

Научная статья  
УДК 544.478  
doi: 10.17223/24135542/40/15

## Комбинация USPEX/DFT-подхода и РФА для идентификации стабильных фаз Pd–Fe

**Мария Петровна Щербакова-Санду<sup>1</sup>, Семён Андреевич Гулевич<sup>2</sup>,**  
**Евгений Павлович Мещеряков<sup>3</sup>, Юрий Афанасьевич Абзаев<sup>4</sup>,**  
**Сергей Александрович Гуда<sup>5</sup>, Александр Александрович Бузаев<sup>6</sup>,**  
**Людмила Павловна Борило<sup>7</sup>, Алексей Сергеевич Князев<sup>8</sup>,**  
**Ирина Александровна Курзина<sup>9</sup>**

*1, 2, 3, 6, 7, 8, 9 Томский государственный университет, Томск, Россия*

*4 Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия*

*5 Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

<sup>1</sup> mpsandu94@gmail.com

<sup>2</sup> semen20200@gmail.com

<sup>3</sup> meevegeni@mail.ru

<sup>4</sup> abzaev2010@yandex.ru

<sup>5</sup> gudasergey@yandex.ru

<sup>6</sup> buzaev92@icloud.com

<sup>7</sup> borilo@mail.ru

<sup>8</sup> knyazev@ectcenter.com

<sup>9</sup> kurzina99@mail.ru

**Аннотация.** Представлено комплексное теоретико-экспериментальное исследование биметаллических нанокатализаторов на основе палладия и железа (Pd–Fe), сочетающее методы моделирования *ab initio*, эволюционного структурного поиска и рентгеноструктурного анализа. С использованием эволюционного алгоритма USPEX в связке с теорией функционала плотности (DFT) предсказаны термодинамически стабильные атомные конфигурации нанокластеров Pd–Fe в диапазоне составов Pd:Fe = 1:1–20:1 и размеров 13–55 атомов. На основании полученных данных сформирована кристаллографическая база эталонных интерметаллических фаз, включая известные соединения FePd, Fe<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>, FePd<sub>3</sub> и более сложные низкосимметричные структуры Fe<sub>2</sub>Pd<sub>10</sub> и Fe<sub>2</sub>Pd<sub>16</sub>. Экспериментальный синтез катализаторов на носителе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с последующим трехэтапным термическим восстановлением позволил получить наночастицы переменного состава. Идентификация фазового состава синтезированных образцов выполнена методом Ритвельда с использованием созданной базы. Установлено, что фазовое равновесие в системе Pd–Fe нелинейно зависит от стехиометрического соотношения компонентов: при низком содержании Pd доминирует фаза Fe<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>, с увеличением концентрации палладия наблюдается появление фаз FePd<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Pd<sub>10</sub> и Fe<sub>2</sub>Pd<sub>16</sub>. Расчеты адгезионной и поверхностной энергий показали, что упорядоченные фазы состава FePd, Fe<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub> и FePd<sub>3</sub> обладают повышенной реакционной способностью, что делает их перспективными для катализитических приложений. Результаты работы демонстрируют эффективность синергии цифрового проектирования материалов и экспериментальной верификации для рационального создания высокоактивных и селективных биметаллических катализаторов.

**Ключевые слова:** биметаллические катализаторы, Pd–Fe, USPEX, метод Ритвельда, интерметаллические фазы

**Благодарности:** Исследование проводилось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2025-607 от 01.07.2025).

**Для цитирования:** Щербакова-Санду М.П., Гулевич С.А., Мещеряков Е.П., Абзаев Ю.А., Гуда С.А., Бузаев А.А., Борило Л.П., Князев А.С., Курзина И.А. Комбинация USPEX/DFT-подхода и РФА для идентификации стабильных фаз Pd–Fe // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 143–156. doi: 10.17223/24135542/40/15

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/15

## Combining USPEX/DFT Approach and XRD for Identifying Stable Pd–Fe Phases

Mariya P. Shcherbakova-Sandu<sup>2</sup>, Semyon A. Gulevich<sup>2</sup>,  
Eugene P. Meshcheryakov<sup>3</sup>, Yurij A. Abzaev<sup>4</sup>, Sergey A. Guda<sup>5</sup>,  
Aleksander A. Buzaev<sup>6</sup>, Lyudmila P. Borilo<sup>7</sup>, Alexey S. Knyazev<sup>8</sup>,  
Irina A. Kurzina<sup>9</sup>

<sup>1, 2, 3, 6, 7, 8, 9</sup> Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

<sup>4</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russian Federation

<sup>5</sup> Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

<sup>1</sup> mpsandu94@gmail.com

<sup>2</sup> semen20200@gmail.com

<sup>3</sup> meevgenni@mail.ru

<sup>4</sup> abzaev2010@yandex.ru

<sup>5</sup> gudasergey@yandex.ru

<sup>6</sup> buzaev92@icloud.com

<sup>7</sup> borilo@mail.ru

<sup>8</sup> knyazev@ectcenter.com

<sup>9</sup> kurzina99@mail.ru

**Abstract.** This work presents a comprehensive theoretical and experimental study of bimetallic palladium–iron (Pd–Fe) nanocatalysts, combining *ab initio* modeling, evolutionary structure search, and X-ray diffraction analysis. Using the evolutionary algorithm USPEX coupled with Density Functional Theory (DFT), thermodynamically stable atomic configurations of Pd–Fe nanoclusters were predicted for compositions in the range of Pd:Fe = 1:1 to 20:1 and cluster sizes of 13–55 atoms. Based on the results, a crystallographic database of reference intermetallic phases was compiled, including known compounds such as FePd, Fe<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>, and FePd<sub>3</sub>, as well as more complex, low-symmetry structures like Fe<sub>2</sub>Pd<sub>10</sub> and Fe<sub>2</sub>Pd<sub>16</sub>. The catalysts were synthesized on a γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support followed by a three-stage thermal reduction treatment, yielding nanoparticles of variable composition. Phase identification of the synthesized samples was performed using the Rietveld method and the created database. It was established that the phase equilibrium in the Pd–Fe system non-linearly depends on the stoichiometric ratio of the components: the Fe<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub> phase dominates at low Pd content, while an

