

**СЦЕНАРИИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ТЕРНАРНЫХ
НАНОЧАСТИЦАХ НА ОСНОВЕ Pd-Pt ПРИ НАЛИЧИИ
ДОПАНТА Ni**

Н.И. Непша, Д.Н. Соколов, Е.С. Митинев, А.А. Тактаров, Н.Ю. Сдобняков
*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.507

Аннотация: В данной работе исследованы сценарии структурообразования в тернарных наночастицах на основе платины и палладия четырех стехиометрических составов различного размера, в качестве допанта выступает никель. Использовались два альтернативных метода: метод молекулярной динамики (реализованный в открытом программном обеспечении LAMMPS) и метод Монте-Карло (в реализации схемы Метрополиса). Кроме того, для описания межатомного взаимодействия использовалось два варианта силовых полей: модифицированный потенциал сильной связи (при реализации методов молекулярной динамики и Монте-Карло) и потенциал погруженного атома (при реализации метода молекулярной динамики). По результатам серий компьютерных экспериментов было установлено, что атомы палладия имеют повышенную сегрегацию к поверхности. При скорости охлаждения 0,1 К/пс формируется упорядоченная кристаллическая ГЦК структура с включениями ГПУ фазы. С увеличением содержания допанта никеля до 20% в тернарной наночастице *Pd-Pt-Ni* наблюдается усложнение идентифицируемой локальной структуры как по числу фаз, так и с точки зрения структурной сегрегации.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, метод Монте-Карло, потенциал погруженного атома, модифицированный потенциал сильной связи, метод сопоставления полиэдрических шаблонов, биметаллические и тернарные наночастицы, никель, палладий, платина, структурообразование, температура плавления и кристаллизации.

1. Введение

В последние годы наночастицы привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам и возможности применения в различных областях, включая катализ, хранение энергии и электронику. К настоящему времени имеются отдельные работы, посвященные изучению поведения монометаллических наночастиц никеля, платины и палладия при термоиндуцированном воздействии [1, 2]. Однако уникальные физико-химические свойства проявляют именно бинарные наночастицы в никельсодержащих наносплавах. Возможность каталитического применения наночастиц *Ni-Pt* со структурой «ядро-оболочка» со сложной огранкой (вершины и ребра богаты *Pt*, грани обогащены *Ni*) и со структурой «полное ядро» в реакции активации кислорода, окислении метанола, а также их долговечность, дешевизна и преимущество над монометаллической наночастицей *Pt*, показано в работах [3-6]. Размер, морфологию, эволюцию наночастиц в вышеупомянутых реакциях авторы

определяли методами просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, высокоугловой кольцевой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Более высокую каталитическую активность по сравнению с атомарным Pd проявляет катализатор типа ядро-оболочка $Ni-Pd$ в реакции Сузуки-Мияуры [7]. Введение Ni не только делает катализатор магниторазделимым в суспензионной системе, но и существенно снижает его стоимость. Наночастицы $Ni-Pd$, нанесенные на углерод, могут быть эффективным адсорбентом для удаления красителей и некоторых загрязнений в сточных водах [8]. Легирование наночастиц Ni атомами Pd улучшает каталитическую активность в реакции углекислотной конверсии метана [9].

Одним из важных технологических аспектов использования бинарных наночастиц является наличие эффекта поверхностной сегрегации и, как следствие, проблема их стабильности. В работе [10] была выдвинута и подтверждена гипотеза о связи между спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов бинарных наночастиц и стабильностью/нестабильностью одной из двух альтернативных наноструктур ядро-оболочка. Так в соответствии с этой гипотезой стабильной или, по крайней мере, более устойчивой должна быть та из двух наноструктур, оболочка которой соответствует компоненту, спонтанно выделившемуся на поверхность. В работе [9] показано, что введение небольшого количества атомов Pd в наночастицу Ni методом замещения, приводит к тому, что все атомы Pd будут сегрегированы на поверхности. Исследование данного факта было осуществлено методами Монте-Карло (МК) и методом молекулярной динамики (МД). Можно наблюдать высокую вариабельность структуры формируемых биметаллических наночастиц $Ni-Pt$: от статистически разупорядоченных наносплавов до частичной или полной сегрегации, от структуры ядро-оболочка до луковичных структур [11] в зависимости от отношения площади поверхности к объему наночастицы.

К настоящему времени особенности структуры и соответственно физические свойства тернарных наночастиц, включая наночастицы $Ni-Pd-Pt$ исследованы не в полной мере. Так, в работе [12] авторами синтезированы наночастицы $Pd-Ni-Pt$ типа «ядро-сэндвич-оболочка» и показано, что такие наночастицы обладают более высокой удельной активностью в реакции восстановления кислорода по сравнению с биметаллическими наночастицами со структурой ядро-оболочка $Pd@Pt$. Сверхмалые наночастицы октаэдров из сплава $Pd-Pt-Ni$ с деформированной кристаллической решеткой также могут быть

применены для более эффективной реакции восстановления кислорода по сравнению с наночастицами Pt/C [13]. Превосходная долговечность была продемонстрирована наночастицами «ядро-оболочка» $Pd-P@Pt-Ni$ в реакции окисления метанола [14]. Таким образом, тернарные наночастицы $Ni-Pd-Pt$ с контролируемой морфологией и структурой могут представлять большой интерес для создания катализаторов с уникальными физико-химическими характеристиками.

