

Điều chế và khan hóa muối hydrat tecbi florua theo phương pháp ướt làm nguyên liệu tinh luyện tecbi kim loại

Nguyễn Trọng Hùng*, Nguyễn Thanh Thủy, Lê Bá Thuận, Nguyễn Thị Liên

Viện Công nghệ Xạ hiếm, 48 Láng Hạ, phường Láng Hạ, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 16/8/2021; ngày chuyển phản biện 19/8/2021; ngày nhận phản biện 20/9/2021; ngày chấp nhận đăng 24/9/2021

Tóm tắt:

Muối hydrat tecbi florua ($TbF_3 \cdot nH_2O$) được điều chế từ dung dịch tecbi clorua ($TbCl_3$) với các tác nhân kết tủa amoni bicacbonat (NH_4HCO_3) và axit hydro florua (HF). Quá trình khan hóa $TbF_3 \cdot nH_2O$ được thực hiện trong lò nung ống với sự có mặt của khí argon trong quá trình nung. Ảnh hưởng của các tác nhân đến quá trình kết tủa và điều kiện khan hóa đã được nghiên cứu. Phương pháp phân tích nhiệt được áp dụng để lựa chọn khoảng nhiệt độ khan hóa. Sản phẩm thu được từ quá trình điều chế được đánh giá bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ nhiễu xạ năng lượng (EDS). Kết quả cho thấy, sản phẩm TbF_3 khan có độ tinh khiết cao, kích thước hạt dao động trong khoảng 200 đến 700 nm, phù hợp làm nguyên liệu để điều chế tecbi (Tb) kim loại.

Từ khóa: khan hóa, khử nhiệt kim, tecbi florua, tecbi kim loại.

Chỉ số phân loại: 2.5

The wet preparation and dehydration of terbium fluoride salt for terbium metal processing

Trong Hung Nguyen*, Thanh Thuy Nguyen,
Ba Thuan Le, Thi Lien Nguyen

*Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements,
48 Lang Ha Street, Lang Ha Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam*

Received 16 August 2021; revised 20 September 2021; accepted 24 September 2021

Abstract:

Terbium fluoride hydrate ($TbF_3 \cdot nH_2O$) was prepared from the terbium chloride ($TbCl_3$) solution using ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3) and hydrofluoric acid (HF) as precipitate reagents. The dehydration of $TbF_3 \cdot nH_2O$ was carried out in a tube furnace in the presence of argon. The influential factors on the production process have been studied. Thermal analysis techniques were applied to determine the temperature range for dehydration. The obtained TbF_3 products were assessed by X-ray diffraction, Scanning electron microscopy, and Energy dispersive X-ray spectroscopy methods. The results showed that anhydrous TbF_3 with a particle size of 200-700 nm can be used as a material to prepare terbium metal.

Keywords: dehydration, metallothermic reduction, terbium fluoride, terbium metal.

Classification number: 2.5

1. Đặt vấn đề

Nguyên tố đất hiếm Tb được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghệ cao, đặc biệt Tb là thành phần không thể thiếu trong các thiết bị chuyển đổi điện - từ - cơ, cảm biến gia tốc, cảm biến cơ học, máy phát siêu âm, vật liệu từ giảo (terfnol-D), linh kiện điện tử [1-8].

Có 2 phương pháp chính để điều chế kim loại đất hiếm nói chung là điện phân nóng chảy và nhiệt kim. Tùy thuộc vào tính chất hóa lý của chúng mà các phương pháp được áp dụng một cách phù hợp. Do có nhiệt độ nóng chảy cao nên Tb thường được điều chế bằng phương pháp nhiệt kim với tác nhân khử là canxi kim loại. Quá trình điều chế Tb kim loại bằng phương pháp nhiệt kim được thực hiện qua các bước sau: điều chế TbF_3 khan, nhiệt kim thu nhận Tb kim loại thô, tinh chế thu nhận Tb kim loại có độ tinh khiết cao [8-11]. Như vậy, việc điều chế TbF_3 khan là một trong những công đoạn của quá trình điều chế Tb kim loại. Muối TbF_3 khan cần phải có độ tinh khiết cao để hạn chế các tạp chất như O, Cl, F, Fe... đi vào trong sản phẩm. TbF_3 sạch cũng giúp cho quá trình tinh luyện kim loại Tb trở nên dễ dàng hơn do hàm lượng tạp chất ít hơn [12].

