金属甲酸铵材料: 结构、相变、性质和功能

赵银花¹, 刘舒¹, 熊俐慧¹, 范慧敏¹, 王炳武¹, 蒋尚达^{1,2}, 王哲明^{1*}, 高松^{1,2*}

1. 北京分子科学国家研究中心, 磁电功能材料与器件北京市重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

2. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510641

*通讯作者, E-mail: zmw@pku.edu.cn; gaosong@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-09-24; 接受日期: 2020-10-27; 网络版发表日期: 2021-02-09

国家自然科学基金(编号: 21991143, 21671008)和国家重点基础研究发展规划(编号: 2018YFA0306003)资助项目

摘要 金属甲酸铵是金属-有机骨架材料中独特的一类。它们可在温度、压力等维度上发生结构相变和电、磁相变, 并表现出与之相关的性质和功能, 如介电/铁电/反铁电性、磁性、多铁性、负热膨胀、负压缩、键重排、机械性质等, 10余年以来引起国内外许多研究者的极大关注。本文介绍本课题组在八面体金属离子构成的金属甲酸铵材料方面的研究进展, 以及部分其他研究者的相关重要研究成果, 并展望了该领域未来的发展。

关键词 金属甲酸铵, 结构相变, 介电-铁电性, 磁性, 多铁性, 各向异性热膨胀

1 引言

金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOF)是一大类无机-有机杂化材料, 它们是由金属离子(无机组分)与有机桥连配体(有机组分)通过配位键构成的具有扩展结构的晶态固体, 亦可包含其他组分如客体分子、离子等^[1]。它们兼具无机-有机特性, 因而具备或表现出丰富多样的结构、性质和功能。近10年来的研究和发展表明, 与无机氧化物等传统材料一样, MOF可能在温度、压力等维度上发生相变和临界现象^[2~5], 并表现出与之相关的介电/铁电/反铁电性^[6,7]、磁相变^[8,9]、各向异性热膨胀和负热膨胀^[10~12]、键重排^[5]、机械性质^[13]、多铁性^[14]等, 引起国内外许多研究者的极大关注。正如Cheetham等^[1]所指出的“*There is plenty of room in the middle*” (这里middle即指MOF)。

金属甲酸铵(ammonium metal formate frameworks, AMFF)材料是MOF中一个独特的家族^[2~4,15,16]。AMFF材料中的金属离子、甲酸根、铵(即质子化有机胺和氨, 后文统称铵)的组合, 可以提供前述功能和性质所需条件和要素^[15,16]。甲酸根利于形成MOF和提供很好的磁相互作用; 甲酸根也是良好的氢键受体, 可以和铵形成氢键体系, 并在不同外界条件刺激下发生变化; 众多的金属离子和铵为AMFF的结构、功能和性质提供多种可能性。AMFF已经成为研究MOF材料的相变、临界现象, 和与之相关的性质和功能的很好平台, 其重要性被越来越多的学者所认识到(图1)。2004~2007年, 本课题组^[17~20]系统研究和报道了由3d过渡金属离子构成的AMFF, 揭示了铵对AMFF结构形成的模板效应; AMFF的三维金属-甲酸骨架的基本结构类型即手性类钙钛矿、钙钛矿和红砷镍矿; 以及3d过渡金属AMFF的基本磁性特征。2010年前后, 钙钛矿

引用格式: Zhao YH, Liu S, Xiong LH, Fan HM, Wang BW, Jiang SD, Wang ZM, Gao S. The materials of ammonium metal formate framework: structures, phase transitions and functionalities. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 410–439, doi: 10.1360/SSC-2020-0189

图1 2000~2019年每年发表AMFF材料的研究论文篇数(网络版彩图)

Figure 1 The number of published papers about AMFF per year during 2000 to 2019 (color online).

AMFF中结构相变、介电异常和铁电性的发现^[21~24]、手性类钙钛矿AMFF中的相变和磁、电有序共存^[25,26]、以及混合价 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ 红砷镍矿中罕见的Néel N型亚铁磁性^[27~29]等新颖有趣的结果,促进了近年来AMFF材料研究的发展(图1)。

本文主要介绍本课题组在八面体金属离子构成的AMFF的研究进展(下文中,金属离子M的价态在必要时给出,如 Fe^{III} 或 Fe^{3+} ,无价态标记时为二价或常见价态),并选择介绍一些其他作者的重要的相关研究成果。已知的由八面体金属离子构成的AMFF的结构类型,按其三维金属-甲酸骨架结构网络的拓扑表示,构成递次变化的系列 $(4^{12}\cdot6^3)_m(4^9\cdot6^6)_n$ ($m=0, 1; n=0, 1, 2, 3$) (图2)^[15,16],依次为手性类钙钛矿:拓扑 $(4^9\cdot6^6)$,对应 $(m, n)=(0, 1)$;钙钛矿:拓扑 $(4^{12}\cdot6^3)$,对应 $(m, n)=(1, 0)$;红砷镍矿:拓扑 $(4^{12}\cdot6^3)(4^9\cdot6^6)$,对应 $(m, n)=(1, 1)$;红砷镍矿衍生物:拓扑 $(4^{12}\cdot6^3)(4^9\cdot6^6)_m$,对应 $(m, n)=(1, 2\sim3)$ 。本文第2、3、4节分别介绍手性类钙钛矿AMFF、钙钛矿AMFF、红砷镍矿AMFF及其衍生物,第5节概要介绍AMFF的磁性质,第6节中,我们对AMFF的研究进行总结和展望。

2 $(4^9\cdot6^6)$ 的手性类钙钛矿AMFF

这类手性类钙钛矿可采用 NH_4^+ ^[17,25,26,30~33]、 $\text{NH}_2\text{-NH}_3^+$ ^[34~38]和 HONH_3^+ ^[39]等含1~2个非氢原子的小体积单铵(AH^+)诱导形成,后来用 NH_2/NH_3 基团间距为乙撑基的多铵^[40~44]、混合铵^[45]等也可以获得。但按照每个 $[\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 计算,后者中的铵实际上也相当于含2个

图2 AMFF三维金属-甲酸骨架的 $(4^{12}\cdot6^3)_m(4^9\cdot6^6)_n$ ($m=0, 1; n=0, 1, 2, 3$)递次结构系列(网络版彩图)

Figure 2 The structural hierarchy of $(4^{12}\cdot6^3)_m(4^9\cdot6^6)_n$ ($m=0, 1; n=0, 1, 2, 3$) for the three-dimensional metal-formate frameworks of AMFF (color online).

非氢原子的单铵。这类AMFF结构中, $(4^9\cdot6^6)$ 金属节点通过 anti-anti 甲酸根连接形成具有六角手性孔道的骨架,孔道中填充了铵。发生结构相变的为 $[\text{NH}_4]\text{-}[\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 和 $[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 相I两个系列,其他系列中没有观察到结构相变或有待进一步研究(表1)。

2.1 $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$

$[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 是被报道的第一个手性类钙钛矿体系。除Cu成员外, Mn到Zn以及Mg成员同晶^[17,25,26,30,31],发生机制相同的结构相变,但相变温度(T_C)取决于金属种类,含较大较轻的金属离子(Mn/Mg)的成员 T_C 较高,而较小较重的金属离子(Co/Ni/Zn)的成员 T_C 较低(表1)。它们的高温(HT)相属于非极性手性六方空间群 $P6_322$,金属-甲酸骨架沿 c 方向的螺旋孔道中, NH_4^+ 呈反三棱柱无序或沿 c 方向往复振动。低温(LT)相属于极性手性六方空间群 $P6_3$,孔道中 NH_4^+ 变为有序态,呈四面体。低温相晶胞是高温相的3倍,晶胞之间关系是 $a^{\text{LT}} \approx a^{\text{HT}} - b^{\text{HT}}$, $b^{\text{LT}} \approx a^{\text{HT}} + 2b^{\text{HT}}$, $c^{\text{LT}} \approx c^{\text{HT}}$, $V^{\text{LT}} \approx 3V^{\text{HT}}$ 。高温时单一的孔道在低温变为独立的三个孔道,孔道中的 NH_4^+ 往复振动冻结,产生相对于金属-甲酸骨架的位移,而其中两个孔道中的 NH_4^+ 位移同向且与第三个孔道中的 NH_4^+ 位移反向,导致结构中正负电荷的分离和不能补偿,发生高温顺电到低温铁电(实际上是亚铁电)的相变(图3)。根据低温相结构中正负电荷的分离(约0.4 Å)计算获得它们的饱和极化强度 P_s 为 $1.0 \mu\text{C cm}^{-2}$,接近实验测量结果。对Mg成员的详细变温结构研究^[30]揭示了在降温时,孔道中 NH_4^+ 的无序-有序变化或振动运动的冻结是分步发生的(图4),这与相变时观察到的显著的热耗散、介电弛豫和各向异性热膨胀密切相关。

