

УДК 544.653.22:669.225:544.227

## СЕЛЕКТИВНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ Ag–Zn В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 300°C

© 2021 г. Н. П. Кулик<sup>a, \*</sup>, Н. И. Шуров<sup>a</sup>, Н. К. Ткачев<sup>a, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: n.p.kulik@gmail.com

\*\*e-mail: n.k.tkachev@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2020 г.

После доработки 03.11.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Изучены особенности электрохимического деаллоинга двух гомогенных сплавов Ag–Zn в расплаве  $\text{LiCl}_{0.57}\text{CsCl}_{0.26}\text{KCl}_{0.17}$ . Содержание цинка в исходных образцах составляло 67 и 46 мол. %, что соответствовало фазам  $\epsilon$  и  $\beta$  на фазовой диаграмме при 300°C. Сняты поляризационные кривые и определены потенциалы коррозии:  $-0.78$  и  $-0.55$  В, соответственно, относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Полное удаление цинка с поверхности сплавов достигнуто в результате деаллоинга в гальваностатическом режиме при плотности тока около 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  в случае  $\epsilon$ -фазы и 7  $\text{mA}/\text{cm}^2$  для  $\beta$ -фазы. На поверхности сплава  $\text{Zn}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}$  образовались характерные однородные пористые структуры с примерно одинаковыми размерами пор и лигаментов, лежащими в диапазоне 0.5–5 мкм. Для сплава  $\text{Zn}_{0.46}\text{Ag}_{0.54}$  получены дендритные структуры с размерами частиц серебра порядка 0.5–4 и 5–20 мкм.

**Ключевые слова:** деаллоинг, расплавленные соли, пористое серебро

**DOI:** 10.31857/S042485702105008X

### ВВЕДЕНИЕ

В литературе имеется большое количество публикаций, представленных в обзорных работах [1, 2], которые посвящены получению нано- и микропористых металлов, в том числе серебра, с помощью электрохимического деаллоинга – селективного анодного растворения сплавов в водных средах. Интерес к нанопористому серебру обусловлен возможностью его применения в качестве селективного катализатора при гидрогенизации непредельных углеводородов [3], электрохимическом восстановлении углекислого газа [4], электрохимическом окислении альдегидов [5]. Оно может служить анодом в топливных элементах [6–8], работающих на этаноле, этиленгликоле, боразане, и перспективно как субстрат для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии [9]. Немногим уступая по своему каталитическому действию золоту и металлам платиновой группы, более дешевое нанопористое серебро является кандидатом для их замены в окислительно-восстановительных процессах [10, 11]. Для перспективных медицинских приложений важны антибактериальные свойства

этого материала, а для электро- и фототехники – чувствительность к УФ-излучению.

К настоящему времени в водных растворах определены условия и установлены некоторые основные закономерности протекания перколяционного деаллоинга, т.е. селективного растворения сплавов с образованием бинепрерывной структуры пор и лигаментов. Содержание активного компонента в сплаве должно быть, как правило, не меньше 40–60 мол. %, а прикладываемый потенциал или пропускаемый ток – обеспечивать такой режим электролиза, при котором скорость отвода ионов электроактивного металла вглубь электролита превышает скорость диффузии более благородного металла на поверхности остающейся металлической фазы [2, 12, 13]. В качестве активных компонентов сплавов с серебром чаще всего используют цинк [14–19] и алюминий [20, 21]; встречаются и более сложные композиции, например,  $\text{Se-Cu-Ag}$  [22],  $\text{Y-Mg-Ag}$  [23]. В качестве электролита применяют водные растворы кислот: серной [14–17], соляной [18] или азотной [16], реже нейтральные растворы [18]. В рабо-

те [23] проводили селективное растворение сплавов Y–Mg–M (M = Ni, Cu, Pd, Ag, Au) в водных растворах органических кислот, которые выполняли роль не только окислителей, но и поверхностно-активных веществ, замедляющих поверхностную диффузию металла.

Единичные исследования деаллоинга в низкотемпературных ионных жидкостях [24] лишь открывают возможности, связанные с применением неводных сред, стабильных при повышенных температурах. К числу их преимуществ по сравнению с водными растворами могут быть отнесены интенсификация процесса, отсутствие источников водорода и кислорода *in situ nascendi* и возможность управления формированием пористых структур посредством выбора температурного режима.

Основной идеей данного исследования является использование расплавленных солей в качестве электролитов для выяснения вопросов об особенностях высокотемпературного деаллоинга. Недавно нами были осуществлены первые шаги по исследованию такого специфического анодного растворения на примере сплавов Al–Au, Cu–Au, сортовой латуни в хлоридных и карбонатных расплавах [25, 26]. Было найдено, что деаллоинг указанных сплавов в расплавленных солевых смесях происходит ускоренно по сравнению с деаллоингом в водных растворах и может приводить к образованию микропористых структур (с размерами пор от 0.1 до десятков мкм). Совершенно очевидно проявилось влияние природы сплава и температуры процесса на форму и размер пор. Однако важные вопросы о роли фазового состава исходных сплавов, вариации температуры и параметров электролиза на морфологию получающегося пористого металла все еще ждут освещения.

В качестве объектов деаллоинга в настоящей работе выбраны два гомогенных сплава  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  и  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$ , а в качестве электролита – эвтектика  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$ , имеющая температуру плавления  $260^{\circ}C$ . Разность стандартных электродных потенциалов Zn и Ag в расплавах их хлоридов, вычисленная на основе термодинамических данных [27], составляет 0.74 В при температуре  $300^{\circ}C$ . Эта величина достаточно велика, чтобы обеспечить возможность селективного растворения цинка из сплава. Конкретной целью предлагаемой работы является изучение влияния различных условий электрохимического деаллоинга на форму и размеры пор в поверхностных слоях изучаемых сплавов в режиме перколяции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

