

**Tổng hợp orthoferrite entropy cao chứa 16 nguyên tố đất hiếm
bằng phương pháp đốt cháy glycine-nitrate và điều biến bằng ammonium nitrate**

Phạm Kim Đạo, Bùi Mạnh Long*, Phạm Văn Toại, Phạm Quang Hiếu

Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, 192 Đức Giang, phường Việt Hưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 11/6/2026; ngày chuyển phản biện 12/6/2026;

ngày nhận phản biện 29/6/2026; ngày chấp nhận đăng 20/8/2026

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu orthoferrite entropy cao chứa đồng thời 16 nguyên tố đất hiếm, ký hiệu $(RE)_{1/16}FeO_3$, được chế tạo bằng phương pháp đốt cháy dung dịch glycine-nitrate kết hợp xử lý nhiệt ở $800^\circ C$ trong 6 giờ. Ảnh hưởng của tỷ lệ nhiên liệu/chất oxy hóa (F/O) đến sự hình thành pha và các đặc trưng vi cấu trúc của vật liệu được khảo sát. Kết quả cho thấy, tất cả các mẫu đều kết tinh dưới dạng pha orthoferrite trực thoi đơn pha thuộc nhóm không gian Pbnm. Trong số các điều kiện khảo sát, mẫu $F/O=2,0$ đạt kích thước tinh thể nhỏ nhất (~ 31 nm) và diện tích bề mặt riêng lớn nhất ($\sim 13,7$ m²/g). Việc bổ sung NH_4NO_3 vào hệ phản ứng tiếp tục làm giảm kích thước tinh thể khoảng 30%, đồng thời làm tăng diện tích bề mặt riêng khoảng 50% và tổng thể tích mao quản gần ba lần. Các kết quả thu được cho thấy, phương pháp đề xuất là một hướng tiếp cận hiệu quả để điều khiển cấu trúc và đặc trưng bề mặt của vật liệu orthoferrite entropy cao, mở ra triển vọng ứng dụng trong xúc tác và các hệ vật liệu năng lượng.

Từ khóa: ammonium nitrate, đốt cháy dung dịch glycine-nitrate, orthoferrite entropy cao, vật liệu oxide đất hiếm.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.5

**Synthesis of a high-entropy orthoferrite containing 16-rare-earth elements via
glycine-nitrate combustion and ammonium nitrate modification**

Kim Dao Pham, Manh Long Bui*, Van Toai Pham, Quang Hieu Pham

Institute of Propellants and Explosives,

192 Duc Giang Street, Viet Hung Ward, Hanoi, Vietnam

Received 11 June 2026; revised 29 June 2026; accepted 20 August 2026

*Tác giả liên hệ: Email: manhlongipe@gmail.com

Abstract:

In this study, a high-entropy orthoferrite containing sixteen rare-earth elements, denoted as $(RE)_{1/16}FeO_3$, was prepared via glycine-nitrate solution combustion, followed by calcination at 800°C for 6 h. The effect of the fuel-to-oxidizer ratio (F/O) on phase formation and microstructural characteristics was investigated. The results revealed that all synthesised samples crystallised as a single-phase orthorhombic orthoferrite with the Pbnm space group. Among the investigated compositions, the sample prepared at $F/O=2.0$ exhibited the smallest crystallite size (~31 nm) and the highest BET specific surface area (~13.7 m²/g). Furthermore, the introduction of NH_4NO_3 into the combustion system reduced the crystallite size by approximately 30%, while increasing the specific surface area by about 50% and the total pore volume by nearly three times. These findings demonstrate that the proposed synthesis approach provides an effective route for tailoring the microstructure and surface properties of high-entropy orthoferrites, highlighting their potential for catalytic and energy-related applications.

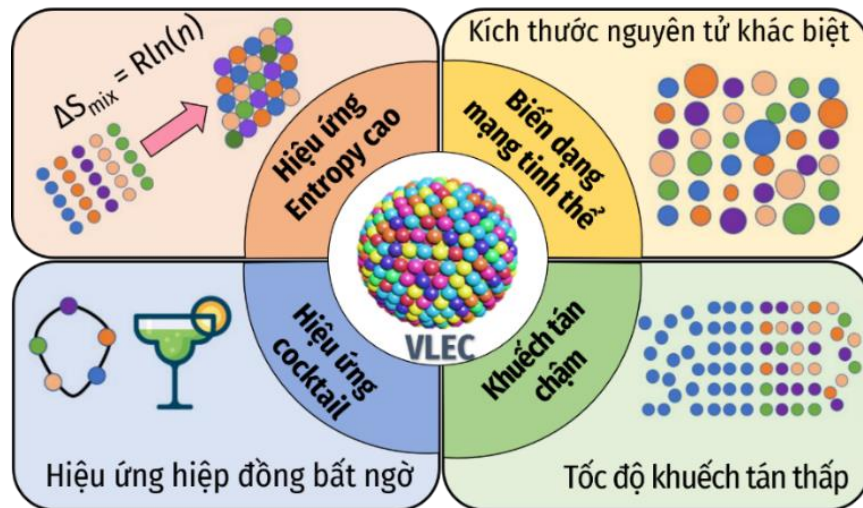
Keywords: ammonium nitrate, glycine-nitrate solution combustion, high-entropy orthoferrite, rare earth oxide material.

Classification numbers: 2.4, 2.5

1. Đặt vấn đề

Các oxide perovskite có công thức tổng quát ABO_3 là một trong những nhóm vật liệu chức năng được nghiên cứu rộng rãi nhờ tính linh hoạt về thành phần hóa học, cấu trúc tinh thể và tính chất bề mặt [1, 2]. Trong số đó, orthoferrite đất hiếm $REFeO_3$ ($RE=Sc, Y$ hoặc các nguyên tố họ lanthanide) thu hút sự quan tâm đáng kể do sở hữu độ bền hóa học cao, khả năng điều biến cấu trúc điện tử và hoạt tính xúc tác tốt, cho phép ứng dụng trong các quá trình xúc tác oxy hóa, điện hóa, cảm biến khí và chuyển hóa năng lượng [3-7].

Sự ra đời của vật liệu entropy cao (high-entropy materials - HEMs) đã mở rộng đáng kể không gian thiết kế đối với các hệ oxide đa cấu tử [1, 8]. Việc đưa đồng thời nhiều cation vào cùng một mạng tinh thể có thể tạo ra hiệu ứng entropy cấu hình lớn, làm tăng độ ổn định pha, mức độ biến dạng mạng tinh thể và mật độ khuyết tật oxy, từ đó, cải thiện các tính chất chức năng của vật liệu [9-12] (hình 1). Trong những năm gần đây, các hệ perovskite entropy cao ABO_3 đã nhận được nhiều sự quan tâm nhờ khả năng duy trì cấu trúc tinh thể ổn định ngay cả khi chứa nhiều nguyên tố khác nhau tại vị trí A-site hoặc B-site [13-16]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về orthoferrite entropy cao chứa đồng thời số lượng lớn nguyên tố đất hiếm vẫn còn tương đối hạn chế.



Hình 1. Các hiệu ứng đặc trưng của vật liệu entropy cao.

Bên cạnh thành phần hóa học, diện tích bề mặt riêng và cấu trúc mao quản là những yếu tố quan trọng quyết định hiệu quả của vật liệu nano trong các ứng dụng xúc tác. Đối với các oxide perovskite, hiện tượng kết tụ hạt trong quá trình tổng hợp thường làm giảm diện tích bề mặt và số lượng tâm hoạt động bề mặt [17-19]. Vì vậy, việc phát triển các phương pháp tổng hợp có khả năng kiểm soát đồng thời quá trình tạo pha, kích thước tinh thể và độ xốp của vật liệu là cần thiết.

