НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 838–845

УДК 544.6.076.327:546.32'881'21

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$

© 2021 г. Н. В. Подвальная[1, *], Г. С. Захарова[1]

[1]Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия
*e-mail: podnat@inbox.ru

Поступила в редакцию 21.12.2020 г.
После доработки 19.03.2021 г.
Принята к публикации 22.03.2021 г.

Методом гидролитического осаждения с использованием $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ и HCl синтезированы соединения с общей формулой $K_xV_x^{4+}V_{2-x}^{5+}O_5 \cdot nH_2O$ ($0.1 \le x \le 0.33$, $0.2 \le n \le 0.5$). В присутствии гидрата сульфата ванадила при молярном отношении $0.1 \le KVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O \le 1.0$ формируется $K_{0.33}V_{0.33}^{4+}V_{1.67}^{5+}O_5 \cdot 0.2H_2O$, характеризующийся максимальным содержанием четырехвалентного ванадия. Синтезированные соединения предложены в качестве электродного материала твердофазных ионоселективных электродов. Наилучшими характеристиками обладает электрод с мембраной на основе $K_{0.33}V_{0.33}^{4+}V_{1.67}^{5+}O_5 \cdot 0.2H_2O$, проявляющей чувствительность к катионам калия в интервале $1 \le pC_{K^+} \le 4$ с угловым коэффициентом калибровочной кривой 56 мВ/pC_{K^+} при $3.6 \le pH \le 7.0$. Определены коэффициенты селективности электродов в ряду одно-, двух- и трехзарядных катионов.

Ключевые слова: $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, гидролитическое осаждение, катионная функция

DOI: 10.31857/S0002337X21080261

ВВЕДЕНИЕ

Ионоселективные электроды широко применяются в различных областях промышленности, науке, медицине, сельском хозяйстве, при мониторинге окружающей среды [1, 2]. Классический ионоселективный электрод состоит из цилиндрического корпуса с сенсорной мембраной, внутреннего электрода сравнения и внутреннего раствора с постоянной концентрацией определяемого иона. Потенциал электрода, возникающий за счет обмена ионами между исследуемым раствором и мембраной электрода, пропорционален концентрации определяемого иона в растворе. Для улучшения эксплуатационных свойств ионоселективных электродов в последнее десятилетие были разработаны твердоконтактные электроды, в которых ионоселективная мембрана непосредственно наносится на поверхность инертного материала с электронной проводимостью. В качестве инертного материала в таких электродах используют платину, золото, графит и др. [3].

Важное место среди ионоселективных электродов занимают электроды с мембранами на основе ионофоров, селективно связывающих ионы в растворах и делающих мембраны проницаемыми по отношению к определяемому иону [4]. В составе мембран традиционных калийселективных электродов используется ионофор валиномицин $C_{54}H_{90}N_6O_{18}$, позволяющий определять содержание ионов калия в растворах в интервале $1 \le pC_{K^+} \le 5$ с угловым коэффициентом 57.3 мВ/pC_{K^+} [5]. Высокая селективность к ионам калия достигается благодаря соответствию ионного радиуса K^+ размеру макроцикла валиномицина. Введение в состав мембраны на основе валиномицина многослойных углеродных нанотрубок приводит к увеличению интервала чувствительности к ионам калия ($1 \le pC_{K^+} \le 6$) [6]. Однако валиномицин относится к биологически токсичным веществам, а электроды на его основе поглощают воду из растворов, что вызывает нестабильность потенциала в процессе эксплуатации электрода. Поэтому в настоящее время активно продолжается поиск новых ионоселективных материалов для определения ионов калия в растворе.

В качестве электродноактивного вещества предложен гексацианоферрат(III) кобальта-калия $K_xCo_y[Fe(CN)_6]$, применение которого позволяет определять концентрацию ионов калия в растворе в интервале $1 \le pC_{K^+} \le 5$ с угловым коэффици-

ентом 48–54 мВ/pC_{K^+} [7]. Более широкий интервал чувствительности к ионам калия ($1 \leq$ $\leq$ p$C_{K^+} \leq 6$) достигается при использовании в составе мембраны каликсарена 1,3-(ди-4-оксибутанол)-каликс [4]арен-краун-5, при этом угловой коэффициент равен 51 мВ/pC_{K^+} [8]. Новым подходом к улучшению характеристик ионоселективных электродов является применение в качестве электродноактивного вещества термодинамически стабильных оксидных соединений переходных металлов. Так, использование MoO_3 [9] и $KSr_2Nb_5O_{15}$ [10] в составе мембраны позволяет увеличить селективность и уменьшить время отклика калийселективных электродов. В качестве электродноактивных веществ предложены безводные фазы внедрения $M_xV_2O_5$ (M – Li, Na, K, Cs, Ca и др.) [11], кристаллографические особенности структуры которых создают благоприятные условия для процессов интеркаляции/деинтеркаляции катионов [12].