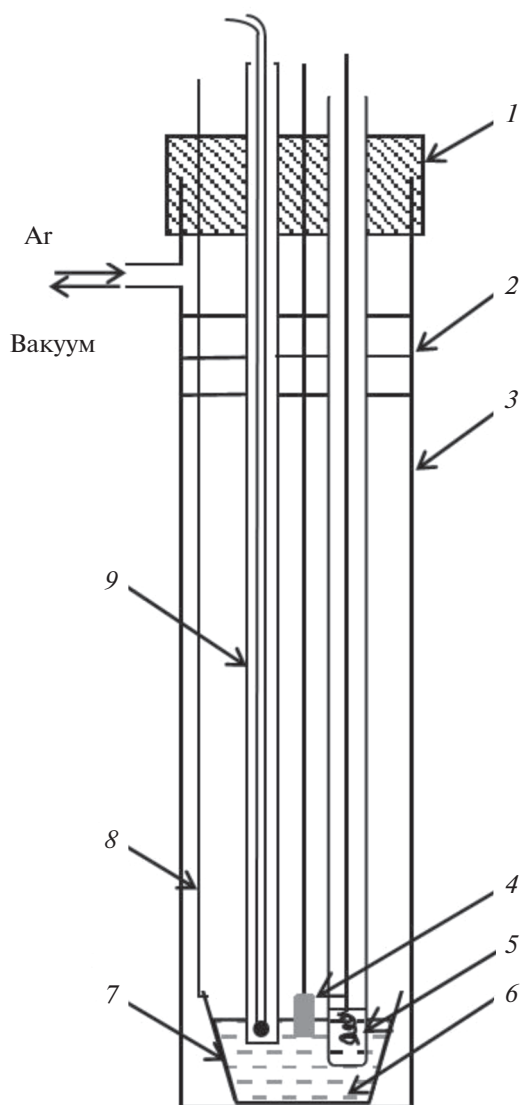
Сплавы Ag–Zn получали растворением кусочков серебряной проволоки (99.9 мас. % степени

чистоты) в расплавленном цинке марки “ч. д. а.” в кварцевой пробирке в атмосфере аргона под флюсом эвтектики  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$  при температуре  $680^{\circ}C$ . После гомогенизации металл зажимали в кварцевую трубочку с внутренним диаметром 3 мм. Изготовленные таким образом стержни разрезали на цилиндры высотой 25–30 мм, один из торцов которых шлифовали до зеркального блеска на металлографическом комплексе Struers (Struers ApS, Дания). Аттестацию сплавов проводили с помощью рентгеновского аппарата Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) и эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США).

Электролит готовили из солей марки “х. ч.”. Хлорид лития осушали, вымораживая влагу при температуре жидкого азота, хлорировали, а затем подвергали трехкратной зонной плавке для удаления кислородсодержащих примесей. Все дальнейшие манипуляции с хлоридом лития осуществляли в сухом боксе. Хлориды калия и цезия переплавляли на воздухе. Около 50 граммов солей в необходимых соотношениях сплавляли в инертной атмосфере и гомогенизировали при  $800^{\circ}C$  перед каждым экспериментом.

Измерения проводили в трехэлектродной ячейке (рис. 1) в атмосфере сухого очищенного аргона. Контейнером для расплава и вспомогательным электродом для поляризации служил тигель из стеклоуглерода СУ-1200. Хлоридсеребряный электрод сравнения Ag|эвтектика  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17} + 3 \text{ мол. \% } AgCl$  находился в алундовом чехле, микроотверстия в стенках которого обеспечивали контакт с рабочим электролитом. Величины всех потенциалов в работе приводятся относительно этого электрода.

При температуре  $300^{\circ}C$  рабочий электрод опускали в расплав на глубину 2–8 мм и производили измерения с использованием комплекса Autolab 302N (Metrohm, Швейцария). Деаллоинг проводили в потенциостатическом и гальваностатическом режимах, варьируя прикладываемый потенциал или силу тока, а также длительность электролиза. По окончании эксперимента электрод отмывали от соли дистиллированной водой и спиртом и визуально определяли границу контакта электрода с расплавом. Кажущуюся плотность тока вычисляли по формуле  $i = I/S_{\text{геом}}$ , где  $I$  – сила тока,  $S_{\text{геом}}$  – геометрическая площадь контакта электрода с расплавом. Микрорентгеновский анализ торцевой поверхности проводили на электронных микроскопах JSM-5900LV (Jeol, Япония) и TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия).



**Рис. 1.** Ячейка для электрохимических измерений: 1 – резиновая пробка, 2 – теплоотражающие экраны, 3 – кварцевая пробирка, 4 – сплав Ag–Zn, 5 – хлоридсеребряный электрод сравнения в алуновом чехле, 6 – солевой расплав, 7 – стеклоглеродный тигель, 8 – токоподвод (Мо), 9 – термопара.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным элементного химического анализа, составы полученных сплавов отвечают формулам  $Zn_{0,67}Ag_{0,33}$  и  $Zn_{0,46}Ag_{0,54}$ . Результаты рентгенофазового анализа приведены на рис. 2. На дифрактограмме сплава  $Zn_{0,67}Ag_{0,33}$  все имеющиеся пики совпадают с линиями спектра  $\epsilon$ -фазы системы Ag–Zn (PDF#25-1325). Пики на дифрактограмме сплава  $Zn_{0,46}Ag_{0,54}$  соответствуют гексагональной  $\zeta$ -фазе и нестабильной кубической  $\beta$ -фазе (PDF#29-1156 и PDF#29-1155 соответственно). При температуре выше  $274^\circ\text{C}$  обе эти модификации превращаются в  $\beta$ -фазу [28].

На рис. 3–4 представлены анодные потенциодинамические кривые исследованных образцов сплавов, а также чистых металлов, полученные при скорости развертки потенциала  $1\text{ мВ/с}$ . При увеличении анодного потенциала сплава  $Zn_{0,67}Ag_{0,33}$  (рис. 3а) плотность тока растет и достигает максимума при величине порядка  $-0,67\text{ В}$ , после чего уменьшается примерно в 4 раза. Причиной этого, по-видимому, является обеднение поверхности металла цинком и диффузионные затруднения при доставке его из объема сплава. На графике зависимости  $i(E)$  образца наблюдается плато в области потенциалов от  $-0,6\text{ В}$  вплоть до потенциала растворения серебра (около  $-0,25\text{ В}$ ).