Quá trình điều chế TbF_3 khan được thực hiện qua 2 phương pháp (ướt và khô). Với phương pháp ướt, dung dịch clorua đất hiếm ($RECl_3$) là sản phẩm của quá trình chiết phân chia - tinh chế đất hiếm, phản ứng với HF để tạo thành florua đất hiếm (REF_3) ngậm nước, sau đó muối ngậm nước được khan hóa ở nhiệt độ cao. Với phương pháp khô, nguyên liệu ban đầu là oxit đất hiếm, tác nhân florua hóa thường là muối NH_4HF_2 , khí HF khan [13-16]. Ngoài 2 phương pháp

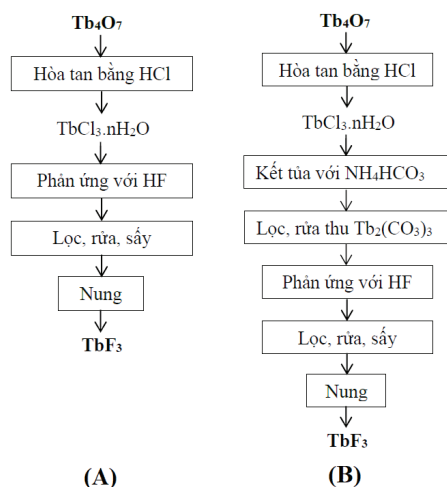
*Tác giả liên hệ: Email: nhungvaec@gmail.com

trên, một lượng nhỏ TbF_3 khan với kích thước nano hoặc micro có thể được điều chế theo các phương pháp khác nhau như: thủy nhiệt, hóa học, siêu âm - vi sóng... [17-19].

Viện Công nghệ Xạ hiếm đã có nhiều nghiên cứu về đất hiếm, từ thủy luyện tinh quặng đến phân chia - tinh chế thu nhận các đất hiếm riêng rẽ độ sạch cao và điều chế kim loại đất hiếm [20-24]. Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu điều chế TbF_3 khan nhằm mục đích làm nguyên liệu cho quá trình tinh luyện Tb kim loại. Nghiên cứu sử dụng phương pháp ướt với hai con đường là kết tủa trực tiếp và gián tiếp. Hình thái của quá trình kết tủa, hiệu suất kết tủa, độ tinh khiết của sản phẩm được đánh giá nhằm lựa chọn cách thức điều chế phù hợp.

2. Hóa chất và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm tecbi oxit (Tb_4O_7) có độ tinh khiết 99,5% theo khối lượng, xuất xứ từ Nga. Các hóa chất khác như: H_2O_2 , HCl đặc, muối NH_4HCO_3 , HF (đặc) có độ tinh khiết phân tích (PA), xuất xứ từ Trung Quốc. Quá trình điều chế TbF_3 được thực hiện theo 2 cách: trực tiếp (hình 1A) và gián tiếp (hình 1B). Nguyên liệu ban đầu là Tb_4O_7 được hòa tan bằng axit HCl đặc với sự có mặt của H_2O_2 . Sau khi hòa tan hoàn toàn, dung dịch được cô đến khi sền sệt (nhằm loại bớt ion Cl^-) rồi định mức thành dung dịch có nồng độ 100 g/l (tính theo Tb_4O_7).



Hình 1. Sơ đồ điều chế TbF_3 theo phương pháp trực tiếp (A) và gián tiếp (B).

Đối với quá trình kết tủa trực tiếp, dung dịch HF đặc (với thể tích đã tính toán) được nhỏ từ từ vào $TbCl_3$. Quá trình phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trên máy khuấy từ. Kết thúc phản ứng, kết tủa được rửa gạn hoặc ly tâm, sau đó sấy ở $105^\circ C/10$ giờ và nung khan hóa ở $600^\circ C/2$ giờ trong môi trường khí argon. Với quá trình kết tủa gián tiếp, dung dịch $TbCl_3$ được kết tủa với NH_4HCO_3 2 M đến pH xác định. $Tb_2(CO_3)_3$ sau đó được lọc, rửa, phân tán lại vào trong nước rồi cho phản ứng với HF đặc (theo thể tích

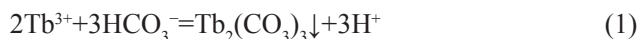
đã tính toán). Kết tủa TbF_3 được lọc, rửa, sấy và nung khan hóa tương tự như phần kết tủa trực tiếp. Dung dịch lọc, rửa từ quá trình kết tủa $Tb_2(CO_3)_3$ được phân tích thành phần để đánh giá hiệu suất kết tủa. Các quá trình kết tủa, lọc rửa có mặt của HF được thực hiện trong dụng cụ làm bằng nhựa để tránh quá trình ăn mòn của HF.

Sản phẩm của quá trình kết tủa được phân tích một số tính chất bằng các phương pháp: XRD trên thiết bị D8-Advanced Bruker tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (Đại học Quốc gia Hà Nội); phân tích nhiệt trên thiết bị Setaram Labsys TG tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội; hình thái học và thành phần nguyên tố hóa học - SEM/EDS trên thiết bị JEOL JSM-IT100 tại Viện Công nghệ Xạ hiếm. Kích thước hạt được xác định thông qua ảnh SEM nhờ phần mềm ImageJ. Hiệu suất của quá trình kết tủa được xác định qua khối lượng TbF_3 khan. Thiết bị phân tích phổ phát quang plasma cảm ứng (ICP-OES) tại Viện Công nghệ Xạ hiếm được dùng để phân tích các mẫu dung dịch không chứa flo.