Наиболее привлекательными ионоселективными материалами являются соединения на основе гидратированного пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [13], отличающиеся подвижной квазиодномерной слоистой структурой, в межслоевом пространстве которой находятся молекулы воды и гидратированные катионы [14]. Большая интеркаляционная емкость данных соединений обеспечивается отрицательным зарядом ванадий-кислородных слоев. Интеркаляция катионов приводит лишь к изменению межслоевого расстояния без изменения структуры гидратов на основе $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Высокая подвижность катионов также достигается за счет их движения по сетке водородных связей из молекул воды.

Цель настоящей работы – исследование ионоселективных свойств гидратированной фазы внедрения $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, отличающейся различным содержанием ионов четырехвалентного ванадия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали метаванадат калия KVO_3, гидрат сульфата ванадила $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, соляную кислоту HCl квалификации не ниже “х. ч.”. Соединения $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ получали методом гидролитического осаждения из 0.02–0.15 М растворов KVO_3 при температуре 80°C в течение 2 ч. Требуемое значение pH раствора устанавливали гидратом сульфата ванадила, варьируя молярным соотношением $0.1 \leq KVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O \leq 3.0$. В результате образовывался темно-зеленый осадок, который отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Также для сравнения методом гидролитического осаждения с использованием соляной кислоты для создания pH реакционной среды синтезировали $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$. Кислотность среды изменяли в интервале $1 \leq pH \leq 2$.

Содержание ионов калия определяли методом атомной абсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен + воздух на приборе Perkrin–Elmer. Определение суммарного содержания ванадия проводили титрованием солью Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты, концентрации ванадия(IV) – перманганатом калия. Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000. Исследования образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили на спектрометре Spectrum One (Perkin–Elmer). Текстурные характеристики (удельную поверхность, пористость) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics). Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (**СЭМ**) JEOL JSM 6390 LA, совмещенном с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU. Термогравиметрический анализ выполняли на воздухе на термоанализаторе STA 449 F_3 Jupiter (Netzsch).

Электроды на основе $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ были изготовлены согласно методике [9]. Измерение потенциала проводили иономером И-130.2М в режиме вольтметра с точностью ±1 мВ в растворах хлорида калия концентрацией 10^{-1}–10^{-5} моль/л. Для определения коэффициентов селективности использовали метод непрерывных растворов [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом гидролитического осаждения с использованием $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ и HCl синтезирован $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, изоструктурный гидратированному оксиду ванадия(V) $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [16]. В присутствии $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ в зависимости от молярного соотношения $KVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O$ образуется $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ с различным содержанием четырехвалентного ванадия. Соединение состава $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot nH_2O$, характеризующееся максимальным содержанием четырехвалентного ванадия, формируется при $2.8 \leq pH \leq 3.0$ и $0.1 \leq$ $\leq KVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O \leq 1.0$. При молярном отношении $1.0 < KVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O \leq 3.0$ и pH ~ 3.2 количество четырехвалентного ванадия в осадках $K_xV^{4+}_xV^{5+}_{2-x}O_5 \cdot nH_2O$ изменяется в пределах $0.25 \leq$ $\leq x \leq 0.29$. Использование HCl в процессе синтеза ванадатов гидролитическим методом осаждения является традиционным подходом. При этом образуются ванадаты калия, содержание четырех-

валентного ванадия в которых значительно меньше по сравнению с образцами, полученными в присутствии $VOSO_4 \cdot 3H_2O$. Установлено, что в системе KVO_3–HCl–H_2O с уменьшением pH раствора содержание четырехвалентного ванадия в осадках также уменьшается. При pH 1 формируется ванадат состава $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot nH_2O$. Содержание воды в $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ зависит от относительной влажности воздуха и, согласно данным термогравиметрического анализа, изменяется в пределах $0.1 \le n \le 0.7$. Следует отметить, что наибольшее содержание воды наблюдается в образцах с максимальным содержанием четырехвалентного ванадия.