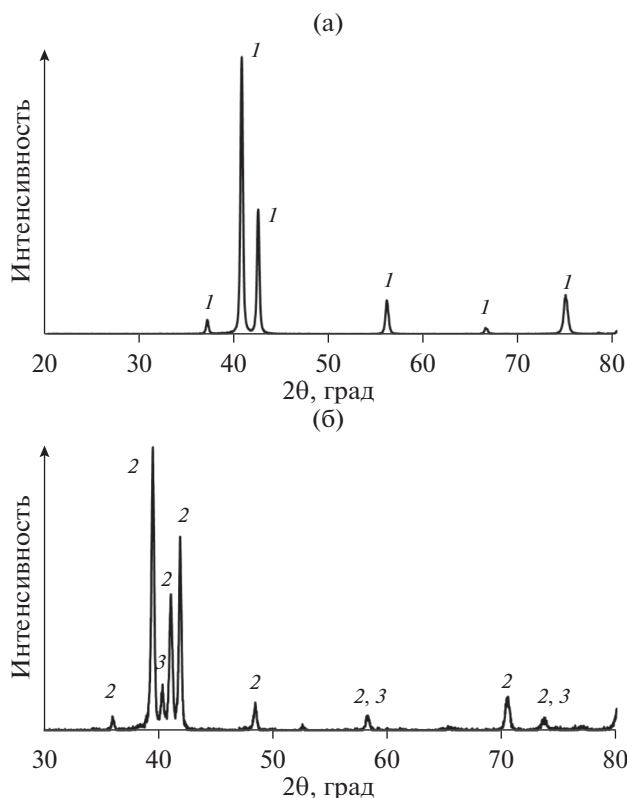


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  (а) и  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  (б): линии спектра фаз  $\epsilon$  (1) –  $\zeta$  (2),  $\beta'$  (3).

На поляризационной кривой сплава  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  (рис. 3б) положение пика растворения цинка смещено на 0.3 В в анодную сторону, и плотность тока в максимуме меньше по сравнению с кривой для образца  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$ . Растворение серебра начинается вблизи потенциала 0.1 В.

Потенциалы коррозии,  $E_{кор}$ , вычисленные для всех исследованных образцов на основании циклических вольт-амперных кривых, показаны на рис. 5.

Потенциалы, при которых плотность тока равна  $1 \text{ mA/cm}^2$ , обычно принимают за критический потенциал деаллоинга  $E_{кр}$  [29]. Найденные нами величины  $E_{кор}$  и  $E_{кр}$  приведены в табл. 1.

В потенциостатическом режиме электролиз проводили при потенциалах на 100–400 мВ положительнее критического потенциала деаллоинга. На рис. 6 представлены характерные хроноамперограммы исследованных сплавов: образец  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  растворяли при потенциале  $-0.60 \text{ В}$  (на 0.17 В положительнее критического потенциала деаллоинга для этого сплава), образец  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  – при  $-0.18 \text{ В}$  (на 0.34 В положительнее  $E_{кр}$ ). В обоих случаях в первые минуты наблю-

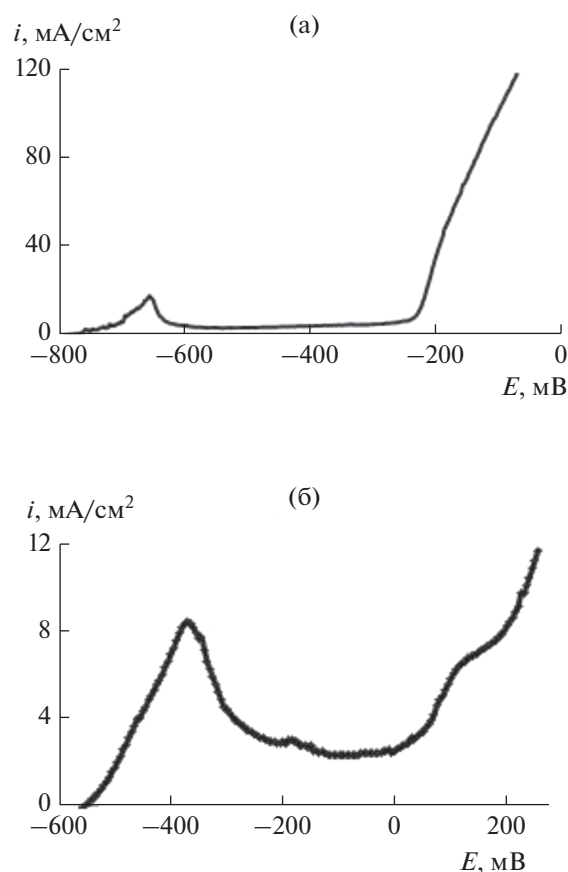
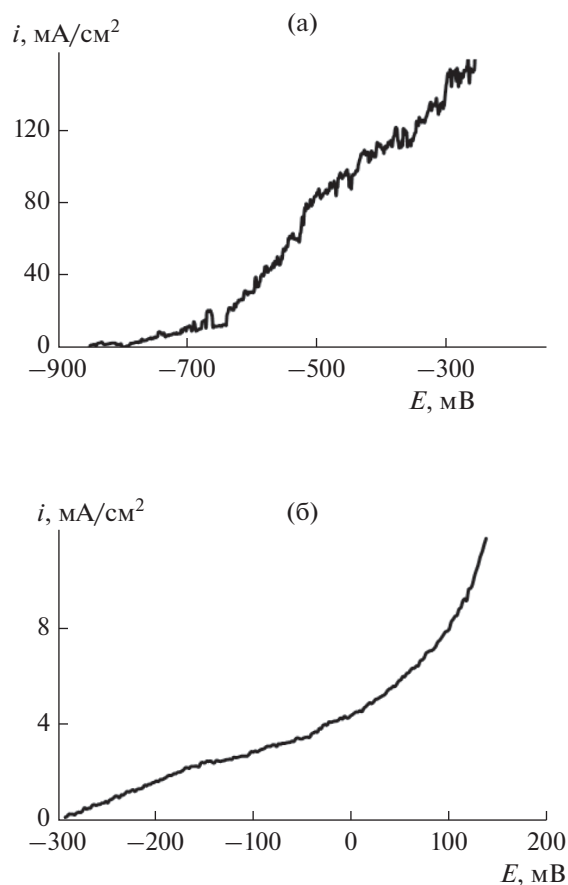


Рис. 3. Анодные потенциодинамические кривые сплавов  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  (а) и  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  (б) в расплаве  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$  при температуре  $300^\circ\text{C}$ .