Phương pháp đốt cháy dung dịch glycine-nitrate (solution combustion synthesis - SCS) được xem là một hướng tiếp cận hiệu quả để tổng hợp nhanh các oxide nano đa thành phần nhờ khả năng phân bố đồng đều các cation trong dung dịch ban đầu và tạo sản phẩm có kích thước hạt nhỏ [20-22]. Ngoài ra, việc điều chỉnh tỷ lệ nhiên liệu/chất oxy hóa (F/O) cũng như bổ sung các tác nhân tạo khí như ammonium nitrate (NH_4NO_3) có thể làm thay đổi chế độ cháy, ảnh hưởng đến quá trình kết tinh và sự phát triển cấu trúc xốp của vật liệu [23, 24]. Tuy nhiên, các nghiên cứu theo hướng này đối với hệ orthoferrite entropy cao đa nguyên tố đất hiếm hiện vẫn còn rất ít.

Trong nghiên cứu trước đây của nhóm tác giả [25], vật liệu orthoferrite entropy cao chứa đồng thời 16 nguyên tố đất hiếm tại vị trí A-site của cấu trúc perovskite đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đốt cháy dung dịch glycine-nitrate ở điều kiện tỷ lệ oxy hóa - khử. Kết quả thu được cho thấy, vật liệu hình thành pha orthoferrite entropy cao đơn pha với cấu trúc tinh thể ổn định và các đặc trưng xúc tác triển vọng. Tiếp nối các nghiên cứu đó, trong công trình này, vật liệu $(\text{RE})_{1/16}\text{FeO}_3$ được tổng hợp bằng cùng phương pháp nhằm khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của tỷ lệ nhiên liệu/chất oxy hóa (F/O) cũng như vai trò điều biến của NH_4NO_3 đối với quá trình hình thành pha, kích thước tinh thể, cấu trúc mao quản và diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Các đặc trưng thành phần, cấu trúc tinh thể và tính chất bề mặt của các mẫu tổng hợp được nghiên cứu bằng các phương pháp phân tích hiện đại như phổ tán sắc

năng lượng tia X (EDXS), nhiễu xạ tia X dạng bột (XRD) và hấp phụ - khử hấp phụ nitơ (BET), từ đó làm rõ mối liên hệ giữa điều kiện tổng hợp và đặc trưng vi cấu trúc của hệ orthoferrite entropy cao chứa đa nguyên tố đất hiếm.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Các tiền chất sử dụng để tổng hợp vật liệu orthoferrite entropy cao bao gồm các muối nitrate của 16 nguyên tố đất hiếm: $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cùng với $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ làm nguồn cung cấp sắt. Tất cả các hóa chất đều có độ tinh khiết hóa học (CP) và được cung cấp bởi hãng Neva-Reaktiv (Nga).

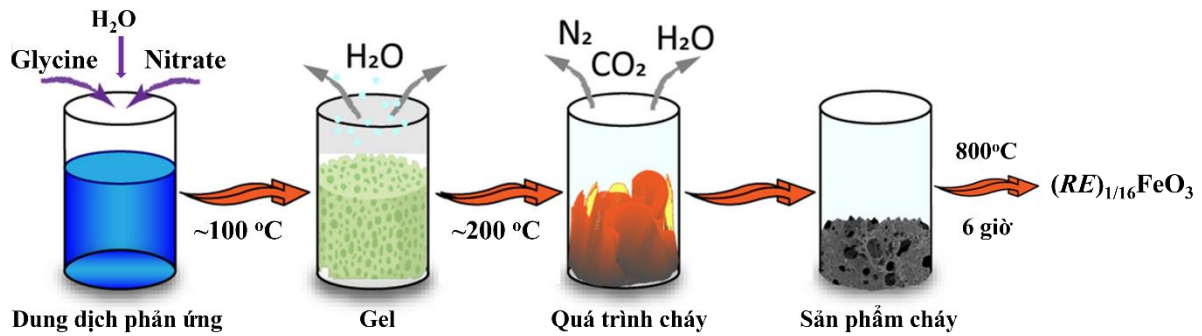
Glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, CP, Neva-Reaktiv) được sử dụng làm nhiên liệu còn ammonium nitrate (NH_4NO_3 , CP, Neva-Reaktiv) được bổ sung như một tác nhân tăng cường oxy hóa và tạo khí. Nước khử ion có điện trở suất riêng khoảng $5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ được sử dụng để pha chế các dung dịch phản ứng.

2.2. Tổng hợp

2.2.1. Tổng hợp orthoferrite entropy cao bằng phương pháp đốt cháy dung dịch glycine-nitrate

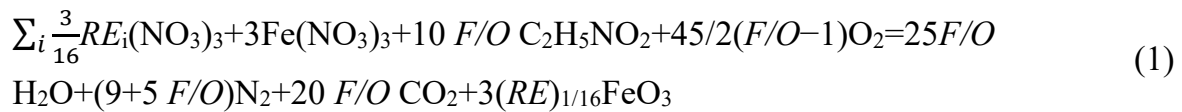
Vật liệu orthoferrite entropy cao $(\text{RE})_{1/16}\text{FeO}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy dung dịch glycine-nitrate (solution combustion synthesis - SCS). Trước tiên, các muối nitrate đất hiếm và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ được cân theo tỷ lệ mol thiết kế, sau đó hòa tan trong khoảng 25 ml nước khử ion trong cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 100 ml. Dung dịch được khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong khoảng 15 phút cho đến khi thu được hệ đồng nhất. Tiếp theo, glycine được bổ sung vào dung dịch theo tỷ lệ nhiên liệu/chất oxy hóa (F/O) đã xác định và tiếp tục khuấy để hòa tan hoàn toàn.

Dung dịch thu được được chuyển sang cốc thép không gỉ và đặt trên bếp điện gia nhiệt. Quá trình cô đặc được tiến hành ở khoảng $95\text{-}100^\circ\text{C}$ dưới điều kiện khuấy nhẹ cho đến khi dung dịch chuyển thành gel nhớt. Khi tiếp tục gia nhiệt đến khoảng $180\text{-}220^\circ\text{C}$, gel xảy ra phản ứng tự bốc cháy, giải phóng lượng lớn khí và tạo thành sản phẩm dạng bột xốp màu nâu. Tổng thời gian từ khi bắt đầu gia nhiệt đến khi kết thúc phản ứng cháy khoảng 45 phút. Sản phẩm được nghiền nhẹ trong cối sứ, sau đó xử lý nhiệt trong lò nung ở 800°C trong 6 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ nhằm hoàn thiện quá trình kết tinh pha orthoferrite entropy cao. Sơ đồ quy trình tổng hợp được trình bày trên hình 2.



Hình 2. Sơ đồ quá trình tổng hợp $(RE)_{1/16}FeO_3$.

Phương trình phản ứng như sau:



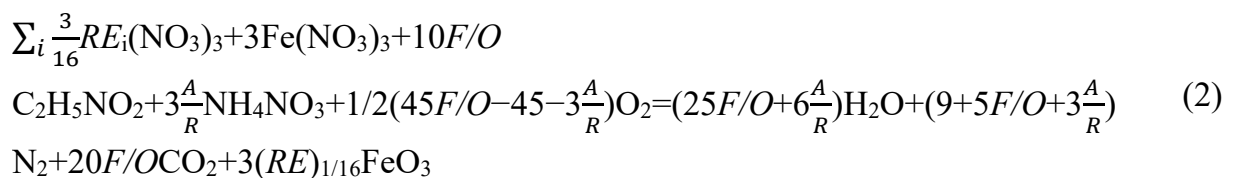
trong đó: $RE_i = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ và Lu .