表 1 部分手性类钙钛矿^{AMFF}的结构相变和磁相变特征

Table 1 The characteristics of structural and magnetic phase transitions for selected chiral perovskite-like AMFFs

Compound	HT phase, symmetry	LT phase, symmetry	Feature of phase transition ^{a)}	T_C (K)	Magnetism ^{b)}	T_N ^{c)} (K)	Refs.
$[\text{NH}_4][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	$P6_322$	$P6_3$	PE-FE	254	WF	8.4	[17,25]
$[\text{NH}_4][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$	$P6_322$	$P6_3$	PE-FE	212	WF	9.4	[25]
$[\text{NH}_4][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$	$P6_322$	$P6_3$	PE-FE	191	WF	9.8	[17,25]
$[\text{NH}_4][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$	$P6_322$	$P6_322?$ ^{d)}	PE-FE	199	WF	29.3	[17,25]
$[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$	$P6_322$	$P6_3$	PE-FE	192	—	—	[26]
$[\text{NH}_4][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$	$P6_322$	$P6_3$	PE-FE	254	—	—	[30,31,33]
$[\text{NH}_4][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$	$P6_122$	$P2_12_12_1$	Helical AFE-simple AFE	355	AF	2.9	[32,33]
$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]\cdot\text{I}$	$P6_3$	$P2_12_12_1$	FE-AFE	310	WF	8.3	[35~37]
$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]\cdot\text{I}$	$P6_3$	$P2_12_12_1$	FE-AFE	338	WF	11.7	[35~37]
$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]\cdot\text{I}$	$P6_3$	$P2_12_12_1$	FE-AFE	381	WF	13.9	[34,35]
$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]\cdot\text{I}$	$P6_3$	$P2_12_12_1$	FE-AFE	363	—	—	[34,36]
$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]\cdot\text{I}$	$P6_3$	$P2_12_12_1$	FE-AFE	350	—	—	[34,35]
$[\text{HONH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	$P2_12_12_1$	—	—	—	WF	8.8	[39]
$[\text{HONH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$	$P2_12_12_1$	—	—	—	WF	10.9	[39]
$[\text{HONH}_3][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$	$P2_12_12_1$	—	—	—	WF	30.5	[39]
$[\text{HONH}_3][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$	$P2_12_12_1$	—	—	—	—	—	[39]
$[\text{HONH}_3][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$	$P2_12_12_1$	—	—	—	—	—	[39]

a) PE=顺电, AFE=反铁电, FE=铁电; b) WF=弱铁磁, AF=反铁磁; c) T_N 指Néel温度; d) ?指有疑问或不确定

图 3 手性类钙钛矿 $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 的Mn、Fe、Co、Zn成员的结构相变和机制、介电异常和电滞回线^[25,26] (网络版彩图)
Figure 3 The phase transition and the mechanism, dielectric anomalies, and electric hystereses (inset) for the chiral perovskite-like $[\text{NH}_4]\text{M}(\text{HCOO})_3$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$). Reproduced from Refs. [25,26] with permission of American Chemical Society (color online).

Cu成员中^[32,33], Cu^{2+} 的Jahn-Teller效应使结构对称性降低, 导致不同的相变特点和机制(图5). Cu成员的 T_C 为355 K; 从低温正交相(空间群 $P2_12_12_1$)变为高温六方相(空间群 $P6_122$), 晶胞之间关系为 $a^{\text{HT}} \approx a^{\text{LT}}$, $b^{\text{HT}} \approx$

$(b^{\text{LT}} - a^{\text{LT}})/2$, $c^{\text{HT}} \approx 3c^{\text{LT}}$, $V^{\text{HT}} \approx 3/2V^{\text{LT}}$, 发生不寻常的晶胞1.5倍数化; Cu^{2+} 由低温下轴向拉长的八面体变为高温下轴向压缩的八面体; 同时, 孔道中 NH_4^+ 由低温时离开孔道轴线较远的位置移到高温时靠近轴线位置, 其热振

图 4 $[\text{NH}_4][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ 的详细变温结构研究: (a) 孔道中 NH_4^+ 的振动运动的分步冻结; (b) 各向异性热膨胀和可观察衍射点所占百分数变化; (c) 根据孔道中 NH_4^+ 的位移计算的电极化随温度的变化^[30] (网络版彩图)

Figure 4 The detailed investigation on the variable temperature structures of $[\text{NH}_4][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$. (a) The temperature-evolution of the thermal ellipsoids of N atoms; (b) the anisotropic changes in the cell parameters, and the percentage of observations according to large LT/small HT cell settings; (c) the temperature-evolution of the shifts of N atoms with respect to the anionic framework and the electric polarization resulting from such shifts. Reproduced from Ref. [30] with permission of John Wiley and Sons (color online).

图 5 $[\text{NH}_4][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ 的结构相变机制. (a) 低温相; (b) 高温相^[32] (网络版彩图)

Figure 5 The phase transition mechanism for $[\text{NH}_4][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$. (a) The LT phase; (b) the HT phase. Reproduced from Ref. [32] with permission of John Wiley and Sons (color online).

动模式发生变化. 在低温时, 结构中的电偶极矩是简单的反平行排列, 而在高温时为螺旋反平行排列. Cu 成员的相变特征是低温的简单反铁电到高温的螺旋反铁电.

磁性 $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 在低温为弱铁磁体(表

1)^[25,26,32,46], 它们是一类低温下的磁电有序共存的材料和可能的多铁材料. 该系列因其结构的手性而在磁-手性相关研究中引起关注^[47,48], 其压致相变和性质也逐渐被人们注意到^[33,49-53].

2.2 $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 的混合金属固溶体

借助固体化学的固溶体策略和方法, 我们系统研究了 $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 的 $\text{M}=\text{Mn-Zn}$ 、 Mn-Co 、 Mn-Cu 等混合金属固溶体体系^[33,54-57]. 这些体系中, 不同金属离子以随机统计的方式占据结构中的金属节点, 但结构没有发生大的变化, 因此提供了在相同的结构骨架下, 对材料的相变性质和磁性给予调控的可能. 如 Mn-Zn 体系中, T_C 随 Mn 的含量呈线性增加, 该体系也是一个典型磁稀释体系^[54-56], 而 Mn-Cu 系列则表现了多种相变形式^[33], 源于单一金属 Mn 和 Cu 成员的不同相变特征(图6). 在 Mn-Co 、 Mn-Cu 等体系中, 由于不同金属离子本身磁性质的差别导致磁相互作用解耦、磁逾渗等复杂的磁性行为^[33].

2.3 $[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 相I

$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 系列具有两种晶型: 手性类钙钛矿相I和钙钛矿相II(见3.1.2小节)^[34-38]. 相I具有与 $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 相同的金属-甲酸骨架, 其六角孔道由 NH_2NH_3^+ 占据(图7). 它们都发生结构相变, T_C 高于室温(表1). 低温相为正交空间群 $P2_12_12_1$, 孔道中的 NH_2NH_3^+ 有序排列, 其长轴方向与孔道轴向约呈 65° 倾斜角, 相邻孔道内的 NH_2NH_3^+ 反平行排列, 因此低温相为反铁电体. 相变后, 高温相属于空间群 $P6_3$, 晶胞半倍数字化, 关系为 $a^{\text{HT}} \approx a^{\text{LT}}$, $b^{\text{HT}} \approx (b^{\text{LT}} - a^{\text{LT}})/2$, $c^{\text{HT}} \approx c^{\text{LT}}$, $V^{\text{HT}} \approx 1/2 V^{\text{LT}}$. 高温相的孔道中 NH_2NH_3^+ 呈三重无序, 其长轴与孔道轴向倾斜角减小到 52° , 且同向, 高温相是极性的和铁电性的. NH_2NH_3^+ 的 NH_3^+ 端的N相对于骨架沿 $+c$ 方向偏移约 $0.3 \text{ \AA}$, 导致结构中正负电荷中心不重合, 产生电偶极矩, 通过以上偏移计算出的 P_s 为 $2.6 \mu\text{C cm}^{-2}$. 因此, 相I发生低温反铁电到高温铁电的相变, 并在 T_C 附近发生显著的介电弛豫和各向异性热膨胀, 与相变时 NH_2NH_3^+ 的状态变化相关联. 同样, 相I的磁性成员(表1)具有三维弱铁磁有序, 在低温时为电、磁有序共存的体系, 是潜在的多铁材料.