2. Постановка задачи и методика эксперимента

Целью данной работы является исследование структурных и фазовых превращений при переходе от биметаллической $Pd-Pt$ к тернарной наносистеме $Ni-Pd-Pt$ в зависимости от содержания атомов Ni . Нами исследовался диапазон концентраций атомов никеля с 0%, 5%, 10% до 20 ат.%. Для проверки влияния размера наночастиц на структурные и термодинамические свойства (прежде всего на температуру, отвечающую фазовым переходам плавлению и кристаллизации) было выбрано количество атомов 2500 и 5000 соответственно. Построение начальных конфигураций смешанного состава было произведено при помощи компьютерной программы AtomsK [15]. Все исследованные наночастицы изначально имели ГЦК структуру (см. рис. 1).

Для решения поставленной задачи использовались компьютерная программа LAMMPS [16], реализующая метод классической молекулярной динамики, и программа Metropolis [17], реализующая метод МК по схеме Метрополиса [18]. Использовался термодинамический NVT ансамбль, термостат Нозе-Гувера. Шаг в МД эксперименте составлял 1 фс. Перед запуском была проведена процедура оптимизации структуры (минимизации энергии). В МД моделировании использовались следующие скорости изменения температуры: в процессе нагревания 0,4 К/пс, для охлаждения были выбраны три скорости: 0,1; 1 и 10 К/пс, а в МК нагревание происходило с шагом 5 К (при общем количестве МК шагов при плавлении 10^7 , при кристаллизации – $2 \cdot 10^7$). Для повышения достоверности результатов МД моделирования мы использовали два варианта силового поля: потенциал погруженного атома (EAM – the embedded atom method) с параметризацией, предложенной для Ni , Pd и Pt в работе [19], и потенциала сильной связи (TB-SMA – second moment approximation of tight-binding) [20]. Для смешанных связей в TB-SMA потенциале параметры рассчитывались с использованием правила Лоренца-Бертло: для энергетических параметров использовалось среднее геометрическое от параметров компонентов, для пространственных параметров – среднее арифметическое. Для установления состояния термодинамического равновесия при начальной температуре 300 К, конечной температуры нагрева 1600 К и конечной температуры

охлаждения 100 К производили отжиг в течение 1 нс. Эти температуры определяли диапазон изменения температуры при исследовании процесса плавления и кристаллизации биметаллических и тернарных наночастиц.

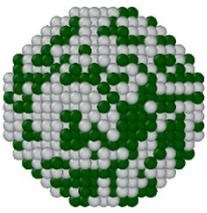
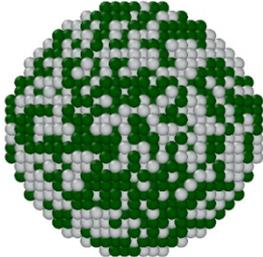
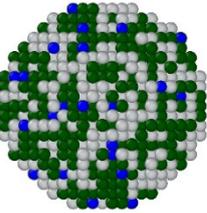
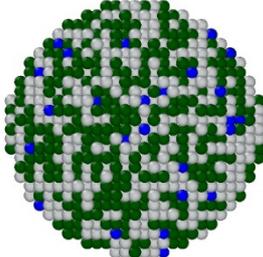
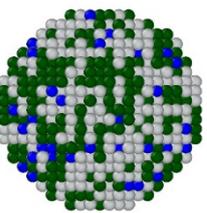
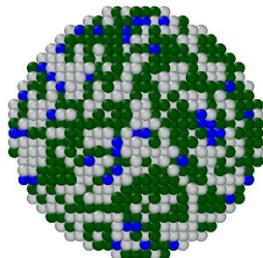
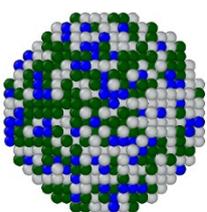
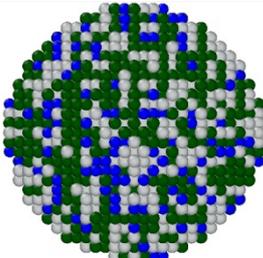
% содержания <i>Ni</i>	2500 атомов	5000 атомов
0		
5		
10		
20		

Рис. 1. Пример начальных конфигураций системы *Ni–Pd–Pt* с различным содержанием никеля. Синие – атомы никеля, серые – атомы платины, зеленые – атомы палладия.

После моделирования процесса охлаждения конечные конфигурации подвергались анализу наличия кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) и ИК ядер с использованием программного комплекса OVITO [21, 22] и модификатора PTM (polyhedral template matching, метод сопоставления полиэдрических шаблонов). Данный модификатор позволяет идентифицировать локальную кристаллическую структуру простых конденсированных фаз. Метод основан на поочерёдном отображении локальной окрестности атома на каждую геометрическую структуру идеальной формы. Если такое сопоставление существует, то вычисляется

значение среднеквадратичного отклонения (RMSD – root-mean-square deviation). Это мера пространственного отклонения от шаблона идеальной структуры, а именно качество совпадения. Она может быть ограничена сверху, в нашем случае использовалось значение 0,155.