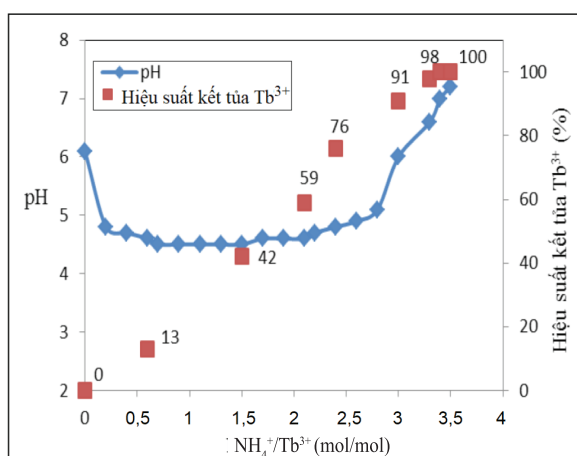
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Nghiên cứu kết tủa muối $Tb_2(CO_3)_3$

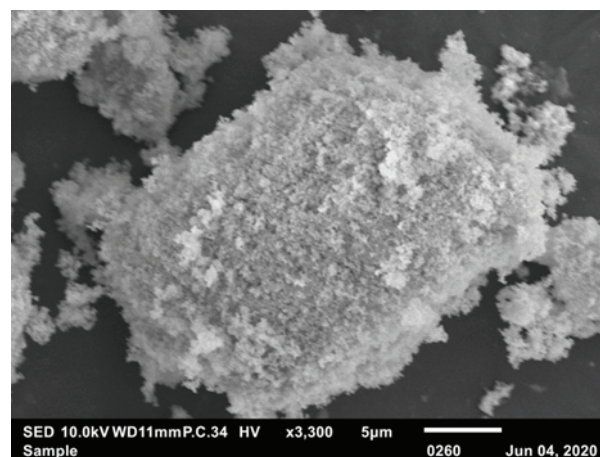
Quá trình kết tủa muối $Tb_2(CO_3)_3$ được thực hiện từ dung dịch $TbCl_3$ 100 g/l và NH_4HCO_3 2 M. Kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc của pH vào tỷ lệ mol NH_4^+/Tb^{3+} được trình bày ở hình 2 cho thấy, khi cho dung dịch muối NH_4HCO_3 vào $TbCl_3$ thì pH của dung dịch từ 6 giảm xuống <5. Khi cho tiếp muối cacbonat vào thì pH của dung dịch không thay đổi nhiều trong khoảng tỷ lệ NH_4^+/Tb^{3+} từ 0,1 đến 3 (hình 2A). Đây là giai đoạn phản ứng kết tủa diễn ra mạnh mẽ. Hiện tượng này có thể được lý giải như sau: quá trình kết tủa của nguyên tố đất hiếm Tb bằng tác nhân bicacbonat xảy ra theo phản ứng sau:



Ngoài quá trình kết tủa Tb (1) còn xảy ra quá trình trung hòa ion HCO_3^- theo phản ứng (2). Điều này làm cho pH của dung dịch trong suốt quá trình xảy ra phản ứng được duy trì trong một khoảng nhất định. Sau giai đoạn này, pH của dung dịch tăng nhanh khi tỷ lệ $NH_4^+/Tb^{3+}=3$. Điều này chứng tỏ phản ứng đã gần kết thúc. Kết quả phân tích ICP-OES cho thấy, hiệu suất của quá trình kết tủa tăng dần khi tỷ lệ NH_4^+/Tb^{3+} tăng trong giai đoạn từ 0,1 đến 3,4. Tại tỷ lệ $NH_4^+/Tb^{3+}=3,4$ và 3,5, hiệu suất kết tủa Tb là 100%. Tỷ lệ này cao hơn tỷ lệ NH_4^+/Tb^{3+} cần thiết theo lý thuyết là 3,0 do muối bicacbonat bị tiêu tốn một phần cho việc trung hòa axit còn lại trong dung dịch và do sự phân hủy trong quá trình diễn ra kết tủa. Như vậy, để kết tủa hoàn toàn ion Tb^{3+} bằng NH_4HCO_3 thì pH của dung dịch sau kết tủa cần ≥ 7 hay tỷ lệ $NH_4^+/Tb^{3+} \geq 3,4$.



(A)



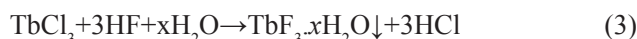
(B)

Hình 2. Sự phụ thuộc của pH và hiệu suất kết tủa Tb³⁺ vào tỷ lệ mol NH₄⁺/Tb³⁺ (A), ảnh SEM của Tb₂(CO₃)₃ (B).