2.4 $[\text{HONH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 和其他手性类钙钛矿

$[\text{HONH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ ^[39]与 $[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 相I的低温相同构(空间群 $P2_12_12_1$). 孔道中 HONH_3^+ 阳离子通过分子间氢键首尾相连, 以之字形方式排列, 与骨架形成 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 氢键. 由于 HONH_3^+ 阳

图6 $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 的混合金属固溶体(数字代表化合物中摩尔百分比 $\text{Mn}\%$ 或 $\text{Cu}\%$). (a) Mn-Zn 体系中, 由热分析法(DSC)测量获得的相变温度 T_C 随 $\text{Mn}\%$ 的变化(内插图); (b) Mn-Cu 体系中不同 $\text{Cu}\%$ 含量成员的不同相变特点, 其中76Cu到93Cu的低温相尚未确定^[33,54](网络版彩图)

Figure 6 (a) The differential scanning calorimetry (DSC) scans and T_C vs. $\text{Mn}\%$ plot (inset) for the mixed Mn-Zn solid-solution compounds of $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$. (b) The phase transition characters for the mixed Mn-Cu solid-solution compounds in which the LT phases for 76Cu to 93Cu are not clear due to the twinned crystals. Numbers are the molar percentages of Mn or Cu in the compounds. Reproduced from Refs. [33,54] with permission of the authors (color online).

离子体积略大于骨架空隙体积, 并与骨架间形成强 $\text{N/O-H}\cdots\text{O}$ 氢键, HONH_3^+ 的运动状态被锁定, $[\text{HONH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 中没有观察到结构相变.

NH_2/NH_3 基团间距为乙撑基的多铵如乙二铵、二乙烯基三铵、三乙烯基四铵等(或水), 混合铵(二乙基铵+ NH_4^+)等, 也可以诱导形成这类手性类钙钛矿^[40-45], 金属-甲酸骨架六角孔道中占据的铵(和水)或有序或无序, 但大都不表现明确的结构相变行为. 金属离子也可以是二价混合金属离子或异金属的 $\text{Al}^{3+}\text{-Na}^+$ 等(见3.4.3小节). 我们最近获得混合价混合金属 $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2\text{-}[\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}_2(\text{HCOO})_9]$ 体系也具有手性类钙钛矿结构^[58], 不同于已报道的 $\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{-AMFF}$ 的红砷镍矿结构(见4.3节). 其性质如介电响应和各向异性的热膨胀行为与孔道中无序 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 的运动状态密切相关; 特别

图 7 手性钙钛矿 $[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ (相I)的相变机制和性质. 低温相(a)和高温相(b)孔道结构; (c) 介电损耗异常; (d) 各向异性热膨胀^[34] (网络版彩图)

Figure 7 The phase transition mechanism (a, b), dielectric anomaly (c), and anisotropic thermal expansion (d) for the chiral perovskite $[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ (phase I). Reproduced from Ref. [34] with permission of The Royal Society of Chemistry (color online).

是 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ 的化合物也是少见的Néel N型亚铁磁体.

3 $(4^{12}\cdot 6^3)$ 钙钛矿AMFF

目前被关注和研究最多的是 $[\text{AH}][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 钙钛矿体系^[2-4,15,16], 已被报道的化合物达百种之多, 包括10多种含2~5个非氢原子的单铵 AH^+ , 二价金属离子Mg、过渡金属Mn到Zn、Cd, 和三价金属离子Sc、Cr、Fe、Al、Ga、In等与一价金属离子Na、K的组合. 绝大多数钙钛矿结构中, 金属节点通过 anti-anti 甲酸根连接形成简单立方的金属-甲酸骨架, 其近立方孔穴由单铵占据(图2). 随着 AH^+ 与金属离子不同, 钙钛矿AMFF材料表现出非常不同的相变类型、机理和丰富的功能和性质. 报道的若干重要钙钛矿AMFF见表2. 下面先按单铵 AH^+ 的非氢原子数目顺序介绍单一铵纯金属AMFF, 然后介绍混合铵、混合金属的体系.

3.1 含二个非氢原子单铵的体系

3.1.1 $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$

该系列的Co、Cu成员在早期已被报道^[59,60], 我们

在2016年以前获得了从Mn到Zn和Mg的整个系列^[18,35,61,62], 近年来其他研究者也进行了深入研究^[63-66]. 在180 K以上, 它们的结构是中心对称的, 属于正交空间群 $Pnma$, 结构中 CH_3NH_3^+ 有序排列, 其 NH_3^+ 端的两个N-H与金属-甲酸骨架形成强的 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键(图8), 第三个N-H处于镜面, 而与同一个甲酸根的两个氧形成一给体二受体的二分支等同的 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 较弱氢键, 实际上这个N-H处于阻挫的状态. 我们一度认为 $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 不会发生结构相变, 后来发现这个系列的全部成员在100 K左右发生结构相变, 低温结构是晶胞沿 c 轴接近七或八倍数化的调制结构, 调制波矢 $q \approx 0.13 \times c^*$ ^[35,62]. 最近, Co成员的低温调制或非公度结构及其复杂的相变被报道(图9)^[65,66], 该化合物在128 K从高温正交相转变为 $q=0.1430(2) \times c^*$ 的非公度相, 然后在96 K转变为 $q=0.1247(2) \times c^*$ 的第二个非公度相, 非公度相空间群都是 $Pnma(00\gamma)0s0$; 再到78 K转变为低温单斜相, 空间群 $P2_1/n$. 相变机制是, 降温时二分支阻挫和对称 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 较弱氢键发生不对称化(非公度相), 逐渐变成低温单斜相中的单一给受体的强 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键. 对Co成员的实验研究表明, 该材料中可能存在磁电耦合^[64].

表 2 部分钙钛矿 AMFF 的结构相变和磁相变特征

Table 2 The characteristics of structural and magnetic phase transitions for selected perovskite AMFFs