increase in palladium concentration leads to the formation of  $\text{FePd}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Pd}_{10}$ , and  $\text{Fe}_2\text{Pd}_{16}$  phases. Calculations of adhesion and surface energies revealed that the ordered phases  $\text{FePd}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Pd}_4$ , and  $\text{FePd}_3$  exhibit high reactivity, making them promising for catalytic applications. The results demonstrate the efficacy of a synergistic approach combining digital materials design with experimental verification for the rational creation of highly active and selective bimetallic catalysts.

**Keywords:** bimetallic catalysts, Pd-Fe, USPEX, Rietveld method, intermetallic phases

**Acknowledgments:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2025-607 от 01.07.2025).

**For citation:** Shcherbakova-Sandu, M.P., Gulevich, S.A., Meshcheryakov, E.P., Abzaev, Yu.A., Guda, S.A., Buzaev, A.A., Borilo, L.P., Knyazev, A.S., Kurzina, I.A. Combining USPEX/DFT Approach and XRD for Identifying Stable Pd-Fe Phases. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 143–156. doi: 10.17223/24135542/40/15

## **Введение**

Биметаллические катализаторы на основе палладия и железа (Pd–Fe) привлекают все большее внимание в области гетерогенного катализа благодаря их уникальным функциональным свойствам, сочетающим высокую катаитическую активность палладия и экономическую доступность, экологическую совместимость и ферромагнитные характеристики железа [1–3]. Взаимодействие между компонентами в Pd–Fe-системах способствует проявлению синергетических эффектов – как электронного (лигандного), так и геометрического (деформационного) характера, что позволяет тонко «настраивать» адсорбционные и реакционные свойства активных центров [4]. Вследствие этого Pd–Fe-нанокатализаторы проявляют высокую эффективность в таких технологически значимых процессах, как селективное гидрирование органических соединений [5], электрохимическое выделение водорода (HER) [3], окисление муравьиной кислоты (FAOR) [6], а также катаитическое разложение формиата натрия и гидролиз химических гидридов для генерации чистого водорода [2].

Однако каталитические характеристики систем Pd–Fe довольно чувствительны к ихnanoструктуре: атомному распределению, морфологии, степени сегрегации компонентов и природе поверхностных слоев [7]. Даже при фиксированном мольном соотношении Pd:Fe возможны тысячи структурных изомеров – от структуры типа «ядро–оболочка» (Pd-shell/Fe-core или наоборот) до полностью гомогенных сплавов или фазово-разделенных агрегатов [4]. Такое структурное разнообразие обусловливает широкий спектр энергетических ландшафтов и каталитических свойств, что делает традиционный эмпирический подход к синтезу и оптимизации данных материалов весьма неэффективным.

В этих условиях методы *in silico*-проектирования становятся ключевым инструментом для предсказания термодинамически стабильных и каталити-

чески активных конфигураций биметаллических нанокластеров. В частности, эволюционный алгоритм USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) позволяет без априорных предположений исследовать огромное конфигурационное пространство и выявлять глобальные и локальные энергетические минимумы для заданных состава и размера кластера [8]. В последние годы USPEX в сочетании с методами теории функционала плотности (DFT) уже продемонстрировал высокую эффективность при моделировании Pd-содержащих биметаллических систем, включая Pd–Ni и Pd–Cu [7, 9], а недавно – и Pd–Fe-кластеры малой размерности [7].

Перспективным направлением, дополняющим эволюционное моделирование, является интеграция данных USPEX / DFT с методами искусственного интеллекта (ИИ) и машинного обучения (МО). Такие гибридные подходы позволяют ускорить скрининг каталитически перспективных структур, выявлять скрытые корреляции между геометрическими / электронными характеристиками активных центров и их реакционной способностью, а также строить надежные предсказательные модели на основе ограниченных обучающих выборок [10–12]. В рамках парадигмы цифрового материаловедения подобные стратегии открывают путь к рациональному, «от структуры к свойству» проектированию новых поколений катализаторов с заданными функциональными характеристиками.

Настоящая работа посвящена систематическому экспериментальному (рентгеноструктурный анализ) и теоретическому исследованию структурного ландшафта Pd–Fe-нанокластеров (13–55 атомов) в широком диапазоне составов ( $\text{Pd:Fe} = 1:1\text{--}50:1$ ) с использованием эволюционного алгоритма USPEX в связке с DFT-расчетами и элементами анализа данных на основе ИИ. Цель исследования – выявление термодинамически предпочтительных атомных конфигураций, анализ их склонности к сегрегации и интерметаллическому упорядочению, а также установление связи между предсказанными структурами и потенциальной каталитической активностью. Полученные результаты формируют основу для экспериментального синтеза и направленной оптимизации Pd–Fe-катализаторов в прикладных реакциях.

## **Объекты и методы**

Биметаллические катализаторы Pd–Fe синтезировали методом пропитки предварительно дегазированного носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (125–250 мкм) раствором ацетилацтонатов палладия и железа в ледяной уксусной кислоте. После пропитки и сушки при 80°C в течение 18 ч образцы подвергали трехстадийной термической обработке в потоке газа (60 мл/мин): прокаливанию в аргоне при 525°C, окислению в кислороде при 375°C и восстановлению в водороде при 525°C (на всех стадиях нагрев 1 град./мин, выдержка 2 ч) для удаления органических лигандов и формирования металлических наночастиц. Полученные катализаторы маркировали в соответствии с мольным соотношением Pd:Fe.

