

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.98>**ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ИОНООБМЕННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПРОТОНИРОВАННОГО ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ**

Научная статья

Максимова Л.А.¹, Газизов Р.М.², Викулова М.А.^{3,*}¹ ORCID : 0000-0002-4351-5739;³ ORCID : 0000-0003-0092-6922;^{1,2,3} Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (vikulovama[at]yandex.ru)

Аннотация

В настоящей работе получен гранулированный ионообменный материал на основе протонированного полититаната калия и поливинилбутирала (ПВБ- $K_{0.8}H_{1.2}Ti_{4.3}O_9$). Методом сканирующей электронной микроскопии исследована структура полученного материала. Сорбционная способность полученного композита в процессе извлечения лития из водного раствора LiOH составляет 0,8, 3,6 и 6,1 ммоль/г при $C_0(Li^+) = 0,01, 0,03$ и $0,06$ моль/л. Механизм сорбционного взаимодействия хорошо описывается кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Гранулированный ионообменный материал обладает способностью к регенерации с сохранением высокой эффективности на протяжении трех циклов адсорбции/десорбции. Показана селективность ионообменного материала по отношению к ионам лития в присутствии ионов других щелочных металлов.

Ключевые слова: полититанат калия, поливинилбутираль, гранулы, сорбция, литий.**GRANULAR PROTONATED POTASSIUM POLYTITANATE BASED ION EXCHANGE MATERIAL FOR LITHIUM EXTRACTION**

Research article

Maksimova L.A.¹, Gazizov R.M.², Vikulova M.A.^{3,*}¹ ORCID : 0000-0002-4351-5739;³ ORCID : 0000-0003-0092-6922;^{1,2,3} Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation

* Corresponding author (vikulovama[at]yandex.ru)

Abstract

In the present work, a granular ion-exchange material based on protonated potassium polytitanate and polyvinyl butyral (PVB- $K_{0.8}H_{1.2}Ti_{4.3}O_9$) was obtained. The structure of the obtained material was studied by scanning electron microscopy. The sorption capacity of the obtained composite during lithium extraction from aqueous LiOH solution is 0.8, 3.6 and 6.1 mmol/g at $C_0(Li^+) = 0.01, 0.03$ and 0.06 mol/l. The mechanism of sorption interaction is well described by pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. The granular ion-exchange material has the ability to regenerate with maintaining high efficiency during three adsorption/desorption cycles. The selectivity of the ion exchange material towards lithium ions in the presence of other alkali metal ions is demonstrated.

Keywords: potassium polytitanate, polyvinyl butyral, granules, sorption, lithium.**Введение**

С развитием технологий возобновляемой энергетики в области накопителей электроэнергии и новых электрических транспортных средств возрастает спрос на соли лития [1], [2]. Основными источниками лития являются литиевые руды и литийсодержащие водные объекты. Однако из-за интенсивной добычи качество руд заметно ухудшается, поэтому одним из перспективных направлений получения солей лития становится извлечение щелочного металла из природных растворов таких, как морская вода и рассолы соленых озер [3], [4]. Известно [5], что концентрация ионов лития в морской воде и рассоле составляет около 300 мг/л, при этом ионы Li^+ сосуществуют с другими катионами, преимущественно Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , что осложняет эффективное извлечение лития. Среди разработанных технологий селективного извлечения лития из водных растворов наибольшее внимание приобретает ионообменная адсорбция благодаря экономическим и экологическим преимуществам [6], [7], [8].

На данный момент для извлечения лития наиболее исследованы три типа адсорбентов: на основе солей алюминия [9], [10], перовскитные структуры марганцевого типа [11], [12], а также слоистые и туннельные соединения титанового типа [13], [14]. По сравнению с адсорбентами на основе солей алюминия, ионообменные материалы марганцевого типа и титанового типа имеют более высокую адсорбционную способность по отношению к ионам лития. Так, средняя адсорбционная способность сложных оксидов марганца составляет ~ 40 мг/г [11], а сложных оксидов титана достигает ~ 30 мг/г [13], [14]. В отличие от марганцевых структур ионообменные материалы на основе титанатов с более прочной Ti-O связью обладают преимуществами с точки зрения стабильной структуры и хорошей кислотостойкости, отсюда относительно стабильными адсорбционными характеристиками и возможностью многократного использования.