Compound	HT phase, symmetry	LT phase, symmetry	Feature of phase transition	T_C (K)	Magnetism	T_N (K)	Refs.
$[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	$Pnma$	$Incomm.$	PE-?	~175	WF	7.8	[18,35,61,63]
$[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$	$Pnma$	$Incomm.$	PE-?	~120	WF	16.8	[35]
$[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$	I: $Pnma$	$Pnma(00\gamma)0s0$	PE-?	128	WF	14.2	[35,62,64,65,66]
	II: $Pnma(00\gamma)0s0$	$Pnma(00\gamma)0s0$		96			
	III: $Pnma(00\gamma)0s0$	$P2_1/n$		78			
$[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$	$Pnma$	$Incomm.$	PE-?	~100	WF	29.8	[63]
$[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$	$Pnma$	$Incomm.$	PE-?	~100	WF	3.9	[63]
$[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$	$Pnma$	$Incomm.$	PE-?	~120	—	—	[35]
$[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$	$Pnma$	$Incomm.$	PE-?	~120	—	—	[35]
$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]\text{-II}$	$Pnma$	$Pna2_1$	PE-FE	355	WF	7.9	[34,35]
$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]\text{-II}$	$Pnma$	$Pna2_1$	PE-FE	346	WF	19.7	[35,36]
$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]\text{-II}$	$Pnma$	$Pna2_1$	PE-FE	348	WF	15.5	[35]
$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]\text{-II}$	$Pnma$	$Pna2_1$	PE-FE	350	—	—	[34~36,38,67]
$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]\text{-II}$	$Pnma$	$Pna2_1$	PE-FE	368	—	—	[35]
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	$R\bar{3}c$	Cc	PE-FE	185	WF	7.6	[18,19,22,23,70,76]
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$	$R\bar{3}c$	Cc	PE-FE	160	WF	15.8	[22,71,75]
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$	$R\bar{3}c$	Cc	PE-FE	165	WF	14.9	[19,22,24]
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$	$R\bar{3}c$	Cc	PE-FE	180	WF	35.6	[19,22,76]
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$	$C2/c$	$C2/c$	—	—	AF	5.5	[72,73]
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$	$R\bar{3}c$	Cc	PE-FE	156	—	—	[21,75]
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$	$R\bar{3}c$	Cc	PE-FE	260	—	—	[77,78]
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	$Pna2_1$	—	—	—	WF	7.6	[33]
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$	$Pna2_1$	—	—	—	WF	19.6	[33]
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$	$Pna2_1$	—	—	—	WF	14.4	[33]
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$	$Pna2_1$	—	—	—	WF	33.9	[33]
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$	$P2_12_12_1$	$Pna2_1$	AFE-FE	355	WF	3.7^{LT} 2.1^{HT}	[33,90]
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$	$Pna2_1$	—	—	—	—	—	[33]
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$	I: $R\bar{3}$	$Pna2_1$	PE-FE	$374^{\text{up}}/316^{\text{down}}$ $426^{\text{up}}/415^{\text{down}}$	—	—	[30,33]
	II: $Imma$	$R\bar{3}$	PE-PE				
$[\text{NH}_2\text{CHNH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	$R\bar{3}c$	$C2/c$	PE-AFE	355	WF	8.0	[91]
$[\text{NH}_2\text{CHNH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$	$Pnna$	—	—	—	WF	17	[92]
$[\text{NH}_2\text{CHNH}_2][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$	$Pnna$	—	—	—	WF	13	[92]
$[\text{NH}_2\text{CHNH}_2][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$	$P\bar{1}$	—	—	—	—	—	[93]
$[\text{NH}_2\text{CHNH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$	$Pnna$	—	—	—	—	—	[93]
$[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	I: $R\bar{3}c$	$R3c$	PE-FE	310	WF	9.0	[94]
	II: $R3c$	$P1$	FE-FE	219			
$[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$	I: $R\bar{3}c$	$R3c$	PE-FE	310	WF	18.5	[94]
	II: $R\bar{3}c$	$P1$	FE-FE	182			

(续表2)

Compound	HT phase, symmetry	LT phase, symmetry	Feature of phase transition	T_C (K)	Magnetism	T_N (K)	Refs.
$[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$	I: $R\bar{3}c$ II: $R\bar{3}c$	$R3c$ $P1$	PE-FE FE-FE	323 167	—	—	[94~96]
$[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$	I: $R\bar{3}c$ II: $R3c$	$R3c$ $P1$	PE-FE FE-FE	327 237	—	—	[94]
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	$Pnna$	—	—	—	WF	8.8	[98,99]
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$	$Pnna$	—	—	—	WF	10.0	[98]
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$	$Pnna$	—	—	—	WF	14.2	[98]
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$	$Pnna$	—	—	—	WF	34.2	[98]
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$	$Pna2_1$	—	—	—	WF	4.5	[98,100~104]
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$	$Pnna$	—	—	—	—	—	[98,100]
$[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	$Pnna$	$P2_1/c$	—	292	WF	8.6	[58,105]
$[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	—	291	—	—	[58]
$[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	I: tetragonal or cubic? II: $Pna2_1$	$Pna2_1$ $P2_1$	PE-FE FE-FE	336 267	WF	7.8	[58]
$[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$	$P2_1/m$	$P\bar{1}$	PE-AFE	347	—	—	[58]
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	$P\bar{4}2_1m?$	$P2_1/n$	—	435	WF	9.0	[106,107]
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	—	450	—	—	[108]

图 8 (a) $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 的高温相结构; (b) Co 成员低温单晶衍射摆动图, 110 K 下卫星点的出现表明该温度下为非公度相^[61,62] (网络版彩图)

Figure 8 (a) The HT structure of $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$; (b) the oscillation images for a crystal of $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$. The clear weak satellite spots along c^* around the main spots at 110 K, which were not observed at 135 K, indicating the incommensurate phase at 110 K. Reproduced from Refs. [61,62] with permissions of John Wiley and Sons, and Chinese Chemical Society and Peking University (color online).

3.1.2 $[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 相 II

$[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 相 II 是钙钛矿 (图 10)^[34~36,67], NH_2NH_3^+ 适中的大小导致了该系统的多形性^[38,68,69]. 相 II 的化合物都发生结构相变, T_C 高于室温, 甚至接近 BaTiO_3 (表 2). 其低温相为极性正交空间群 $Pna2_1$, 金属-甲酸骨架沿 c 方向的 $\text{M}\cdots\text{M}$ 连接略呈波浪状. NH_2NH_3^+ 在骨架的近立方孔穴中有序排列, 其 NH_3^+ 和 NH_2 端分别与骨架形成较强和较弱的 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键, 并偏向孔穴的一侧. NH_3^+ 端相对骨架向 $-c$ 偏离约 0.2 Å, 产生沿 $-c$ 方向的电偶极矩, 低温相是铁电相, P_S 约为 $2\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$. 高温相为非极性空间群 $Pnma$, 与 $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 高温相对称性相同, 高温和低温晶胞之间的关系为 $a^{\text{HT}} \approx a^{\text{LT}}$, $b^{\text{HT}} \approx c^{\text{LT}}$, $c^{\text{HT}} \approx -b^{\text{LT}}$. 结构中, NH_2NH_3^+ 的 NH_2 端发生类似钟摆的摆动, 产生垂直 c^{LT} 方向的镜面, 并使沿 c^{LT} 方向 $\text{M}\cdots\text{M}$ 连接变得平直, 高温相是顺电相. 因此, 相 II 的铁电相变机制是骨架中 NH_2NH_3^+ 阳离子的有序-摆动无序的转变和与之相耦合的骨架的变形和调整. 伴随相变, 材料表现出介电异常和显著的各向异性热膨胀等性质.

图9 (a) [CH₃NH₃][Co(HCOO)₃]中二分支N-H...O较弱氢键的不对称化过程, 从左到右依次为高温正交相、非公度相、低温单斜相; (b) 两个非公度相的三维结构, 沿 c 方向原子的波浪形排列, 是非公度结构中的调制^[66] (网络版彩图)

Figure 9 (a) The change from the symmetric bifurcated weak N-H...O hydrogen bond in the HT orthorhombic structure to the asymmetric one in the incommensurate phases finally to the single N-H...O hydrogen bond in the monoclinic phase of [CH₃NH₃][Co(HCOO)₃]; (b) the three-dimensional structures of the two incommensurate phases of [CH₃NH₃][Co(HCOO)₃], showing the wave-like modulations of the structures along c direction. Reprinted from Ref. [66] with permission of IUCr Journals (color online).

图10 [NH₂NH₃][Mn(HCOO)₃]相II的结构相变机制(a)、变温介电谱(b)和各向异性热膨胀(c)^[34] (网络版彩图)

Figure 10 (a) The phase transition mechanism, (b) dielectric spectra, and (c) anisotropic thermal expansion of [NH₂NH₃][Mn(HCOO)₃] phase II. Reproduced from Ref. [34] with permission of The Royal Society of Chemistry (color online).