Идентификация фазового состава и уточнение кристаллографических параметров синтезированныхnanoструктур проводились методом рентгеновской

дифракции на дифрактометре Miniflex 600 в геометрии Брэгга–Брентано с использованием Cu К $\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Измерения выполнялись в угловом диапазоне  $2\theta = 10\text{--}90^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и временем счета 2 с на точку. Для обработки дифракционных данных и полнопрофильного анализа использовался метод Ритвельда. Качество аппроксимации экспериментальных данных оценивалось по фактору достоверности  $R_{wp}$ .

Для фазы Pd параметр решетки определяли путем корректировки шкалы по  $2\theta$ :

$$2\theta_2 = 2 \sin^{-1} \frac{\sin 2\theta_1}{\xi},$$

где  $2\theta_1$  – положение пика до уточнения;  $2\theta_2$  – положение пика после уточнения;  $\xi$  – параметр, характеризующий степень сжатия или растяжения ячейки относительно начальных значений. Таким образом, после уточнения параметра масштаба  $\xi$  рассчитывался параметр решетки.

Параметр решетки для фазы Pd уточнялся путем коррекции шкалы  $2\theta$  с использованием коэффициента масштаба:

$$a_{refined} = \xi * a_{initial}.$$

Для описания экспериментальных дифрактограмм использовалась модель, включающая три основных вклада:

$$I_{calc}(2\theta) = \sum_{i=0}^5 a_i \cdot 2\theta^i + S_{SPT} I_{SPT}(2\theta) + S_{CTLST} I_\Sigma(2\theta, \mu, \sigma),$$

где первое слагаемое – полиномиальный фон  $a_0, \dots, a_5$  (6-й степени);  $S_{SPT} I_{SPT}(2\theta)$  – вклад от дифракционной картины носителя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $S_{CTLST} I_\Sigma(2\theta, \mu, \sigma)$  – вклад от наночастиц катализатора.

Оптимизация 11 параметров модели (коэффициенты фона, шкальные множители, параметры распределения частиц по размерам  $\mu$ ,  $\sigma$ , коэффициент масштаба решетки  $\xi$ ) проводилась с использованием модуля *curve\_fit* из библиотеки *SciPy* в среде программирования *Python*.

Средний размер и дисперсность наночастиц определялись путем аппроксимации экспериментальной дифракционной картины линейной комбинацией профилей, рассчитанных для частиц разного размера, в рамках подхода, разработанного Cervellino:

$$I_\Sigma(2\theta, \mu, \sigma) = \sum_{i=1}^N P_i(d_i, \mu, \sigma) I_i(2\theta).$$

Вероятностный множитель  $P_i$  задавался логнормальным распределением:

$$P_i(d_i, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{d_i} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln d_i - \mu}{\sigma} \right)^2 \right],$$

где  $\mu$ ,  $\sigma$  – параметры распределения, а средний размер частиц вычислялся как

$$d^{AVG} = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}}.$$

Согласие между расчетной и экспериментальной дифракционной картиной оценивалось с помощью взвешенного фактора сходимости  $R_{wp}$ , скорректированного на фоновую интенсивность:

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i^N w_i (I_{oi} - I_{ci} - I_{bi})^2}{\sum_i^N w_i (I_{oi} - I_{bi})^2} \right]^{1/2} \times 100\%,$$

где  $I_{oi}$  – интенсивность в  $i$ -й точке экспериментальной дифрактограммы смеси;  $I_{ci}$  – интенсивность в  $i$ -й точке рассчитанной дифрактограммы;  $I_{bi}$  –

фоновая интенсивность в  $i$ -й точке;  $w_i = 1/I_{oi}$  – вес в  $i$ -й точке;  $N$  – размер анализируемого массива данных.

Для идентификации наблюдаемых фаз и анализа их термодинамической стабильности были использованы обширные кристаллографические базы данных, содержащие результаты расчетов из первых принципов (*ab initio*): OQMD (Open Quantum Materials Database) и Materials Project. Эти базы предоставляют информацию о кристаллической структуре, параметрах элементарной ячейки и статической энергии решетки при 0 К для тысяч неорганических соединений.

Для системы Pd–Fe был дополнительно проведен независимый прогноз стабильных кристаллических фаз с переменным составом с помощью кода USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography). Расчеты выполнялись на суперкомпьютере «Блохин» Международного исследовательского института интеллектуальных материалов ЮФУ. Размер популяции: 30 структур на поколение. Доли генерационных операторов: 50% – наследственность, 30% – случайные структуры, 20% – мутации. Отбор: 60% лучших структур переходили в следующее поколение. Количество шагов оптимизации (VASP) – 6.

Все расчеты в рамках теории функционала плотности, использованные в базах данных и в связке с USPEX, были выполнены в обобщенном градиентном приближении (GGA). Волновые функции валентных электронов раскладывались в плоскозволновом базисе с высокой энергией обрезания 330 эВ. Критерий сходимости по полной энергии составлял  $\sim 0.5 \cdot 10^{-6}$  эВ/атом, что обеспечивает высокую точность определения энергий решеток.

Пространственное распределение атомов в элементарных ячейках идентифицированных фаз визуализировалось с использованием программного обеспечения для анализа кристаллических структур VESTA на основе полученных кристаллографических данных (параметры ячейки, позиции атомов, пространственная группа).