3. Обсуждение результатов

Результаты распределения по составу распознанных фаз (анализировались экваториальные сечения конечных конфигурации наночастиц при температуре до 100 К) в зависимости процентного состава никеля для наночастиц, состоящих из 5000 атомов представлены на рис. 2.

% содержания Ni	Метод, ПО, потенциал		
	МК, Metropolis, TB-SMA	МД, LAMMPS, TB-SMA	МД, LAMMPS, EAM
0			
5			
10			
20			

Рис. 2. Распознанные фазы в системах $Pd-Pt-Ni$ с различным содержанием Ni при скорости охлаждения 1 К/пс (для МД). Здесь цвет обозначает локальную структуру окружения: зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный – атомы ГПУ структуры, синий – атомы ОЦК структуры, желтый – ИК ядра.

Анализ данных показывает, что повышение концентрации допанта никеля при скорости охлаждения 1 К/пс вносит разупорядоченность в распознаваемые структуры, так, что при содержании Ni в 20% (с EAM потенциалом) не происходит кристаллизации наночастиц. Также замечено, что при скорости охлаждения 0,1 К/пс кристаллизуется все наночастицы в серии. При 10 К/пс не кристаллизуется ни одна наночастица в серии, но с повышением концентрации Ni растёт процентное соотношение ИК фазы.

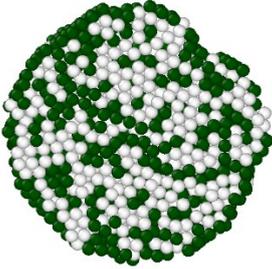
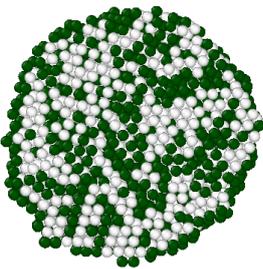
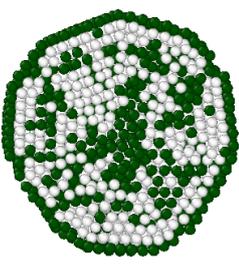
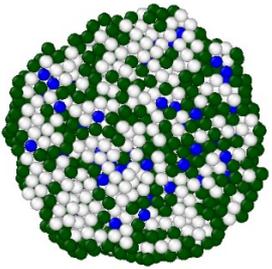
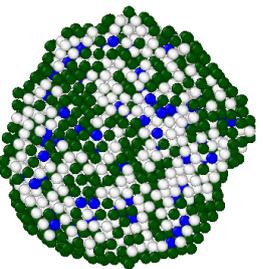
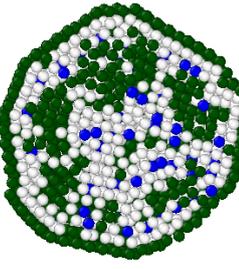
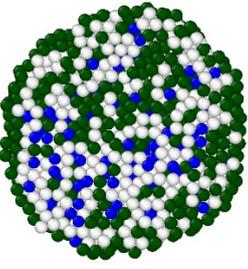
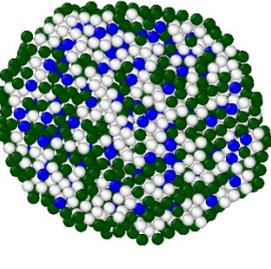
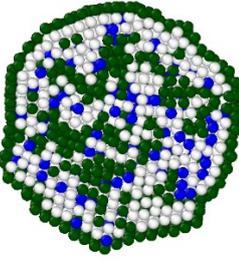
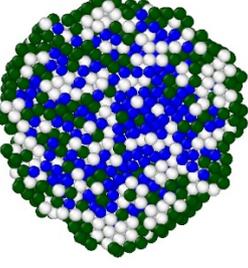
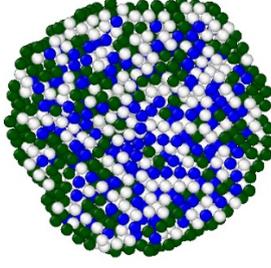
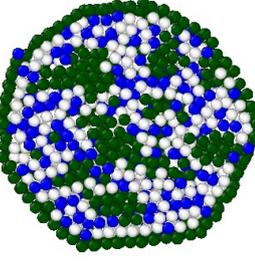
% содержания Ni	Метод, ПО, потенциал		
	МК, Metropolis, TB-SMA	МД, LAMMPS, TB-SMA	МД, LAMMPS, EAM
0			
5			
10			
20			

Рис. 3. Пример конечных конфигураций систем Pd-Pt-Ni с различным содержанием Ni. Здесь цвет обозначает принадлежность к определенному типу атомов: зелёные – атомы палладия, серые – атомы платины, синие – атомы никеля.