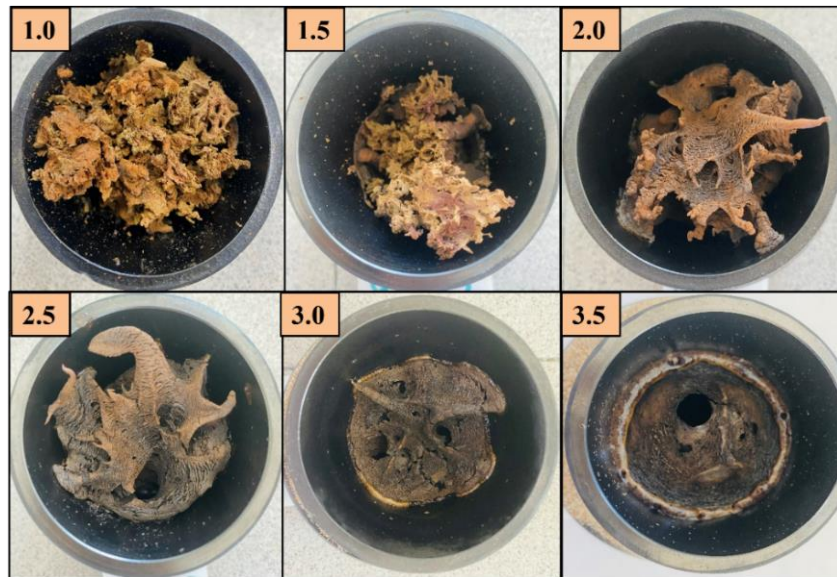
Tỷ lệ nhiên liệu/chất oxy hóa được ký hiệu là F/O (fuel-to-oxidizer ratio). Giá trị $F/O = 1,0$ tương ứng với điều kiện theo tỷ lệ lượng, trong khi $F/O > 1,0$ biểu thị môi trường dư nhiên liệu. Trong nghiên cứu này, F/O được thay đổi từ 1,0 đến 3,5 nhằm khảo sát ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến quá trình hình thành pha và các đặc trưng cấu trúc của vật liệu.

Hình 3 trình bày 6 mẫu tổng hợp được sau phản ứng đốt cháy glycine-nitrate với F/O thay đổi từ 1,0 đến 3,5.

2.2.2. Tổng hợp đốt cháy dung dịch glycine-nitrate điều biến bằng ammonium nitrate

Để tăng cường độ xốp và diện tích bề mặt riêng của vật liệu, NH_4NO_3 được bổ sung vào hệ phản ứng như một tác nhân tăng cường oxy hóa và tạo khí. Trong quá trình nhiệt phân, NH_4NO_3 phân hủy tạo ra các khí như N_2 , O_2 và H_2O , góp phần thúc đẩy quá trình tạo cấu trúc xốp và hạn chế sự kết tụ hạt trong quá trình cháy. Tỷ lệ mol giữa NH_4NO_3 và $(RE)_{1/16}FeO_3$ được ký hiệu là A/R và được thay đổi từ 0 đến 2 với bước thay đổi 0,5 nhằm khảo sát ảnh hưởng của phụ gia đến đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu tổng hợp. Phương trình phản ứng khi có mặt NH_4NO_3 như sau:





Hình 3. Các mẫu $(RE)_{1/16}FeO_3$ sau phản ứng đốt cháy glycine-nitrate.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Phân tích nhiệt trọng lượng và phân tích nhiệt vi sai đồng thời (TG/DTA) được thực hiện trên thiết bị phân tích nhiệt đồng thời Shimadzu DTG-60H (Tokyo, Nhật Bản) trong khoảng nhiệt độ từ 25-800°C với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút nhằm nghiên cứu các quá trình phân hủy nhiệt, chuyển pha và đặc trưng ổn định nhiệt của vật liệu tổng hợp.

Thành phần hóa học của các mẫu tổng hợp được phân tích bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDXS) trên kính hiển vi điện tử quét TESCAN MIRA 3 thế hệ thứ tư, tích hợp hệ phân tích Oxford INCA 350 EDX (Oxford Instruments, Anh).

Thành phần pha và cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X dạng bột (XRD) trên thiết bị Shimadzu 7000-Maxima (Nhật Bản) sử dụng bức xạ Cu-K α với bước sóng $\lambda=0,15406$ nm. Kích thước tinh thể trung bình (D_{hkl}) được tính toán theo phương trình Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{0,94 \times \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos(\theta_{hkl})} \quad (3)$$

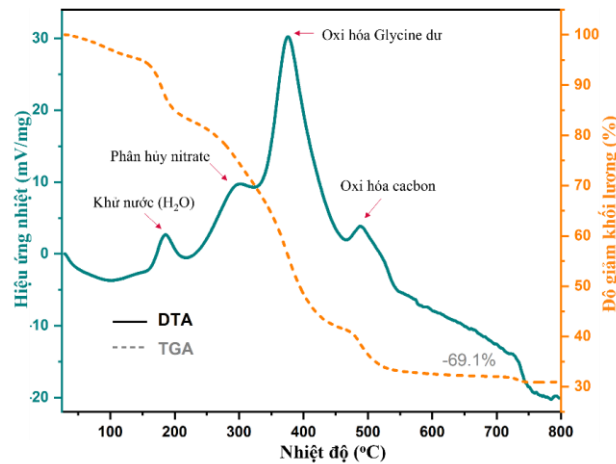
trong đó: 0,94 là hằng số Scherrer đối với hạt gần cầu; λ là bước sóng tia X (nm); β_{hkl} là độ rộng nửa chiều cao của pic nhiễu xạ (radian) và θ_{hkl} là góc Bragg (radian). Sai số xác định kích thước tinh thể nằm trong khoảng 5-10%, chủ yếu liên quan đến độ mở rộng dụng cụ và độ chính xác của quá trình fitting pic. Các thông số mạng tinh thể (a, b và c) được tinh chỉnh bằng phương pháp Rietveld sử dụng phần mềm Jana2006 với sai số khoảng $\pm 0,003$ Å.

Diện tích bề mặt riêng và đặc trưng cấu trúc xốp của các mẫu được xác định thông qua phép đo hấp phụ - khử hấp phụ nitơ ở nhiệt độ thấp trên thiết bị phân tích bề mặt 3Flex (Micromeritics Instrument Corporation, Hoa Kỳ). Diện tích bề mặt riêng được tính toán theo phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân tích nhiệt trọng lượng và phân tích nhiệt vi sai đồng thời

Kết quả phân tích nhiệt vi sai đồng thời (TG/DTA) của sản phẩm sau phản ứng đốt cháy glycine-nitrate tại $F/O=1,0$ được trình bày trong hình 4. Mục đích của phép phân tích này là xác định khoảng nhiệt độ mà tại đó các quá trình phân hủy phần dư hữu cơ/nitrate và quá trình tái sắp xếp cấu trúc đã hoàn tất, từ đó lựa chọn nhiệt độ xử lý nhiệt phù hợp để thu được pha orthoferrite entropy cao đơn pha.



Hình 4. Giảm đồ phân tích nhiệt đồng thời của sản phẩm sau phản ứng.

Đường TG cho thấy, mẫu vẫn tiếp tục mất khối lượng theo nhiều giai đoạn khi gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 800°C. Sự giảm khối lượng ở vùng nhiệt độ thấp chủ yếu liên quan đến quá trình loại bỏ nước hấp phụ và các cấu tử dễ bay hơi còn lưu giữ trong sản phẩm xấp xỉ sau cháy. Trong vùng nhiệt độ trung gian, sự suy giảm khối lượng tiếp tục xảy ra do phân hủy các gốc nitrate còn dư và oxy hóa phần hữu cơ/carbon chưa cháy hết. Các hiệu ứng nhiệt tương ứng trên đường DTA phản ánh sự diễn ra đồng thời của các quá trình oxy hóa - phân hủy và tái sắp xếp cấu trúc trong pha oxit vô định hình hoặc kém kết tinh sau phản ứng đốt cháy dung dịch.