## Результаты

Экспериментальное исследование процессов осаждения и анодного окисления двойных сплавов Pd–Fe в электролитах разной природы показало, что на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формируются в условиях равномерного анодного растворения наноструктурные частицы Pd–Fe переменного состава. Фазовая диаграмма двойного сплава Pd–Fe приведена на рис. 1. Палладий (Pd) и железо (Fe) обладают неограниченной растворимостью в жидком состоянии, что позволяет формировать сплавы с различными концентрациями компонентов. При понижении температуры происходит кристаллизация с образованием непрерывного ряда твердых растворов аустенитного класса. Линии ликвидуса и солидуса пересекаются в точке минимума, расположенной при температуре 1 304°C и концентрации 48 ат. % Pd. Температура перитектики составляет 1 310°C при 50 ат. % Pd. В твердом состоянии аустенитные растворы ( $\gamma$ -Fe, Pd) претерпевают полиморфные превращения, а также образуют

интерметаллические соединения, такие как FePd ( $\gamma_1$ ) и FePd<sub>3</sub> ( $\gamma_2$ ). Было установлено образование монотектоида [13] при температуре  $815 \pm 20^\circ\text{C}$ , при этом растворимость Pd в  $\alpha$ -Fe составляет около 3,5 ат. %. Критическая температура монотектоидного купола составляет примерно  $900^\circ\text{C}$ , а монотектическая горизонталь простирается до 23 ат. % Pd. Эвтектоид между  $\alpha$ -Fe и упорядоченной фазой FePd наблюдается при температуре  $620^\circ\text{C}$  и содержании 43 ат. % Pd. Максимальная температура образования FePd<sub>3</sub> составляет  $820 \pm 20^\circ\text{C}$ , что выше, чем для FePd ( $790 \pm 20^\circ\text{C}$ ). Обе упорядоченные фазы образуют эвтектоид при температуре  $760 \pm 30^\circ\text{C}$  и содержании 61,5 ат. % Pd. Двухфазная область между соединениями FePd и FePd<sub>3</sub> охватывает интервал концентраций 60,2–62,6 ат. % Pd.

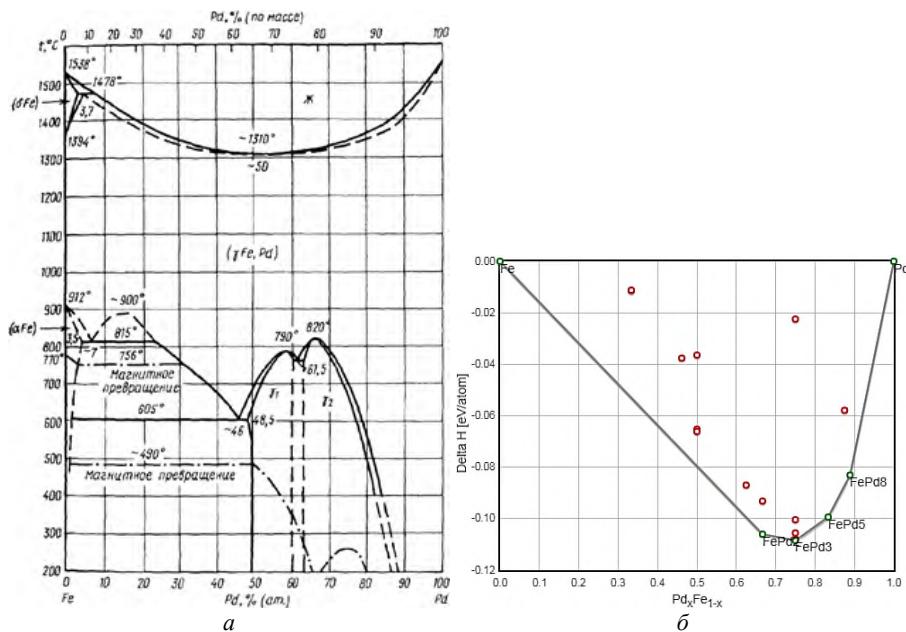


Рис. 1. Фазовая диаграмма Pd–Fe (a) [13]; выпуклая оболочка Pd–Fe (б).

Зеленым цветом выделены стабильные фазы

Необходимо отметить, однако, что в кристаллографических базах [14–16] приведены различные упорядоченные фазы, в частности FePd, FePd<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>Pd<sub>10</sub> и Fe<sub>2</sub>Pd<sub>16</sub> [14], откуда следует, что список стабильных двойных сплавов Fe–Pd, обсуждаемых в [13], оказывается неполным. FePd – это упорядоченная интерметаллическая фаза, имеющая структуру, аналогичную структуре AuCu, с пространственной группой P4/mmm (тетрагональная симметрия). Параметры решетки приведены в табл. 1. Структура FePd<sub>3</sub> аналогична AuCu<sub>3</sub> и имеет кубическую симметрию с пространственной группой Pm3m. Параметры решетки для FePd<sub>3</sub> также приведены в табл. 1. Кубическая симметрия обеспечивает высокую степень симметрии и изотропности свойств. Структура Fe<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub> может быть представлена как комбинация упорядоченных

и неупорядоченных фаз, которая обладает более низкой симметрией по сравнению с FePd и FePd<sub>3</sub>. Сплавы Fe<sub>2</sub>Pd<sub>10</sub> и Fe<sub>2</sub>Pd<sub>16</sub> обладают сложной кристаллической структурой с низкой симметрией, на формирование которой оказывает влияние рост концентрации палладия. Они обладают хорошей механической прочностью и стойкостью к коррозии. Выбор оптимального состава Fe–Pd актуален для каталитических характеристик.