Дифрактограммы ванадатов $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, полученных с использованием гидрата сульфата ванадила и соляной кислоты, и структурного аналога $V_2O_5 \cdot nH_2O$ представлены на рис. 1. Соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $C12/m1$) с параметрами кристаллической решетки, представленными в табл. 1. Рассчитанные значения хорошо согласуются с данными для гидратированного оксида ванадия(V) (ICSD № 74-3093). Аналогично $V_2O_5 \cdot nH_2O$ на дифрактограммах $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ имеются рефлексы 00l, подтверждающие их слоистое строение. Наличие рефлексов *hkl* в образцах свидетельствует о частичной потере слоистой ориентации V–O-слоев при внедрении K^+ в межслоевое пространство. Подобное разупорядочение слоистой структуры наблюдается при интеркаляции $V_2O_5 \cdot nH_2O$ катионами NH_4^+ [17], Na^+, тетраметиламмония $(CH_3)_4N^+$ [18] и K^+ [19]. Величина межслоевого расстояния в $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (d_{001} = 10.973 Å) меньше аналогичной величины для $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (d_{001} = 11.171 Å). Вероятно, это связано с увеличением электростатического взаимодействия катионов калия, расположенных в межслоевом пространстве, с отрицательно заряженными V–O-слоями $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$, отличающегося высоким содержанием K^+ [20]. Межслоевое расстояние в синтезированных соединениях

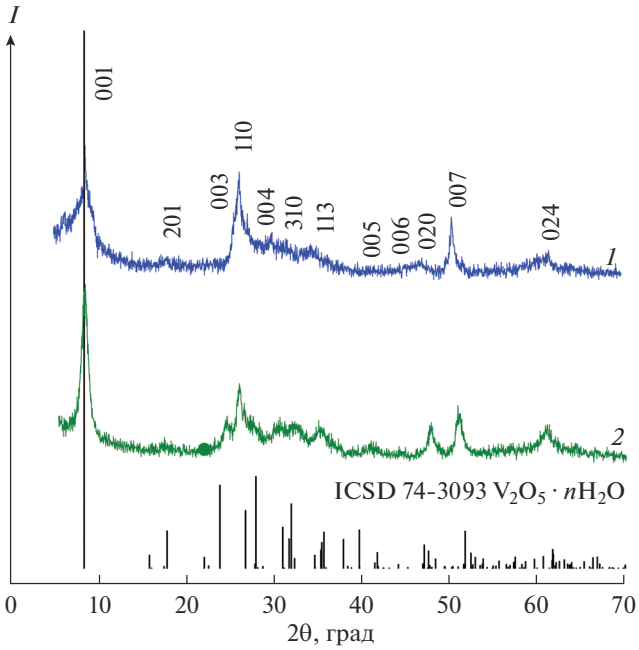


Рис. 1. Дифрактограммы порошков $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (*1*), $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (*2*) и позиции брэгговских пиков $V_2O_5 \cdot nH_2O$ по данным ICSD (No. 74-3093).

$K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ меньше межслоевого расстояния в $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$, равного 11.57 Å [21]. Очевидно наличие конкурирующего влияния на величину межслоевого расстояния электростатического взаимодействия между катионами K^+ и отрицательно заряженными V–O-слоями, приводящего к уменьшению межслоевого расстояния, и степени гидратации, вызывающей его увеличение.

Оценка среднего размера кристаллитов $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ с различным содержанием четырехвалентного ванадия была проведена с использованием уравнения Шеррера

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}, \quad (1)$$

где D – размер кристаллитов, k – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), β – ширина пика на половине его высоты, θ – брэгговский угол, λ – длина волны рентге-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ и $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (ICSD № 74-3093)

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	V, Å^3
$K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$	11.323(2)	3.599(6)	10.973(9)	99.45	441.21(3)
$K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$	11.565(1)	3.613(2)	11.171(4)	92.50	466.38(2)
$V_2O_5 \cdot nH_2O$ (ICSD № 74-3093)	11.722	3.57	11.52	88.65	481.95