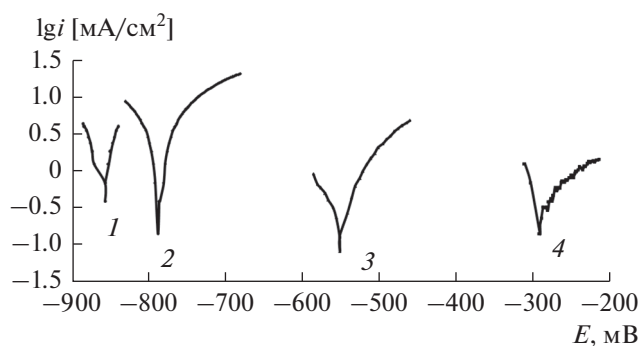
далось падение плотности тока на порядок, обусловленное интенсивным образованием пор.

На рис. 7 показаны микрофотографии поверхности образцов после деаллоинга в течение 30 мин, которые позволяют видеть начальный этап образования пор. Состав поверхности двух сплавов к этому моменту времени оказался существенно различным: содержание цинка в образце  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  уменьшилось лишь на несколько процентов, тогда как на поверхности сплава  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  осталось не более 1–3 мол. % Zn. Причиной этого, помимо более благородного исходного состава, может быть и то, что электролиз в этом случае протекал при потенциале, значительно более положительном относительно критического потенциала деаллоинга.

В гальваностатическом режиме плотность тока задавали в интервале  $20\text{--}50 \text{ mA/cm}^2$ . На рис. 8 представлены хронопотенциограммы изученных сплавов. При пропускании тока плотностью 20 и  $35 \text{ mA/cm}^2$  (рис. 8а, 8б) на сплаве  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  устанавливался потенциал порядка  $-0.06 \text{ В}$ , отвечаю-



**Рис. 4.** Анодные потенциодинамические кривые Zn (а) и Ag (б) в расплаве  $\text{LiCl}_{0.57}\text{CsCl}_{0.26}\text{KCl}_{0.17}$  при температуре  $300^\circ\text{C}$ .

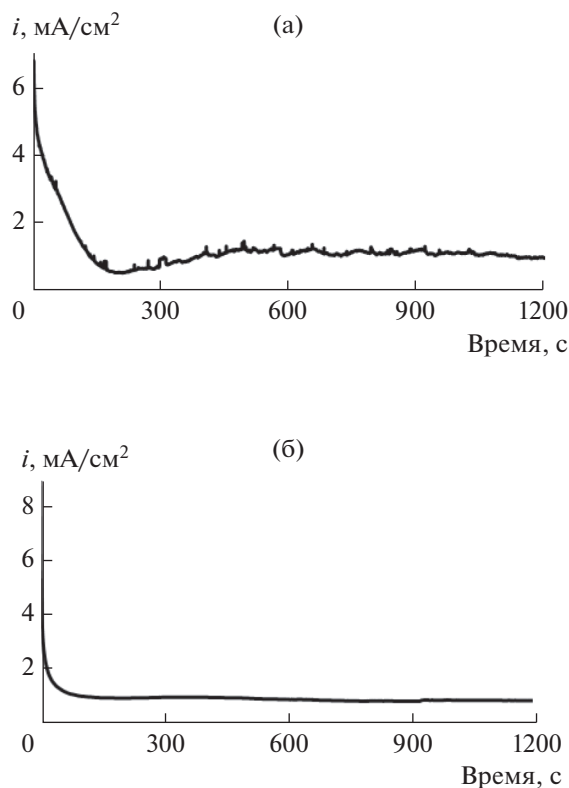


**Рис. 5.** Потенциалы коррозии Zn (1),  $\text{Zn}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}$  (2),  $\text{Zn}_{0.46}\text{Ag}_{0.54}$  (3), Ag (4) в расплаве  $\text{LiCl}_{0.57}\text{CsCl}_{0.26}\text{KCl}_{0.17}$  при температуре  $300^\circ\text{C}$ .

ший серебряной поверхности. Увеличение плотности тока до  $50 \text{ mA/cm}^2$  (рис. 8в) сдвигало потенциал поверхности в начальный момент времени в отрицательную сторону. Этот эффект, вероятно, обусловлен быстрым образованием глубоких пор

и (или) растворением серебра совместно с цинком. После этого поверхность приобретает все более положительный потенциал.

При гальваностатическом электролизе сплава  $\text{Zn}_{0.46}\text{Ag}_{0.54}$  даже при небольшой плотности тока



**Рис. 6.** Хроноамперограммы сплавов в расплаве  $\text{LiCl}_{0.57}\text{CsCl}_{0.26}\text{KCl}_{0.17}$  при температуре  $300^\circ\text{C}$ :  $\text{Zn}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}$ ,  $E = -600$  мВ (а);  $\text{Zn}_{0.46}\text{Ag}_{0.54}$ ,  $E = -170$  мВ (б).