Более привлекательной альтернативой известным соединениям титанового типа ($H_4Ti_5O_{12}$ со структурой шпинели и H_2TiO_3 со слоистой структурой) является протонированный полититанат калия, который в зависимости от условий

протонирования характеризуется варьируемым химическим составом $K_{2-x}H_xTi_{4.3}O_9$ ($x = 0,5-1,2$) [15]. $H_4Ti_5O_{12}/H_2TiO_3$ получают путем протонирования прекурсоров $Li_4Ti_5O_{12}/Li_2TiO_3$, синтезированных твердофазным методом при высоких температурах, гидротермальным методом с использованием специального оборудования или золь-гель методом, требующим дорогостоящих и не всегда безопасных реактивов. В отличие от аналогов, прекурсор протонированного ионообменника – полититанат калия – синтезируется в расплаве, содержащем TiO_2 , KOH и KNO_3 при температуре $500^\circ C$, что делает процесс получения функционального материала технологически простым, доступным и экономически выгодным. В предыдущих работах продемонстрирована эффективность и селективность подобных материалов [15], [16].

Промышленное использование ионообменных материалов при извлечении лития требует разработки композитов в виде гранул или мембран, обеспечивающих стабильность структуры функционального материала для непрерывности процесса, а также быстроту, полноту и простоту разделения ионообменника и раствора. В качестве связующих материалов могут быть использованы поливинилхлорид (ПВХ), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилиденфторид (ПВДФ) и т.д. При этом важно учитывать, что неправильно подобранное соотношение ионообменного материала и связующего приводит к снижению адсорбционной способности композита.

В связи с вышесказанным целью работы заключается в получении эффективного гранулированного ионообменного материала на основе протонированного полититаната калия и исследование его адсорбционной способности по отношению к ионам лития.

Методы и принципы исследования

Синтез и протонирование полититаната калия с получением материала состава $K_{0.8}H_{1.2}Ti_{4.3}O_9$ проведены по методике, подробно описанной в предыдущих работах [15], [16].

Сферические композиционные материалы состава ПВБ- $K_{0.8}H_{1.2}Ti_{4.3}O_9$ подготовлены по следующей методике: 3,0 г поливинилбутираля (ПВБ) растворяли в 27,0 мл N-N-диметилформамида (ДМФ). В раствор ПВБ добавляли 10,0 г порошка $K_{0.8}H_{1.2}Ti_{4.3}O_9$ и перемешивали на магнитной мешалке до равномерного распределения. С использованием микродозатора суспензию капали в дистиллированную воду для быстрого формирования небольших гранул диаметром 1,0-2,0 мм, которые промывали дистиллированной водой для удаления растворителя и формирования микропористого скелета ПВБ. Затем сферы дополнительно обрабатывали 0,5 М раствором HCl для удаления остатков низкомолекулярных полимеров и растворителя. Содержание ПВБ в ионообменном композите составляло на уровне 23 масс.%. Указанное содержание полимерного связующего позволяет сохранить форму сфер и обеспечивает максимально доступную рабочую поверхность композита при экстракции лития из водного раствора.

Морфология гранулированного ионообменного материала исследована с использованием сканирующего электронного микроскопа ASPEX Explorer (США).

Ионообменные свойства полученного гранулированного композиционного материала исследованы на примере растворов $LiOH$ с концентрациями $C(Li^+) = 0,01; 0,03$ и $0,06$ моль/л при объеме раствора 100 мл и массе гранул 0,5 г. Концентрацию Li^+ в растворе фиксировали через 10, 20, 30 мин и далее каждые полчаса в течение 5 ч потенциометрическим методом с использованием иономера И-160МП (Гомельский завод измерительных приборов, Беларусь) с литий-селективным электродом ЭЛИС-142Li (Измерительная техника, Россия).

Сорбционная емкость (q , ммоль/г) гранулированного композиционного материала на основе протонированного полититаната калия и поливинилбутираля рассчитана по формуле (1):

$$q = ((C_0 - C_t) \cdot V) / m \quad (1)$$

где C_0 and C_t – начальная и в момент времени t концентрация Li^+ в растворе, ммоль/л, соответственно; V – объем раствора, л; m – масса ионообменного композита, г.

Исследование кинетики ионообменного процесса с расчетом константы скорости и равновесной сорбционной емкости проведено с использованием кинетических моделей псевдо-первого (уравнение 2) и псевдо-второго порядка (уравнение 3).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/(kq_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

где q_e и q_t – сорбционная емкость при равновесии и в момент времени t , ммоль/г, соответственно; k_1 , $мин^{-1}$ and k_2 , $г/ммоль \cdot мин$ – константы скорости моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка, соответственно.