Ảnh SEM của muối Tb₂(CO₃)₃ (hình 2B) cho thấy, các hạt hình thành không có hình dạng nhất định. Các hạt bị co cụm với nhau thành các hạt lớn, có thể lên đến vài chục µm. Quá trình lắng và lọc rửa muối Tb₂(CO₃)₃ diễn ra tương đối nhanh do kích thước hạt lớn.

3.2. Nghiên cứu kết tủa muối TbF₃

Quá trình kết tủa TbF₃ trực tiếp từ dung dịch TbCl₃ diễn ra theo phản ứng sau:



Mô tả quá trình hình thành muối TbF₃ theo con đường gián tiếp như sau:



Hiệu suất kết tủa TbF₃ theo phương pháp gián tiếp và trực tiếp được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất kết tủa TbF₃(*).

Cách kết tủa	Lượng HF cho vào		
	Đủ	Dư 10%	Dư 20%
Trực tiếp	99	97	96
Gián tiếp	100	99	98

(*): phân tích bằng ICP-OES.

Trong quá trình kết tủa trực tiếp, kết tủa trắng được hình thành ngay sau khi cho HF vào, khi cho đủ 100% lượng HF vào thì pH của dung dịch nhỏ hơn 1. Đối với con đường gián tiếp, khi cho hết 100% lượng HF theo lý thuyết vào thì pH của dung dịch xấp xỉ 2.

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, hiệu suất kết tủa Tb của cả 2 phương pháp đạt 99 và 100% khi lượng HF cho vào vừa đủ theo phản ứng (3) và (4). Khi tiếp tục cho HF vào thì hiệu suất thu nhận Tb giảm xuống. Điều này là do một phần TbF₃ đã tan trở lại dung dịch. Hiệu suất theo con đường kết tủa trực tiếp giảm nhanh hơn so với gián tiếp do pH của dung

dịch kết tủa trực tiếp luôn thấp hơn, dẫn đến muối TbF₃ tan ra nhiều hơn.

Thời gian lắng của kết tủa ảnh hưởng đến việc lựa chọn phương pháp lọc phù hợp. Sự phụ thuộc của thời gian lắng vào số lần rửa gạn được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Thời gian lắng của kết tủa trong quá trình rửa gạn.

Con đường kết tủa	Thời gian lắng của kết tủa		
	Sau khi kết tủa (phút)	Rửa gạn lần thứ nhất (phút)	Rửa gạn lần thứ hai (giờ)
Trực tiếp	5	60	22
Gián tiếp	5	30	6

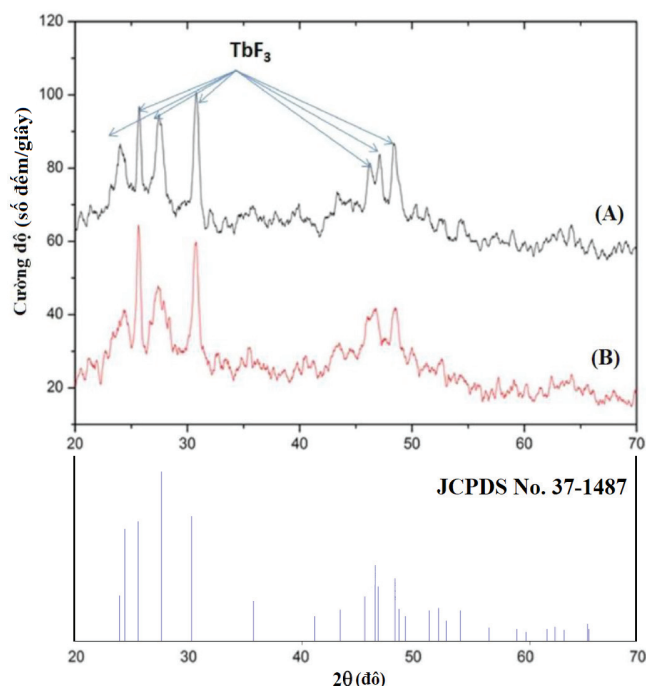
Kết quả bảng 2 cho thấy, Tb₂(CO₃)₃ hình thành sau khi kết thúc phản ứng mất 5 phút để lắng hoàn toàn. Quá trình lọc cho thấy, lọc hút chân không mất nhiều thời gian (cả ngày) do kích thước hạt kết tủa rất nhỏ. Tiến hành rửa gạn kết tủa cho thấy, thời gian lắng của kết tủa tăng lên theo số lần rửa gạn. Đối với mẫu kết tủa trực tiếp, thời gian lắng lần lượt là 1 và 22 giờ cho rửa gạn lần 1 và 2, trong khi đó thời gian lắng của mẫu kết tủa gián tiếp thấp hơn rất nhiều (lần lượt là 0,5 và 6 giờ). Như vậy, quá trình rửa gạn cũng mất nhiều thời gian. Chúng tôi tiến hành ly tâm để thu kết tủa. Thành phần nguyên tố hóa học của kết tủa thu được theo các cách kết tủa và rửa gạn khác nhau được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Thành phần hóa học của kết tủa(*).

