay hơi của Mg là 1091°C trong khi nhiệt độ bay hơi của đồng, bạc, nickel lần lượt là $2562, 2162, 2730^\circ\text{C}$. Nhiệt độ bay hơi này có ảnh hưởng đến kích thước tới hạn của mầm (nuclei) tạo ra trong quá trình tạo mầm (nucleation), và kích thước của mầm có ảnh hưởng trực tiếp đến kích thước của hạt nano được tạo thành trong quá trình kết lại (coagulation). Trong quá trình tạo mầm, đơn vị nhỏ hơn như nguyên tử hợp lại với nhau tạo thành các cụm (cluster). Các cụm này liên tục tăng và giảm kích thước do quá trình hợp lại và phân ra. Song song với đó, sự

chênh lệch của năng lượng tự do Gibbs (Gibbs free energy) cũng tăng lên hay giảm đi. Khi sự chênh lệch năng lượng này tăng đến một ngưỡng nhất định thì mầm được tạo thành. Kích thước cụm ở thời điểm này gọi là kích thước tới hạn (critical size) và chính thức trở thành 1 mầm. Nguyen và cộng sự đã tính toán kích thước tới hạn của mầm dựa trên tính toán trạng thái thủy động lực học (hydrodynamic behavior) của hệ hơi/plasma kim loại sử dụng các phương trình thủy động lực học cổ điển và các hình ảnh được chụp bởi camera tốc độ cao trong quá trình phóng điện qua dây mỏng. Kết quả cho thấy, trong quá trình nguội đi, ở kim loại có nhiệt độ bay hơi thấp như Mg có nhiệt độ khi đạt kích thước tới hạn bằng khoảng 0.7 lần nhiệt độ bay hơi, trong khi ở những kim loại có nhiệt độ bay hơi cao hơn như đồng, bạc, nickel, nhiệt độ đó chỉ bằng khoảng 0.56 lần nhiệt độ bay hơi. Nhờ đó, kích thước tới hạn của từng loại vật liệu được tính toán. Giả sử mầm có dạng hình cầu, thể tích của mầm là $V_{cr} = r_{cr}^3$, với r_{cr} là kích thước tới hạn của mầm. Tham số này và tham số khối lượng nguyên tử được mở rộng vào

công thức (5) để trở thành $D_1 = 3.8 \left(106 \left(\frac{mPK_p V_{cr}}{E_c A} \right)^{0.6} \right)^{0.4}$

(6). Tính toán lý thuyết ở công thức (4) được rà soát lại để kiểm chứng sự hợp lý của việc bổ sung thêm tham số V_{cr} và cho thấy $D \propto (v_{g0} N_0)^{0.4}$, với D là kích thước hạt trung bình ở cuối quá trình, v_{g0} là thể tích trung bình hình học của hạt ban đầu (mầm), và N_0 là tỉ lệ với nồng độ số hạt ban đầu. Bằng việc so sánh kết quả đo thực nghiệm với kết quả tính toán, nhóm tác giả đã chứng minh được rằng với mô hình tính toán mới này, kích thước của các hạt nano của các kim loại khác nhau được tổng hợp bằng phương pháp phóng điện qua dây mỏng đã được dự đoán chính xác hơn và mang tính tổng quát hơn.

Do tính chất giới thiệu của bài viết, tác giả xin phép được tóm gọn nội dung trong các đoạn văn trên, độc giả hứng thú với vấn đề này vui lòng tham khảo thêm ở trích dẫn [22] hoặc liên hệ với tác giả để thảo luận thêm.

3.4. Sản xuất hạt nano ở quy mô công nghiệp

Trong bất kỳ phương pháp tổng hợp hạt nano nào, vấn đề sản xuất ở quy mô công nghiệp luôn luôn được chú trọng để phát huy tính ứng dụng của phương pháp. Với phương pháp phóng điện qua dây mỏng, do khối lượng hạt nano thu được ở 1 lần phóng điện là tương đối nhỏ, khoảng vài mg, nên vấn đề tổng hợp hạt nano ở quy mô công nghiệp, đồng thời phải đảm bảo chất lượng của hạt nano là vấn đề quan trọng và đã được nghiên cứu ngay từ thời kì đầu phát triển phương pháp. Giáo sư Suematsu và cộng sự đã phát triển một thiết bị thử nghiệm sản xuất hạt nano với số lượng lớn. Theo đó, hệ thống cuộn dây để cung cấp dây liên tục cho việc phóng điện được điều khiển bằng một motor và chương trình trên máy vi tính. Hệ thống cung cấp dây có tốc độ tối đa là 1.4 Hz. Với tốc độ trên, dây đồng mỏng với đường kính 0.25 mm được