Способность к регенерации гранулированного композиционного материала на основе протонированного полититаната калия и поливинилбутираля исследована путем проведения трех циклов адсорбции-десорбции. После ионообменного процесса в растворе $LiCl$ композит состава ПВБ- $K_{0.8}H_{1.2}Ti_{4.3}O_9$ обрабатывали в 0,2 М растворе HCl в течение 3 часов, промывали дистиллированной водой, высушивали и подвергали последующему циклу адсорбции-десорбции. После каждого цикла рассчитывали сорбционную емкость.

Селективность гранулированного композиционного материала на основе протонированного полититаната калия и поливинилбутираля исследована на примере модельного солевого раствора, содержащего Li^+ (202 мг/л), Na^+ (681 мг/л), K^+ (1182 мг/л), Mg^{2+} (718 мг/л) и Ca^{2+} (1226 мг/л), pH которого поддерживался в щелочной области с помощью аммиачного буферного раствора. Навеску гранул в 0,5 г помещали в 100 мл модельного раствора, выдерживали при перемешивании в течение 3 часов и фиксировали концентрацию ионов щелочных металлов Li^+ , Na^+ , K^+ с использованием иономера И-160МП и ионоселективных электродов ЭЛИС-142Li, ЭЛИС-112Na, ЭЛИС-121K. По результатам исследования по формулам (4) и (5) рассчитаны коэффициент распределения (K_p) и коэффициент разделения (α):

$$K_p = q_e / C_e \quad (4)$$

$$a = K_p(Li) / K_p(Me) \quad (5)$$

где Me = Na и K.

Основные результаты и обсуждение

Формирование сферических композитов с использованием полимерного связующего является одной из ключевых технологий успешного практического применения ионообменных материалов. Выбор ПВБ обусловлен тем, что данный полимер обладает как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами, причем гидрофобные свойства полезны для формирования пористой сетчатой структуры композиционных материалов, а гидрофильные свойства способствуют контакту с водным раствором для ионной диффузии. Фотография сферических композиционных материалов ПВБ- $K_{0,8}H_{1,2}Ti_{4,3}O_9$ на рисунке 1 демонстрирует успешное формирование сфер по описанной технологии. СЭМ-изображения исследованных композитов в разрезе на рисунках 2-4 показывают, что порошок $K_{0,8}H_{1,2}Ti_{4,3}O_9$ хорошо диспергирован в пористом каркасе ПВБ, следовательно, обе поверхности (внешняя и внутренняя) будут участвовать в ионообменном процессе.



Рисунок 1 - Гранулированный ионообменный материал на основе протонированного полтитаната калия
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.98.1>