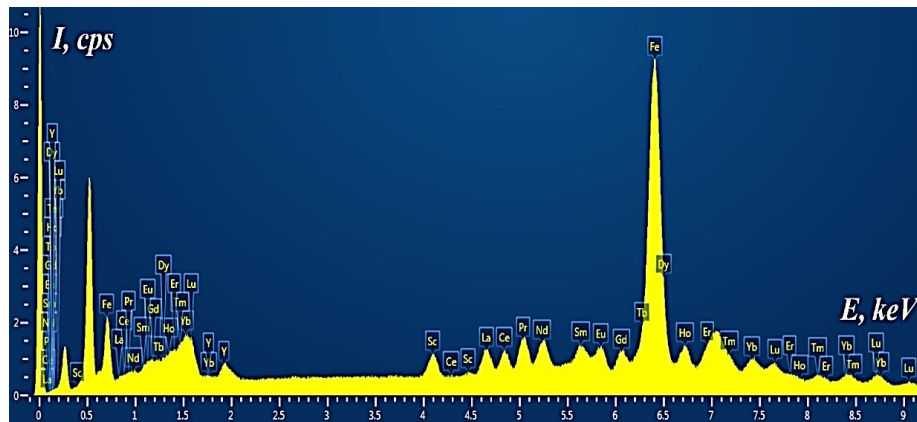
Đáng chú ý, ở vùng nhiệt độ khoảng 450-500°C xuất hiện hiệu ứng nhiệt đặc trưng, có thể liên quan đến quá trình hình thành và phát triển pha orthoferrite. Sau vùng nhiệt độ này, tốc độ mất khối lượng giảm mạnh và đường TG dần tiến tới trạng thái ổn định. Khi nhiệt độ đạt gần 800°C, khối lượng mẫu hầu như không còn thay đổi đáng kể, cho thấy, các quá trình phân hủy phần dư và chuyển hóa pha đã cơ bản hoàn tất. Do đó, nhiệt độ 800°C được lựa chọn làm nhiệt độ nung tối ưu nhằm hoàn thiện quá trình kết tinh và thu được vật liệu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ có độ tinh khiết pha cao.

3.2. Nghiên cứu sự ảnh hưởng của tỷ lệ oxy hóa khử F/O

3.2.1. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDXS)

Kết quả phân tích EDXS (hình 5) xác nhận độ tinh khiết cao của mẫu orthoferrite entropy cao $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tổng hợp ở tỷ lệ $F/O=1,0$ và được xử lý nhiệt ở 800°C trong 6

giờ. Phổ EDXS chỉ xuất hiện các nguyên tố đặc trưng của hệ vật liệu bao gồm Fe, O và 16 nguyên tố đất hiếm, không quan sát thấy sự hiện diện của các nguyên tố tạp nhiễm khác trong giới hạn phân tích của phương pháp.



Hình 5. Phổ EDXS của mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tổng hợp tại $F/O=1,0$.

Thành phần nguyên tố theo phần trăm nguyên tử (at%) của các mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tổng hợp tại các giá trị F/O khác nhau được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Tỷ lệ các nguyên tố trong các mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tương ứng với giá trị F/O khác nhau.

Thành phần nguyên tố, at %																	
φ	Fe	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1,0	50,2	2,8	3,0	3,1	3,0	3,5	3,0	3,2	3,3	3,2	3,1	2,8	3,3	3,1	2,8	3,6	3,0
1,5	50,3	2,9	3,0	3,1	3,0	3,5	3,1	3,1	3,2	3,2	3,1	3,0	3,2	3,1	2,8	3,5	2,9
2,0	49,9	2,8	3,3	3,2	3,0	2,9	2,8	3,2	3,3	3,0	2,6	3,9	3,6	2,9	2,9	3,8	2,7
2,5	50,1	2,8	3,0	3,1	3,1	3,4	3,0	3,2	3,4	3,2	3,2	2,7	3,2	3,1	3,0	3,5	3,0
3,0	50,3	2,7	2,9	3,1	3,0	3,5	3,0	3,1	3,2	3,1	3,1	3,0	3,4	3,2	2,8	3,6	3,0
3,5	50,2	2,8	3,0	3,1	3,1	3,5	3,0	3,2	3,3	3,2	3,0	2,9	3,2	3,1	2,8	3,6	3,0

Kết quả EDXS cho thấy, thành phần hóa học của các mẫu hầu như không phụ thuộc đáng kể vào tỷ lệ nhiên liệu/chất oxy hóa trong khoảng $F/O=1,0-3,5$. Hàm lượng Fe dao động trong khoảng 49,9-50,3 at%, với giá trị trung bình $50,1 \pm 0,15$ at%, rất gần với tỷ lệ lý thuyết 50 at% của công thức $RE\text{FeO}_3$. Tương ứng, tổng hàm lượng các nguyên tố đất hiếm ΣRE đạt khoảng $49,83 \pm 0,15$ at%, xác nhận tỷ lệ nguyên tử $\Sigma RE:\text{Fe}$ xấp xỉ 1:1 đối với tất cả các mẫu khảo sát. Đồng thời, hàm lượng của từng nguyên tố đất hiếm riêng lẻ dao động chủ yếu trong khoảng 2,7-3,6 at%, gần với giá trị lý thuyết 3,125 at% đối với hệ chứa đồng thời 16 nguyên tố đất hiếm theo tỷ lệ mol bằng nhau. Độ lệch chuẩn trung bình của hàm lượng các nguyên tố đất hiếm nằm trong khoảng $\pm 0,2-0,3$ at% cho thấy, sự phân bố nguyên tố tương đối đồng đều trong vật liệu entropy cao thu được. Sai lệch nhỏ giữa giá trị thực

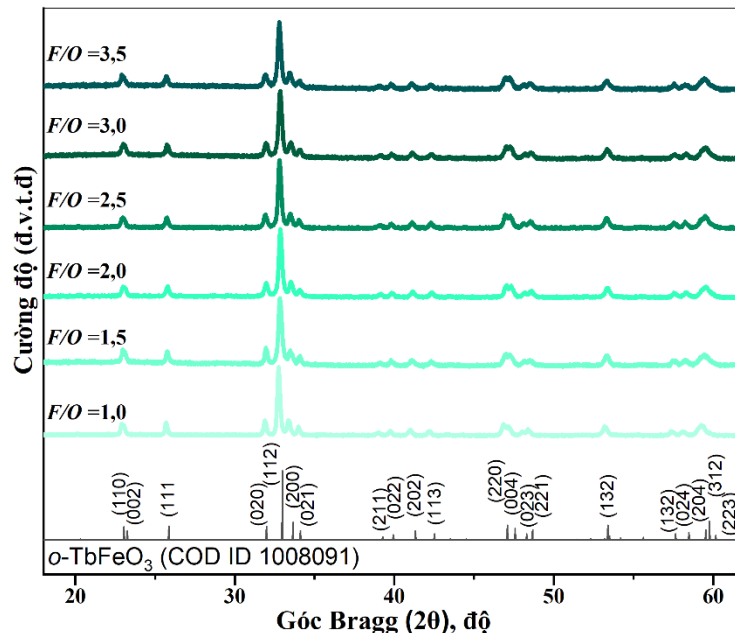
nghiệm và lý thuyết chủ yếu liên quan đến đặc trưng phân tích cục bộ của phương pháp EDXS cũng như sự không đồng nhất vi mô trên bề mặt các vùng khảo sát.

3.2.2. Đặc điểm cấu trúc tinh thể của các mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của các mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tổng hợp tại các giá trị F/O khác nhau được trình bày trên hình 6.

Tất cả các giản đồ nhiễu xạ của 06 mẫu trong khoảng $F/O=1,0-3,5$ sau khi nung ở 800°C trong 6 giờ đều xuất hiện hệ pic đặc trưng của cấu trúc orthorhombic thuộc nhóm không gian $Pbnm$, phù hợp tốt với dữ liệu chuẩn của hợp chất perovskite orthoferrite TbFeO_3 (COD ID 1008091) [26, 27]. Kết quả này cho thấy, vật liệu orthoferrite entropy cao chứa đồng thời 16 nguyên tố đất hiếm đã được hình thành thành công mà không xuất hiện các pha tạp tinh thể đáng kể.