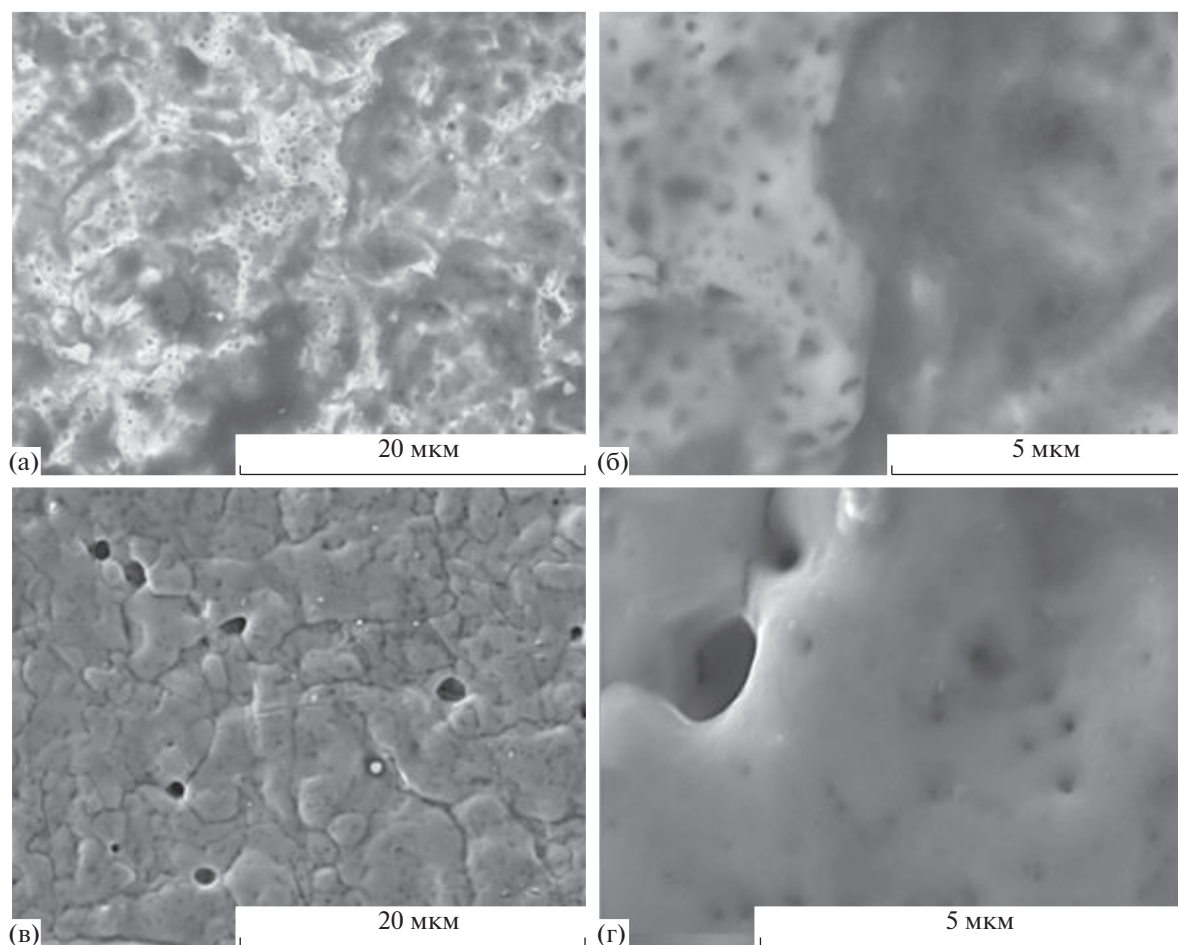
$7 \text{ mA/cm}^2$  поверхность металла очень быстро приобретала высокий положительный потенциал (рис. 8г) – становилась “серебряной”.

Микрофотографии поверхности сплава  $\text{Zn}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}$  после гальваностатического электролиза представлены на рис. 9. В результате деаллоинга при плотности тока  $35 \text{ mA/cm}^2$  в течение  $1800 \text{ с}$  (рис. 9д, 9е) сформировались пористые

структуры с сопоставимыми размерами пор и лигандов от  $0.5$  до нескольких микрон. Остаточное содержание цинка было около  $10 \text{ мол. \%}$ . Увеличение времени электролиза при немного меньшей плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$  (рис. 9а–9г) делало поверхность более ажурной за счет уменьшения размеров связок, тогда как диаметр пор оставался прежним. При этом поверхностный слой практически на  $100\%$  состоял из се-

**Таблица 1.** Потенциалы коррозии и критические потенциалы деаллоинга

Образец	Температура, $^\circ\text{C}$	$E, \text{ В}$	
		потенциал коррозии	критический потенциал деаллоинга
$\text{Zn}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}$	300	-0.79	-0.77
$\text{Zn}_{0.46}\text{Ag}_{0.54}$	300	-0.55	-0.52
Ag	300	-0.29	
Zn	300	-0.86	



**Рис. 7.** Микрофотографии поверхности сплавов после деаллоинга в течение 1800 с: а, б –  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$ ,  $E = -600$  мВ; в, г –  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$ ,  $E = -170$  мВ.

ребра. Похожие структуры были получены и при пропускании тока плотностью  $50 \text{ мА/см}^2$  в течение 1800 с (рис. 9ж, 9з), но они содержали много неудаленного цинка – до 20 мол. %.

Микрофотографии поверхности сплава  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  после гальваностатического электролиза представлены на рис. 10.

В результате деаллоинга при плотности тока  $7 \text{ мА/см}^2$  в течение 3600 с получена иерархическая структура, состоящая из лигаментов размером от 0.5 до 2 мкм и пор до 4 мкм, образующих сродки протяженностью 5–20 мкм с порами между ними до 10 мкм. Содержание цинка в этом поверхностном слое было близко к нулю. Морфология полученной таким способом фазы металлического серебра заметно отличается от более однородной структуры пор и лигаментов в случае больших значений силы тока. Скорее она напоминает сетку разветвленных дендритов, но с заметной связностью. Представляется поэтому ин-