По результатам серий компьютерных экспериментов было

установлено, что атомы палладия имеют повышенную сегрегацию к поверхности (ТВ-SMA) или полную сегрегацию (ЕАМ потенциал), занимая поверхность моноатомным слоем. Приповерхностный слой занимают преимущественно атомы платины. Атомы никеля рассредоточены по всему объему наночастицы, за исключением поверхности (см. рис. 3). Для ЕАМ потенциала справедливо то, что с повышением концентрации никеля разрушается псевдо-луковичная структура $Pd@Pt@Pd$. Атомы никеля окружают себя атомами платины, при этом атомы палладия собираются в отдельные кластерные образования.

Скорость охлаждения, К/пс	% содержания Ni		
	5	10	20
0,1			
1			
10			

Рис. 4. Внешний вид распознанных фаз, после удаления нераспознанных атомов, в системах $Pd-Pt-Ni$ с различным содержанием Ni при различных скоростях (МД моделирование). Здесь цвет обозначает локальную структуру окружения: зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный – атомы ГПУ структуры, синий – атомы ОЦК структуры, желтый – ИК ядра (количество атомов 2500, ТВ-SMA потенциал).

С ростом скорости охлаждения происходят существенные изменения кристаллической структуры наночастиц (см. рис. 4). В качестве примера выбраны частицы, с количеством 2500 атомов (ТВ-SMA потенциал взаимодействия). Так при скорости 0,1 К/пс образуется так называемая «twin structure» (двойниковая структура). При увеличении размера наночастиц таких структур более не наблюдалось. При достижении

скорости 1 К/пс данная структура сохраняется только при содержании никеля 5%, в остальных случаях видно беспорядочное включение ГПУ фазы в ГЦК фазу. При 10 К/пс не происходит кристаллизации наночастицы в серии экспериментов (доля кристаллических фаз менее 20%).

В случае использования EAM потенциала более характерной для низких скоростей охлаждения с низкой концентрацией никеля является ГПУ структура в форме икосаэдра (тип «icosahedra») (см. рис. 5).

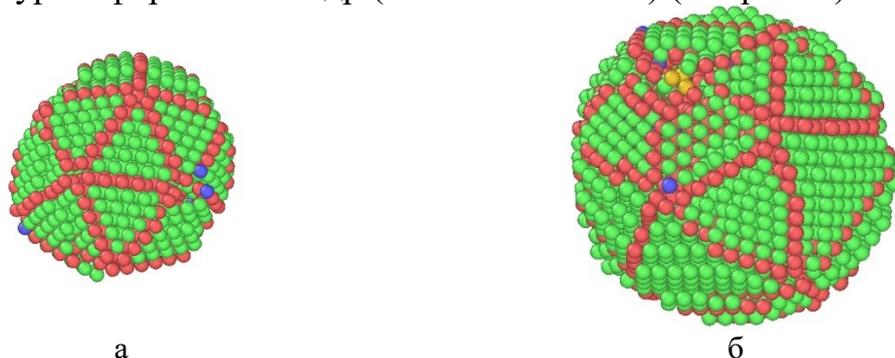


Рис. 5. Внешний вид распознанных фаз, после удаления нераспознанных атомов, в системах $Pd - Pt - Ni$ с содержанием никеля 5%: а – количество атомов 2500, б – количество атомов 5000 (EAM потенциал).

Для ТВ-SMA потенциала наблюдается максимум ГЦК фазы и минимум ГПУ при концентрации никеля 5%. Максимум ОЦК фазы зафиксирован при скорости 1 К/пс и концентрации никеля 20%. Наибольшее количество ИК-ядер фиксируется при скорости охлаждения 10 К/пс (см. рис. 6, 7). С ростом концентрации никеля для EAM потенциала наблюдается спад ГЦК и ГПУ фаз и рост доли ИК-ядер (см. рис. 8, 9).