Таблица 1

**Структурные параметры соединений Pd–Fe**

Фазы	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\alpha$ , град.	$\beta$ , град.	$\gamma$ , град.	<i>E</i> , эВ	Пространственная группа
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6635	5.6635	23.479	90.00	90.00	90.00	-23 088.279	115, P-4m2, Tetragonal
FePd	2.707	2.707	3.760	90.00	90.00	90.00	-1 663.013	123, P4/mmm, Tetragonal
Fe <sub>2</sub> Pd <sub>4</sub>	8.422	3.725	2.755	90.00	90.00	90.00	-4923.214	71, Immn, Orthohombic
FePd <sub>3</sub>	3.885	3.885	3.885	90.00	90.00	90.00	-3 260.121	221, Pm-3m, Cubic
Fe <sub>2</sub> Pd <sub>10</sub>	11.641	3.901	3.947	90.00	90.00	90.00	-9 715.012	65, Cmmm, Orthohombic
Fe <sub>2</sub> Pd <sub>16</sub>	8.322	8.322	3.911	90.00	90.00	90.00	-14 506.990	139, I4/mmm, Tetragonal

Представляет интерес поиск возможных стабильных структур соединений Pd–Fe с различным элементным составом. Элементный состав наноструктурных фаз на подложке может быть выявлен на основе сравнительного анализа скоростей осаждения металлов. Однако прогноз полной структурной информации в этом случае ограничен. Представляются актуальными поиск стабильных фаз двойных соединений Ni–Fe, создание на их основе кристаллографической базы (КБ) и идентификация частиц на подложках путем сравнения элементного содержания с данными из КБ. Результаты качественной идентификации структурного состояния наночастиц в этом случае в перспективе позволят исследовать термодинамические свойства соединений Ni–Fe. В литературе существуют обширные базы структур неорганических материалов, в частности OQMD, Material Project [15, 16], в которых представлены данные как структурных, так и термодинамических свойств двойных сплавов Fe–Pd, которые определены на основе *ab initio* расчетов. В работе прогноз двойных структур Fe–Pd переменного состава (до 21 атомов в решетке) был реализован в коде USPEX с интерфейсом VASP [17, 18] на суперкомпьютере «Блохин» Международного исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета [17]. В USPEX была рассмотрена энталпия решеток переменного состава Fe–Pd. Доля поколений, генерированная из случайных структур и обусловленная наследственностью, составляла 0,3 и 0,5 соответственно, из мутаций – 0,2. Доля текущего поколения, которая была использована для генерации последующего поколения, составляла 0,6. В каждой генерации рассматривалась

популяции из 30 атомов. Расчеты производили с 6 шагами оптимизации в коде VASP. Расчеты энталпии эталонов производили в рамках функционала электронной плотности в градиентном псевдопотенциале электронной плотности (GGA). Детали расчетов приведены в [18]. Статическая энергия решеток была определена при 0 К. Расчеты орбиталей электронных состояний, распределение одноэлектронной плотности и энергии основного состояния производили самосогласованным образом. Волновые функции валентных электронов атомов фаз анализировались в базисе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии в 330 эВ. В этом случае сходимость полной энергии составляла  $\sim 0,5 \cdot 10^{-6}$  эВ/атом.

На основе проведенных исследований была составлена кристаллографическая база эталонных решеток двойных фаз Pd–Fe. КБ была использована для определения структурного состояния наночастиц на алюминиевой подложке методом Ритвельда после проведенных каталитических исследований. Решетки стабильных фаз Pd–Fe (табл. 2, 3) позволяют методом Ритвельда оценить структурное состояние, долю частиц Pd–Fe переменного состава в исследуемом материале. Данным методом производится полнопрофильное сравнение экспериментальных и интегральных (теоретических) дифрактограмм, построенных на основе эталонов КБ (параметры решетки, атомные позиции и т.д.). Метод позволяет прогнозировать экспериментальные дифрактограммы, а также извлекать полную структурную информацию о материалах.

Таблица 2

## Статическая энергия решеток чистых элементов и фаз Pd–Fe [20]

Номер идентификации	Формула	Функционал	$E$ , эВ/Атом	$T$ , К
mp-13	Fe	GGA	-8.47	0
mp-2831	FePd	GGA	-6.89	
mp-21845	FePd <sub>3</sub>	GGA	-6.11	
mp-2	Pd	GGA	-5.18	

Таблица 3

## Энергия формирования фаз [20]

ID	Пространственная группа	$\Delta H$ , эВ/атом
FePd5	Cmmm	-0.099
FePd8	I4/mmm	-0.083
FePd3	P4/mmm	-0.108
FePd2	Immm	-0.106

С целью выбора оптимального состава Pd–Fe, стимулирующего катализ, были использованы сплавы Pd–Fe с переменным содержанием элемента Pd: Pd–Fe; Pd<sub>3</sub>–Fe; Pd<sub>5</sub>–Fe; Pd<sub>10</sub>–Fe; Pd<sub>20</sub>–Fe. Дифрактограммы сплавов исследуемых составов приведены на рис. 2. Установлено, что для составов Pd–Fe и Pd<sub>3</sub>–Fe (см. рис. 2, *a*, *b*) на дифрактограмме доминирует сплав Fe<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>. Для состава Pd<sub>5</sub>–Fe (см. рис. 2, *c*) – сплавы FePd<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub> в соотношении 6,2 к 1 соответственно. Для состава Pd<sub>10</sub>–Fe (см. рис. 2, *e*) – Fe<sub>2</sub>Pd<sub>10</sub>. Для

состава Pd<sub>20</sub>–Fe (см. рис. 2,  $\delta$ ) в дифрактограмме доминируют сплавы FePd<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Pd<sub>16</sub> в соотношении 1,3 к 1 соответственно. Пространственное распределение атомов в решетках приведено на рис. 3.