So với giản đồ chuẩn của TbFeO_3 , các pic nhiễu xạ của mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ có xu hướng dịch chuyển nhẹ về phía góc Bragg nhỏ hơn cho thấy, sự giãn nở nhẹ của mạng tinh thể. Thể tích ô mạng của vật liệu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ được xác định đạt khoảng $229,12 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$, cao hơn nhẹ so với giá trị của TbFeO_3 chuẩn ($227,80 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$). Hiện tượng này có thể được giải thích bởi sự thay thế đồng thời nhiều ion đất hiếm có bán kính ion khác nhau tại vị trí A-site của cấu trúc perovskite, gây nên sự biến dạng mạng tinh thể và làm thay đổi các thông số cấu trúc của vật liệu entropy cao [3, 28].



Hình 6. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tại các giá trị F/O khác nhau.

Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu được tính toán theo phương trình Scherrer từ 21 pic nhiễu xạ đặc trưng và được trình bày trong bảng 2.

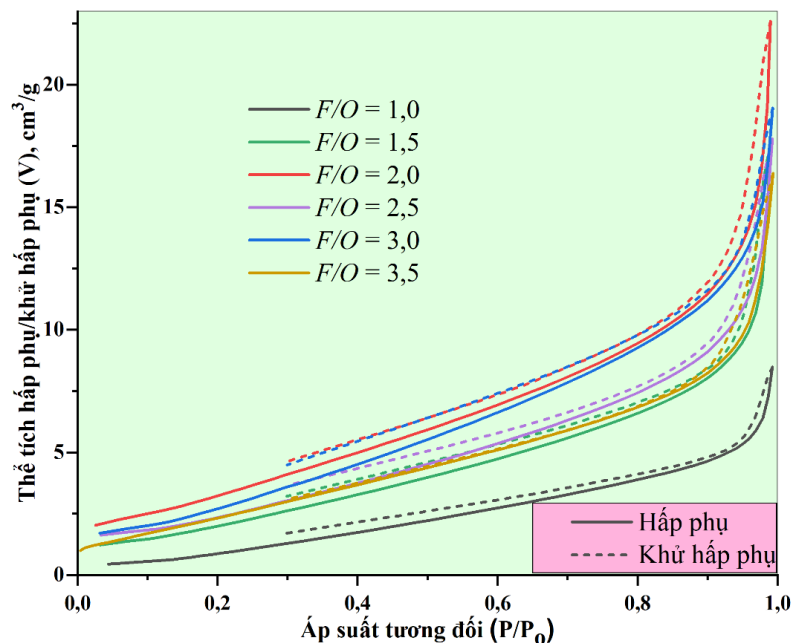
Bảng 2. Kích thước tinh thể trung bình của $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tại các giá trị F/O khác nhau.

F/O	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
D , nm	35,8	31,8	31,2	33,4	35,4	32,9

Kết quả cho thấy, kích thước tinh thể của các mẫu dao động trong khoảng 31-36 nm. Trong đó, mẫu tổng hợp tại $F/O=1,0$ có kích thước tinh thể lớn nhất, khoảng 35,8 nm, trong khi giá trị nhỏ nhất khoảng 31,2 nm thu được ở $F/O=2,0$. Sự giảm kích thước tinh thể khi tăng F/O từ 1,0 đến 2,0 có thể liên quan đến sự thay đổi chế độ cháy và nhiệt độ phản ứng trong quá trình tổng hợp. Ở điều kiện $F/O=1,0$, phản ứng xảy ra mãnh liệt hơn với nhiệt độ cháy cao hơn, tạo điều kiện thuận lợi cho sự phát triển và kết tụ tinh thể, dẫn đến kích thước hạt lớn hơn. Ngược lại, ở vùng F/O dư nhiên liệu vừa phải, quá trình giải phóng khí mạnh hơn có thể hạn chế sự kết tụ tinh thể và thúc đẩy sự hình thành các tinh thể có kích thước nhỏ hơn.

3.2.3. Phân tích hấp phụ - khử hấp phụ nitơ

Kết quả phân tích hấp phụ - khử hấp phụ nitơ của các mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ được trình bày trên hình 7 và bảng 3.

**Hình 7. Kết quả hấp phụ - khử hấp phụ nitơ của $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tổng hợp tại F/O khác nhau.**

Các đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ của tất cả các mẫu đều thuộc kiểu IVa theo phân loại IUPAC và xuất hiện vòng trễ hấp phụ loại H4, đặc trưng cho các vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình (mesoporous) được hình thành từ sự kết tụ của các tinh thể nano.

Bảng 3. Giá trị của các thông số S_{BET} , V_p và W phụ thuộc vào tỷ lệ F/O .

F/O	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$S_{BET} (m^2/g)$	6,7	9,4	13,7	10,1	12,6	10,0
$V_p (cm^3/g)$	0,013	0,027	0,035	0,028	0,029	0,025
$W (nm)$	4,3	3,4	3,2	3,4	3,4	3,2

Diện tích bề mặt riêng BET của các mẫu dao động trong khoảng 6,7-13,7 m^2/g với sai số thực nghiệm từ 0,1 đến 0,3 m^2/g . Trong số các mẫu khảo sát, mẫu tổng hợp tại $F/O=2,0$ đạt giá trị diện tích bề mặt riêng lớn nhất (13,7 m^2/g), đồng thời sở hữu kích thước tinh thể trung bình nhỏ nhất. Kết quả này cho thấy điều kiện phản ứng cháy có ảnh hưởng đáng kể đến quá trình phát triển tinh thể và cấu trúc xốp của vật liệu. Việc giảm kích thước tinh thể làm tăng tỷ lệ nguyên tử bề mặt, qua đó góp phần gia tăng diện tích bề mặt riêng và số lượng tâm hoạt động tiềm năng của vật liệu.

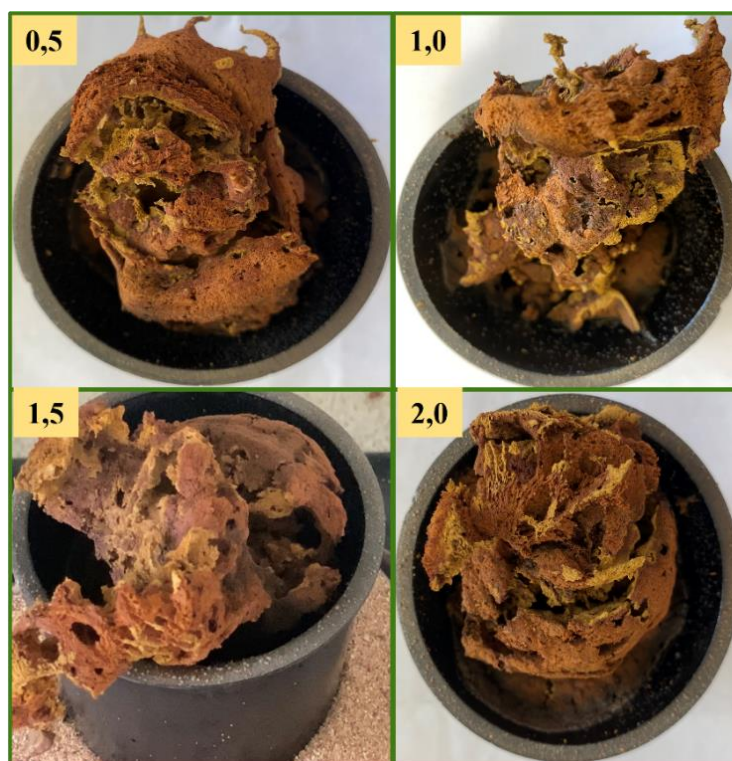
Xu hướng trên cũng được phản ánh thông qua sự thay đổi của tổng thể tích mao quản (V_p). Khi tăng tỷ lệ F/O từ 1,0 lên 2,0, giá trị V_p tăng từ 0,013 lên 0,035 cm^3/g , tương ứng tăng gần ba lần. Sự gia tăng đồng thời của diện tích bề mặt riêng và thể tích mao quản cho thấy tại $F/O=2,0$ quá trình đốt cháy tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành cấu trúc xốp phát triển hơn, từ đó nâng cao khả năng tiếp cận của các tác chất tới bề mặt vật liệu trong các quá trình xúc tác.