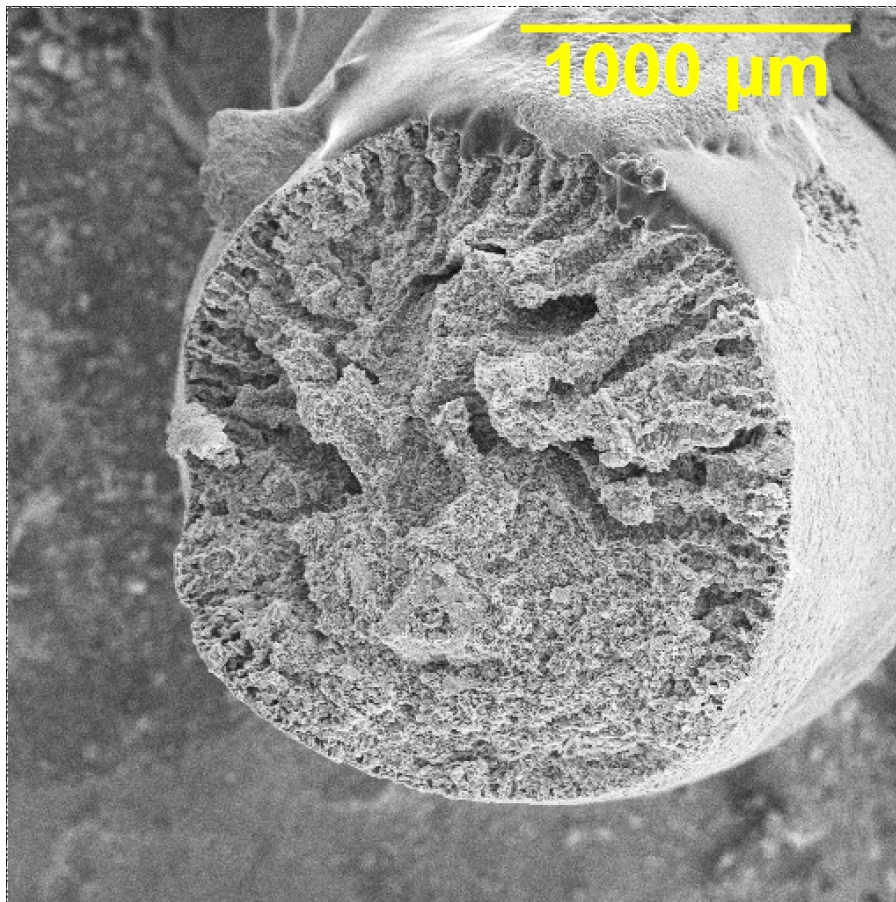


Рисунок 2 - СЭМ-изображение гранулированного ионообменного материала на основе протонированного полититаната калия
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.98.2>

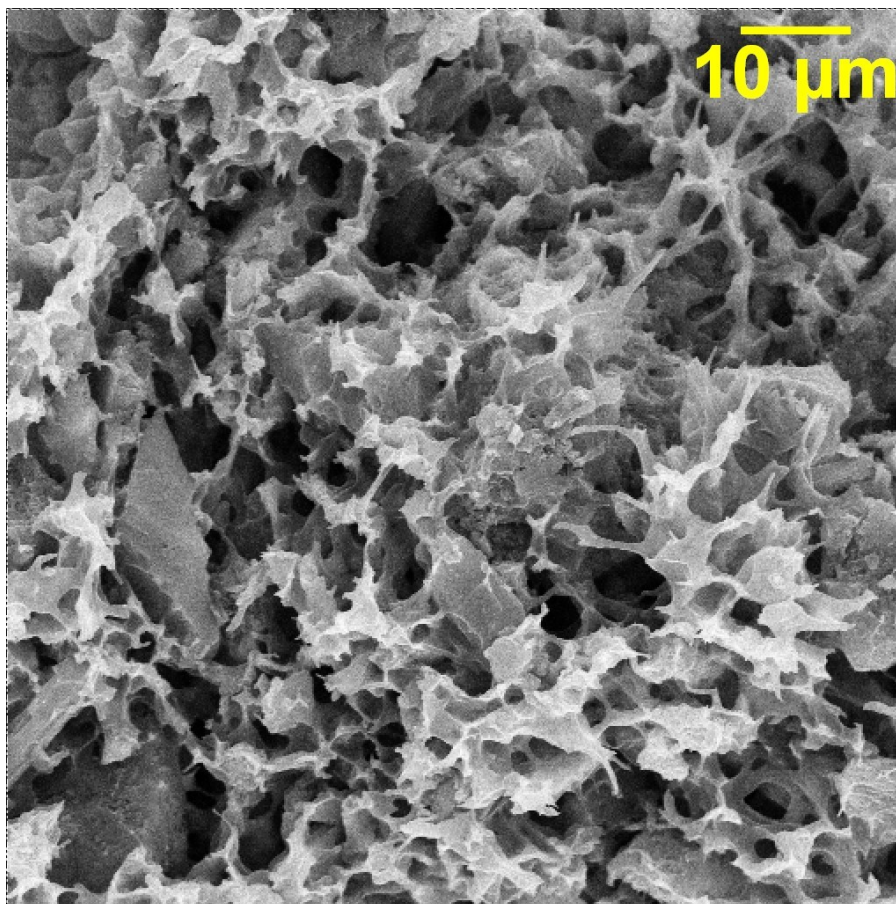


Рисунок 3 - СЭМ-изображение гранулированного ионообменного материала на основе протонированного полититаната калия
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.98.3>