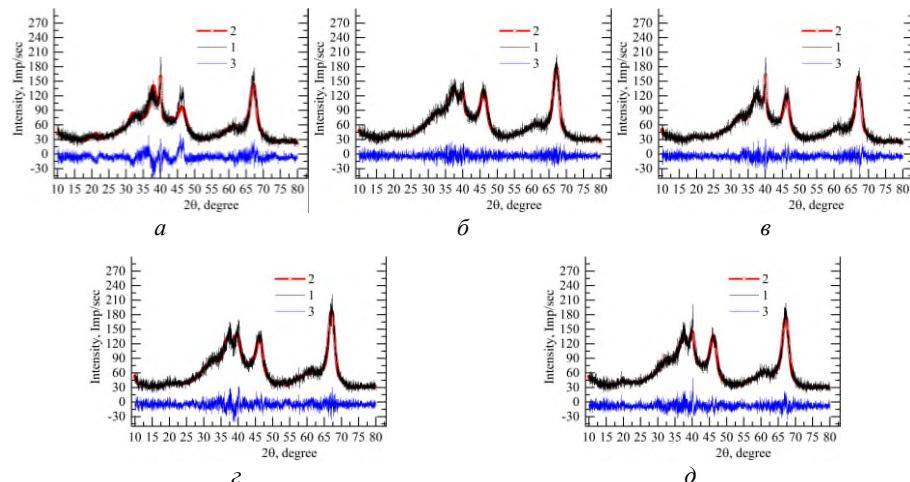


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов Pd–Fe с переменным содержанием атомов Pd:  
 $\alpha$  – Pd–Fe;  $\beta$  – Pd<sub>3</sub>–Fe;  $\gamma$  – Pd<sub>5</sub>–Fe;  $\varepsilon$  – Pd<sub>10</sub>–Fe;  $\delta$  – Pd<sub>20</sub>–Fe; 1 – экспериментальная дифрактограмма, 2 – интегральная интенсивность (модель),  
3 – разность между интенсивностями

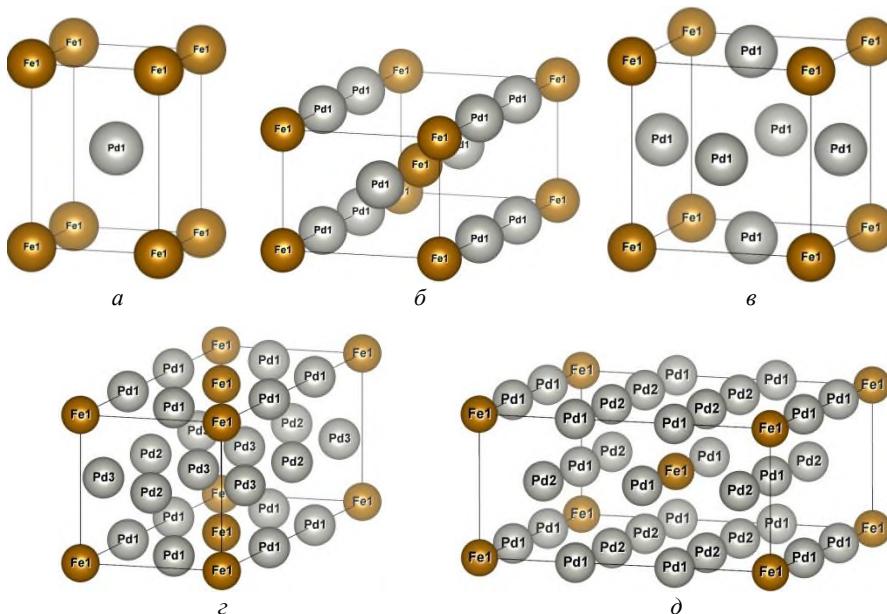


Рис. 3. Пространственное распределение атомов в решетке соединений Pd–Fe:  
 $\alpha$  – PdFe;  $\beta$  – Fe<sub>2</sub>Pd<sub>4</sub>;  $\gamma$  – FePd<sub>3</sub>;  $\varepsilon$  – Fe<sub>2</sub>Pd<sub>10</sub>;  $\delta$  – Fe<sub>2</sub>Pd<sub>16</sub>

Из полученных результатов следует, что с ростом содержания Pd обнаруживаются как перераспределение доли фаз, так и появление новых. Необходимо учесть также, что толщина осажденного слоя на подложке оказывается разной в разных опытах. В работе была оценена адгезионная энергия  $E_{\text{ад}}$ , приходящаяся на единицу площади, которая в определенной мере может свидетельствовать о величине поверхностной энергии атомных решеток. Для сплавов FePd,  $\text{Fe}_2\text{Pd}_4$ ,  $\text{FePd}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Pd}_{16}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Pd}_{16}$  адгезионная энергия оказалась равной: а)  $-111,609$ ,  $-76,916$ ; б)  $-106,836$ ,  $-76,916$ ; в)  $-52,409$ ; г)  $-16,314$ ,  $-48,115$ ; д)  $-10,196$ ,  $-21,695$  эВ/(Атом· $\text{\AA}^2$ ) соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о прочности атомных связей в решетках и могут быть основой выбора соединений Pd–Fe с оптимальными каталитическими характеристиками. Из расчетов следует, что наибольшей поверхностной энергией обладают упорядоченные фазы FePd,  $\text{Fe}_2\text{Pd}_4$ ,  $\text{FePd}_3$ , которые могут проявить наибольший эффект в каталитических реакциях.

## Выводы

В настоящей работе представлено комплексное исследование биметаллических катализаторов Pd–Fe, основанное на синергии моделирования *ab initio* с использованием эволюционного алгоритма USPEX и экспериментального рентгеноструктурного анализа. Систематическое предсказание стабильных атомных конфигураций в широком диапазоне составов ( $\text{Pd:Fe} = 1:1$ – $20:1$ ) позволило построить детализированную кристаллографическую базу интерметаллических фаз, включая как известные соединения  $\text{FePd}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Pd}_4$  и  $\text{FePd}_3$ , так и более сложные низкосимметричные структуры  $\text{Fe}_2\text{Pd}_{10}$  и  $\text{Fe}_2\text{Pd}_{16}$ . Анализ выпуклой оболочки Pd–Fe подтвердил термодинамическую стабильность этих фаз при стандартных условиях.