dùng làm nguyên liệu trong môi trường phóng điện là khí N_2 , sau 90 giây vận, hành, thiết bị tạo ra 2 g bột nano đồng. Thiết bị thử nghiệm sản xuất hạt nano với số lượng lớn được minh họa ở tài liệu tham khảo [23]. Hạt nano đồng tạo ra bởi thiết bị, được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua cho thấy hạt có kích thước khoảng 50 nm. Kết quả phân tích cho thấy hạt có được tạo thành có kích thước theo phân phối xác suất loga chuẩn với kích thước trung vị hạt là 41 nm. Kết quả này tương tự như kết quả thu được từ thiết bị tạo hạt nano dùng để thí nghiệm. Đáng chú ý, với điều kiện như sản xuất trong báo cáo, thiết bị có khả năng tạo ra hạt nano với hiệu suất chuyển hóa năng lượng là 362 g/kWh, nghĩa là có thể sản xuất một lượng 362 g hạt nano thành phẩm trong khi chỉ tiêu tốn 1 kWh. Vì vậy, có thể nói đây là một phương pháp hiệu quả để sản xuất các loại hạt nano kim loại nguyên chất, ceramic...

LỜI KẾT

Phương pháp phóng điện qua dây mỏng là một phương pháp đơn giản và hiệu quả để sản xuất nhiều loại hạt nano có tính ứng dụng cao trong cuộc sống. Với đặc điểm không yêu cầu nhiều nguyên vật liệu và thiết bị phức tạp và cùng với lợi ích về chi phí, phương pháp có khả năng được nghiên cứu, áp dụng để sản xuất ở những quốc gia đang phát triển như Việt Nam.

THÔNG TIN VỀ NHÓM NGHIÊN CỨU GIÁO SƯ SUEMATSU Ở ĐẠI HỌC KỸ THUẬT NAGAOKA

Website: <https://etigo.nagaokaut.ac.jp/suematsu/>

Giáo sư chủ nhiệm: Suematsu Hisayuki

Giáo sư trợ lý: Đỗ Thị Mai Dung

Các đề tài nghiên cứu chính:

- 1) Nghiên cứu chế tạo các loại hạt nano bằng phương pháp phóng điện qua dây mỏng (Pulsed Wire Discharge)
- 2) Nghiên cứu chế tạo vật liệu siêu dẫn bằng phương pháp tổng hợp áp suất cao
- 3) Nghiên cứu vật liệu áp dụng cho y học hạt nhân.
- 4) Nghiên cứu vật liệu Geopolymer cho các ứng dụng về an toàn hạt nhân.
- 5) Nghiên cứu dùng máy gia tốc hạt xung cho các ứng dụng về vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ge, L., Li, Q., Wang, M., Ouyang, J., Li, X., & Xing, M. M. (2014). Nanosilver particles in medical applications: synthesis, performance, and toxicity. *International journal of nanomedicine*, 9, 2399–2407. <https://doi.org/10.2147/IJN.S55015>
- [2] McIntyre R. A. (2012). Common nano-materials and their use in real world applications. *Science progress*, 95(Pt 1), 1–22. <https://doi.org/10.3184/003685012X13294715456431>
- [3] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997-3027. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- [4] Faraday, M. (1997). X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147,145-181. <https://doi.org/10.1098/rstl.1857.0011>
- [5] JA Anderson. Spectra of explosions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 6(1):42, 1920.
- [6] FG Karioris, BR Fish, and GW Royster. Aerosols from exploding wires. In *Exploding Wires*, pages 299-311. Springer, 1962.
- [7] MJ Joncich and DG Ren. Synthesis of inorganic binary compounds using exploding wire techniques in exploding wires. *Plenum Press/edited by WG Chace, HK Moore-NY*, 1964.
- [8] Nagasawa, S., Koishi, T., Tokoi, Y., Suzuki, T., Nakayama, T., Suematsu, H., & Niihara, K. (2014). Determining factor of median diameter in intermetallic compound nanoparticles prepared by pulsed wire discharge. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53, 02BD07. <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.02BD07>
- [9] Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO2 films. *Scientific Reports*, 4(1), 4043. <https://doi.org/10.1038/srep04043>
- [10] Tokoi, Y., Suzuki, T., Nakayama, T., Suematsu, H., Jiang, W., & Niihara, K. (2008). Synthesis of TiO2 Nanosized Powder by Pulsed Wire Discharge. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(1S), 760. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.760>
- [11] Chu, N. M., Hieu, N. D., Do, T. M. D., Nakayama, T., Niihara, K., & Suematsu, H. (2020). Synthesis of metastable monoclinic beta molybdenum trioxide nanoparticles by pulsed wire discharge. *Japanese Journal of Applied Physics*, 59(SC), SCCC02. <https://doi.org/10.7567/1347-065/ab48b8>.
- [12] Mariotti, D., Lindström, H., Bose, A. C., & Ostrikov, K. (2008). Monoclinic β -MoO3 nanosheets produced by atmospheric microplasma: application to lithium-ion batteries. *Nanotechnology*, 19(49), 495302. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/49/495302>.
- [13] Tokoi, Y., Suzuki, T., Nakayama, T., Suematsu, H., Kaneko, F., & Niihara, K. (2010). Preparation of titanium nanopowders covered with organics by pulsed wire discharge. *Scripta Materialia*, 63(9), 937-940. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.07.008>
- [14] K. Tanaka, D.H. Nguyen, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, and K. Niihara. *National Science and Nanotechnology Letters*, Vol. 10, No. 5-6, 2018, pp. 858-861.
- [15] Li, Y.-F., & Liu, Z.-P. (2011). Particle Size, Shape and Activity for Photocatalysis on Titania Anatase Nanoparticles in Aqueous Surroundings. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39), 15743-15752. <https://doi.org/10.1021/ja206153v>
- [16] Aldosari, F. M. M. (2022). Characterization of Labeled Gold Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Molecules*, 27(3).

- [17] Kotov, Y. A. (2009). The electrical explosion of wire: A method for the synthesis of weakly aggregated nanopowders. *Nanotechnologies in Russia*, 4(7), 415-424. <https://doi.org/10.1134/S1995078009070039>
- [18] Murai, K., Cho, C., Suematsu, H., Jiang, W., & Yatsui, K. (2005). Particle Size Distribution of Copper Nanosized Powders Prepared by Pulsed Wire Discharge. *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, 125(1), 39-44. <https://doi.org/10.1541/ieejfms.125.39>
- [19] Kinemuchi, Y., Sato, K., Watari, K., Cho, C., Murai, K., Suematsu, H.,... Yatsui, K. (2004). Particle Size Distribution of SnO₂ Nano-Particles Synthesized by Pulsed Wire Discharge. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 112(1307), 355-362. <https://doi.org/10.2109/jcersj.112.355>
- [20] Tokoi, Y., Cho, H.-B., Suzuki, T., Nakayama, T., Suematsu, H., & Niihara, K. (2013). Particle Size Determining Equation in Metallic Nanopowder Preparation by Pulsed Wire Discharge. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(5R), 055001. <https://doi.org/10.7567/JJAP.52.055001>
- [21] Hieu, N. D., Tokoi, Y., Tanaka, K., Sasaki, T., Suzuki, T., Nakayama, T.,... Niihara, K. (2018). Size reduction of submicron magnesium particles prepared by pulsed wire discharge. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(2S2), 02CC04. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.02CC04> [22] Nguyen, H. D., Sasaki, T., Ngo, C. M., Tokoi, Y., Do, T.-M.-D., Nakayama, T.,... Niihara, K. (2021). Equation to determine the sizes of various light and heavy metallic nanoparticles prepared by pulsed wire discharge. *Journal of Applied Physics*, 130(18), 185901. <https://doi.org/10.1063/5.0064989>
- [23] Suematsu, H., Nishimura, S., Murai, K., Hayashi, Y., Suzuki, T., Nakayama, T.,... Niihara, K. (2007). Pulsed wire discharge apparatus for mass production of copper nanopowders. *Review of Scientific Instruments*, 78(5), 056105. <https://doi.org/10.1063/1.2721419>