

TỐI ƯU HÓA QUÁ TRÌNH CHẾ TẠO HẠT NANO $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ SỬ DỤNG MA TRẬN PLACKETT-BURMAN VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐÁP ỨNG BỀ MẶT

Hồ Đình Quang¹, Lê Thế Tâm^{1,*}, Nguyễn Hoa Du², Phan Thị Hồng Tuyết²,
Nguyễn Thị Ngọc Linh³, Nguyễn Thị Hiền^{2,4}, Lê Quốc Khánh²,
Nguyễn Thị Tú¹, Nguyễn Thị Vi¹

Tóm tắt: Trong công trình này, chúng tôi đã tối ưu hóa các thông số cho quá trình tổng hợp hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng thiết kế thí nghiệm Plackett-Burman và phương pháp đáp ứng bề mặt (RSM) theo mô hình Box-Behnken. Kết quả cho thấy, nhiệt độ, nồng độ NaOH, tỷ lệ số mol ion $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ là ba yếu tố có ảnh hưởng mạnh nhất ($p < 0.05$) lên quá trình tổng hợp hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ và tính chất từ của vật liệu thu được. Sau khi sàng lọc, các yếu tố này được tối ưu hóa bằng phương pháp đáp ứng bề mặt theo mô hình Box-Behnken, giá trị tối ưu cho nhiệt độ nung là 570°C , nồng độ NaOH là 3M, tỉ lệ số mol ion $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ là 1:2, khi đó, từ độ bão hòa thu được lớn nhất đạt 63,67 emu/g ở nhiệt độ phòng. Mô hình này được kiểm nghiệm thông qua thực nghiệm, giá trị từ độ bão hòa M_s là 62,14 emu/g và 60,03 emu/g tương ứng với lực kháng từ H_c thấp 11 Oe và 32 Oe. Các đặc trưng của mẫu $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ được khảo sát bằng kỹ thuật từ kế mẫu rung (VSM). Thí nghiệm đa yếu tố theo ma trận Plackett-Burman kết hợp với phương pháp đáp ứng bề mặt theo mô hình Box-Behnken được đánh giá là công cụ phù hợp để tối ưu hóa giá trị các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Từ khóa: Hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$; Thủy nhiệt; Ma trận Plackett-Burman; Phương pháp đáp ứng bề mặt (RSM); Từ độ bão hòa M_s .

1. MỞ ĐẦU

Các hạt nano từ ferit có cấu trúc spinel (MFe_2O_4 , trong đó, M là các kim loại hóa trị hai) đã được quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới bởi khả năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực điện tử chẳng hạn như ghi từ, bộ nhớ,... [1]. Bên cạnh đó, các nghiên cứu ứng dụng trong y sinh của hệ vật liệu này ở kích thước nano mét cũng đã được chú ý như dẫn truyền thuốc, tách chiết tế bào, nhiệt trị điều trị ung thư, và làm tăng độ tương phản ảnh chụp cộng hưởng từ (MRI) [2-4]. Trong họ vật liệu spinel, hệ hạt Fe_3O_4 thường được lựa chọn để tiến hành nghiên cứu in-vitro và in-vivo ứng dụng trong lĩnh vực y sinh, do khả năng dễ chế tạo và tính tương thích sinh học cao đối với cơ thể sống. Tuy nhiên, vật liệu Fe_3O_4 có nhược điểm là nhiệt độ Curie ($T_c=823\text{ K}$) rất cao so với nhiệt độ cần để tiêu diệt tế bào ung thư trong phương pháp nhiệt từ trị [5]. Vì vậy, gần đây các nhà nghiên cứu tập trung tìm kiếm các vật liệu thay thế để có nhiệt độ T_c phù hợp (tương ứng trong khoảng $42\text{-}46^\circ\text{C}$). Hệ hạt nano CoFe_2O_4 cũng chiếm một tỷ lệ lớn trong các nghiên cứu về hạt nano từ, vì chúng có hằng số dị hướng cao (lực kháng từ lớn), dẫn đến hệ vật liệu này có từ trễ lớn hơn các hạt nano ferit spinel khác cùng kích thước. Đây là một lý do làm tăng giá trị công suất hấp thụ (SLP) cho phương pháp nhiệt từ trị trong ứng dụng y sinh. Theo công bố của nhóm tác giả Amiri [7], các hạt nano CoFe_2O_4 siêu thuận từ có thể ứng dụng trong y sinh tương tự các hạt nano Fe_3O_4 .