Nguyên tố	Tỷ lệ theo khối lượng (%)				
	TbF₃ tinh khiết	Trực tiếp		Gián tiếp	
		Rửa gạn	Ly tâm	Rửa gạn	Ly tâm
Tb	73,6	56,5	74,7	62,6	74,7
F	26,4	43,3	25,3	37,1	25,3
Cl	0	0,2	0	0,3	0
Tb/F	2,79	1,31	2,95	1,69	2,95

(*): phân tích bằng EDS.

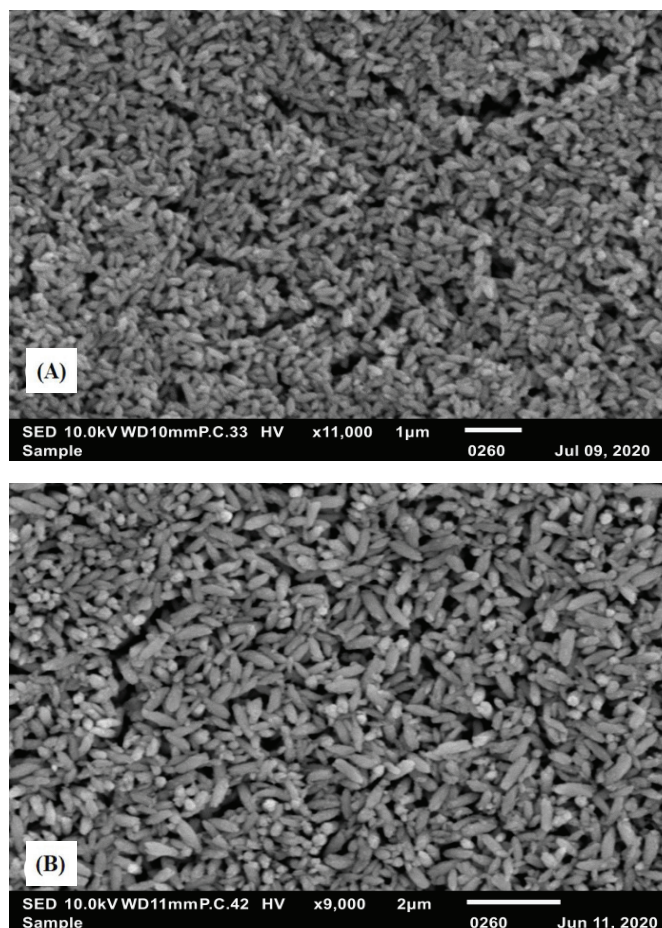
Kết quả bảng 3 cho thấy, ion Cl^- được rửa triệt để khỏi kết tủa nhờ phương pháp ly tâm. Bên cạnh đó, tỷ lệ phần trăm khối lượng Tb/F trong mẫu thu được bằng cách lọc rửa ly tâm cũng tương đương với tỷ lệ Tb/F trong muối TbF_3 tinh khiết, trong khi phương pháp rửa gạn có tỷ lệ thấp hơn nhiều. Điều này chứng tỏ một lượng lớn ion F^- còn nằm lại trong kết tủa thu được từ quá trình rửa gạn. Sự có mặt của ion F^- không có lợi cho quá trình nhiệt kim điều chế Tb kim loại.



Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu kết tủa gián tiếp (A) và trực tiếp (B).

Kết quả phân tích XRD của 2 mẫu TbF_3 (hình 3) cho thấy, có sự hình thành pha tinh thể TbF_3 với các pic đặc trưng có cường độ cao tại giá trị $2\theta=24,31, 25,98, 28,02, 30,67, 45,79, 46,84$ và $48,80^\circ$, vị trí phù hợp với các pic chuẩn của muối TbF_3 tinh khiết theo số thẻ JCPDS No. 37-1487. Cấu trúc mạng tinh thể của TbF_3 dạng trực thoi (orthorhombic) thuộc nhóm $Pnma(62)$ với thông số mạng $a \sim 0,65$ nm, $b \sim 0,69$ nm, $c \sim 0,44$ nm và $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; phù hợp với kết quả nghiên cứu được công bố trong các tài liệu [16, 24-26]. Kết quả cũng không thấy sự xuất hiện của các pic từ những hợp chất khác như muối cacbonat, clorua nên quá trình kết tủa đã diễn ra hoàn toàn. Như vậy, cả 2 phương pháp đều phù hợp để điều chế TbF_3 tinh khiết.