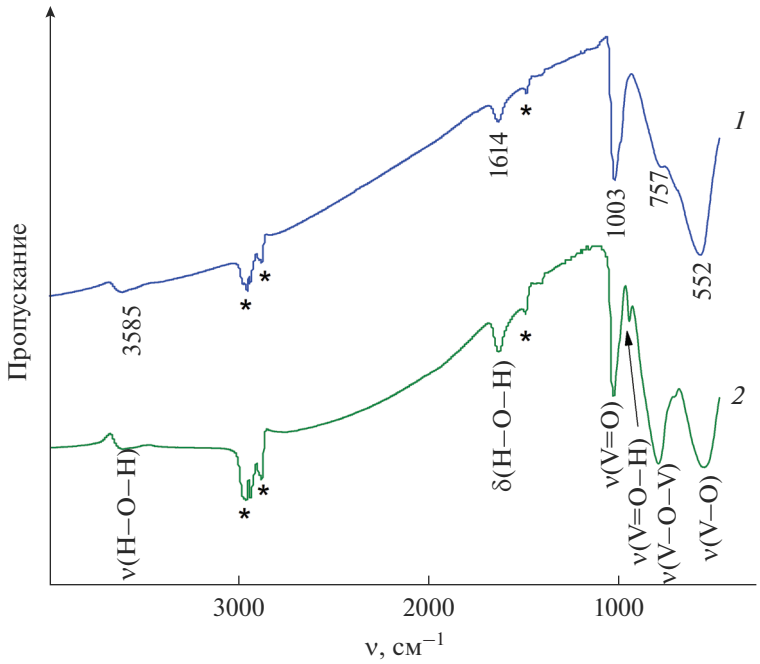


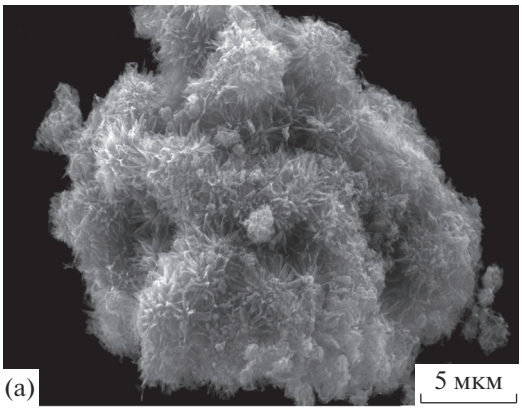
Рис. 2. ИК-спектры порошков $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (*1*) и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (*2*) (звездочкой обозначены полосы вазелинового масла).

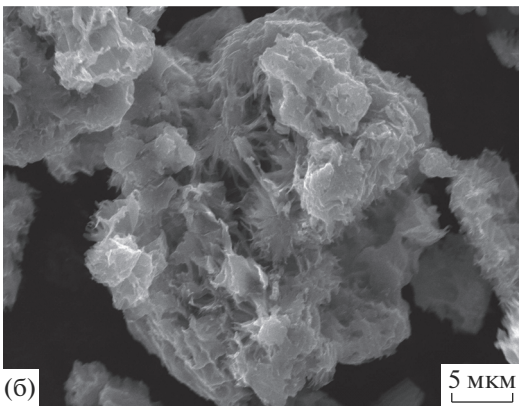
новского излучения. Расчет вели по интенсивным и хорошо разрешенным пикам 00l. Средний размер кристаллитов $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ равен ~5 и 9 нм соответственно. Увеличение размера частиц при формировании $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ в сильно кислой среде, вероятно, обусловлено процессами агрегации частиц под действием HCl, являющейся более сильным электролитом по сравнению с $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ [22].

ИК-спектры полученных соединений в области колебаний V–O-связей подобны спектрам ксерогелей $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ [23] и $K_xV_2O_5 \cdot 3H_2O$ [24] (рис. 2). В области 3560–3585 см$^{-1}$ наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний молекул воды. Полосы деформационных колебаний кристаллогидратной воды проявляются при ~1614 см$^{-1}$. В ИК-спектре $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$, отличающегося максимальным содержанием четырехвалентного ванадия, отсутствует характерная полоса поглощения при ~924 см$^{-1}$, ответственная за валентные колебания связей V...OH [25]. Эти данные свидетельствуют о частичном переходе ионов ванадия(IV) из ванадий-кислородных слоев в межслоевое пространство в виде ванадил-ионов VO^{2+} [12].