Phân tích những ưu điểm, nhược điểm, thiếu sót của các kết quả đã nghiên cứu về hệ vật liệu ferit spinel cho thấy tính chất của vật liệu nano CoFe_2O_4 phụ thuộc vào kích thước hạt và sự sắp xếp các ion trong hai phân mạng cũng như các yếu tố trong quá trình chế tạo [8]. Do đó, việc nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của vật liệu này cho đến hiện nay vẫn đang là vấn đề rất được quan tâm. Để tối ưu hóa quá trình chế tạo vật liệu, sàng lọc

các yếu tố chính ảnh hưởng lớn đến tính chất vật liệu là rất quan trọng. Trong đó, cách đơn giản và thuận tiện nhất là tối ưu từng yếu tố và giữ nguyên các yếu tố còn lại. Tuy nhiên, cách làm này rất tốn thời gian, hóa chất, hao mòn thiết bị và không xác định được sự tác động qua lại giữa các yếu tố trong quá trình tổng hợp vật liệu. Từ đó, người ta đề xuất một phương pháp hiệu quả hơn, chi phí thấp, cho thấy sự tương tác qua lại giữa các yếu tố, đồng thời dự đoán được các giá trị tối ưu cho từng yếu tố là thiết kế thí nghiệm Plackett-Burman. Phương pháp này đã được sử dụng để tối ưu hóa quá trình tổng hợp các phân tử nano Bạc [9], nano Vàng [10]. Ngoài ra, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp được tối ưu bằng phương pháp đáp ứng bề mặt (RSM) theo mô hình Box-Behnken để tìm được bộ thông số tối ưu áp dụng cho thực nghiệm [11].

Trong công trình này, chúng tôi tối ưu hóa các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chế tạo hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ phương pháp thủy nhiệt bằng cách sử dụng thiết kế thí nghiệm Plackett-Burman và phương pháp đáp ứng bề mặt theo mô hình Box-Behnken để thu được hạt nano từ tính có giá trị từ độ bão hòa cực đại.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất dùng để tổng hợp mẫu gồm mẫu $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ là các sản phẩm thương mại của hãng Merck, Sigma-Aldrich dạng tinh khiết phân tích bao gồm: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaOH, axeton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Môi trường trơ được tạo bởi khí nitơ sạch 99,99%, nước cất đề ion.

2.2. Phương pháp tổng hợp hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Các muối được pha vào nước cất với tỷ lệ ion Co^{2+} : Fe^{3+} được thay đổi. Tiếp theo, 16 ml dung dịch các muối được nhỏ từ từ vào 60 ml dung dịch NaOH có nồng độ thay đổi, trong quá trình nhỏ giọt có sử dụng máy khuấy với tốc độ (vòng/phút) được thay đổi ở từng thí nghiệm trong khí quyển N_2 được đưa vào liên tục trong thời gian phản ứng. Hỗn hợp trên được cho vào bình phản ứng làm bằng thép không gỉ và giữ ở nhiệt độ 120 °C đến 200 °C trong 3 đến 20 giờ. Bình phản ứng được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, sản phẩm được thu nhận bằng nam châm vĩnh cửu đặt ở đáy cốc để các hạt $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ lắng xuống. Hạt $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ được rửa sạch bằng nước cất đề ion đến khi pH=7, rồi tiếp tục rửa bằng axeton 2-3 lần. Cuối cùng, hạt $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thu được đem sấy khô ở nhiệt độ 80 °C trong 10 giờ.