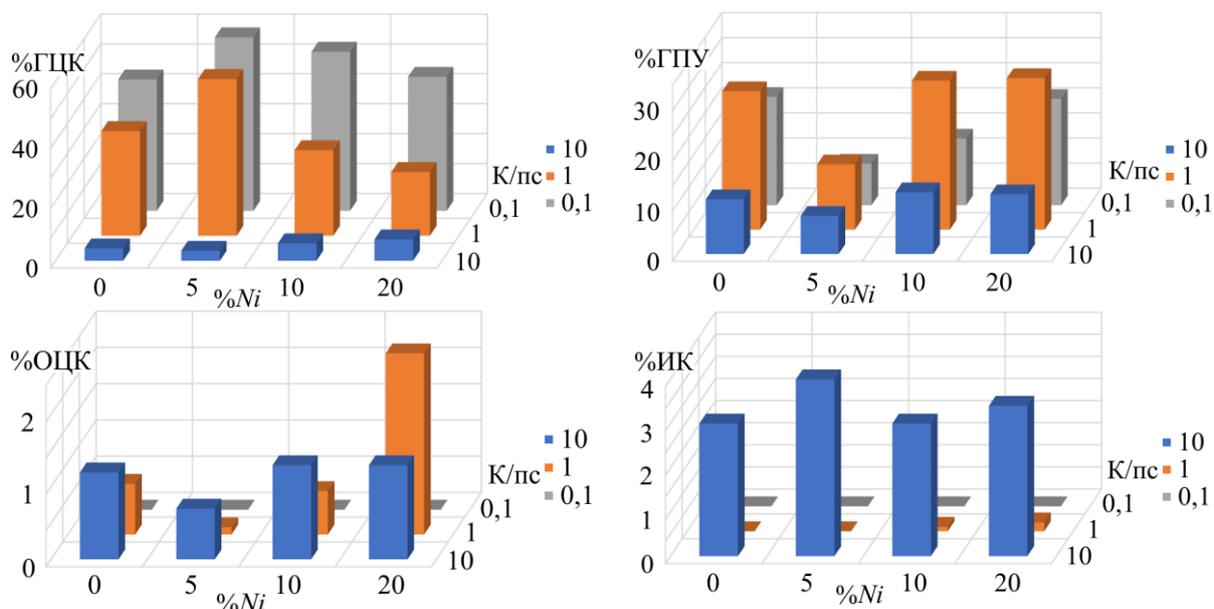


Рис. 6. Распределение ГЦК, ГПУ, ОЦК, ИК фаз в наночастице $Pd - Pt - Ni$ (количество атомов 2500, ТВ-SMA потенциал).

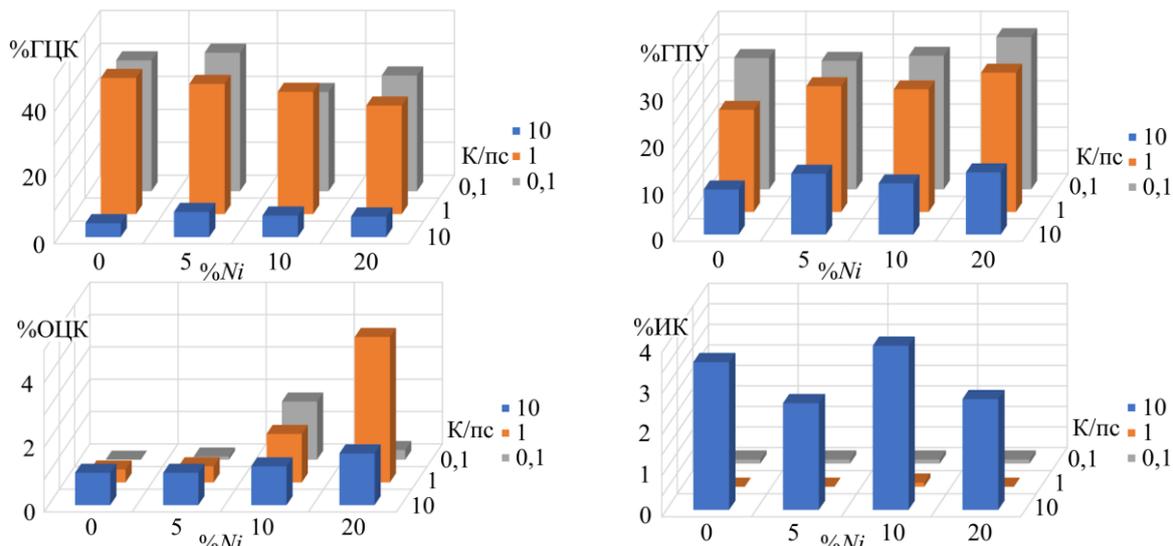


Рис. 7. То же, что на рис. 6 (количество атомов 5000, ТВ-SMA потенциал).

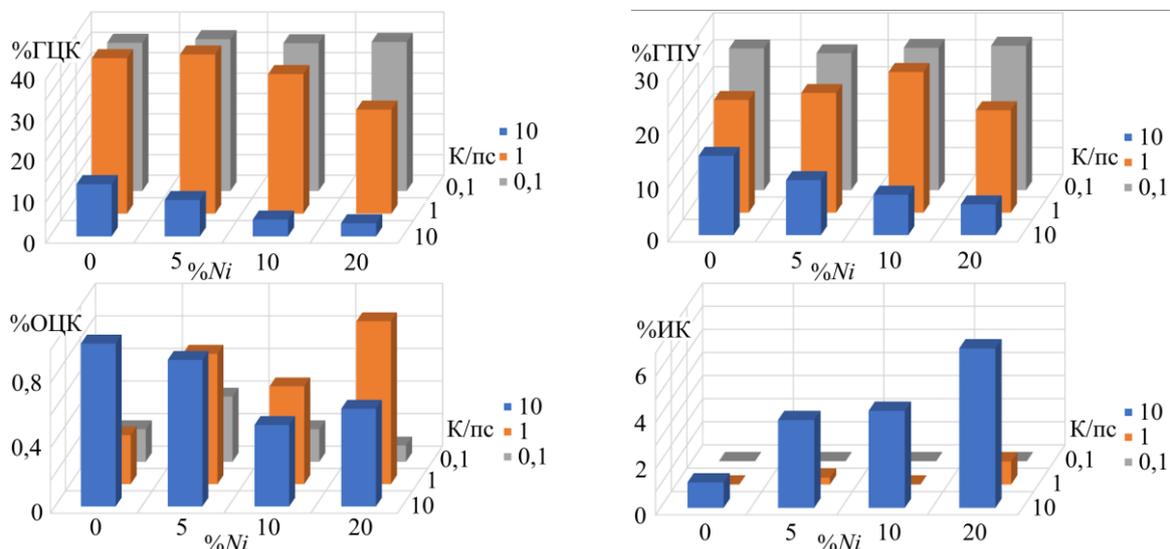


Рис. 8. То же, что на рис. 6 (количество атомов 2500, EAM потенциал).