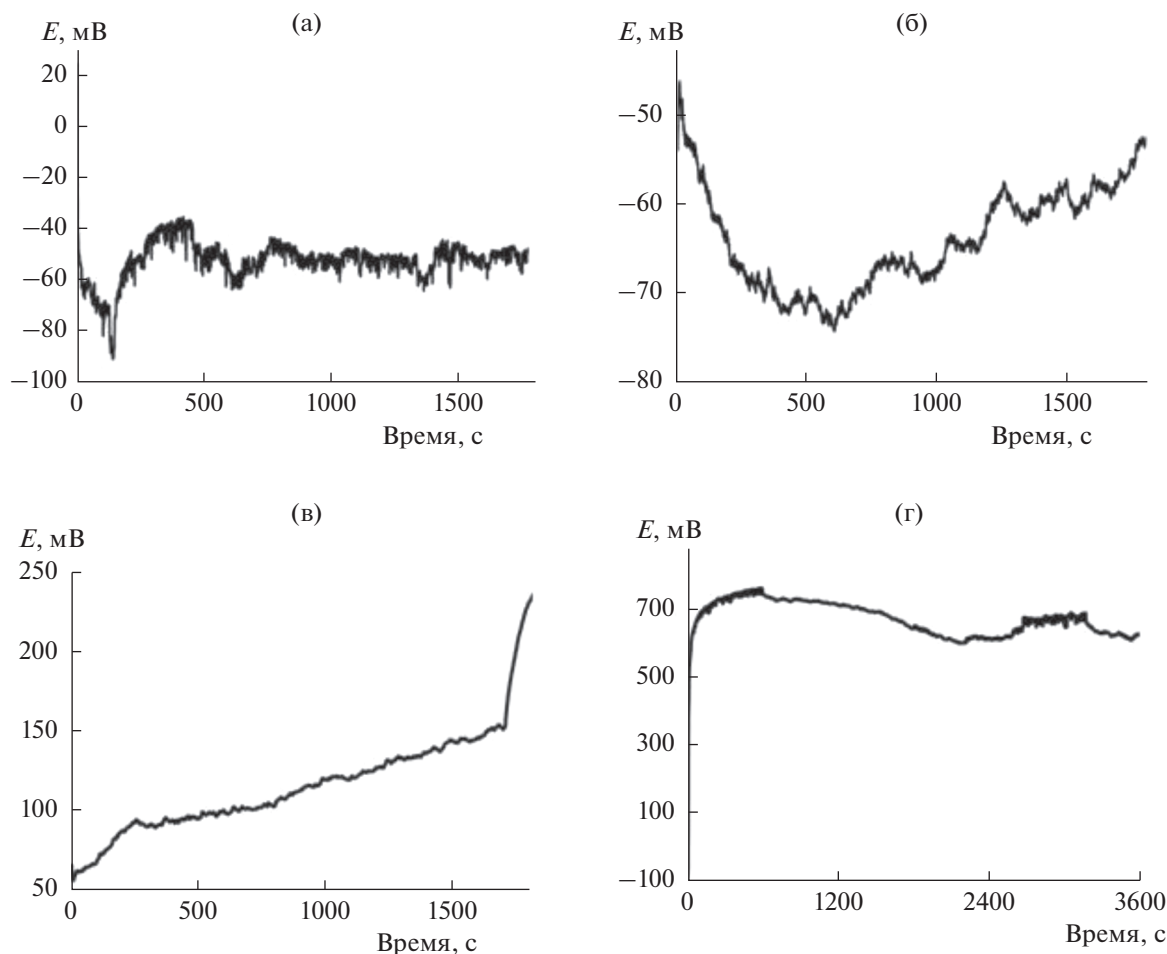
тересным исследовать в будущем и некоторые функциональные свойства полученных материалов, а именно: механические и электрокаталитические.

В табл. 2 обобщены условия и результаты проведенных экспериментов.

## ВЫВОДЫ

1. Показана возможность перколяционного деаллоинга однофазных сплавов  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  и  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  в эвтектике  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$  при температуре  $300^\circ\text{C}$  с получением ультрапористых металлов различающейся морфологии.

2. Установлено, что практически полное удаление цинка с поверхности достигается при деаллоинге в гальваностатическом режиме при плотности тока порядка 20 в случае  $\epsilon$ -фазы и  $7 \text{ мА/см}^2$  для  $\beta$ -фазы сплава Ag–Zn. Селективность растворения сплава уменьшается с увеличением плотности тока.

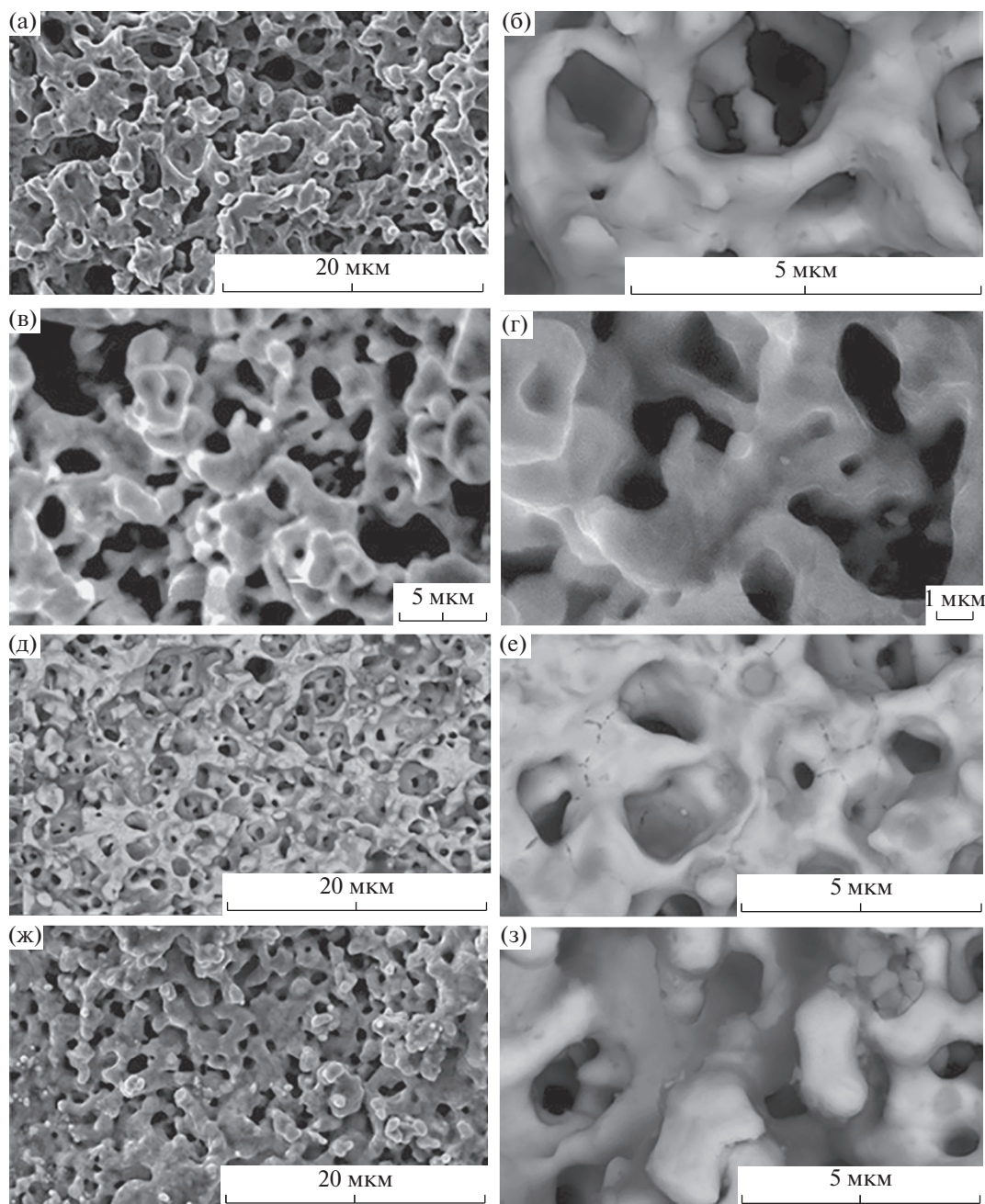


**Рис. 8.** Хронопотенциограммы сплавов  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  (а–в) и  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  (г) в расплаве  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$  при плотности тока,  $mA/cm^2$ : 20 (а), 35 (б), 50 (в), 7 (г).