2.3. Đặc trưng vật liệu

Từ độ bão hòa của mẫu hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ được đo trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) ở nhiệt độ phòng tại phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hệ từ kế mẫu rung có độ nhạy 10^{-4} emu, hoạt động tốt trong khoảng nhiệt độ từ 77 K đến 1000 K và từ trường -12 kOe đến 12 kOe.

2.4. Thiết kế thí nghiệm và xử lý số liệu

2.4.1. Thiết kế thí nghiệm Plackett-Burman và mô hình Box-Behnken

Quá trình tổng hợp hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt chịu ảnh hưởng của 11 yếu tố là nhiệt độ thủy nhiệt, nồng độ Fe^{3+} , tỉ lệ $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, thời gian thủy nhiệt, nồng độ NaOH, tốc độ khuấy, thời gian khuấy, tốc độ sục khí N_2 , nhiệt độ khuấy trộn hỗn hợp phản ứng, pH hỗn hợp sau phản ứng và nhiệt độ nung mẫu. Chúng tôi thiết kế thí nghiệm Plackett-Burman với 11 yếu tố (bảng 1) ở 2 mức độ thấp nhất (-1) và cao nhất (+1) trong 12 lô thí nghiệm (bảng 2) để sàng lọc các yếu tố có ảnh hưởng lớn nhất đến tính chất từ thông qua giá trị từ độ bão hòa M_s .

Các yếu tố có hệ số ảnh hưởng lớn với độ tin cậy cao ($p < 0.05$) sẽ được đưa vào mô hình tối

ưu hóa sử dụng phương pháp đáp ứng bề mặt theo mô hình thiết kế Box-Behnken [11]. Trong nghiên cứu này, ba yếu tố chính ảnh hưởng lớn nhất đến quá trình tổng hợp hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ được nghiên cứu ở 3 mức (-1, 0, +1) (bảng 3) với 15 thí nghiệm (có 3 thí nghiệm ở tâm).

Hàm đáp ứng được chọn là giá trị từ độ bão hòa Ms (emu/g). Mô hình tối ưu hóa được biểu diễn bằng phương trình bậc 2 theo công thức (1) [12,13]:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{23}x_2x_3 + b_{13}x_1x_3 \quad (1)$$

trong đó, b_1, b_2, b_3 là các hệ số bậc 1; b_{11}, b_{22}, b_{33} là các hệ số bậc 2; b_{12}, b_{13}, b_{23} là các hệ số tương tác của từng cặp yếu tố; x_1, x_2, x_3 là các biến độc lập.

2.4.2. Xử lý số liệu

Số liệu thực nghiệm được xử lý bằng phần mềm thống kê Design-Expert 7.1 để tính toán các hệ số của phương trình hồi quy, bề mặt đáp ứng và tối ưu hóa với hàm mong đợi.

Bảng 1. Các biến trong ma trận Plackett-Burman và hệ số ảnh hưởng của chúng.

Ký hiệu	Yếu tố	Mức		Mức độ ảnh hưởng	
	Tên yếu tố	Thấp (-1)	Cao (+1)	Ảnh hưởng	Prob>F
X_1	Nhiệt độ thủy nhiệt ($^{\circ}\text{C}$)	120	200	5,28 ^b	Not significant
X_2	Nồng độ Fe^{3+} (M)	0,1	0,25	4,18 ^b	> 0,05
X_3	Tỉ lệ $\text{Co}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$	0,3	0,8	17,28 ^a	0,0030
X_4	Thời gian thủy nhiệt (h)	3	20	-4,17 ^b	> 0,05
X_5	Nồng độ NaOH (M)	0,5	4	9,88 ^a	0,0429
X_6	Tốc độ khuấy mẫu (vòng/phút)	200	700	-5,69 ^b	> 0,05
X_7	Thời gian khuấy (phút)	20	60	-3,44 ^b	> 0,05
X_8	Thời gian sục khí (phút)	10	30	-1,89 ^b	> 0,05
X_9	Nhiệt độ khuấy trộn ($^{\circ}\text{C}$)	50	90	0,24 ^b	> 0,05
X_{10}	Nhiệt độ nung mẫu ($^{\circ}\text{C}$)	300	600	0,96 ^a	0,0285
X_{11}	Tốc độ nhỏ giọt dung dịch vào NaOH (giọt/giây)	1	5	4,94 ^b	> 0,05

^a Có ý nghĩa ở độ tin cậy $\alpha = 0,05$;

^b Không có ý nghĩa ở độ tin cậy $\alpha = 0,05$.