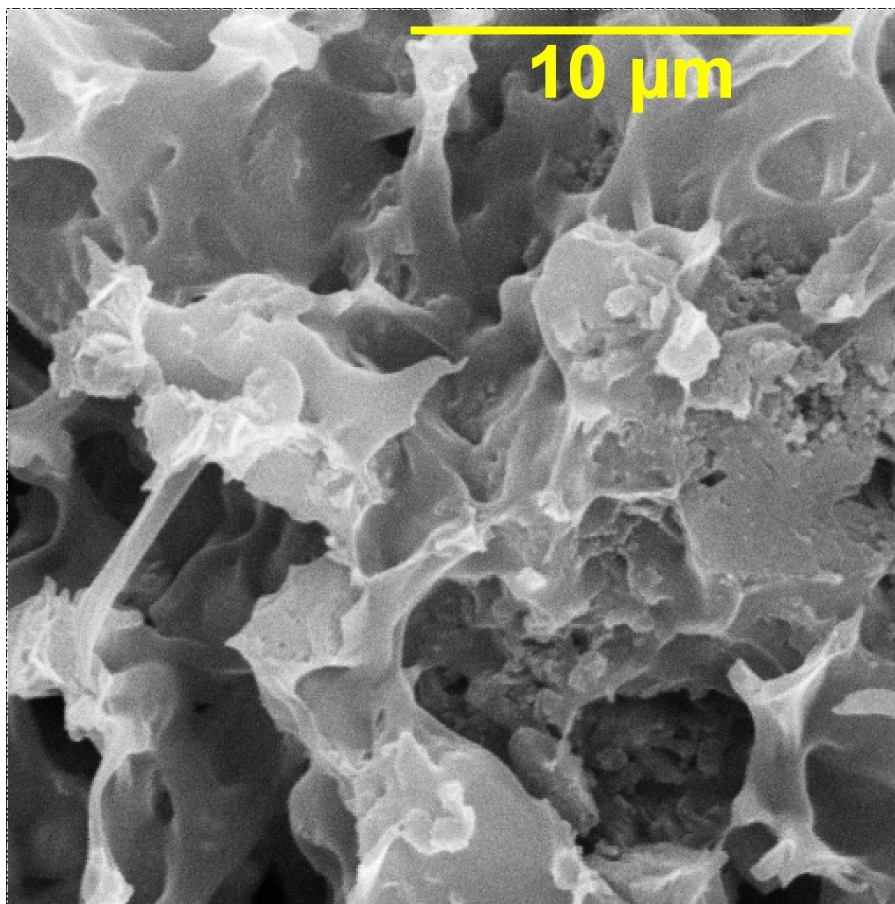


Рисунок 4 - СЭМ-изображение гранулированного ионообменного материала на основе протонированного полтитаната калия

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.98.4>

Сорбционная способность композиционных материалов по отношению к ионам лития исследована на примере растворов LiOH с различной начальной концентрацией Li^+ в течение 5 часов при комнатной температуре, кинетика процесса извлечения лития показана на рисунке 5. Расчет сорбционной емкости произведен на массу композиционного материала без учета массового содержания полимера, так как ПВБ содержит функциональные группы, которые тоже могут выступать адсорбционными центрами для лития.

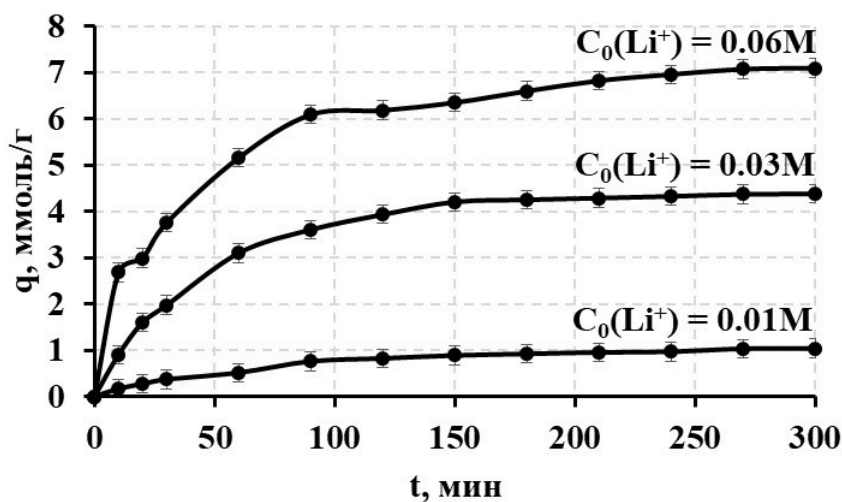


Рисунок 5 - Кинетика извлечения лития гранулированным ионообменным материалом на основе протонированного полтитаната калия из раствора LiOH с различной концентрацией