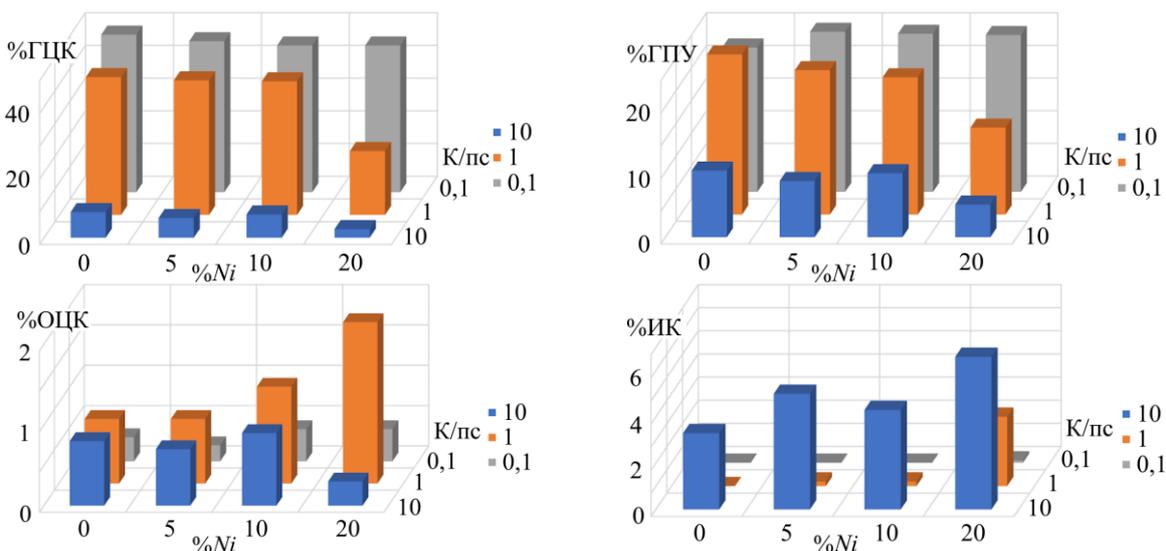


Рис. 9. То же, что на рис. 6 (количество атомов 5000, EAM потенциал).

4. Заключение

В серии компьютерных экспериментов (с использованием МД и МК методами) при переходе от бинарных биметаллических наносистем $Pd-Pt$ к тернарным $Pd-Pt-Ni$ были выявлены следующие закономерности.

В случае моделирования с ЕАМ потенциала, атомы палладия полностью занимали поверхность наночастиц одним монослоем. Приповерхностный слой в основном состоял из платины. Атомы никеля были распределены по всему объему наночастицы и окружали себя в основном атомами платины. Рост концентрации никеля и/или скорости охлаждения разрушал кристаллическую структуру «icosahedra», состоящую из ГЦК и ГПУ фаз и приводил к росту числа ИК-ядер. Также наблюдалось разрушение луковичной структуры за счет уменьшения компонентов, образующих её. С ростом концентрации никеля понижалась температура плавления наночастицы. Для ТВ-SMA потенциала характерна частичная сегрегация атомов палладия. При скорости охлаждения 0,1 К/пс наблюдалось образование так называемых двойниковых структур. При скорости охлаждения 10 К/пс не происходит кристаллизации наночастицы. Проведенные компьютерные эксперименты показывают вариабельность сценариев структурообразования в тернарных наночастицах (в том числе, в предельном случае, отвечающем бинарной наночастицы, при малой концентрации допанта). Показано, что выбранный вариант силового поля, скорость охлаждения, концентрация допанта, а также размер наночастиц могут существенным образом влиять на идентифицированные локальные фазы в наночастице.

Библиографический список:

1. **Ершов, П.М.** Исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц никеля вблизи фазового перехода плавление/кристаллизация / П.М. Ершов, А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 242-251. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.242.
2. **Васильев, С.А.** Изучение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации нанокластеров платины и палладия методом молекулярной динамики / С.А. Васильев, А.А. Романов, Н.В. Востров и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 436-442. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.436.
3. **Leteba, G.** High-index core-shell Ni-Pt nanoparticles as oxygen reduction electrocatalysts / G. Leteba, D. Mitchell, P. Levecque et al. // ACS Applied Nano Materials. – 2020. – V. 3. – I. 6. – P. 5718-5731. DOI: 10.1021/acsnm.0c00915.
4. **Wang, Q.** Hollow-structure Pt-Ni nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction reaction / Q. Wang, B. Mi, J. Zhou et al. // Molecules. – 2022. – V. 27. – I. 8. – Art. № 2524. – 11 p. DOI: 10.3390/molecules27082524.
5. **Zhang, S.** Monodisperse core/shell Ni/FePt nanoparticles and their conversion to Ni/Pt to catalyze oxygen reduction / S. Zhang, Y. Hao, D. Su et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – I. 45. – P. 15921-15924. DOI: 10.1021/ja5099066.
6. **Park, K.W.** Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation / K.W. Park, J.H. Choi, B.K. Kwon et al. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106. – I. 8. – P. 1869-1877. DOI: 10.1021/jp013168v.