Bảng 2. Ma trận thiết kế thí nghiệm Plackett-Burman.

Thí nghiệm	Các biến											M_s (emu/g)	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}	X_{11}	Thực nghiệm	Mô hình
1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	29,6	29,52
2	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	36,1	36,38
3	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	16,53	16,52
4	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	13,87	13,96
5	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	39,67	39,92
6	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	12,16	12,01
7	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	34,35	34,88
8	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	16,02	16,2
9	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	42,89	43,66
10	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	40,78	40,46
11	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	42,17	42,62
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	9,36	9,16

3. KẾT QUẢ, THẢO LUẬN

3.1. Phân tích sự có ý nghĩa của mô hình với thực nghiệm

Kết quả mô phỏng bằng phần mềm Design expert 7.1 để tính toán các hệ số ảnh hưởng của từng yếu tố lên từ độ bão hòa M_s của hạt nano từ $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, được thể hiện trong bảng 1. Kết quả cho thấy, các yếu tố có hệ số ảnh hưởng dương và đạt giá trị lớn sẽ ảnh hưởng nhiều hơn ở mức cao tới từ độ bão hòa. Ngược lại, các yếu tố có hệ số ảnh hưởng âm và nhỏ thì ảnh hưởng nhiều hơn ở mức thấp đến kết quả thí nghiệm.

Số liệu trong bảng 1 cũng cho thấy, nồng độ NaOH, tỉ lệ số mol ion $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ và nhiệt độ có ảnh hưởng nhiều nhất đến giá trị từ độ bão hòa M_s của mẫu với mức ý nghĩa $\alpha = 0,05$. Do đó, 3 yếu tố là nồng độ NaOH, tỉ lệ số mol ion $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, nhiệt độ nung được lựa chọn để tối ưu hóa sử dụng phương pháp đáp ứng bề mặt theo mô hình thiết kế Box-Behnken.

Ngoài ra, các kết quả tính toán từ mô hình thu được giá trị từ độ bão hòa M_s (emu/g) thay đổi từ 9,16 emu/g đến 43,66 emu/g (thể hiện trong bảng 2). Kết quả này cũng gần đúng với giá trị từ độ bão hòa đo được của các mẫu thực nghiệm biến thiên từ 9,36 emu/g đến 42,89 emu/g, thấp nhất ở thí nghiệm thứ 12 và cao nhất ở thí nghiệm 9.

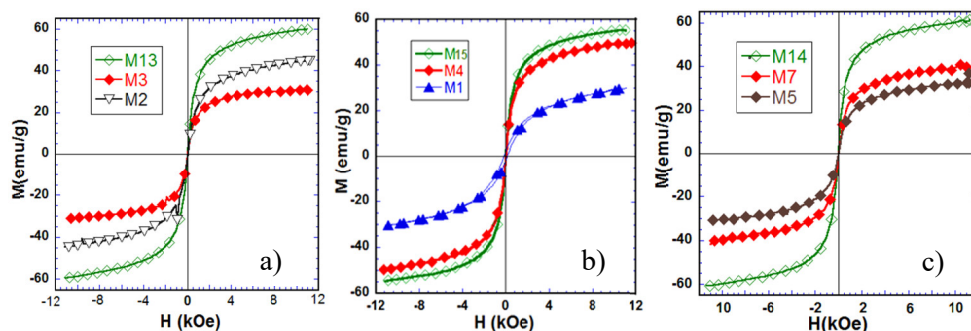
Quá trình thực nghiệm được thực hiện theo mô hình Box-Behnken dựa trên các yếu tố ảnh hưởng lớn nhất đến giá trị M_s của hạt nano từ $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Kết quả thực nghiệm và tính toán mô hình được thể hiện trong bảng 3, 4 và hình 1, 2.