Интеграция вычисленных структурных данных с методом Ритвельда обеспечила точную идентификацию фазового состава синтезированных образцов Pd–Fe/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что фазовое равновесие в системе нелинейно зависит от мольного соотношения компонентов: при низком содержании палладия ( $1\text{Pd}-1\text{Fe}$ ,  $3\text{Pd}-1\text{Fe}$ ) доминирует фаза  $\text{Fe}_2\text{Pd}_4$ , при увеличении доли Pd проявляется переход к фазам  $\text{FePd}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{Pd}_{10}$ , а в образце  $20\text{Pd}-1\text{Fe}$  наблюдается сосуществование  $\text{FePd}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{Pd}_{16}$ . Полученные закономерности указывают на возможность целенаправленного управления фазовым составом катализатора за счет изменения его общего стехиометрического соотношения.

Расчеты адгезионной энергии выявили высокую поверхностную энергию упорядоченных фаз FePd,  $\text{Fe}_2\text{Pd}_4$  и  $\text{FePd}_3$ , что делает их перспективными кандидатами для каталитических приложений, где требуются активные центры с повышенной реакционной способностью. Таким образом, совмещение цифрового проектирования материалов на основе USPEX с последующей экспериментальной верификацией открывает надежный путь к рациональному созданию высокоэффективных и селективных Pd–Fe-катализаторов, свойства которых можно прогнозировать в зависимости от структурной композиции.

**Список источников**

1. Wang Y., Li X., Zhao Y., Li H., Liu J., Zhang Q. Structure–Activity Relationship in Pd–Fe Bimetallic Catalysts for Formic Acid Decomposition // *Journal of Catalysis*. 2021. Vol. 404. P. 512–521.
2. Demirci U.B. Recent Developments in Catalysts for Hydrogen Generation via Chemical Hydride Hydrolysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46 (40). P. 21845–21865.
3. Liu J., Zhang Y., Wang H., Li X., Zhao C., Liu Z., Sun Y. Engineering Bimetallic Pd–Ni Nanocatalysts for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media // *ChemSusChem*. 2024. Vol. 17 (3). e202301456.
4. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108 (3). P. 845–910.
5. Zhang L., Liu Y., Wang Z., Li J., Zhao Y., Yang H., Zhang T. Boosting the Selectivity of CO<sub>2</sub> Electroc\_reduction to C<sub>2</sub> Products via Surface Engineering of Cu-Based Catalysts // *ACS Catalysis*. 2022. Vol. 12 (8). P. 4567–4577.
6. Chen X., Li Y., Zhang L., Wang H., Liu Z., Sun Y. Pd–Ni Nanoalloys on Nitrogen-Doped Carbon as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction // *Nano Energy*. 2020. Vol. 75. Art. 104951.
7. Bozdag M., Taha A.A., Kvashnin A.G., Şahin C., Kvashnin D.G., Sorokin P.B., Çakmak M. Global Search for Thermodynamically Stable Pd–Fe and Pd–Ni Clusters: Implications for Electrocatalysis // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023. Vol. 25 (27). P. 18944–18955.
8. Lyakhov A.O., Oganov A.R., Valle M., Zhu Q. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works – and Why // *Computer Physics Communications*. 2013. Vol. 184 (3). P. 1172–1182.
9. Zhu Q., Li H., Liu Y., Zhang Y., Wang Z., Zhao Y., Sun Y. Tuning the Electronic Structure of Pd–Ni Nanoclusters for Enhanced Catalytic Activity in Methanol Oxidation // *Nanoscale*. 2021. Vol. 13 (25). P. 12045–12055.
10. Ulissi Z.W., Medford A.J., Bligaard T., Nørskov J.K. To Address Surface Reaction Network Complexity Using Scaling Relations Machine Learning and DFT Calculations // *Nature Communications*. 2017. Vol. 8. Art. 14621.
11. Wang A., Kauwe S.K., Murph M.J., Acree W.E., Holder A.M., Sparks T.D., Medford A.J. Symbolic Regression for Efficient Discovery and Interpretation of Catalyst Descriptors // *Chemistry of Materials*. 2021. Vol. 33 (10). P. 3676–3693.
12. Jabłońska M., Palkovits R. Machine Learning in Heterogeneous Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. 2022. Vol. 61 (14). e202114876.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М. : Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
14. Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>
15. The Open Quantum Materials Database. URL: <https://oqmd.org/materials/composition/Pd-Fe>
16. Wang H., Botti S., Marques M.A.L. Predicting stable crystalline compounds using chemical similarity // *npj Computational Materials*. 2021. Vol. 7. Art 12.
17. Hultgren R., Zapffe C.A. The crystal structures of iron-palladium superlattices // *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1938. Bd. 99. doi: 10.1524/zkri.1938.99.1.509
18. Basinski Z.S., Hume-Rothery W., Sutton A.L. The lattice expansion of iron // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*. 1955. Vol. 229. doi: 10.1098/rspa.1955.0102

**References**

1. Wang Y., Li X., Zhao Y., Li H., Liu J., Zhang Q. Structure–Activity Relationship in Pd–Fe Bimetallic Catalysts for Formic Acid Decomposition. *Journal of Catalysis*. 2021. Vol. 404. P. 512–521.