7. **Xia, J.** Core-shell-like Ni-Pd nanoparticles supported on carbon black as a magnetically separable catalyst for green Suzuki-Miyaura coupling reactions / J. Xia, Y. Fu, G. He et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 200. – P. 39-46. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.06.066.
8. **Umar, A.** Synthesis and characterization of Pd-Ni bimetallic nanoparticles as efficient adsorbent for the removal of acid orange 8 present in wastewater / A Umar, M.S. Khan, S. Alam et al. // *Water*. – 2021. – V. 13. – I. 8. – Art. № 1095. – 17 p. DOI: 10.3390/w13081095.
9. **Xu, Y.** Element segregation and thermal stability of Ni-Pd nanoparticles / Y. Xu, G. Wang, P. Qian // *Journal of Materials Science*. – 2022. – V. 57. – I. 14. – P. 7384-7399. DOI: 10.1007/s10853-022-07118-7.
10. **Samsonov, V.M.** On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin et al. // *Computational Materials Science*. – 2021. – V.199. – Art. № 110710. – 11 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110710.
11. **Divi, S.** Understanding segregation behavior in AuPt, NiPt, and AgAu bimetallic nanoparticles using distribution coefficients / S. Divi, A. Chatterjee // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – I. 48. – P. 27296-27306. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08325.
12. **Sneed, B.T.** Shaped Pd-Ni-Pt core-sandwich-shell nanoparticles: influence of Ni sandwich layers on catalytic electrooxidations / B.T. Sneed, A.P. Young, D. Jalalpoor et al. // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8. – I. 7. – P. 7239-7250. DOI: 10.1021/nm502259g.
13. **Luo, Y.** Ultra-small nanoparticles of Pd-Pt-Ni alloy octahedra with high lattice strain for efficient oxygen reduction reaction / Y. Luo, W. Lou, H. Feng et al. // *Catalysts*. – 2023. – V. 13. – I. 1. – Art. № 97. – 17 p. DOI: 10.3390/catal13010097.
14. **Guo, J.** Core-shell Pd-P@Pt-Ni nanoparticles with enhanced activity and durability as anode electrocatalyst for methanol oxidation reaction / J. Guo, M. Zhang, J. Xu et al. // *The Royal Society of Chemistry*. – 2022. – V. 12. – I. 4. – P. 2246-2252. DOI: 10.1039/D1RA07998K.
15. Atomsk. – Режим доступа: www.url:https://atomsk.univ-lille.fr. – 05.08.2023.
16. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. – Режим доступа: www.url:http://lammps.sandia.gov. – 15.08.2023.
17. **Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis** / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.
18. **Metropolis, N.** The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // *Journal of the American Statistical Association*. – 1949. – V. 44. – I. 247. – P. 335-341. DOI: 10.2307/2280232.
19. **Zhoe, X.W.** Misfit-energy dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers / X.W. Zhoe, R.A. Johnson, N.G. Wadley // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. – I. 14. – P. 144113-1-144113-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.144113.
20. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
21. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
22. OVITO Open Visualization Tool. – Режим доступа: www.url:http://www.ovito.org. – 25.08.2023.

References:

1. Ershov P.M., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S. et al. Issledovanie razmernykh zavisimostei temperatur plavleniya i kristallizatsii i udel'noi izbytochnoi poverkhnostnoi ehnergii nanochastits nikelya vblizi fazovogo perekhoda plavlenie/kristallizatsiya [Investigation of size dependences of melting and crystallization temperatures and specific excess surface energy of nickel nanoparticles under melting / crystallization phase transition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2018, issue 10, pp. 242-251. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.242. (In Russian)
2. Vasilyev S.A., Romanov A.A., Vostrov N.V. et al. Izuchenie razmernykh zavisimostei teplot plavleniya i kristallizatsii nanoklasterov platiny i palladiya metodom molekulyarnoi dinamiki [Molecular dynamics study of size dependences of melting and crystallization heats of platinum and palladium nanoclusters], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 436-442. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.436. (In Russian)
3. Leteba G., Mitchell D., Levecque P. et al. High-index core-shell Ni-Pt nanoparticles as oxygen reduction