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.98.5>

Независимо от начальной концентрации ионов лития в растворе, видно, что в начальный период времени (первые 90 минут) наблюдается резкое снижение концентрации щелочного металла в растворе, как следствие, рост сорбционной емкости ионообменного материала до 0,8, 3,6 и 6,1 ммоль/г при $C_0 = 0,01, 0,03$ и $0,06$ моль/л, соответственно. Вероятнее всего, начальный быстрый ионообменный процесс происходит на внешней поверхности композита. Далее ионообменная реакция замедляется, лимитированная диффузией ионов в поры гранул, и достигает сорбционного равновесия через 5 часов с $q = 1,0, 4,4$ и $7,1$ ммоль/г. Очевидно, что чем выше начальная концентрация лития в растворе, тем больше ионов сорбируется композиционным материалом.

Выявление лимитирующей стадии и предположение о механизме сорбционного взаимодействия возможно по результатам моделирования экспериментальных данных с использованием уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка, которое проведено на примере результатов, полученных для ионообменных процессов в растворе с концентрацией ионов лития $0,01$ моль/л (рисунок 6).

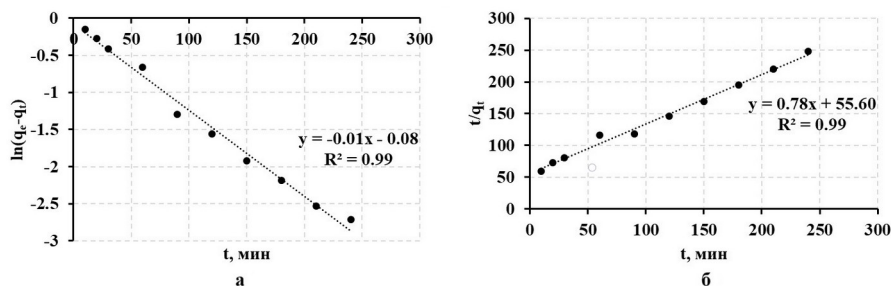


Рисунок 6 - Кинетика извлечения лития гранулированным ионообменным материалом на основе протонированного полититаната калия в координатах модели псевдо-первого (а) и псевдо-второго (б) порядков
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.98.6>

Обе модели с высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 = 0,99$) описывают экспериментальные данные извлечения лития гранулированным ионообменным материалом на основе протонированного полититаната калия. Следовательно, на исследованный ионообменный процесс оказывает влияние явление пленочной диффузии особенно на начальных этапах концентрирования ионов лития в приповерхностном слое гранул перед проникновением в поры ионообменного материала и лимитируется химической реакцией между сорбентом и сорбатом, при этом учитываются взаимодействия адсорбируемых частиц. Рассчитанные кинетические параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Кинетические параметры извлечения лития гранулированным ионообменным материалом на основе протонированного полититаната калия

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.98.7>

Модель	Параметры модели		
	Псевдо-первого порядка	q_e , ммоль/г	k_1 , мин ⁻¹
	1,08	0,01	0,99
Псевдо-второго порядка	q_e , ммоль/г	k_2 , г/(ммоль·мин)	R^2
	1,28	0,01	0,99

Видно, что как равновесная сорбционная емкость, так константы скорости, оцененные по обеим моделям близки и коррелируют с экспериментальным значением q , что дополнительно подтверждает механизм ионообменного взаимодействия гранулированного ионообменного материала на основе протонированного полититаната калия и лития в растворе.

Способность к регенерации и сохранение высокой эффективности на протяжении нескольких циклов адсорбции/десорбции является важной характеристикой для потенциального практического применения ионообменного материала. Композит состава ПВБ- $K_{0,8}N_{1,2}Ti_{4,3}O_9$ подвергся процессу регенерации путем обработки в $0,2$ М растворе соляной кислоты в течение 3 часов. Эффективность композиционного ионообменного материала оценена на протяжении 3 циклов извлечения лития с промежуточной регенерацией (рисунок 7).