Phân bố kích thước mao quản trung bình (W) cũng có sự thay đổi theo tỷ lệ F/O . Đối với các mẫu tổng hợp ở điều kiện $F/O > 1,0$, giá trị W tập trung trong khoảng 3,2-3,4 nm, phản ánh sự hình thành hệ mao quản trung bình tương đối đồng đều. Riêng mẫu $F/O=1,0$ có kích thước mao quản lớn hơn (4,3 nm), phù hợp với kích thước tinh thể trung bình lớn hơn xác định từ kết quả XRD. Điều này cho thấy, ở điều kiện phản ứng theo tỷ lệ, quá trình phát triển tinh thể diễn ra mạnh hơn, dẫn đến cấu trúc mao quản kém phát triển và diện tích bề mặt riêng thấp hơn. Ngược lại, tại $F/O=2,0$, sự giảm nhẹ kích thước mao quản đồng thời với sự gia tăng đáng kể của S_{BET} và V_p cho thấy, quá trình đốt cháy đã thúc đẩy sự hình thành hệ mao quản mịn và phát triển hơn. Đặc điểm này được kỳ vọng sẽ làm tăng diện tích tiếp xúc giữa vật liệu và môi trường phản ứng, qua đó nâng cao hoạt tính xúc tác của vật liệu orthoferrite entropy cao.

3.3. Nghiên cứu điều biến phản ứng glycine-nitrate bằng ammonium nitrate

Dựa trên kết quả nghiên cứu trong mục 3.2, tỷ lệ mol giữa chất khử và chất oxy hóa $F/O=2,0$ là tỷ lệ tối ưu của phản ứng tổng hợp $(RE)_{1/16}FeO_3$ bằng phương pháp đốt cháy dung dịch glycine-nitrate. Trong phần này, để giảm kích thước tinh thể, tăng cường diện tích bề mặt riêng, chúng tôi đã bổ sung ammonium nitrate (NH_4NO_3) vào dung dịch phản ứng để điều biến quá trình cháy. Phương trình phản ứng tuân theo phương trình

phản ứng (2) trong đó giá trị $F/O=2,0$, tỷ lệ A/R thay đổi từ 0 đến 2 với bước nhảy 0,5. Hình ảnh các mẫu được tổng hợp với tỷ lệ A/R khác nhau được mô tả trong hình 8.



Hình 8. Hình ảnh mẫu $(RE)_{1/16}FeO_3$ ở các tỷ lệ A/R .

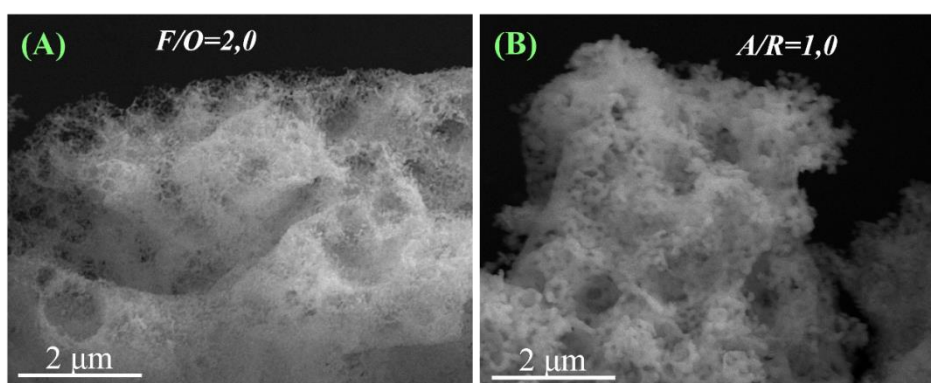
Kết quả phân tích EDXS trong bảng 4 cho thấy, trong cả 5 mẫu sau khi được xử lý nhiệt, sự hiện diện đồng thời của 16 nguyên tố đất hiếm với hàm lượng các nguyên tố là gần như tương đương. Ngoài ra, tỷ lệ nguyên tử giữa Fe và tổng các nguyên tố đất hiếm (ΣRE) của tất cả các mẫu khảo sát tại các giá trị A/R khác nhau cũng rất gần với tỷ lệ lý thuyết 1:1 hay 50:50 trong công thức hợp thức $REFeO_3$. Kết quả này một phần xác nhận sự hình thành thành công của hợp chất orthoferrite đất hiếm cũng như độ tinh khiết cao về mặt hóa học của các mẫu tổng hợp.

Bảng 4. Tỷ lệ thành phần các nguyên tố đất hiếm trong các mẫu $(RE)_{1/16}FeO_3$ tương ứng với giá trị A/R .

A/R	Thành phần nguyên tố, at %																Tổng
	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
0	2,86	4,44	3,29	3,25	2,92	2,78	3,14	3,2	2,77	2,68	3,11	3,01	2,93	3,19	3,29	3,01	~49,9
0,5	3,4	3,67	3,11	3,12	3,21	3,27	3,08	3,13	3,07	3,52	2,46	2,75	3,32	3,37	2,55	3,1	~50,1
1,0	3,64	4,21	3,24	3,02	3,03	2,92	3,08	2,9	3,08	3,5	2,37	2,75	3,48	3,27	2,49	3,37	~50,3
1,5	3,74	4,35	3,12	3,13	3,26	3,33	2,84	2,87	3,04	3,68	2,36	2,5	3,1	3,28	2,54	3,03	~50,2
2,0	3,52	4,46	3,32	2,98	2,78	2,86	3,19	3,02	3,23	3,92	2,69	2,88	2,85	2,92	2,39	2,98	~50,0

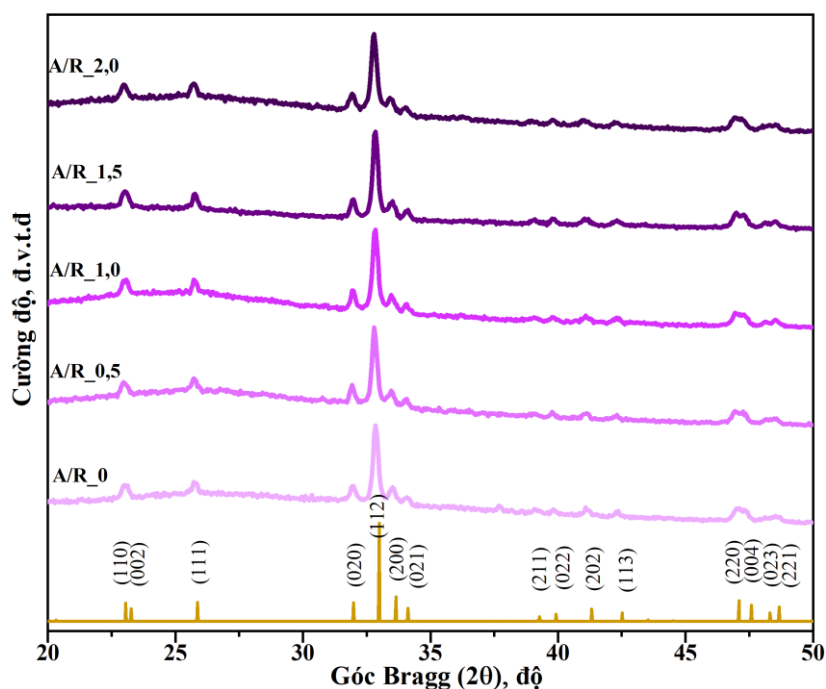
Ảnh SEM của 2 mẫu được tổng hợp ở giá trị $A/R=0$ (hay $F/O=2,0$) và $A/R=1,0$ được trình bày trên hình 9.