Ảnh SEM của các sản phẩm kết tủa theo hai con đường (hình 4) cho thấy, kết tủa hình thành có độ kết tinh cao. Các kết tủa có hình dạng giống hạt gạo, có biên giới các hạt rõ ràng, không bị co cụm. Sử dụng phần mềm ImageJ cho

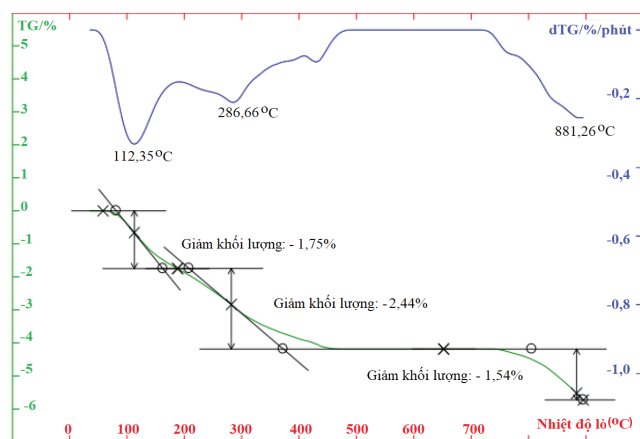


Hình 4. Ảnh SEM của mẫu TbF_3 kết tủa trực tiếp (A) và gián tiếp (B).

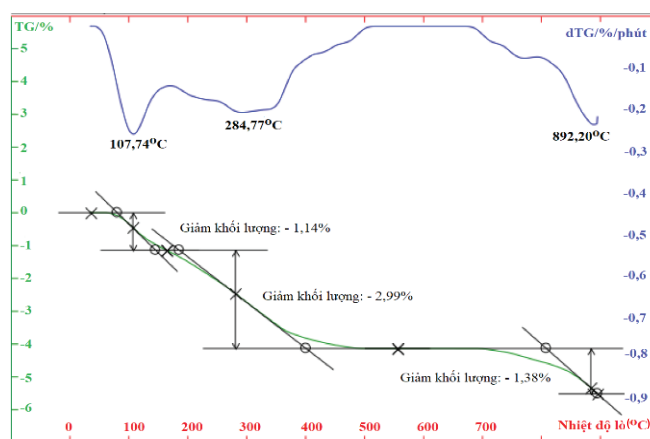
thấy, các hạt kết tủa theo phương pháp trực tiếp có chiều rộng 100-200 nm, chiều dài 300-500 nm, trong khi với mẫu kết tủa gián tiếp kích thước rộng và dài lần lượt là 300-400 và 400-700 nm. Như vậy, TbF_3 điều chế theo phương pháp gián tiếp có kích thước hạt lớn hơn. Điều này cũng giải thích tại sao kết tủa của hỗn hợp sau phản ứng và rửa gạn thu được theo con đường gián tiếp lắng nhanh hơn. Kích thước hạt của cả 2 mẫu đều nằm trong khoảng vài trăm nanomet, có lợi cho quá trình nhiệt kim điều chế Tb kim loại do diện tích tiếp xúc lớn.

3.3. Nghiên cứu khan hóa muối TbF_3

TbF_3 điều chế theo phương pháp ướn luôn ngâm nước, nước trong muối nếu không được loại bỏ sẽ phản ứng với canxi và đi vào Tb kim loại trong quá trình nhiệt kim, từ đó làm giảm hiệu suất khử nhiệt kim và độ tinh khiết của sản phẩm, do đó cần phải khan hóa loại bỏ nước ra khỏi muối này. Muối đất hiếm florua hydrat nói chung có dạng $\text{REF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (với $n=0,5-1$). Kết quả phân tích nhiệt của 2 mẫu TbF_3 kết tủa trực tiếp và gián tiếp được thể hiện ở hình 5.



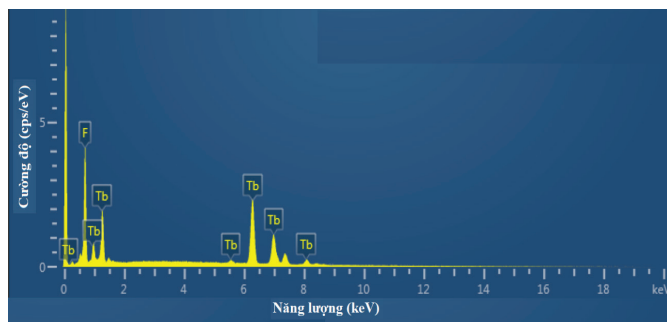
(A)



(B)

 Hình 5. Giản đồ phân tích nhiệt TbF₃ kết tủa trực tiếp (A) và gián tiếp (B).