Электронно-микроскопические исследования показали, что $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, полученный с использованием гидрата сульфата ванадила, образован частицами стержневой морфологии диаметром 40–70 нм и длиной 0.5–1.5 мкм, агломерированными в ансамбли, подобные цветам диаметром 2–3 мкм (рис. 3а). Порошок $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, синтезированный в присутствии соляной кислоты, формируется в виде частиц неправильной формы, состоящих из сросшихся пластин и стержней размером до 10 мкм (рис. 3б). Очевидно, что морфология продуктов гидролиза зависит от условий получения $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ и определяется содержанием четырехвалентного ванадия в образцах. Чистота синтезированных продуктов и отсутствие каких-либо посторонних примесей подтверждены энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (рис. 3в).

Согласно результатам исследования низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность образцов $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ равна 19.5 и 1.0 м^2/г соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с размером кристаллитов указанных соединений. Широкое распределение пор по размерам для $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (от 18 до 75 нм) свидетельствует о наличии мезо- и макропор в структуре соединения (рис. 4). Для $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ преимущественный размер пор лежит в узком интервале и равен ~4 нм. Очевидно, что текстурные свойства $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ зависят от типа используе-





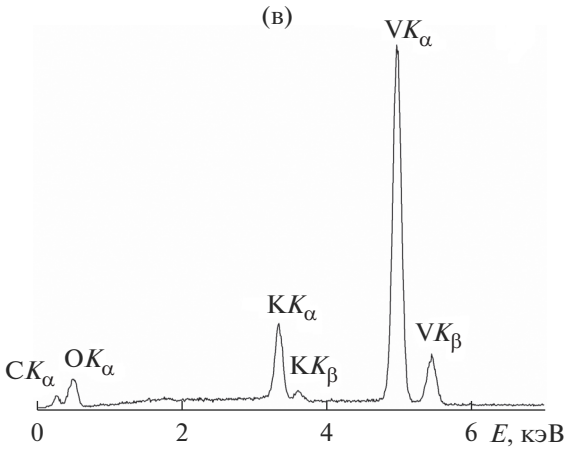


Рис. 3. СЭМ-изображения $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (а), $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (б) и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (в) (дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца).

мого реагента (HCl или $VOSO_4 \cdot 3H_2O$), участвующего в реакции гидролитического осаждения с последующей кристаллизацией продукта синтеза.

Соединения $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ с различным содержанием четырехвалентного ванадия исследовали в качестве электродноактивного вещества для определения концентрации ионов калия в растворе. Зависимости потенциалов электродов $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (электрод I) и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (электрод II) от величины pH раствора представлены на рис. 5а. Установлено, что потенциал электрода I практически не реагирует на изменение концентрации ионов водорода в растворе в интервале $3.6 \le pH \le 7.0$. При использовании электрода II постоянный потенциал системы наблюдается в более узком диапазоне $5.0 \le pH \le 6.0$. Вероятно, сужение рабочего интервала pH для электрода II обусловлено диффузионными затруднениями ионов калия при его интеркаляционных взаимодействиях с $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$, обладающим менее развитой удельной поверхностью. Исследование чувствительности к ионам калия электродов на основе $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ проводили при pH 6.0, где слабо выражена зависимость его потенциала от кислотности среды. Электроды I и II проявляют ионоселективные свойства в интервале $1 \le pC_{K^+} \le 4$ с угловыми коэффициентами калибровочных кривых, равными 56 и 50 мВ/pC_{K^+} соответственно (рис. 5б). Полученные результаты свидетельствуют о том, что угловой коэффициент калибровочных кривых зависит от содержания четырехвалентного ванадия в образцах, повышенное содержание которого приводит к формированию соединений $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ с развитой удельной поверхностью,