Có thể thấy rằng, cả hai mẫu đều có hình thái đặc trưng của vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy dung dịch glycine-nitrate, bao gồm cấu trúc dạng bột xốp với các hạt nano kết tụ thành các khối xốp ba chiều. Hình thái này hình thành do sự giải phóng nhanh một lượng lớn khí trong quá trình phản ứng cháy, tạo nên mạng lỗ xốp phát triển trong sản phẩm sau tổng hợp. So với mẫu $F/O=2,0$, mẫu $A/R=1,0$ có cấu trúc xốp rõ rệt hơn, các hạt kết tụ nhỏ hơn và phân bố đồng đều hơn, phù hợp với kết quả XRD và kết quả BET được nghiên cứu trong các phần tiếp theo của công trình này, theo đó mẫu $A/R=1,0$ đạt diện tích bề mặt riêng lớn nhất và tổng thể tích mao quản cao hơn đáng kể so với mẫu không biến tính. Các kết quả cho thấy, việc điều biến phản ứng đốt cháy bằng NH_4NO_3 không làm thay đổi bản chất hình thái của vật liệu mà chủ yếu thúc đẩy sự phát triển của cấu trúc xốp và nâng cao mức độ phân tán của các hạt nano.



Hình 9. Ảnh SEM của các mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tại các giá trị A/R khác nhau: (A) $A/R=0$ (hay $F/O=2,0$); (B) $A/R=1,0$.

Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tổng hợp tại các tỷ lệ A/R khác nhau được trình bày trên hình 10.



Hình 10. Giảm đồ nhiễu xạ tia X và kích thước tinh thể trung bình của các mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tại các giá trị A/R khác nhau.

Tất cả các mẫu sau khi xử lý đều thể hiện cấu trúc tinh thể trực thoi thuộc nhóm không gian $Pbnm$, phù hợp hoàn toàn với cấu trúc perovskite orthoferrite entropy cao đã dự đoán. Kết quả này tiếp tục khẳng định sự hình thành thành công của pha orthoferrite entropy cao $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ như mục đích của nghiên cứu.

Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu được tính toán theo phương trình Scherrer từ 15 pic nhiễu xạ đặc trưng và được xác định bằng giá trị trung bình của các D tương ứng (bảng 5). Kết quả cho thấy, kích thước tinh thể có xu hướng giảm rõ rệt khi tăng tỷ lệ A/R , từ khoảng 31 nm đối với mẫu $A/R=0$ xuống còn khoảng 22 nm tại $A/R=2,0$. Kích thước tinh thể giảm dần khi tăng tỷ lệ A/R , chứng tỏ việc bổ sung NH_4NO_3 đã ảnh hưởng đáng kể đến quá trình kết tinh của vật liệu. Sự thay đổi điều kiện phản ứng trong quá trình đốt cháy góp phần hạn chế sự phát triển của tinh thể, từ đó tạo ra các hạt nano có kích thước nhỏ hơn.

Bảng 5. Kích thước tinh thể trung bình của $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ tại các giá trị A/R khác nhau.

A/R	0	0,5	1,0	1,5	2,0
D , nm	31,2	28,8	29	25,3	21,7

Kết quả phân tích hấp phụ - khử hấp phụ nitơ của các mẫu $(RE)_{1/16}\text{FeO}_3$ biến tính bằng NH_4NO_3 được trình bày trên hình 11 và bảng 6. Tương tự các mẫu khảo sát theo tỷ lệ F/O , các đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ đều thuộc kiểu IVa theo

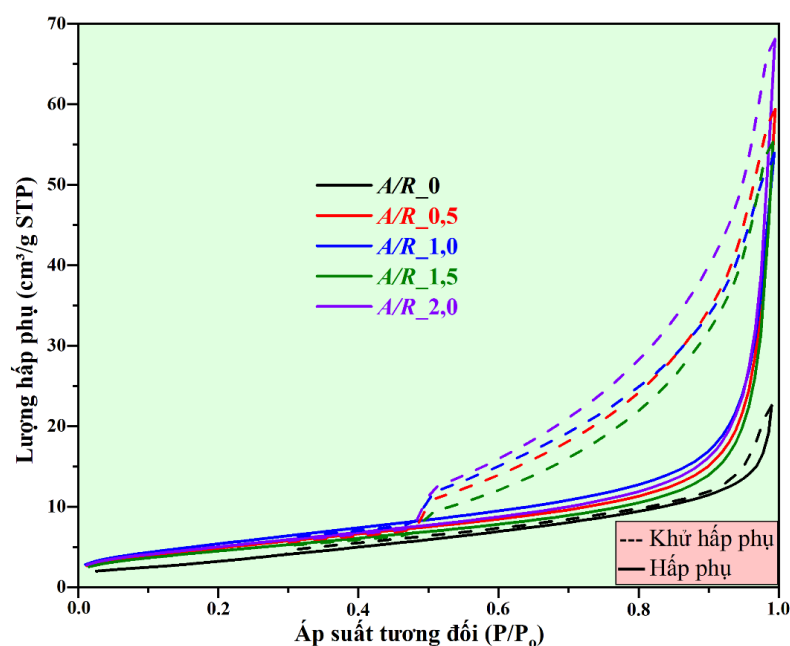
phân loại IUPAC và xuất hiện vòng trễ hấp phụ loại H4, đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình hình thành từ các tập hợp tinh thể nano kết tụ.

Bảng 6. Giá trị của các thông số S_{BET} , V_p và W phụ thuộc vào tỷ lệ A/R .

A/R	0	0,5	1,0	1,5	2,0
$S_{BET}, m^2/g$	13,7	18,4	20,5	17,0	19,0
$V_p, cm^3/g$	0,035	0,090	0,084	0,086	0,106
W, nm	3,2	3,2	3,2	3,1	3,4

Khi tăng tỷ lệ A/R , diện tích bề mặt riêng BET tăng đáng kể từ 13,7 m²/g ($A/R=0$) lên 20,5 m²/g ($A/R=1,0$), trong khi V_p tăng gần ba lần khi A/R tăng từ 0 lên 2,0. Ngược lại, W chỉ dao động trong khoảng hẹp 3,1-3,4 nm cho thấy, việc bổ sung NH₄NO₃ hầu như không làm thay đổi bản chất mao quản trung bình của vật liệu. Sự gia tăng của S_{BET} và V_p trong khi W gần như không đổi chứng tỏ diện tích bề mặt riêng được cải thiện chủ yếu nhờ sự giảm kích thước tinh thể và sự phát triển của cấu trúc xốp, phù hợp với kết quả XRD khi kích thước tinh thể giảm từ khoảng 32 xuống 22 nm.

Sự gia tăng đáng kể của diện tích bề mặt riêng và tổng thể tích mao quản có thể được giải thích bởi cơ chế tạo khí của NH₄NO₃ trong quá trình đốt cháy. Khi nhiệt phân, NH₄NO₃ giải phóng lượng lớn khí N₂, O₂ và H₂O, tạo hiệu ứng tạo bọt (gas-blowing effect) trong vùng phản ứng, làm tăng độ xốp của sản phẩm đồng thời hạn chế sự thiêu kết giữa các hạt nano trong giai đoạn kết tinh. Kết quả là vật liệu thu được có hệ mao quản phát triển hơn, tổng thể tích mao quản lớn hơn và diện tích bề mặt riêng cao hơn so với mẫu không bổ sung NH₄NO₃.



Hình 11. Kết quả hấp phụ - khử hấp phụ nitơ của $(RE)_{1/16}FeO_3$ được tổng hợp ở các tỷ lệ A/R khác nhau.