Bảng 3. Bộ tham số các yếu tố dùng để tối ưu hóa sử dụng phương pháp đáp ứng bề mặt theo mô hình Box-Behnken.

Yếu tố	Tên	Phạm vi	Mức		
			-1	0	+1
X_1	Tỉ lệ $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$	0,5 - 0,8	0,5	0,65	0,8
X_2	Nồng độ NaOH (M)	0,5 - 4	0,5	2,25	4
X_3	Nhiệt độ nung mẫu ($^{\circ}\text{C}$)	300 - 600	300	450	600

Bảng 4. Quá trình thực nghiệm theo mô hình Box- Behnken.

Thí nghiệm	Biến			M_s (emu/g)	
	X_1	X_2	X_3	Thực nghiệm	Mô hình
1	-1	-1	0	29,44	26,62
2	+1	-1	0	45,76	44,90
3	1	+1	0	31,26	31,08
4	+1	+1	0	49,80	49,36
5	-1	0	-1	36,28	36,45
6	+1	0	-1	55,32	54,73
7	-1	0	+1	40,07	43,57
8	+1	0	+1	59,97	61,85
9	0	-1	-1	39,65	41,75
10	0	+1	-1	43,56	46,21
11	0	-1	1	47,26	48,87
12	0	+1	+1	55,37	53,33
13	0	0	0	60,06	58,70
14	0	0	0	61,50	58,70
15	0	0	0	58,85	58,70

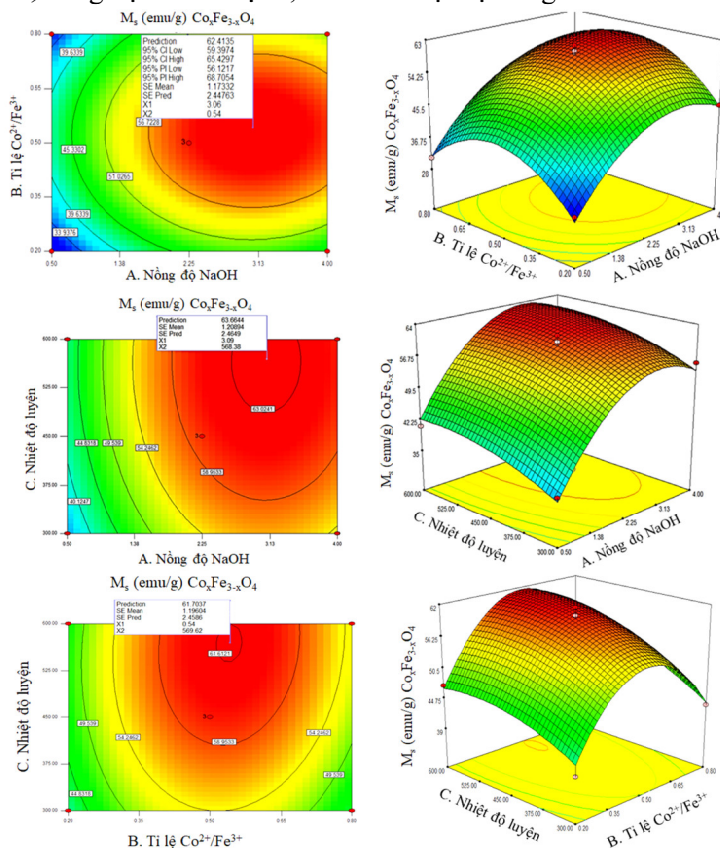


Hình 1. Đường cong từ độ bão hòa của mẫu hạt $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ở các nồng độ NaOH (a), tỉ lệ số mol ion $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (b) và ở nhiệt độ nung (c) khác nhau.