- electrocatalysts, *ACS Applied Nano Materials*, 2020, vol. 3, issue 6, pp. 5718-5731. DOI: 10.1021/acsnm.0c00915.
4. Wang Q., Mi B., Zhou J. et al. Hollow-structure Pt-Ni nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Molecules*, 2022, vol. 27, issue 8, art. no. 2524, 11 p. DOI: 10.3390/molecules27082524.
5. Zhang S., Hao Y., Su D. et al. Monodisperse core/shell Ni/FePt nanoparticles and their conversion to Ni/Pt to catalyze oxygen reduction, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, vol. 136, issue 45, pp. 15921-15924. DOI: 10.1021/ja5099066.
6. Park K.W., Choi J.H., Kwon B.K. et al. Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, vol. 106, issue 8, pp. 1869-1877. DOI: 10.1021/jp013168v.
7. Xia J., Fu Y., He G. et al. Core-shell-like Ni-Pd nanoparticles supported on carbon black as a magnetically separable catalyst for green Suzuki-Miyaura coupling reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, vol. 200, pp. 39-46. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.06.066.
8. Umar A., Khan M.S., Alam S. et al. Synthesis and characterization of Pd-Ni bimetallic nanoparticles as efficient adsorbent for the removal of acid orange 8 present in wastewater, *Water*, 2021, vol. 13, issue 8, art. no. 1095, 17 p. DOI: 10.3390/w13081095.
9. Xu Y., Wang G., Qian P. Element segregation and thermal stability of Ni-Pd nanoparticles, *Journal of Materials Science*, 2022, vol. 57, issue 14, pp. 7384-7399. DOI: 10.1007/s10853-022-07118-7.
10. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al. On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations, *Computational Materials Science*, 2021, vol. 199, art.no. 110710, 11 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110710. (In Russian)
11. Divi S., Chatterjee A. Understanding segregation behavior in AuPt, NiPt, and AgAu bimetallic nanoparticles using distribution coefficients, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, issue 48, pp. 27296-27306. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08325.
12. Sneed B.T., Young A.P., Jalalpoor D. et al. Shaped Pd-Ni-Pt core-sandwich-shell nanoparticles: influence of Ni sandwich layers on catalytic electrooxidations, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, issue 7, pp. 7239-7250. DOI: 10.1021/nn502259g.
13. Luo Y., Lou W., Feng H. et al. Ultra-small nanoparticles of Pd-Pt-Ni alloy octahedra with high lattice strain for efficient oxygen reduction reaction, *Catalysts*, 2023, vol. 13, issue 1, art. no. 97, 17 p. DOI: 10.3390/catal13010097.
14. Guo J., Zhang M., Xu J. et al. Core-shell Pd-P@Pt-Ni nanoparticles with enhanced activity and durability as anode electrocatalyst for methanol oxidation reaction, *The Royal Society of Chemistry*, 2022, vol. 12, issue 4, pp. 2246-2252. DOI: 10.1039/D1RA07998K.
15. Atomsk. Available at: [www.url: https://atomsk.univ-lille.fr](https://atomsk.univ-lille.fr). (accessed 05.08.2023).
16. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. Available at: [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://lammps.sandia.gov). (accessed 15.08.2023).
17. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Bogdanov S.S., *Metropolis*. Certificate RF, no. 2019661915, 2019. (In Russian).
18. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo method, *Journal of the American Statistical Association*, 1949, vol. 44, issue 247, pp. 335-341. DOI: 10.2307/2280232.
19. Zhoë X.W., Johson R.A., Wadley N.G. Misfit-energy dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers, *Physical Review B*, 2004, vol. 69, issue 14, pp. 144113-1-144113-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.144113.
20. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
21. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
22. OVITO Open Visualization Tool. Available at: [www.url: http://www.ovito.org](http://www.ovito.org). (accessed 25.08.2023).

Original paper

**SCENARIOS OF STRUCTURE FORMATION IN TERNARY NANOPARTICLES BASED ON
Pd-Pt IN THE PRESENCE OF Ni DOPANT**

N.I. Nepsha, D.N. Sokolov, E.S. Mitinev, A.A. Taktarov, N.Yu. Sdobnyakov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.507

Abstract: In this work, scenarios of structure formation in ternary nanoparticles based on platinum and palladium of four stoichiometric compositions of different sizes were studied, with nickel acting as a

dopant. Two alternative methods were used: the molecular dynamics method (implemented in the open source software LAMMPS) and the Monte Carlo method (implemented in the Metropolis scheme). In addition, to describe the interatomic interaction, two versions of force fields were used: the modified tight-binding potential (when implementing the molecular dynamics and Monte Carlo methods) and the embedded atom potential (when implementing the molecular dynamics method). Based on the results of a series of computer experiments, it was found that palladium atoms have increased segregation to the surface. At a cooling rate of 0,1 K/ps, an ordered crystalline FCC structure with inclusions of the HCP phase is formed. With an increase in the nickel dopant content to 20% in the ternary *Pd-Pt-Ni* nanoparticle, the identifiable local structure becomes more complex, both in terms of the number of phases and in terms of structural segregation.

Keywords: molecular dynamics method, Monte Carlo method, embedded atom potential, modified tight-binding potential, polyhedral template matching method, bimetallic and ternary nanoparticles, nickel, palladium, platinum, structure formation, melting and crystallization temperatures.

Непиша Никита Игоревич – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Митинев Егор Сергеевич – студент 2 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Тактаров Антон Алексеевич – студент 2 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Nikita I. Nepsha – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University

Egor S. Mitinev – 2nd year graduate student, General Physics Department, Tver State University

Anton A. Taktarov – 2nd year graduate student, General Physics Department, Tver State University

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 07.09.2023; после рецензирования/reviced: 27.09.2023; принята/accepted: 30.09.2023.