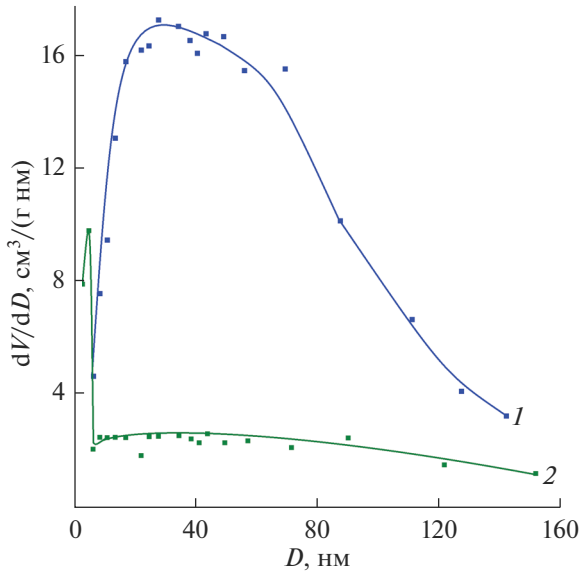


Рис. 4. Кривые распределения пор по размерам для соединений $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (*1*) и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (*2*).

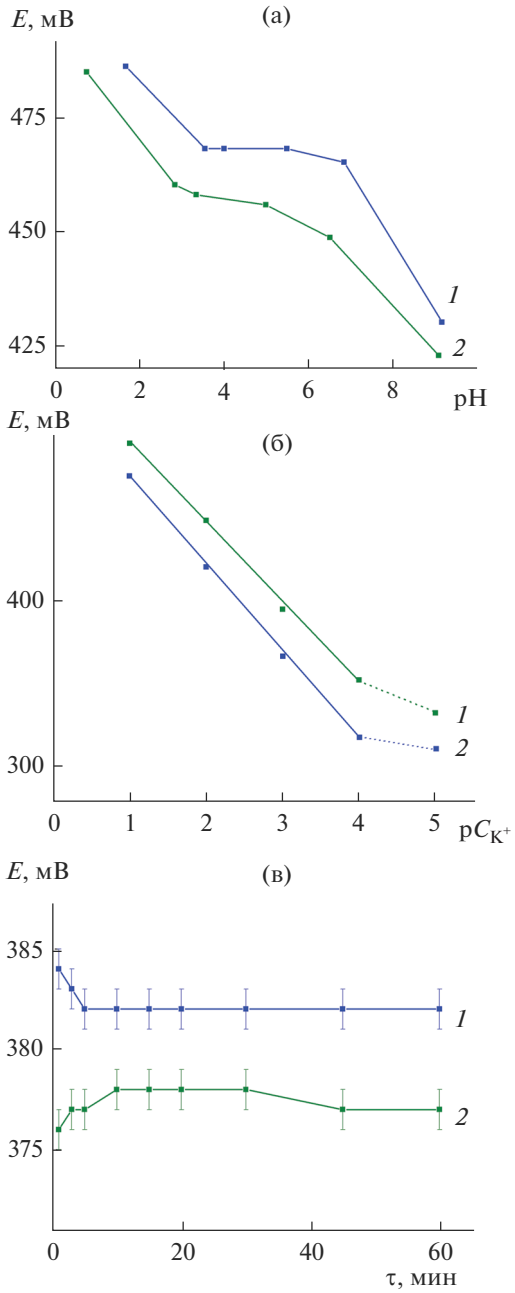


Рис. 5. Зависимости потенциала электродов на основе $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (*1*) и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (*2*) от pH раствора (а), концентрации ионов калия при pH 6 (б) и времени выдержки в растворах хлорида калия с концентрацией 10^{-3} моль/л (в).

наличию мезо- и макропор, снимающих диффузионные затруднения K^+ в процессах интеркаляции/деинтеркаляции. Потенциал исследуемой системы определяется следующей реакцией, описывающей образование твердого раствора внедрения:

$$K_xV^{4+}_xV^{5+}_{2-x}O_5 \cdot nH_2O + zK^+ + ze^- \leftrightarrow \leftrightarrow K_{x+z}V^{4+}_xV^{5+}_{2-x}O_5 \cdot nH_2O. \quad (2)$$

Установлено, что время установления стационарного потенциала составляет ~1 мин и изменяется только в пределах ошибки измерений (рис. 5в).

Для установления влияния посторонних ионов на селективность изучаемых электродов были определены значения потенциометрических коэффициентов селективности $\left(K_{K^+/M^{n+}}\right)$ в присутствии мешающих катионов (табл. 2). Мешающие катионы по степени их влияния на работу электродов можно расположить в следующей последовательности:

$Al^{3+} > Sr^{2+} = Ba^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Cs^+ > Rb^+ = Na^+ > Li^+$ (электрод I),

$Al^{3+} > Ni^{2+} > Sr^{2+} = Cu^{2+} > Co^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Cs^+ = Rb^+ > Na^+ > Li^+$ (электрод II).