Ghi chú: Các mẫu M2, M13, M3 tương ứng với nồng độ NaOH lần lượt là 0,5M; 2,25M và 4M; các mẫu M1, M15, M4 tương ứng với tỉ lệ số mol ion $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ lần lượt là 0,5; 0,65 và 0,8; và các mẫu M5, M14, M7 tương ứng với nhiệt độ nung lần lượt là 300 °C, 450 °C và 600 °C.

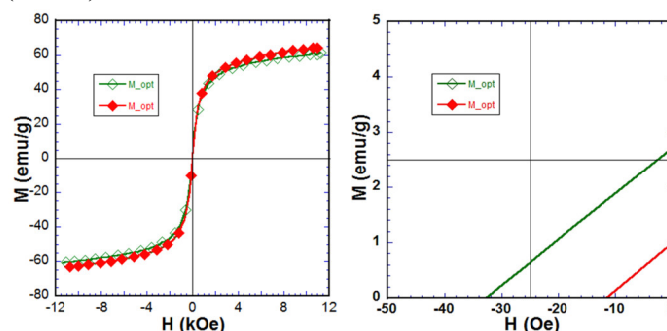
Số liệu bảng 2 cho thấy, giá trị từ độ bão hòa của mẫu hạt $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ đạt cực đại bằng 61,85 (emu/g) tại thí nghiệm 8 (M8) với tỉ lệ số mol ion $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ là 0,8; nồng độ NaOH đạt 2,25M và nhiệt độ nung mẫu là 600 °C.

Trong khi đó, các kết quả thực nghiệm cho thấy, các mẫu hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ đạt giá trị từ độ bão hòa cực đại 61,50 (emu/g) tại thí nghiệm số 14 (M14) với tỉ lệ số mol ion $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ là 0,65, nồng độ NaOH đạt 2,25M và nhiệt độ nung mẫu là 450 °C.



Hình 2. Đồ thị bề mặt đáp ứng biểu diễn sự tác động của cặp yếu tố (AB), (AC), (BC) và mức độ mong muốn đến giá trị M_s của hạt.

Hình 2 thể hiện sự tương tác của từng cặp yếu tố dựa trên bề mặt đáp ứng và mức độ mong muốn, đã xác định được giá trị tối ưu của từng yếu tố làm cho hàm đáp ứng cực tiểu. Mô hình dự đoán giá trị từ độ bão hòa M_s (emu/g) đạt cực đại tại nhiệt độ nung mẫu (570°C), nồng độ NaOH (3M) và tỉ lệ $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (0,5), và giá trị từ độ bão hòa M_s thu được là 63,67 emu/g. Trong khi đó, mẫu hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ được chế tạo từ thực nghiệm với bộ thông số tối ưu trên đạt giá trị từ độ bão hòa lần lượt là 62,14 emu/g và 60,03 emu/g tương ứng với lực kháng từ H_c thấp 11 Oe (mẫu M_{opt} đường màu đỏ) và 32 Oe (mẫu M_{opt} đường màu xanh) (hình 3).



Hình 3. Đường cong từ độ bão hòa của hạt $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thực nghiệm.

Số liệu bảng 5 cho thấy kết quả phân tích sự phù hợp và có ý nghĩa của mô hình với thực nghiệm. Sự có ý nghĩa của các hệ số hồi quy được kiểm định bởi chuẩn F, với các giá trị $p < 0,05$ cho biết các hệ số hồi quy có ý nghĩa. Như vậy, bảng 5 cho thấy giá trị trị “Model- F-value” là 38,17. Kết quả phân tích ANOVA cho thấy giá trị R^2 là 0,9857 (R-Squared) ở bảng 3 gần bằng 1 và giá trị R^2 hiệu chỉnh là 0,9598 chứng tỏ giá trị từ độ bão hòa thu được từ thực nghiệm gần với dự đoán của mô hình. Tỷ lệ tín hiệu so với nhiễu là $18,582 > 4$ chỉ ra rằng tín hiệu đã đầy đủ.