**Таблица 2.** Условия и результаты электрохимического деаллоинга

Сплав	Потенциал деаллоинга, В	Плотность тока, $mA/cm^2$	Время деаллоинга, с	Размер пор, мкм	Остаточное содержание Zn, мол. %
$Zn_{0.67}Ag_{0.33}$	-0.60	20	1800	Редкие поры и углубления 0.1–1	63
	-0.55		2430	0.5–2	10
			2340	0.5–2	≈0
	-0.55		12600	1–5	10
			1800	0.5–1	10
			1800	1–3	20
$Zn_{0.46}Ag_{0.54}$	-0.18	7	1800	Редкие поры и углубления 0.1–1	1–3
			3600	0.5–4; 5–20	≈0





**Рис. 9.** Микрофотографии поверхности сплава  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  после деаллоинга в расплаве  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$  при плотности тока,  $mA/cm^2$ : 20 (а–г), 35 (е–д) и 50 (ж, з). Время электролиза, с: 2300 (а, б), 12600 (в, г) и 1800 (д–з).

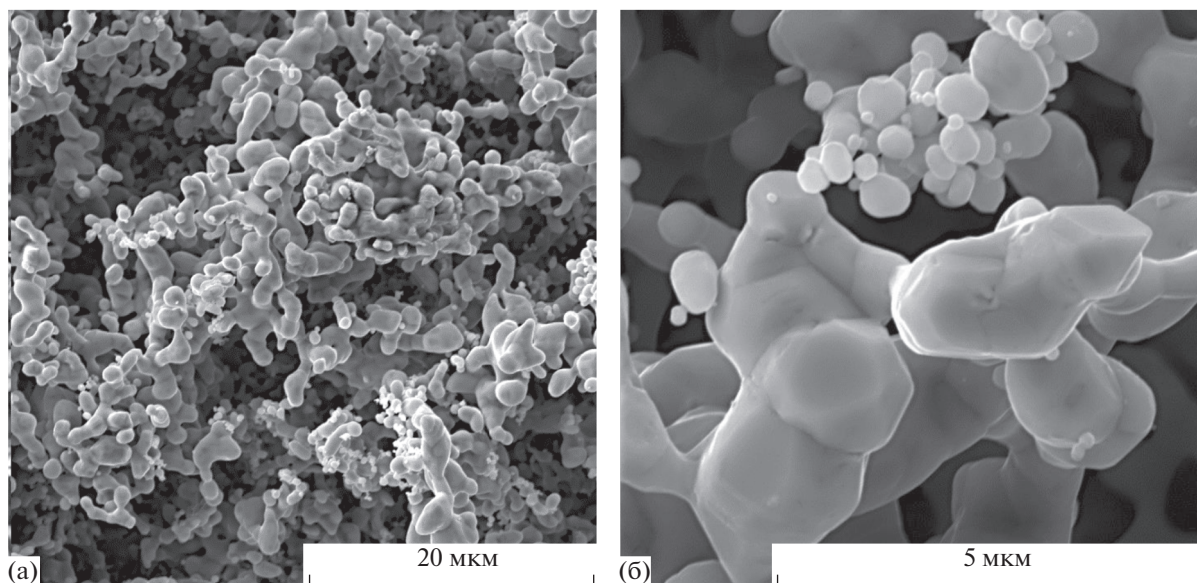
3. В результате гальваностатического деаллоинга сплава  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  образуются характерные пористые однородные структуры с примерно одинаковыми размерами пор и лигаментов, лежащими в диапазоне 0.5–5 мкм.

4. При гальваностатическом деаллоинге сплава  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  получены дендритные структуры, образованные ветвящимися кораллитами с ха-

рактерными размерами агломератов порядка 0.5–4 и 5–20 мкм.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН. Авторы благодарят А.А. Пан-



**Рис. 10.** Микрофотографии поверхности сплава  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  после деаллоинга при плотности тока  $7 \text{ mA/cm}^2$  в течение 3600 с.

кратова, В.Б. Малкова, Б.Д. Антонова, Н.И. Москаленко за проведенные анализы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00267а).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang, J. and Li, Ch.M., Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, p. 7016.
- Weissmüller, J. and Sieradzki, K., Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior, *MRS Bulletin*, 2018, vol. 43, p. 14.
- Delgado, J., Benkirane, A., Claver, C., Curulla-Ferre, D., and Godard, C., Advanced in the preparation of highly selective nanocatalysts for the semi-hydrogenation of alkynes using colloidal approaches, *Dalton Transaction*, 2017, vol. 46, p. 12381.
- Yang, W., Ma, W., Zhang, Zh., and Zhao, Ch., Ligands size-dependent electrocatalytic activity of nanoporous Ag network for  $CO_2$  reduction, *Faraday Discuss.*, 2018, vol. 210, p. 289.
- Li, Zh., Lu, X., Li, B., Lu B., and Wang, Q., Research on Electrochemical Oxidation of Formaldehyde on the Nanoporous Silver Electrode in Alkaline Solution, *ECS Electrochem. Letters*, 2015, vol. 4, p. H24.
- Barsuk, D., Zadick, A., Chatenet, M., Georganakis, K., Panagiotopoulos, N., Champion, Y., and Alberto Moreira, J., Nanoporous silver for electrocatalysis application in alkaline fuel cells, *Materials & Design*, 2016, vol. 111, p.528.
- Zhang, Y., Luc, W., Hutchings, G.S., and Jiao, F., Photoelectrochemical Carbon Dioxide Reduction Using a Nanoporous Ag Cathode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, P. 24652.
- Su, L. and Gan, Y.X., Nanoporous Ag–Sn anodes for energy conversion in photochemical fuel cells, *Materials & Design*, 2016, vol. 111, p. 528.
- Ma, Ch., Trujillo, M.J., and Camden, J.P., Nanoporous Silver Film Fabricated by Oxygen Plasma: A Facile Approach for SERS Substrates, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 23978.
- Detsi, E., Sánchez Sellès, M., Onck Jeff, Th, p., and Hosson, M.De., Nanoporous silver as electrochemical actuator, *Scripta Materialia*, 2013, vol. 69, p. 195.
- Lizhi, Y., Luhua, J., Tianran, Zh., Guoxiong, W., Suli, W., Xinhe, B., and Gongquan, S., Electrochemically synthesized freestanding 3D nanoporous silver electrode with high electrocatalytic activity, *Catalysis Science & Technology*, 2016, vol. 6, p. 7163.
- Маршаков, И.К., Введенский, А.В., Кондрашин, В.Ю., Боков, Г.А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*, Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. 1988. 208 с. [Marshakov, I.K., Vvedensky, A.V., Kondrashin, V.Yu., and Bokov, G.A. *Anodic dissolution and selective corrosion of alloys* (in Russian), Voronezh: Voronezh. University, 1988. 208 p.]
- Перцов, Н.В., Зозуля, В.В., Прокопенко, В.А. Образование пористого материала при электрохимическом выщелачивании гомогенного золотосодержащего сплава. *Коллоид. журн.* 2000. Т. 62. С. 133.