2. Demirci U.B. Recent Developments in Catalysts for Hydrogen Generation via Chemical Hydride Hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46 (40). P. 21845–21865.
3. Liu J., Zhang Y., Wang H., Li X., Zhao C., Liu Z., Sun Y. Engineering Bimetallic Pd–Ni Nanocatalysts for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media. *ChemSusChem*. 2024. Vol. 17 (3). e202301456.
4. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108 (3). P. 845–910.
5. Zhang L., Liu Y., Wang Z., Li J., Zhao Y., Yang H., Zhang T. Boosting the Selectivity of CO<sub>2</sub> Electroreduction to C<sub>2</sub> Products via Surface Engineering of Cu-Based Catalysts. *ACS Catalysis*. 2022. Vol. 12 (8). P. 4567–4577.
6. Chen X., Li Y., Zhang L., Wang H., Liu Z., Sun Y. Pd–Ni Nanoalloys on Nitrogen-Doped Carbon as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Nano Energy*. 2020. Vol. 75. Art. 104951.
7. Bozdag M., Taha A.A., Kvashnin A.G., Şahin C., Kvashnin D.G., Sorokin P.B., Çakmak M. Global Search for Thermodynamically Stable Pd–Fe and Pd–Ni Clusters: Implications for Electrocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023. Vol. 25 (27). P. 18944–18955.
8. Lyakhov A.O., Oganov A.R., Valle M., Zhu Q. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works – and Why. *Computer Physics Communications*. 2013. Vol. 184 (3). P. 1172–1182.
9. Zhu Q., Li H., Liu Y., Zhang Y., Wang Z., Zhao Y., Sun Y. Tuning the Electronic Structure of Pd–Ni Nanoclusters for Enhanced Catalytic Activity in Methanol Oxidation. *Nanoscale*. 2021. Vol. 13 (25). P. 12045–12055.
10. Ulissi Z.W., Medford A.J., Bligaard T., Nørskov J.K. To Address Surface Reaction Network Complexity Using Scaling Relations Machine Learning and DFT Calculations. *Nature Communications*. 2017. Vol. 8. Art. 14621.
11. Wang A., Kauwe S.K., Murph M.J., Acree W.E., Holder A.M., Sparks T.D., Medford A.J. Symbolic Regression for Efficient Discovery and Interpretation of Catalyst Descriptors. *Chemistry of Materials*. 2021. Vol. 33 (10). P. 3676–3693.
12. Jabłońska M., Palkovits R. Machine Learning in Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2022. Vol. 61 (14). e202114876.
13. *Diagraphmy sostoyaniya dvoinykh metallicheskikh system: spravochnik*: V 3 t. T.2 / Pod obshch. red. N.P. Lyakisheva. M.: Mashinostroenie, 1997. 1024 p.
14. *Crystallography Open Database*. URL: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>
15. *The Open Quantum Materials Database*. URL: <https://oqmd.org/materials/composition/Pd-Fe>
16. Wang H., Botti S., Marques M.A.L. Predicting stable crystalline compounds using chemical similarity. *npj Computational Materials*. 2021. Vol. 7. Art 12.
17. Hultgren R., Zapffe C.A. The crystal structures of iron-palladium superlattices. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1938. Bd. 99. doi: 10.1524/zkri.1938.99.1.509
18. Basinski Z.S., Hume-Rothery W., Sutton A.L. The lattice expansion of iron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*. 1955. Vol. 229. doi: 10.1098/rspa.1955.0102

**Сведения об авторах:**

**Щербакова-Санду Мария Петровна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Центра исследований в области материалов и технологий химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: mpsandu94@gmail.com

**Гулеевич Семён Андреевич** – младший научный сотрудник Центра исследований в об-

ласти материалов и технологий химического факультета Томского государственного

университета (Томск, Россия). E-mail: semen2020@gmail.com

**Мещеряков Евгений Павлович** – кандидат химических наук, старший научный сотруд-

ник Центра исследований в области материалов и технологий химического факультета

Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: meevegeni@mail.ru

**Абзаев Юрий Афанасьевич** – доктор физико-математических наук, профессор, директор Материаловедческого центра колективного пользования Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

**Гуда Сергей Александрович** – доктор физико-математических наук, доцент Института математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича Южного федерального университета; заместитель директора Международного научно-исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Россия). E-mail: gudasergey@yandex.ru

**Бузаев Александр Александрович** – кандидат химических наук, старший преподаватель химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: buzaev92@icloud.com

**Борило Людмила Павловна** – доктор технических наук, заведующая кафедрой неорганической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: borilo@mail.ru

**Князев Алексей Сергеевич** – доктор химических наук, и.о. декана химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kas854@mail.ru

**Курзина Ирина Александровна** – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Shcherbakova-Sandu Mariya P.** – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Materials and Technology Research Center, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mpsandu94@gmail.com

**Gulevich Semyon A.** – Junior Researcher, Materials and Technology Research Center, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: semen2020@gmail.com

**Meshcheryakov Eugene P.** – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Materials and Technology Research Center, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: meevgenei@mail.ru

**Abzaev Yurij A.** – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor, Director of the Materials Science Center for Collective Use, Material Research Centre for Collective Use, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

**Guda Sergey A.** – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Vorovich Institute of Mathematics, Mechanics and Computer Science, Southern Federal University (Rostov-on-Don, Russian Federation); Deputy Director, International Research Institute of Intelligent Materials, Southern Federal University (Rostov-on-Don, Russia). E-mail: gudasergey@yandex.ru

**Buzaev Aleksander A.** – Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer, Faculty of Chemistry, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: buzaev92@icloud.com

**Borilo Lyudmila P.** – Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: borilo@mail.ru

**Knyazev Aleksey S.** – Doctor of Sciences, Director of LLC “Engineering Chemical Technology Center”, Acting Dean of Department of Chemistry at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kas854@mail.ru

**Kurzina Irina A.** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.  
The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 13.10.2025; принята к публикации 03.12.2025  
The article was submitted 13.10.2025; accepted for publication 03.12.2025*