Từ các giá trị phân tích có nghĩa trên, giá trị hàm mong đợi được phần mềm DX7 đưa ra được biểu diễn theo phương trình (2):

$$Y = 60,14 + 9,14A + 2,23B + 3,56C + 0,56AB + 0,053AC + 1,05BC - 9,73A^2 - 11,34B^2 - 2,34C^2 \quad (2)$$

trong đó, Y là giá trị từ độ bão hòa mong đợi; A, B, C lần lượt là nồng độ NaOH, tỉ lệ số mol ion $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ và nhiệt độ nung.

Bảng 5. Kết quả phân tích ANOVA tối ưu quá trình tổng hợp các yếu tố.

Yếu tố	Giá trị F	Giá trị p prob > F	
Mô hình	38,17	0,0004 ^a	Tin cậy
A	144,96	<0,0001 ^a	Tin cậy
B	8,66	0,0321 ^a	Tin cậy
C	22,02	0,0054 ^a	Tin cậy
AB	0,27	0,6274	Không đáng kể
AC	0,0024	0,9629 ^a	Không đáng kể
BC	0,96	0,3732 ^a	Không đáng kể
A ²	75,78	0,0003 ^a	Tin cậy
B ²	102,97	0,0003 ^a	Tin cậy
C ²	4,37	0,0909	Không đáng kể

$$R^2 = 0,9857; R^2_{\text{hiệu chỉnh}} = 0,9598$$

4. KẾT LUẬN

Tối ưu hóa các điều kiện tổng hợp hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt là một điều vô cùng quan trọng, giúp chúng ta tiết kiệm thời gian, chi phí nghiên cứu và đạt

được kết quả mong đợi tốt nhất. Từ 11 yếu tố ban đầu có ảnh hưởng đến sự hình thành hạt nano $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ đã sàng lọc và chọn được 3 yếu tố có ảnh hưởng lớn nhất đến từ độ bão hòa của mẫu thu được là nồng độ NaOH (3M), tỉ lệ số mol ion $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (0,5) và nhiệt độ nung mẫu (570 °C). Kết quả thực nghiệm đã thu được giá trị từ độ bão hòa M_s là 62,14 emu/g và 60,03 emu/g tương ứng với lực kháng từ H_c thấp 11 Oe và 32 Oe. Đồng thời, công cụ thiết kế thí nghiệm tối ưu đa yếu tố của Plackett-Burman và mô hình tối ưu hóa sử dụng phương pháp đáp ứng bề mặt được xem là những công cụ mạnh giúp cho việc sàng lọc và tối ưu hóa các yếu tố thí nghiệm để đạt hàm đáp ứng cực đại.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài mã số: B2019-TDV-03 (L.T.T).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. C. Rath, K. K. Sahu, S. Anand, S. K. Date, N. C. Mishra, R. P. Das, “Preparation and characterization of nanosize Mn–Zn ferrite,” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 202 (1), pp. 77 - 84, (1999).
- [2]. B. E. Kashevsky, V. E. Agabekov, S.B. Kashevsky, K. A. Kekalo, E. Y. Manina, I. V. Prokhorov, V. S. Ulashchik, “Study of cobalt ferrite nanosuspensions for low-frequency ferromagnetic hyperthermia,” Particuology, Vol. 6(5), pp. 322 - 333, (2008).
- [3]. A. K. Gupta, M. Gupta, “Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications,” Biomaterials, Vol. 26 (18), pp. 3995 - 4021, (2005).
- [4]. W. Zheng, F. Gao, H. Gu, “Magnetic polymer nanospheres with high and uniform magnetite content,” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 288, pp. 403 - 410, (2005).
- [5]. D.S. Nikam, S.V. Jadhav, V.M. Khot, M.R. Phadatare, S.H. Pawar, “Study of AC magnetic heating characteristics of $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles for magnetic hyperthermia therapy,” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 349, pp. 208-213, (2014).
- [6]. L.D. Tung, V. Kolesnichenko, D. Caruntu, N.H. Chou, C. J. O’Connor, L. Spinu, “Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles,” Journal of Applied Physics, Vol. 93 (10), pp. 7486 - 7488, (2003).
- [7]. S. Amiri, H. Shokrollahi, “The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science,” Materials Science and Engineering: C, Vol. 33(1), pp. 1-8, (2013).
- [8]. N. El-A. E-Naggar, A. Mohamedin, S. S. Hamza, A. Sherief, “Extracellular Biofabrication, Characterization, and Antimicrobial Efficacy of Silver Nanoparticles Loaded on Cotton Fabrics Using Newly Isolated Streptomyces sp. SSHH-1E,” Journal of Nanomaterials, Vol. 2016, ID 3257359, pp. 1-17, (2016).
- [9]. S. Chowdhury, F. Yusof, M. O. Faruck, N. Sulaiman, “Process Optimization of Silver Nanoparticle Synthesis Using Response Surface Methodology,” Procedia Engineering, Vol. 18(2016), pp. 992 – 999, (2016).
- [10]. S. K. R. Adena, M. Upadhyay, H. Vardhan, B. Mishra, “Development, optimization, and in vitro characterization of dasatinib-loaded PEG functionalized chitosan capped gold nanoparticles using Box–Behnken experimental design,” Drug Development and Industrial Pharmacy, Vol. 44 (3), pp. 493 - 501, (2018).
- [11]. M. G. Ekpenyong, S. P. Antai, A. D. Asitok, B. O. Ekpo, “Plackett-Burman Design and Response Surface Optimization of Medium Trace Nutrients for Glycolipopeptide Biosurfactant Production”, Iranian biomedical journal, Vol. 21(4), pp. 249 – 260, (2017).
- [12]. M. Edrissi, H.A. Hosseinabadi, “Synthesis of coral-like and spherical nanoparticles of barium titanate using factorial and Taguchi experimental design,” Materialwiss.