Электроды на основе $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ селективны к ионам калия в присутствии однозарядных катионов и умеренно селективны в случае двух- и трехзарядных катионов. Исследования ионоселективных свойств позволили установить, что электрод на основе $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ обладает лучшими электродными характеристиками (угловой коэффициент калибровочной кривой 56 мВ/pC_{K^+}), определяемыми текстурными свойствами соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в зависимости от типа используемого вещества, создающего требуемую кислотность реакционной массы для осуществления процесса гидролитического осаждения с последующей кристаллизацией продукта реакции, образуются гидратированные фазы внедрения с общей формулой $K_xV^{4+}_xV^{5+}_{2-x}O_5 \cdot nH_2O$ с широкой обла-

Таблица 2. Значения потенциометрических коэффициентов селективности $\left(K_{K^+/M^{n+}}\right)$ электродов на основе $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ (электрод I) и $K_{0.1}V^{4+}_{0.1}V^{5+}_{1.9}O_5 \cdot 0.5H_2O$ (электрод II)

Электрод	$K_{K^+/M^{n+}}$										
	Li^+	Na^+	Rb^+	Cs^+	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Al^{3+}
I	7.9×10^{-3}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.7×10^{-2}	1.8×10^{-2}	2.2×10^{-2}	2.5×10^{-2}	2.5×10^{-2}	2.6×10^{-2}
II	7.0×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.8×10^{-2}	2.5×10^{-2}	2.7×10^{-2}	1.7×10^{-2}	1.6×10^{-2}	2.5×10^{-2}	3.3×10^{-2}

стью гомогенности по ионам калия и четырехвалентного ванадия, различающиеся морфологией и текстурными свойствами. Гидрат сульфата ванадила, применяемый для установления требуемой величины pH раствора, дополнительно выполняет роль источника четырехвалентного ванадия, что позволяет синтезировать образцы $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ с его повышенным содержанием. Предложенный метод синтеза является простым и низкозатратным. Установлено, что $K_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ может быть использован в качестве электродного материала при изготовлении твердофазных ионоселективных электродов.

Применение $K_{0.33}V^{4+}_{0.33}V^{5+}_{1.67}O_5 \cdot 0.2H_2O$ в составе мембраны позволяет определять содержание ионов калия в растворе в интервале $1 \le pC_{K^+} \le 4$ с угловым коэффициентом калибровочной кривой 56 мВ/pC_{K^+}.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планом НИР ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890025-9.