Kết quả phân tích nhiệt trên đường nhiệt trọng lượng (TG) và nhiệt trọng lượng vi phân (dTGA) cho thấy, 2 mẫu xảy ra quá trình mất nước tự do ở 112 và 107°C, tương ứng với độ hụt khối 1,75 và 1,14%. Quá trình mất nước hydrat diễn ra từ khoảng 110 đến 450°C, ứng với 2 đỉnh pic ở cả 2 mẫu thí nghiệm. Ở cả 2 mẫu, độ hụt khối do sự mất nước tự do và nước hydrat xấp xỉ nhau, vào khoảng 4,1% tương ứng với 0,663 H₂O (với 0,5 H₂O dạng hydrat và 0,163 nước tự do). Giai đoạn từ 450 đến 700°C, khối lượng của cả 2 mẫu không giảm. Từ 700°C đến lớn hơn, khối lượng lại bắt đầu giảm xuống. Đây là quá trình chuyển hóa muối TbF₃ thành TbOF do sự có mặt của hơi nước và ôxy trong môi trường nung [14]. Do đó, quá trình khan hóa muối TbF₃.nH₂O nên được thực hiện trong khoảng nhiệt độ 500 đến 700°C với môi trường không có hơi nước hoặc ôxy. Chúng tôi đã thực hiện quá trình khan hóa muối TbF₃.nH₂O ở các nhiệt độ 500, 600 và 700°C trong thời gian 2 giờ, kết quả cho thấy, quá trình khan hóa thực hiện ở 600°C là đủ để thu được sản phẩm TbF₃ khan. Độ tinh khiết của sản phẩm sau khi khan hóa được đánh giá dựa trên kết quả phân tích EDS. Kết quả phân tích EDS mẫu TbF₃ khan hóa ở 600°C/2 giờ (hình 6) chỉ xuất hiện các pic đặc trưng cho Tb và F, không có sự xuất hiện của ôxy hay clo. Điều này cho thấy, TbF₃ đã được khan hóa, có độ tinh khiết cao và đáp ứng được yêu cầu làm nguyên liệu cho quá trình điều chế Tb kim loại.


 Hình 6. Giản đồ EDS của kết tủa TbF₃ nung khan hóa ở 600°C/2 giờ.

4. Kết luận

TbF₃ đã được điều chế thành công theo phương pháp ươm với 2 con đường kết tủa (trực tiếp và gián tiếp). Phương pháp điều chế trực tiếp cho kết tủa có kích thước nhỏ hơn nhưng quá trình lắng, lọc rửa diễn ra lâu hơn. Sản phẩm TbF₃ khan, có độ tinh khiết cao có thể thu được khi tiến hành khan hóa ở nhiệt độ 600°C trong thời gian 2 giờ. Kích thước hạt kết tủa vào khoảng vài trăm nanomet, rất thuận lợi cho quá trình nhiệt kim điều chế Tb kim loại. Hai phương pháp kết tủa này cũng có thể được dùng để điều chế muối TbF₃ cho các mục đích khác như: làm vật liệu phát quang, sinh học hay từ tính...

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện thông qua đề tài cấp Bộ 2020-2021, mã số: ĐTCB.10/20/VCNXH (VINATOM). Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Bellanger, Y. Ledemi, Y. Messaddeq (2020), "Fluorophosphate glasses with high terbium content for magneto-optical applications", *J. Phys. Chem. C*, **124**(9), pp.5353-5362, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11696.
- [2] D. Möncke, H. Eckert (2019), "Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses", *J. Non-Cryst. Solids X*, **3**, DOI: 10.1016/j.nocx.2019.100026.
- [3] W. Jin, J. Ding, L. Guo, et al. (2018), "Growth and performance research of Tb₃Ga₅O₁₂ magneto-optical crystal", *J. Cryst. Growth*, **484**, pp.17-20, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.12.024.
- [4] J. Ding, P. Man, Q. Chen, et al. (2017), "Influence of Tb³⁺ concentration on the optical properties and verdet constant of magneto-optic ABS-PZZ glass", *Opt. Mater.*, **69**, pp.202-206, DOI: 10.1016/j.optmat.2017.04.036.
- [5] H. Guo, Y. Wang, Y. Gong, et al. (2016), "Optical band gap and photoluminescence in heavily Tb³⁺ doped GeO₂-B₂O₃-SiO₂-Ga₂O₃ magneto-optical glasses", *J. Alloys Compd.*, **686**, pp.635-640, DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.074.