[CH₃NH₃][M(HCOO)₃]和[NH₂NH₃][M(HCOO)₃]相II两个系列的磁性金属成员都具有三维弱铁磁有序

(表1和2), 因此在低温时为电有序和磁有序共存的体系, 都是潜在的多铁材料。

3.2 含三个非氢原子单铵的体系

3.2.1 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$

含三个非氢原子单铵的钙钛矿有多个系列, 其中, 以对 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 系列的研究最早、最为活跃和全面, 该系列甚至已成为钙钛矿AMFF研究的模型体系^[2,3,15,16]. Mn、Co、Ni成员的合成和磁性由我们首先报道, 在低温下它们是弱铁磁体^[18,19]. 之后Cheetham等^[21,22]、Sánchez-Andújar等^[23]和Xiong等^[24]发现, 除Cu以外的成员都发生相变, 并表现与之伴随的介电异常和铁电性. 它们的高温相都为三方空间群 $R\bar{3}c$, 骨架中 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 的两个甲基端位于3次轴上, 中间的 NH_2 处于三个等价的位置, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 是绕3次轴扭转或旋转的. 它们在低温下发生相变, T_c 从160到270 K (表2). 低温结构属于极性空间群 Cc , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 的扭转运动冻结到三重取向之一. 结构相变伴随介电异常、电滞回线和二次谐波效应, 因此是铁电相变(图11). 在Mn和Fe成员中观测到了可能的磁电耦合效应^[70,71]. 因此, 它们被认为是MOF或分子基多铁体系^[14]. Cu成员中 Cu^{2+} 的Jahn-Teller效应, 降低了金属-甲酸骨架的对称性, 使其不发生结构相变^[72,73].

该系列因多样的性质和功能而被研究者关注最多, 并激发了大量深入细致的研究. 例如, 中子散射表明, 高温结构中 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 的旋转实际可能经历六个能垒即三个极大和三个次极大^[74]; 变温谱学研究如红外光谱(IR)、Raman、核磁共振(NMR)和电子顺磁共振(EPR)等揭示了相变过程中 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 阳离子运动与金属-甲酸骨架耦合运动的动力学特征^[75-82]; 变温共振超声波谱的研究揭示了弹性弛豫和磁弹耦合^[83,84]; 金属离子配位场稳定化能对材料机械性质的影响^[85]; 压致相变和相关性质^[86-88]等.

3.2.2 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 系列的成员都结晶于极性空间群 $Pna2_1$, 属于点群 $mm2$, 从结构方面考虑, 这些化合物应为铁电体, 极化方向应沿 c 轴(图12, 左上)^[30,33]. 结构中的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 阳离子沿骨架立方孔穴最长体对角线的方向有序排布, CH_3 基本位于该体对角线上, CH_2NH_3^+ 部分偏离, 且处于金属-甲酸阴离子骨架的电荷分布对称面的一侧, 在93 K, NH_3^+ 的相对位移为0.23 Å, 由此计算 P_s 为 $1.7 \mu\text{C cm}^{-2}$, 与DFT的

图 11 (a) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 三方高温相和低温单斜相孔穴结构(沿高温相三重轴方向看); (b) 氘代Co成员的介电异常和电滞回线^[24] (网络版彩图)

Figure 11 (a) The HT and LT structures of $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$, viewed along the three-fold axis of the trigonal HT phase; (b) the dielectric anomalies and electric hystereses for the $[(\text{CD}_3)_2\text{ND}_2][\text{Co}(\text{DCOO})_3]$ (Reproduced from Ref. [24] with permission of John Wiley and Sons) (color online).

计算^[89]结果($1.6 \mu\text{C cm}^{-2}$)吻合.

该系列除Mg和Cu外的其他成员, 直到分解前也没有观察到相变发生^[33]. Mg成员^[30]在高温发生两个可逆相变, 并伴随大的热滞、相变焓、相变熵、各向异性热膨胀和介电异常. T_c (升温/降温)分别为374/316 K和426/415 K. 从低温到高温, 结构由正交 $Pna2_1$ 变为三方 $R\bar{3}$, 再变为正交 $Imma$ (图12), 发生了铁电-顺电-顺电相变. 高温三方相(HT-R)的菱方素晶胞为低温相晶胞的1/2, 是在低温相晶胞中加一个体心产生, 所以晶胞之间的关系为: $a^{\text{HT-R}} \approx a^{\text{LT}}$, $b^{\text{HT-R}} \approx (a^{\text{LT}} + b^{\text{LT}} + c^{\text{LT}})/2$, $c^{\text{HT-R}} \approx (a^{\text{LT}} - b^{\text{LT}} + c^{\text{LT}})/2$. HT-R相的骨架拓扑没有改变, 对称性变为三方, 孔穴中的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 由有序变为三方无序, 其 CH_3CH_2 部分位于3重轴上, NH_3^+ 有三个取向, 分别朝向孔穴共顶点的三个面, 与骨架形成氢键. Mg成员的第二次相变由三方变为高温正交相(HT-O), HT-O相晶胞与低温相晶胞的关系为: $a^{\text{HT-O}} \approx a^{\text{LT}}$, $b^{\text{HT-O}} \approx c^{\text{LT}}$, $c^{\text{HT-O}} \approx -b^{\text{LT}}$. HT-O相的骨架结构比HT-R及低温相的更规整. 孔穴中的乙铵有两个取向, 端基 NH_3^+ 分别指向共边的两个面, 并与甲酸桥形成若干 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键. 在两个相变前后, 立方孔穴中的甲酸边和 MgO_6 结点也都发生明显扭转, 这种大的骨架结构扭曲对于相变焓、熵都有很大贡献, 两个相变可能都属

图 12 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$ 的两个可逆相变伴随的 DSC 热异常、各向异性热膨胀和介电异常^[30] (网络版彩图)

Figure 12 The two reversible phase transitions and the accompanied DSC exo/endo thermic peaks, anisotropic thermal expansions and the dielectric anomalies in $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Mg}(\text{HCOO})_3]$. Reproduced from Ref. [30] with permission of John Wiley and Sons (color online).

于一级。

Cu 成员再次表现了特殊的相变过程(图 13)^[33,90], 其骨架在 357 K 发生 Cu—O 键重排, 结构中 Cu^{2+} 离子轴向桥连的一组 *anti-anti* 甲酸桥变为 *chelating* 配位, 部分 Cu—OCHO—Cu 连接中断, 低温极性、非手性钙钛矿结构(空间群 $Pna2_1$) 变为高温非极性、手性金刚石结构(空间群 $P2_12_12_1$), 表现为不可逆热致相变, 并发生晶胞的显著膨胀(约 10%)。高温相结构中的一组强氢键在动力学上锁住了高温相, 使逆相变在常压下降温不能实现, 但是通过加压则可以使逆相变发生, 从金刚石结构变回钙钛矿结构。两个相的磁性和介电性质明显不同。这是一个罕见的热致相变和压致逆相变的例子。

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 系列的磁性金属成员在低温下都是三维弱铁磁体(表 2), Cu 成员表现低维磁性, 因此都具有多铁性研究的潜在意义^[89]。

3.2.3 其他体系

含三个非氢原子的单铵还有 $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ ^[91-93]、 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2^+$ ^[94-97]、 $\text{HONH}_2\text{CH}_3^+$ ^[58], 它们可以构筑相应的钙钛矿系列。以各个系列相应 Mn 成员为例(图 14), 它们的高温相与 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 高温相对称性相同(空间群都为 $R\bar{3}c$), 但由于单铵不同, 其与骨架的氢键相互作用相异, 相变行为也不同。 $[\text{NH}_2\text{CHNH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ ^[91] 高温相中, $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ 的中

间 C 位于垂直于分子平面的 3 重轴, 两个 NH_2 端围绕 3 重轴旋转而呈现三重取向状态。该化合物在 340 K 左右发生相变, 低温单斜相空间群为 $C2/c$, $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ 从高温三重取向无序状态逐渐转变到低温单一取向的有序状态(图 14(a))。 $[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 发生了两个相变过程^[94]。高温相中, 孔穴中的 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2^+$ 绕着 3 次轴和 2 次轴转动, 呈六重无序, 与骨架形成氢键。降温时, $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2^+$ 部分有序化, 结构属于极性空间群 $R3c$ 。氢键相互作用抑制其绕 2 次轴的运动, 所有 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2^+$ 取向相同, 极化沿 c 方向。低温相晶体属于 $P1$, $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2^+$ 有序排列(图 14(b))。最近获得的 $[\text{HONH}_2\text{CH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 没有观察到结构相变^[58], 高温和低温结构都属于空间群 $R\bar{3}c$, 孔穴中 $\text{HONH}_2\text{CH}_3^+$ 六重无序, 与 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2^+$ 类似。这可能是因为 $\text{HONH}_2\text{CH}_3^+$ 的 OH 端与骨架形成氢键而锁定其状态。另外, $[\text{NH}_2\text{CHNH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 系列的 Fe、Co、Zn 成员为正交结构(空间群 $Pnna$), Cu 成员为三斜结构(空间群 PT), 且不表现相变行为^[92,93]。

3.3 含四、五个非氢原子的单铵体系

随着单铵非氢原子数的增加, 可供选用的单铵种类也增多, 但就所涉及的金属离子的种类而言, 不少体系的研究尚待拓展和完备。金属-甲酸钙钛矿骨架虽然具有一定的柔性和可扩张性, 其孔穴中可以容纳的

图 13 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ 的热致相变和压致逆相变; 两个相(LTHD=低温高密度相和HTLD=高温低密度相)的磁性和介电性质^[90] (网络版彩图)

Figure 13 The temperature-induced irreversible phase transition but pressure-driven back-transition in $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$, and the related magnetic and dielectric properties of the two phases (HD=high density and LD=low density). Reproduced from Ref. [90] with permission of John Wiley and Sons (color online).