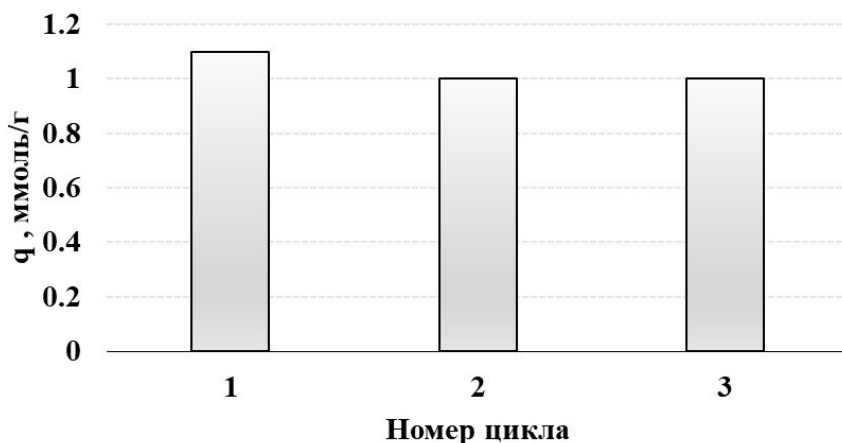


Рисунок 7 - Сорбционная емкость гранулированного ионообменного материала на основе протонированного полититаната калия в трех циклах литирования/делитирования
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.138.98.8>

Эффективность извлечения лития гранулированным ионообменным материалом на основе протонированного полититаната калия в третьем цикле относительно первого снижается незначительно (~9%). Следовательно, исследованный композиционный материал на основе протонированного полититаната калия и поливинилбутирала является перспективным при обратимом извлечении лития из водных растворов.

Из-за наличия в растворе совместно с ионами Li^+ других катионов (таких как Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+}) происходит конкурентная ионообменная адсорбция сосуществующих сорбтивов на гранулированном ионообменном материале. Исследование селективности композита $\text{ПВБ-К}_{0.8}\text{H}_{1.2}\text{Ti}_{4.3}\text{O}_9$ по отношению к ионам Li^+ относительно ионов Na^+ и K^+ проведено на примере модельного солевого раствора, содержащего хлориды перечисленных щелочных и щелочно-земельных металлов. Установлено, что гранулированный ионообменный материал на основе протонированного полититаната калия и поливинилбутирала сорбирует ионы лития в количестве $27,7 \pm 0,5$ мг/л ($4,0 \pm 0,2$ ммоль/г) при начальной концентрации $C_0(\text{Li}^+) = 202$ мг/л, при этом концентрация ионов Na^+ в ходе ионообменного процесса не изменяется, а ионы K^+ извлекаются в количестве 48,1 мг/г композита при $C_0(\text{K}^+) = 1182$ мг/л. Однако коэффициенты распределения для лития и калия составляют 0,44 и 0,05 л/г, т.е. $K_p(\text{Li}) > K_p(\text{K})$, при этом коэффициент разделения $\alpha = 8,5 > 1$, что свидетельствует о высокой селективности $\text{ПВБ-К}_{0.8}\text{H}_{1.2}\text{Ti}_{4.3}\text{O}_9$ по отношению к ионам лития в присутствии ионов других щелочных металлов (Na^+ и K^+).

Заключение

Методом фазовой инверсии получен сферический композиционный материал состава $\text{ПВБ-К}_{0.8}\text{H}_{1.2}\text{Ti}_{4.3}\text{O}_9$ с массовым соотношением компонентов 23:77. Исследование сорбционной способности гранулированного материала по отношению к ионам лития на примере растворов LiOH с различной начальной концентрацией Li^+ показало, что через 5 часов взаимодействия $q = 1,0, 4,4$ и $7,1$ ммоль $\text{Li} / \text{г}$ $\text{ПВБ-К}_{0.8}\text{H}_{1.2}\text{Ti}_{4.3}\text{O}_9$. Механизм исследованного сорбционного взаимодействия хорошо описывается кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка, что говорит о влиянии явления пленочной диффузии в приповерхностном слое гранул перед проникновением в поры ионообменного материала и лимитируется химической реакцией между сорбентом и сорбатом. Установлено, что композит способен к регенерации и сохраняет эффективность на протяжении трех циклов адсорбции/десорбции (снижение величины q в третьем цикле на ~9%). По рассчитанным коэффициентам распределения ($K_p(\text{Li}) = 0,44 > K_p(\text{K}) = 0,05$) и разделения ($\alpha = 8,5 > 1$) для лития и калия можно сделать вывод о высокой селективности $\text{ПВБ-К}_{0.8}\text{H}_{1.2}\text{Ti}_{4.3}\text{O}_9$ по отношению к ионам лития в присутствии ионов других щелочных металлов (Na^+ и K^+).