- [6] G. Gao, A. Winterstein-Beckmann, O. Surzhenko, et al. (2015), "Faraday rotation and photoluminescence in heavily Tb³⁺-doped GeO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ glasses for fiber-integrated magneto-optics", *Sci. Rep.*, **5**(1), DOI: 10.1038/srep08942.
- [7] P. Veber, M. Velázquez, G. Gadret, et al. (2015), "Flux growth at 1230°C of cubic Tb₂O₃ single crystals and characterization of their optical and magnetic properties", *Cryst. Eng. Comm.*, **17**, pp.492-49, DOI: 10.1039/C4CE02006E.
- [8] Yosry A. Attia (1990), "Extraction and refining of high purity terbium metal from rare earth resources", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **7**(2), pp.95-114, DOI: 10.1080/08827509008952668.
- [9] H. Liu, Y. Zhang, Y. Luan, et al. (2020), "Research progress in preparation and purification of rare earth metals", *Metals*, **10**(10), DOI: 10.3390/met10101376.
- [10] A. Mukherjee, A. Awasthi, N. Krishnamurthy (2016), "Studies on calcium reduction of yttrium fluoride", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **125**(1), pp.26-31, DOI: 10.1179/1743285515Y.0000000017.
- [11] V.A. Ivanov, A.S. Dedyukhin, I.B. Polovov, et al. (2018), "Fabrication of rare-earth metals by metallothermic reduction: thermodynamic modeling and practical realization", *AIP Conference Proceedings*, **2015**(1), DOI: 10.1063/1.5055106.
- [12] T.M. Riedemann, T.A. Lograsso, L.L. Jones, et al. (2011), *High Purity Rare Earth Metals Preparation*, MPC Rare Earth Materials Section, Ames Laboratory, Iowa State University, USA, 51pp.
- [13] J. Lin, Q. Wang (2014), "Systematic studies for the novel synthesis of nano-structured lanthanide fluorides", *Chemical Engineering Journal*, **250**, pp.190-197, DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.022.
- [14] S. Vladimira, I. Zakhar, M. Yuri, et al. (2016), "Research of dysprosium, terbium and neodymium oxides fluorination", *Key Engineering Materials*, **683**, pp.345-352, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.345.
- [15] M. Wang, Y. Shi, G. Jiang, et al. (2011), "Room temperature synthesis and characterization of different morphological TbF₃ nano/microcrystals", *Materials Letters*, **65**(12), pp.1945-1948, DOI: 10.1016/j.matlet.2011.03.102.
- [16] W. Zhenling, Z. Xinlei, C. Jiazhong, et al. (2011), "Synthesis and photoluminescent properties of water-soluble TbF₃ nanoparticles", *Journal of Rare Earths*, **29**(11), pp.1018-1021, DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60589-3.
- [17] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, et al. (2006), "Hydrothermal synthesis of rare-earth fluoride nanocrystals", *Inorganic Chemistry*, **45**(17), pp.6661-6665, DOI: 10.1021/ic051683s.
- [18] C. Li, J. Yang, P. Yang, et al. (2008), "Hydrothermal synthesis of lanthanide fluorides LnF₃ (Ln = La to Lu) nano-microcrystals with multiform structures and morphologies", *Chem. Mater.*, **20**(13), pp.4317-4326, DOI: 10.1021/cm800279h.
- [19] L. Zhu, Y. Liu, X. Fan, et al. (2011), "Rapid synthesis of single-crystalline TbF₃ with novel nanostructure via ultrasound irradiation", *Materials Research Bulletin*, **46**(2), pp.252-257, DOI: 10.1016/j.materresbull.2010.11.003.
- [20] N.T. Hung (2016), *Research on Technology for Preparing Some Rare Earth Products with High Purity from Vietnam's Rare Earth Minerals*, Final report on state-level project (in Vietnamese).
- [21] N.T. Hung, L.B. Thuan, T.C. Thanh, et al. (2020a), "Optimization of sulfuric acid leaching of a Vietnamese rare earth concentrate", *Hydrometallurgy*, **191**, DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105195.
- [22] N.T. Hung, L.B. Thuan, T.C. Thanh, et al. (2020), "Separation of thorium and uranium from xenotime leach solutions by solvent extraction using primary and tertiary amines", *Hydrometallurgy*, **198**, DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105506.
- [23] N. Aoyagi, T.T. Nguyen, Y. Kumagai, et al. (2020), "Spectroscopic studies of mössbauer, infrared, and laser-induced luminescence for classifying rare-Earth minerals enriched in iron rich deposits", *ACS Omega*, **5**(13), pp.7096-7105, DOI: 10.1021/acsomega.9b03247.
- [24] N.T. Hung, N.T. Thuy, L.B. Thuan, et al. (2021), "Anhydrous oxygen-free rare earth material preparation and characterization", *Materials Today Chemistry*, **22**, DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100608.
- [25] N.I. Sorokin, D.N. Karimov, B.P. Sobolev (2019), "Anisotropy of ionic conductivity of TbF₃ crystals", *Crystallography Reports*, **64**, pp.621-625, DOI: 10.1134/S1063774519040217.
- [26] Y. Gao, S. Shi, Q. Fang, et al. (2014), "Facile template-free fabrication of the hollow sea cucumber-like TbF₃ and luminescent properties", *Materials Research Bulletin*, **60**, pp.308-312, DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.08.060.