图 14 $[\text{NH}_2\text{CHNH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (a)和 $[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (b)的结构相变机制^[91,94] (网络版彩图)

Figure 14 The phase transitions and mechanism of $[\text{NH}_2\text{CHNH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (a) and $[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (b). Reproduced from Refs. [91,94] with permission of American Chemical Society (color online).

单铵所含非氢原子数目可能不超过5或6^[15,16,18]。这里简要介绍若干体系(图15)。

$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 系列^[98-100]除Cu成员属于极性空间群 $Pna2_1$ 外, 其他成员都结晶于中心对称空间群 $Pnna$, 目前都没有观察到结构相变, 这是因为结构中每个 $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ 与金属-甲酸骨架的多达六个 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 强

氢键作用(图15(a)), 使得 $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ 的状态不可能发生变化, 这也使该系列具有比其他AMFF显著高的热稳定性。Cu成员属于极性点群, 有可能是铁电体。含二价磁性金属离子 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 成员的磁性质可以作为AMFF的典型代表(图15(a))。Cu成员表现出低维磁体的性质。一些理论和实验研究表明, Cu成员可

图 15 (a) $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 的孔穴结构和磁性^[15,98]; (b) $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 的结构相变^[58]; (c) $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 的两次结构相变^[58] (网络版彩图)

Figure 15 (a) The cavity structure of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ and the magnetism of the compounds; (b) the phase transition of $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$; (c) the two phase transitions of $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$. Reproduced (a) from Refs. [15,98] with permission of John Wiley and Sons, and (b, c) from Ref. [58] with permission of author (color online).

能是磁电耦合的体系^[101,102], 但最近一些深入的实验研究, 对Cu成员是否为铁电体和多铁体, 有着不同的观点^[103,104].

在 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 中^[58,105], CH_3 取代了 $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ 的一个 NH_2 构成 $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2^+$, 与金属-甲酸骨架的氢键作用减弱, 使得相变得以发生. 因此, Mn成员在292 K发生低温反铁电/反极化相(空间群 $P2_1/n$)到高温顺电相(空间群 $Pnna$)的相变, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2^+$ 由低温的单一取向状态转变为三重取向或旋转的状态(图15(b)); 而Mg成员经历结构对称性(空间群 $P2_1/c$)不变的同型结构相变, 其相变机制是部分 $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2^+$ 的取向占有率的变化或摆动.

最近我们获得 $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 的Mn和Mg成员^[58]. Mn成员在267和336 K分别发生两个相变过程, 从低温铁电相(单斜空间群 $P2_1$)到中温(MT)铁电相(正交空间群 $Pna2_1$)再到高温顺电相(四方或立

方结构)的相变, 对应于 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 在结构中的有序排列(低温相)、OH端呈二重取向(中温相)和无序翻转(高温相). Mn成员可能是一种罕见的多极轴分子铁电体(图15(c)). Mg成员在350 K附近发生从低温反铁电/反极化相(三斜空间群 $P\bar{1}$)到高温顺电相(单斜空间群 $P2_1/m$)的相变, 也源于 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 在结构中低温有序到高温无序的变化.

最后, 由含五个非氢原子的质子化咪唑 $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5^+$ 构成的 $[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 的Mn和Mg钙钛矿中^[106–108]观察到 $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5^+$ 的有序-转动无序的转变, 相变时结构对称性从室温单斜 $P2_1/n$ 变为高温的 $P2_1/c$, 晶胞半倍数化; T_C 高达435 K (Mn)和450 K (Mg), 是已报道 T_C 最高的钙钛矿AMFF.

可以看到, 钙钛矿AMFF普遍表现结构相变, 这与金属-甲酸阴离子骨架的高对称性和铵离子的低对称性所引起的对称性不匹配有关^[33,43].

3.4 混合铵和混合金属体系

3.4.1 混合铵固溶体

运用固体化学的固溶体策略和方法, 我们也研究了若干Mn的混合铵体系如 $\text{NH}_2\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_2\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{CH}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$, 探讨其中混合铵对AMFF结构相变和电极化性质的影响^[35,109]. 如前所述, $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 的室温相对称性(空间群 $Pnma$)与 $[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 的高温相相同, 但与其低温相(空间群 $Pna2_1$)不同. 在 $\text{NH}_2\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3$ 体系中^[109], NH_2NH_3^+ 含量为主的成员表现与 $[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 相似的铁电结构相变, 随着混合铵中 CH_3NH_3^+ 含量的增加, 混合铵化合物低温相中的金属-甲酸骨架相对于高温相的畸变减小, 与相变相关的铵离子的摆动在较低的温度就可以发生, T_C 可从纯 $[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 的355 K降到室温(图16). 相反, $\text{NH}_2\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$ 系统中^[35], $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 含量增加导致更高的铁电相变温度, T_C 可从355 K调节到375 K, 这是因为 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 与 $[\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 的低温相空间群相同. 在 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{CH}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3$ 系统中^[35], $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 的加入同样有利于稳定极性结构, 使得 T_C 可从纯 $[\text{CH}_3\text{NH}_2\text{CH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 的185 K提高到含 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 约40%的混合铵化合物的287 K, 而接近室温. 同时, 伴随相变, 混合铵化合物热谱和介电谱

图 16 混合铵体系 $[\text{CH}_3\text{NH}_3/\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ 的相变调控. 化合物按其中 NH_2NH_3^+ (Hyz)摩尔百分比命名^[109] (网络版彩图)

Figure 16 The phase transitions modulated by mixed ammoniums in the solid solutions of $[\text{CH}_3\text{NH}_3/\text{NH}_2\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$. The compounds were named by the molar percentages of NH_2NH_3^+ (Hyz) in the compounds. Reprinted from Ref. [109] with permission of John Wiley and Sons (color online).

上的异常都比较弥散. Cheetham等^[110]也研究了混合铵 $[\text{NH}_2\text{NH}_3/\text{NH}_3\text{OH}][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$ 体系的机械性质受到不同 $\text{NH}_2\text{NH}_3/\text{NH}_3\text{OH}$ 组分的影响.

3.4.2 混合金属固溶体

对于钙钛矿, 我们报道的 $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 的 $\text{M}=\text{Mn}-\text{Zn}$ ^[61]和 $\text{Co}-\text{Zn}$ ^[62]两个全程同构磁稀释固溶体体系, 随 Mn/Co 含量的增加, 固溶体从顺磁态向亚铁磁或弱铁磁长程有序转变. 但是, 在低温和低场下, 磁各向同性的 $\text{Mn}-\text{Zn}$ 在磁稀释时磁化强度增大; 而在 $\text{Co}-\text{Zn}$ 中, Co^{2+} 的强磁各向异性抑制或减少了磁化强度. 最近, Goodwin等^[111]报道 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 的 $\text{Cu}-\text{Cd}$ 固溶体中, 不同 Cu/Cd 比例可以调节材料的电多极有序态; 他们也初步研究了相应的 $\text{Cu}-\text{M}^{II}$ ^[112]和 $\text{Fe}^{III}-\text{Fe}^{II}$ 等体系^[113]. 此前, 我们已系统研究了 $\text{Mn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Co}-\text{Cu}$ 等体系的磁性^[43], 由于 $\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 与 Cu^{2+} 自旋大小、磁各向异性性和相互耦合作用的差别, 这些固溶体表现出未补偿反铁磁作用所引起的亚铁磁性和复杂的交流磁化率的响应. 将少量的三价金属离子如 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Er^{3+} 和 Eu^{3+} 掺杂进 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$, 可以在不

改变钙钛矿结构的基础上, 对体系的相变温度和发光性质给予调节^[114,115]. 在非磁性的 Mg 或 $\text{Zn}-\text{AMFF}$ 中掺杂 $\text{Mn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 成为用EPR研究相变机理的重要途径^[81,82,116,117].