- [Pertsov, N.V., Zozulya, V.V., and Prokopenko, V.A., Process of self organization of ultradispersed structures during alloy selective dissolution, *Colloid J.* (in Russian), 2000, no. 1(62), p. 133.]
14. Li, Zh., Wang, D., Li, B., and Lua, The dealloying kinetics of  $\text{Ag}_{25}\text{Zn}_{75}$  in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. K223.
  15. Li, Z.Q., Li, B.Q., Qin, Z. X., and Lu, X., Fabrication of porous Ag by dealloying of Ag–Zn alloys in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution, *J. Mater. Sci.*, 2010, vol. 45, p. 6494.
  16. Li, Zh., Lu, X., and Qin, Z., Formation of Nanoporous Silver by Dealloying  $\text{Ag}_{22}\text{Zn}_{78}$  Alloy at Low Temperature in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, p. 3564.
  17. Li, Zh., Bai, L., and Lu, X., Inhomogeneity of bulk nanoporous silver fabricated via dealloying Ag–Zn alloy in sulphuric acid, *IET Micro & Nano Letters*, 2013, vol. 8, p. 805.
  18. Zhang, Ch., Sun, J., Xu, J., Wang, X., Ji, H., Zhao, Ch., and Zhang, Zh., Formation and microstructure of nanoporous silver by dealloying rapidly solidified Zn–Ag alloys, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 63, p. 302.
  19. Li, Zh., Wang X., and Lu X., Refinement of Nanoporous Silver by Adding Surfactant to the Electrolyte, *ECS Electrochem. Letters*, 2014, vol. 3, p. C13.
  20. Zhao, X., Wang, F., Li, R.W., Zhang, J.C., and Huang, M.Wu., Effect of Ag Content on Phase Evolution during the De-Alloying of Ag–Al Alloy: Combining the Electrochemical Noise with the Wavelet and Analysis, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 11150.
  21. Song, T., Gao Y., Zhang, Zh., and Zhai, Q., Dealloying behavior of rapidly solidified Al–Ag alloys to prepare nanoporous Ag in inorganic and organic acidic media, *Cryst. Eng. Comm.*, 2011, vol. 13, p. 7058.
  22. Li, G., Song, X., Lu, F., and Sun, Zh., Formation and control of nanoporous Ag through electrochemical dealloying of the melt-spun Cu–Ag–Ce alloys, *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, p. 1612.
  23. Xu, H. and Zhang, T., Formation of ultrafine spongy nanoporous metals (Ni, Cu, Pd, Ag and Au) by dealloying metallic glasses in acids with capping effect, *Corr. Sci.*, 2019, vol. 153, p. 1.
  24. Yeh, F.-H., Tai, Ch.-Ch., Huang, J.-F., and Sun, I.-W., Formation of Porous Silver by Electrochemical Alloying / Dealloying in a Water-Insensitive Zinc Chloride-1-ethyl-3-methyl Imidazolium Chloride Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, p. 5215.
  25. Ситников, Л.В., Кулик, Н.П., Ткачев, Н.К., Панкратов, А.А., Малков, В.Б., Ивенко, В.М., Молчанова, Н.Г., Москаленко, Н.И., Антонов, Б.Д. Селективное анодное растворение сплавов золота в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия, калия, натрия. *Расплавы*. 2018. № 4. С. 463. [Sitnikov, L.V., Kulik, N.P., Tkachev, N.K., Pankratov, A.A., Malkov, V.B., Ivenko, V.M., Molchanova, N.G., Moskalenko, N.I., and Antonov, B. D., Selective Anode Dissolution of Gold Alloys in a Molten Eutectic Mixture of Cesium, Potassium, Sodium Chlorides, *Rasplavy* (in Russian), 2018, no. 4, p. 463.]
  26. Никитина, Е.В., Казаковцева, Н.А., Ткачев, Н.К., Карфидов, Э.А., Майков, М.А., Малков, В.Б. Селективное растворение латуни в расплавленной эвтектической смеси карбонатов лития, натрия, калия. *Расплавы*. 2017. № 6. С. 565. [Nikitina, E.V., Kazakovtseva, N.A., Tkachev, N.K., Karfidov, E.A., Maikov, M.A., and Malkov, V.B., Selective Dissolve of Brass in the Melted Evetectic Mixture of Carbonates of Lithium, Sodium, Potassium, *Rasplavy* (in Russian), 2017, no. 6, p. 565.]
  27. HSC 6.12. Outotec Reseach Oy, 1974–2007.
  28. Лякишев, Н.П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*, М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. С. 109–110. [Lyakishev, N.P., *Diagrams of the state of binary metal systems* (in Russian), М.: Mashinostroyeniye, 1996. V. 1. P. 109–110.]
  29. Xu, J., Wang, Y., and Zhang, Zh., Potential and Concentration Dependent Electrochemical Dealloying of  $\text{Al}_2\text{Au}$  in Sodium Chloride Solutions, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 5689.