4. Kết luận

Vật liệu orthoferrite entropy cao chứa đồng thời 16 nguyên tố đất hiếm, ký hiệu $(RE)_{1/16}FeO_3$, đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đốt cháy dung dịch glycine-nitrate. Kết quả cho thấy, tỷ lệ nhiên liệu/chất oxy hóa $F/O=2,0$ là điều kiện tổng hợp tối ưu, cho kích thước tinh thể nhỏ nhất (~ 31 nm) và diện tích bề mặt riêng lớn nhất ($\sim 13,7$ m²/g). Việc điều biến phản ứng bằng NH_4NO_3 tiếp tục cải thiện đáng kể đặc trưng bề mặt của vật liệu, làm giảm kích thước tinh thể xuống khoảng 22 nm, tăng diện tích bề mặt riêng khoảng 50% và tăng tổng thể tích mao quản gần ba lần. Kết quả nghiên cứu khẳng định, hiệu quả của phương pháp tổng hợp đề xuất trong việc điều khiển vi cấu trúc và đặc trưng bề mặt của orthoferrite entropy cao, mở ra tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác và vật liệu năng lượng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] W. Bao, H. Shen, Y. Zhang, et al. (2024), “High-entropy oxides for energy storage and conversion”, *J. Mater. Chem A*, **12(35)**, pp.23179-23201, DOI: 10.1039/D4TA04156A.
- [2] C. Li, K.C.K. Soh, P. Wu (2004), “Formability of ABO_3 perovskites”, *J. Alloys Compd.*, **372(1-2)**, pp.40-48, DOI: 10.1016/j.jallcom.2003.10.017.
- [3] P.K. Pradhan, A.B. Panda, G.K. Mishra, et al. (2025), “Rare earth orthoferrites ($RFeO_3$, R=rare earth elements): A comprehensive review of structural, dielectric, and magnetic properties”, *Smart Mater. Manuf.*, **3**, DOI: 10.1016/j.smmf.2025.100082.
- [4] G. Kotnana, S. Hong (2025), “Recent progress on rare earth orthoferrites for gas-sensing applications”, *Chemosensors*, **13(5)**, DOI: 10.3390/chemosensors13050156.
- [5] M. Chouhan, H. Chouhan, D. Basumatary, et al. (2026), “Recent advances in rare-earth orthoferrites: Synthesis, dielectric-magnetic properties, and multifunctional applications”, *Ceram. Int.*, **52**, pp.24857-24877, DOI: 10.1016/j.ceramint.2026.04.097.
- [6] J. Sowik, A. Malankowska, M.J. Winiarski, et al. (2025), “Rare-earth orthoferrite perovskite-modified titanium dioxide nanotubes: Enhancing photoelectrocatalytic processes for sustainable energy and environmental solutions”, *Appl. Surf. Sci.*, **704**, DOI: 10.1016/j.apsusc.2025.163451.
- [7] M. Pidburtnyi, B. Zanca, C. Coppex, et al. (2021), “A review on perovskite-type $LaFeO_3$ based electrodes for CO_2 reduction in solid oxide electrolysis cells: Current understanding of structure-functional property relationships”, *Chem. Mater.*, **33(12)**, pp.4249-4268, DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c00771.
- [8] R. Huang, H. Zhao, Z. Chen (2024), “High-entropy materials for photocatalysis”, *Nano Mater. Sci.*, **8(2)**, pp.264-283, DOI: 10.1016/j.nanoms.2024.09.002.

- [9] Y. Pan, J.X. Liu, T.Z. Tu, et al. (2023), “High-entropy oxides for catalysis: A diamond in the rough”, *Chem. Eng. J.*, **451(2)**, DOI: 10.1016/j.cej.2022.138659.
- [10] K.L. Svane, J. Rossmesl (2022), “Theoretical optimization of compositions of high-entropy oxides for the oxygen evolution reaction”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **61(19)**, DOI: 10.1002/anie.202201146.
- [11] A.R. Mazza, E. Skoropata, Y. Sharma, et al. (2022), “Designing magnetism in high entropy oxides”, *Adv. Sci.*, **9(14)**, pp.1-9, DOI: 10.1002/advs.202200391.
- [12] M. Brahlek, M. Gazda, V. Keppens, et al. (2022), “What is in a name: Defining “high entropy” oxides”, *APL Mater.*, **10(11)**, DOI: 10.1063/5.0122727.
- [13] Z. Zhao, L. Rehder, F. Steinbach, et al. (2022), “High-entropy perovskites $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Cr,Mn,Fe,Co,Ni})\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.5$): Synthesis and oxygen permeation properties”, *Membranes*, **12(11)**, pp.1-18, DOI: 10.3390/membranes12111123.
- [14] S. Jiang, T. Hu, J. Gild, et al. (2018), “A new class of high-entropy perovskite oxides”, *Scr. Mater.*, **142**, pp.116-120, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040.
- [15] J. Ma, T. Liu, W. Ye, et al. (2024), “High-entropy perovskite oxides for energy materials: A review”, *J. Energy Storage*, **90**, DOI: 10.1016/j.est.2024.111890.
- [16] R. Witte, A. Sarkar, R. Kruk, et al. (2019), “High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites”, *Phys. Rev. Mater.*, **3(3)**, pp.1-8, DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.034406.
- [17] M.A. Peña, J.L.G. Fierro (2001), “Chemical structures and performance of perovskite oxides”, *Chem. Rev.*, **101(7)**, pp.1981-2018, DOI: 10.1021/cr980129f.
- [18] A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, et al. (2016), “Solution combustion synthesis of nanoscale materials”, *Chem. Rev.*, **116(23)**, pp.14493-14586, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00279.
- [19] M. Bhavisha, K. Anjali, S. Aswani, et al. (2023), “2 - Catalytic applications of perovskites”, *Ceramic Catalysts, Elsevier Series in Advanced Ceramic Materials*, pp.19-55, DOI: 10.1016/B978-0-323-85746-8.00005-9.
- [20] L.A. Lebedev, M.I. Tenevich, V.I. Popkov (2022), “The effect of solution-combustion mode on the structure, morphology and size-sensitive photocatalytic performance of MgFe_2O_4 nanopowders”, *Condens. Matter Interphases*, **24(4)**, pp.496-503, DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/10645.
- [21] F. Deganello (2017), “Nanomaterials for environmental and energy applications prepared by solution combustion based-methodologies: Role of the fuel”, *Mater. Today Proc.*, **4(4)**, pp.5507-5516, DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.006.
- [22] X. Wang, M. Qin, F. Fang, et al. (2018), “Solution combustion synthesis of nanostructured iron oxides with controllable morphology, composition and electrochemical performance”, *Ceram. Int.*, **44(4)**, pp.4237-4247, DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.004.

[23] H. Ajamein, M. Haghighi, S. Alaei, et al. (2017), “Ammonium nitrate-enhanced microwave solution combustion fabrication of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanocatalyst for fuel cell grade hydrogen supply”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **245**, pp.82-93, DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.03.003.

[24] K.C. Pingali, S. Deng, D.A. Rockstraw (2008), “Effect of ammonium nitrate on nanoparticle size reduction”, *J. Nanotechnol.*, pp.2-5, DOI: 10.1155/2008/756843.

[25] L.M. Bui, S.T. Cam, I.V. Buryanenko, et al. (2023), “An ultra-high-entropy rare earth orthoferrite (UHE REO): Solution combustion synthesis, structural features and ferrimagnetic behavior”, *Dalt. Trans.*, **52(15)**, pp.4779-4786, DOI: 10.1039/D2DT04103K.

[26] Materials Project (n.d.), “TbFeO₃ (Materials Project ID: mp-19853)”, <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-19853>, accessed 10 June 2026.

[27] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, et al. (2013), “Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation”, *APL Materials*, **1**, DOI: 10.1063/1.4812323.

[28] D. Jia, T. Chigan, X. Li, et al. (2024), “Photocatalytic degradation performance for high-entropy oxide (La_{0.2}Ce_{0.2}Gd_{0.2}Zr_{0.2}Fe_x)O₂ enriched with defects”, *J. Alloys Compd.*, **982**, DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.173808.