3.4.3 异双金属 M^{III}M^I 钙钛矿

混合金属AMFF的另一类是 M^{III}M^I 双金属或异金属AMFF. M^{III}M^I -AMFF中 M^{III} 和 M^I 两种金属离子所带电荷平均数为2, 等价于同金属 M^{II} , 可形成与 M^{II} -AMFF相同的结构系列 $(4^{12}\cdot 6^3)_m(4^9\cdot 6^6)_n$ ^[42,43], 其中手性类钙钛矿和红砷镍矿分别见2.4和4.6节. 我们系统研究了 AlNa 钙钛矿AMFF, 结果表明, Al^{3+} 和 Na^+ 两种金属离子在电荷、离子半径、与甲酸根成键强度等方面存在较大的差异, 导致 AlNa 钙钛矿AMFF在结构上与对应的 M^{II} (包括固溶体)钙钛矿AMFF呈现不同的结构特点, 如 AlNa -AMFF的晶体结构对称性降低, Al^{3+} 和 Na^+ 在结构中严格的化学计量比和有序排列, 甲酸根 $\text{C}-\text{O}$ 键的不对称化, 有机铵上的 NH_n 基团形成强氢键 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{Na}}$ (与 Na 配位的甲酸根的氧)而其他基团形成弱氢键 $\text{N}/\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{Al}}$ (与 Al 配位的甲酸根的氧)等(图

17); 与 M^{II} -AMFF相比, 这些结构特征降低了AlNa-AMFF中发生相变的可能性, 并改变相变特征和相应的介电性质(表3); AlNa-AMFF的各向异性热膨胀性质、相变、介电性质等与骨架中有机铵的热运动模式及其变化, 以及它们与骨架的相互作用密切相关。以上这些特点, 也在手性类钙钛矿和红砷镍矿中得到体现(见2.4和4.6节)。此外, 一个特例是, 含 NH_4^+ 的AlNa-AMFF是钙钛矿而不是手性类钙钛矿(图17(a))。根据Cheetham等^[68,69]提出的扩展Goldschmidt钙钛矿容忍因子原理, 计算得到这个化合物中容忍因子 $t=0.66$, 显著小于通常对稳定的钙钛矿结构所要求的 $t=0.8\sim 1$ 。结构中的 NH_4^+ 与骨架上 O_{Na} 形成强氢键, 是形成钙钛矿

结构的原因。 $M^{III}M^I$ -AMFF也已拓展到其他 M^{III} , 如 Fe^{III} 、 Cr^{III} 、 Ga^{III} 和 In^{III} ^[118~125]。

这些研究结果都表明, 混合铵和混合金属的策略和方法的应用, 为AMFF功能和性质的拓展和调控, 提供了多个新的维度和多样的可能性。

4 红砷镍矿AMFF及其衍生物

按照AMFF结构系列 $(4^{12}\cdot 6^3)_m(4^9\cdot 6^6)_n$ ($m=0, 1$; $n=0, 1, 2, 3$)的演变(图2)^[15,16,33,126,127], 对应于 $(m, n)=(1, 1)$ 的 $(4^{12}\cdot 6^3)(4^9\cdot 6^6)$ 骨架拓扑是红砷镍矿结构, 其衍生物具有拓扑为 $(4^{12}\cdot 6^3)(4^9\cdot 6^6)_2$ 和 $(4^{12}\cdot 6^3)(4^9\cdot 6^6)_3$ 的骨架

表 3 AlNa-AMFF与Mn-AMFF钙钛矿结构相变性质比较

Table 3 The comparison of phase transitions between perovskite AlNa-AMFF and Mn-AMFF

AH	AlNa-AMFF, $[AH]_2[AlNa(HCOO)_6]$			Mn-AMFF, $[AH][Mn(HCOO)_3]$		
	HT phase, symmetry	LT phase, symmetry	T_C (K)	HT phase, symmetry	LT phase, symmetry	T_C (K)
NH_4^+	$R\bar{3}$	—	—	$P6_322$	$P6_3$	254
$NH_2NH_3^+$	$P2_1/n$	—	—	$Pnma$	$Pna2_1$	357
$CH_3NH_3^+$	$P2_1/n$	—	—	$Pnma$	<i>Incomm.</i>	~ 175
$CH_3CH_2NH_3^+$	$P2_1/n$	Pn	369	$Pna2_1$	—	—
$(CH_3)_2NH_2^+$	$R\bar{3}$	$P\bar{1}$	200	$R\bar{3}c$	Cc	185
$C(NH_2)_3^+$	$P2_1/n$	—	—	$Pnna$	—	—

图 17 异金属AlNa钙钛矿AMFF的孔穴结构。孔穴中的铵依次为 NH_4^+ (a)、 $NH_2NH_3^+$ (b)、 $CH_3NH_3^+$ (c)、 $C(NH_2)_3^+$ (d)、 $CH_3CH_2NH_3^+$ (e)和 $(CH_3)_2NH_2^+$ (HT和LT) (f, g)。图中绿色球为Al, 兰紫色球为Na^[42] (网络版彩图)

Figure 17 The framework cavities incorporating the mono-ammonium cations of NH_4^+ (a), $NH_2NH_3^+$ (b), $CH_3NH_3^+$ (c), $C(NH_2)_3^+$ (d), $CH_3CH_2NH_3^+$ (e), and $(CH_3)_2NH_2^+$ (HT and LT) (f, g). Al: green; Na: blue violet. Reprinted from Ref. [42] with permission of John Wiley and Sons (color online).

结构, 对应于 $(m, n)=(1, 2)$ 和 $(1, 3)$. 它们都是双节点三维骨架结构, 由不同比例 (m/n) 的 $(4^{12}\cdot 6^3)$ 节点和 $(4^9\cdot 6^6)$ 节点通过 $anti$ - $anti$ 甲酸根相连接形成. 红砷镍矿及其衍生物AMFF是十分独特的家族, 这是因为: (1) 除AMFF外, 红砷镍矿结构的MOF十分罕见, 而具有 $(4^{12}\cdot 6^3)$ - $(4^9\cdot 6^6)_2$ 和 $(4^{12}\cdot 6^3)(4^9\cdot 6^6)_3$ 拓扑结构的MOF几乎没有; (2) 这类AMFF金属-甲酸骨架比前面介绍的钙钛矿和手性类钙钛矿具有加长的骨架孔穴, 允许容纳长链的单铵和多铵阳离子(或其集合体), 其构象柔性和取向的变化, 成为这类AMFF材料发生相变和表现相关功能性质的重要因素; (3) 这类AMFF中也允许更多的金属种类和价态变化, 特别是价态的变化, 使得这类AMFF的磁性表现比手性类钙钛矿和钙钛矿家族更丰富; (4) 长链铵(或其集合体)的构象多重性与不同性质和特征的金属离子的组合, 可以导致丰富的相变行为和相关功能性质.

红砷镍矿AMFF按其所含金属组分和价态, 可分为三类: (1) 二铵和八面体配位的二价金属离子构成的 $[AH_2][M^{II}_2(HCOO)_6]$; (2) 单铵和八面体三价和二价金属离子构成的 $[AH][M^{III}M^{II}(HCOO)_6]$; (3) 二铵和八面体的三价和一价金属构成的异金属体系 $[AH_2][M^{III}M^I(HCOO)_6]$. 它们可分别简称为 M^{II} 、 $M^{III}M^{II}$ 、 $M^{III}M^I$ 红砷镍矿. 本节介绍的一些红砷镍矿AMFF和衍生物列于表4.