Werkst., Vol. 41, pp. 154-160, (2010).

- [13]. S.C. Jagdale, S. Patil, B.S. Kuchekar, "Application of design of experiment for floating drug delivery of tapentadol hydrochloride" Comput. Math. Methods Med., Vol. 2013, pp. 625729, (2013).

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF SYNTHESIS CONDITIONS FOR $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ NANOPARTICLES USING PLACKETT-BURMAN DESIGN AND RESPONSE SURFACE METHODOLOGY (RSM)

In this paper, we optimize the parameters for hydrothermal $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles synthesis using the Plackett-Burman experimental design and the Box-Behnken design with response surface methodology (RSM). Our results showed that the temperature ($^{\circ}\text{C}$), the NaOH concentration (M) and the $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ion molar ratio were identified as significant factors. After screening, these factors were subsequently optimized using the Box-Behnken design with response surface methodology. These optimal levels were found out temperature (570°C), NaOH concentration (3M) and ion molar ratio $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (1:2) in which the highest saturation obtained 63.67 emu/g at room temperature. This model was tested experimentally, the saturation magnetization (M_s) was 62.14 emu/g and 60.03 emu/g corresponding with the low magnetic force (H_c) of 11 Oe and 32 Oe. The magnetic properties of the samples were characterized by the vibrating sample magnetometer (VSM). Our results also indicated that the Plackett-Burman experimental design and the Box-Behnken design with response surface methodology are a suitable tool in order to optimize the parameters for hydrothermal $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles synthesis.

Keywords: Nanoparticle $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$; Hydrothermal; Plackett-Burman matrix; Response surface methodology (RSM); Saturation magnetization (M_s).

Nhận bài ngày 14 tháng 02 năm 2020

Hoàn thiện ngày 04 tháng 3 năm 2020

Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 4 năm 2020

Địa chỉ: ¹Công nghệ Hóa Sinh – Môi trường, Trường Đại học Vinh;

²Viện Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh;

³Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên;

⁴Trường THPT Hương Sơn – Hà Tĩnh.

*Email của tác giả đại diện: tamlt@vinhuni.edu.vn.