Финансирование

Исследование выполнено при поддержке гранта Президента Российской Федерации, номер гранта МК-2204.2022.1.3.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

This research was supported by the grant of the President of the Russian Federation, grant number MC-2204.2022.1.3.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Gil-Alana L.A. Lithium: Production and Estimated Consumption. Evidence of Persistence / L.A. Gil-Alana, M. Monge // Resources Policy. — 2019. — № 60. — P. 198-202.

2. Martin G. Lithium Market Research – Global Supply, Future Demand and Price Development / G. Martin, L. Rentsch, M. Höck et al. // *Energy Storage Materials*. — 2017. — № 6. — P. 171–179.
3. Liu D. Supply and Demand Response Trends of Lithium Resources Driven by the Demand of Emerging Renewable Energy Technologies in China / D. Liu, X. Gao, H. An et al. // *Resources, Conservation and Recycling*. — 2019. — № 145. — P. 311–321.
4. Kavanagh L. Global Lithium Sources – Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: a review / L. Kavanagh, J. Keohane, G. Garcia Cabellos et al. // *Resources*. — 2018. — № 7. — DOI: 10.3390/resources7030057.
5. Flexer V. Lithium Recovery from Brines: A Vital Raw Material for Green Energies with a Potential Environmental Impact in Its Mining and Processing / V. Flexer, C.F. Baspineiro, C.I. Galli // *Science of the Total Environment*. — 2018. — № 639. — P. 1188–1204.
6. Xu P. Materials for Lithium Recovery from Salt Lake Brine / P. Xu, J. Hong, X. Qian et al. // *Journal of Materials Science*. — 2021. — № 56. — P. 16–63.
7. Liu G. Novel Approaches for Lithium Extraction from Salt-lake Brines: A review / G. Liu, Z.W. Zhao, A. Ghahreman // *Hydrometallurgy*. — 2019. — № 187. — P. 81–100.
8. Swain B. Recovery and Recycling of Lithium: A review / B. Swain // *Separation and Purification Technology*. — 2017. — № 172. — P. 388–403.
9. Paranthaman M.P. Recovery of Lithium from Geothermal Brine with Lithium–aluminum Layered Double Hydroxide Chloride Sorbents / M.P. Paranthaman, L. Li, J. Luo et al. // *Environmental Science & Technology*. — 2017. — № 51(22). — P. 13481–13486.
10. Jiang H. Adsorption of Lithium Ions on Lithium-aluminum Hydroxides: Equilibrium and Kinetics / H. Jiang, Y. Yang, S. Sun et al. // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. — 2020. — № 98(2). — P. 544–555.
11. Ji Z.Y. Preparation of Titanium-base Lithium Ionic Sieve with Sodium Persulfate as Eluent and Its Performance / Z.Y. Ji, F.J. Yang, Y.Y. Zhao et al. // *Chemical Engineering Journal*. — 2017. — № 328. — P. 768–775.
12. Wang S. Selective Adsorption of Lithium from High Mg-containing Brines Using HxTiO3 Ion Sieve / S. Wang, P. Li, X. Zhang et al. // *Hydrometallurgy*. — 2017. — № 174. — P. 21–28.
13. Lawagon C.P. Development of High Capacity Li+ Adsorbents from H2TiO3/Polymer Nanofiber Composites: Systematic Polymer Screening, Characterization and Evaluation / C.P. Lawagon, G.M. Nisola, R.A.I. Cuevas et al. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. — 2019. — № 70. — P. 124–135.
14. Wei S. Porous Lithium Ion Sieves Nanofibers: General Synthesis Strategy and Highly Selective Recovery of Lithium from Brine Water / S. Wei, Y. Wei, T. Chen et al. // *Chemical Engineering Journal*. — 2020. — № 379. — DOI: 10.1016/j.cej.2019.122407.
15. Vikulova M. Kinetics of Ion-Exchange Extraction of Lithium from Aqueous Solutions by Protonated Potassium Polytitanates / M. Vikulova, L. Maximova, V. Rudyh et al. // *Processes*. — 2020. — № 10(11). — DOI: 10.3390/pr10112258.
16. Vikulova M.A. Selective Lithium Extraction from Aqueous Solutions by Layered Amorphous Protonated Potassium Polytitanate / M.A. Vikulova, L.A. Maximova, V.Yu. Rudyh et al. // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. — 2023. — № 8(1). — P. 60–69.