ИК-спектры соединений сняты на оборудовании Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Crespo G.A.* Recent Advances in Ion-Selective Membrane Electrodes for in Situ Environmental Water Analysis // Electrochim. Acta. 2017. V. 245. P. 1023–1034. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.159
2. *Babacka J., Ivaska A., Lewenstram A.* Potentiometric Ion Sensors // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 329–351. https://doi.org/10.1021/cr068100w
3. *Michalska A.* All-Solid-State Ion Selective and All-Solid-State Reference Electrodes // Electroanalysis. 2012. V. 24. P. 1253–1265. https://doi.org/10.1002/elan.201200059
4. *Михельсон К.Н., Пешкова М.А.* Химические сенсоры на основе ионофоров: достижения и перспективы // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 6. С. 555–578. https://doi.org/10.1070/RCR4506
5. *Van de Velde L., D'Angremont E., Olthuis W.* Solid Contact Potassium Selective Electrodes for Biomedical Applications – a Review // Talanta. 2016. V. 160. P. 56–65. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.050
6. *Mousavi Z., Teter A., Lewenstam A., Maj-Zurawska M., Ivaska A., Bobacka J.* Comparison of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Poly(3-octylthiophene) as Ion-to-Electron Transducers in All-Solid-State Potassium Ion-Selective Electrodes // Electroanalysis. 2011. V. 23. P. 1352–1358. https://doi.org/10.1002/elan.201000747
7. *Gao Z., Zhou X., Wang G., Li P., Zhao Z.* Potassium Ion-Selective Electrode Based on a Cobalt(II) – Hexacyanoferrate Film-Modified Electrode // Anal. Chim. Acta. 1991. V. 244. P. 39–48. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)82476-9
8. *Zine N., Bausells J., Vocanon F., Lamartine R., Asfari Z., Teixidor F., Crespo E., Oliveira I.M., Samitier J., Errachid A.* Potassium-ion Selective Solid Contact Microelectrode Based on a Novel 1,3-(di-4-oxabutanol)-calix[4]arene-crown-5 Neutral Carrier // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 5075–5079. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.060
9. *Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Zhu Q., Enyashin A.N.* Ion Sensor Activity of α-MoO_3 Prepared Using Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis // J. Elecrtoanal. Chem. 2019. V. 840. P. 187–192. https://doi.org101016/j.jelechem.2019.03.072
10. *Teixeiraa M.F.S., Freitasa B.H., Seraphimb P.M., Salmazoa L.O., Nobrea M.A., Lanfredi S.* Development of an Electrochemical Sensor for Potassium Ions Based on $KSr_2Nb_5O_{15}$ Modified Electrode // Procedia Chem. 2009. V. 1. P. 293–296. https://doi.org/10.1016/j.proche.2009.07.073
11. *Подвальная Н.В., Волков В.Л.* Электродные материалы $M^{n+}_xV_2O_5$ // Материаловедение. 2006. № 8. С. 16–23.
12. *Galy J., Darriet J., Casalot A., Goodenough J.B.* Structure of the $M_xV_2O_5$-β and $M_xV_{2-y}T_yO_5$-β Phases // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. P. 339–348.
13. *Подвальная Н.В., Захарова Г.С.* Синтез и ионоселективные свойства $(NH_4)_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 880–887. https://doi.org/10.31857/S0044457X20070156
14. *Aldebert P., Baffier N., Charbi N., Livage J.* Layered Structure of Vanadium Pentoxide Gels // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. № 6. P. 669–676. https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90266-X
15. *Окунев М.С., Хитрова Н.В., Корниенко О.И.* Оценка селективности ионоселективных электродов // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 1. С. 5–13.
16. *Petkov V., Trikalitis P.N., Bozin E.S., Billinge S.J.L., Vogt T., Kanatzidis V.G.* Structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 34. P. 10157–10162. https://doi.org/10.1023/A:1020750522264
17. *Najdoski M., Koleva V., Samet A.* Effect of Deposition Conditions on the Electrochromic Properties of Nanostructured Thin Films of Ammonium Intercalated Vanadium Pentoxide Xerogel // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 9636–9646. doi: 10.21./jp4127122
18. *Durupthy O., Steunou N., Coradin T., Maquet J., Bonhomme C., Livage J.* Influence of the pH and Ionic Strength on Vanadium(V) Oxides Formation from $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Gels to Crystalline $NaV_3O_8 \cdot 1.5H_2O$ // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 1090–1098. https://doi.org/10/1039/b414893b
19. *Ивакин А.А., Кручинина М.В., Корякова О.В.* Додекаванадаты щелочных металлов и кальция со смешанной степенью окисления ванадия // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 12. С. 3075–3080.

20. *Волков В.Л., Захарова Г.С., Ивакин А.А.* Рентгенографические характеристики и области гомогенности ксерогелей поливанадатов // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 5. С. 1069–1073.

21. *Livage J.* Synthesis of Polyoxovanadates via "Chimie Douce" // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178-180. P. 999–1018. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00105-2

22. *Selbin J.* The Chemistry of Oxovanadium(IV) // Chem. Rev. 1965. V. 65. № 2. P. 153–170.

23. *Baddour R., Pereira-Ramas J.P., Messina R., Perichon J.* A Thermodynamic, Structural and Kinetic Study of the Electrochemical Lithium Intercalation into the Xerogel $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ in a Propylene // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 314. № 1–2. P. 81–101. https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85430-W

24. *Manikandan R., Raj C.D., Rejesh M., Kim B.C., Park S., Yu K.H.* Vanadium Pentoxide with H_2O, K^+, and Na^+ Spacer between Layered Nanostructures for High-Performance Symmetric Electrochemical Capacitors // Adv. Mater. Interfaces. 2009. V. 5. P. 1–13. https://doi.org/10.1002/admi.201800041

25. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. M.: Mir, 1991. 536 p.