4.1 M^{II} 红砷镍矿 $[AH_2][M^{II}_2(HCOO)_6]$

M^{II} 红砷镍矿主要由本课题组研究和报道. AH_2 为5~7个C/N原子的二铵, 已报道采用的二铵包括1,3-丙二铵(pn)、 N,N' -二甲基乙二铵(dmen)、1,4-丁二铵(bn)和 N,N' -二甲基1,3-丙二铵(dmpn).

用pn获得的 $[pn][M^{II}_2(HCOO)_6]$ (pnM. 以下为简略起见, AMFF化合物名称用“铵简称+金属”表达)为红砷镍矿结构^[33]. 以pnNi为例(图18(a)), pnNi在390 K左右发生可逆结构相变, 低温相属于单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, 结构对称性低, 这是因为5个C/N原子的pn相对于红砷镍矿骨架的长形孔穴显得短一些, 使得pn在孔穴中向一侧偏移, 造成孔穴和骨架的不对称. 孔穴中的pn离子呈无序, 一端 NH_3^+ 固定, 另一端 NH_3^+ 呈扭转运动或摆动. 随着温度升高, 孔穴中pn两端的 NH_3^+ 变为三重无序并等价, 晶体结构对称性增加, 高温相为

三方空间群 $P\bar{3}1c$, 高温相晶胞为低温相晶胞加了C-心后得到的C-点阵的素晶胞三方对称化而来, 晶胞之间的关系为 $a^{HT} \approx a^{LT}$, $b^{HT} \approx (b^{LT} - a^{LT})/2$, $c^{HT} \approx c^{LT}$, $V^{HT} \approx 1/2V^{LT}$, 这也是大多数具有单斜低温相(C-心复晶胞或大小相当的P-晶胞, 见后文)和高温三方相的红砷镍矿AMFF的两相晶胞之间的关系. 结构相变伴随着很强的介电弛豫现象.

$[dmen][M^{II}_2(HCOO)_6]$ ($M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$)或dmenM, 是由本课题组最早报道的红砷镍矿AMFF(图18(b))^[20,41,128], dmen处于拉长的、三方对称的骨架孔穴中. 室温下Mn、Fe、Co、Ni、Zn成员结晶于三方空间群 $P\bar{3}1c$, dmen呈三重无序, 或扭转运动, 这是几乎所有红砷镍矿AMFF高温相结构的对称性和特征. Cu成员dmenCu结晶于单斜空间群 $C2/c$, dmen呈完全伸展构象, 从80 K到分解前没有观察到相变. dmenZn在302 K发生结构相变, 低温相空间群为 $C2/c$, dmen的扭转运动冻结, 呈完全伸展构象, 与dmenCu的结构相同. 低温相C-心复晶胞以高温相三方晶胞为素晶胞, 其关系已如前述. 对dmenZn的变温结构研究表明, 从低温到高温, 随着温度升高, dmen从完全有序的排列, 逐渐以增加的概率热激发到其他两个可能的取向, 直到相变时, 变成高温相中的三种取向平均化或动态的取向. 伴随相变, Zn成员表现出各向异性的介电响应. 最近我们发现, Mn、Fe、Co、Ni以及新的Mg成员在略低于室温时发生类似dmenZn的结构相变^[126].

1,4-丁二铵bn与dmen具有相同的C/N原子数, 但两个质子化 NH_3^+ 处于链两端. 以bn为模板获得的 $[bn][M^{II}_2(HCOO)_6](bnM)$, 是目前由同种铵构成的AMFF系列中, 相变类型最为丰富的一个系列(图19)^[30,33,127,129-131]. 7种不同金属成员($M=Mg, Mn$ 到Zn)分属4种不同的结构相变类型. 除bnCu外, 其他金属成员的高温相都是三方相空间群 $P\bar{3}1c$, 金属离子不同, 相变温度和低温相也不同. bnMn和bnMg的 T_C 值高于室温, 随着温度降低, bn从三重无序状态变成部分无序, 最后变成有序排列, 低温相是单斜晶系空间群 Cc , 高温相与低温相晶胞之间的关系如前所述. 低温相在100 K, 按 NH_3^+ 相对于金属甲酸骨架的位移计算的 P_s 为 $1.5 \mu C cm^{-2}$, 相变是顺电-铁电类型. 对bnMg的详细的变温结构^[30]研究表明, bnMg相变时发生显著各向异性热膨胀. 从低温升温时, bn中间乙撑基团由有序变为

表 4 部分红砷镍矿^aAMFF和衍生物的结构相变和磁相变特征

Table 4 The characteristics of structural and magnetic phase transitions for selected niccolite AMFFs and derivatives

Compound	HT phase, symmetry	LT phase, symmetry	Feature of phase transition ^{a)}	T_C (K)	Magnetism ^{b)}	T_N or T_C (K)	Refs.
[pn][Co ₂ (HCOO) ₆]	I: $P\bar{3}1c$ II: $P2_1/c$	$P2_1/c$?	PE-AFE?	480 ~230	WF	11.1	[33]
[pn][Ni ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$P2_1/c$	PE-AFE?	390	WF	32	[33]
[pn][Zn ₂ (HCOO) ₆]	$P2_1/c$	?	PE-AFE?	~220	—	—	[33]
[dmen][Mn ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$C2/c?$	PE-AFE?	below RT	WF	8.6	[20,41,128]
[dmen][Fe ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$C2/c?$	PE-AFE?	below RT	WF	19.8	[41,128]
[dmen][Co ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$C2/c?$	PE-AFE?	below RT	WF	16.4	[20,41,128]
[dmen][Ni ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$C2/c?$	PE-AFE?	below RT	WF	33.7	[41,128]
[dmen][Cu ₂ (HCOO) ₆]	$C2/c$	—	—	—	AF	6	[41,128]
[dmen][Zn ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$C2/c$	PE-AFE?	299			[41,128]
[bn][Mn ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	Cc	PE-FE	345	WF	9.1	[33,129,131]
[bn][Fe ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}1c$	PE-DG	231	WF	19.8	[33,129,130]
[bn][Co ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$R\bar{3}c$	PE-AFE	246	WF	9.9	[33,129,130]
[bn][Ni ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}1c$	PE-DG	257	WF	28.2	[33,129]
[bn][Cu ₂ (HCOO) ₆]	$C2/c$	$P\bar{1}$	PE-PE	244	PM	<2	[33,129]
[bn][Zn ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$R\bar{3}c$	PE-AFE	233			[33,129,130]
[bn][Mg ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	Cc	PE-FE	405			[30,33,129]
[dmpn][Mn ₂ (HCOO) ₆]	I: $P\bar{3}1c$ II: $P2_1/c$	$P2_1/c$ $P2_1/n$	PE-AFE AFE-AFE	~270 ~150	WF	8.7	[126]
[dmpn][Co ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$C2/c$	PE-AFE	366	WF	16.1	[126,132]
[dmpn][Zn ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$C2/c$	PE-AFE	370			[126,132]
[dmpn][Mg ₂ (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$C2/c$	PE-AFE	334			[126,132]
[(CH ₃) ₂ NH ₂][Fe ^{III} Fe ^{II} (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$R\bar{3}c$	PE-AFE	155	FI	37	[25~27,133~135]
[(CH ₃ CH ₂) ₂ NH ₂][Fe ^{III} Fe ^{II} (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	$P\bar{1}$	PEL-FEL	237	FI	38	[136,137]
[CH ₃ CH ₂ NH ₃][Fe ^{III} Fe ^{II} (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	—	—	FI	39	[137]
[CH ₃ CH ₂ NH ₂ CH ₃][Fe ^{III} Fe ^{II} (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	—	—	FI	36.5	[138]
[HOCH ₂ CH ₂ NH ₃][Fe ^{III} Fe ^{II} (HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	—	—	FI	37	[138]
[(CH ₃) ₂ NH ₂][Fe ^{III} Mn(HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	—	—	WF	35	[28,134]
[(CH ₃) ₂ NH ₂][Fe ^{III} Co(HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	—	—	FI	32	[28,134]
[(CH ₃) ₂ NH ₂][Fe ^{III} Ni(HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	—	—	WF	42	[141]
[(CH ₃) ₂ NH ₂][Fe ^{III} Cu(HCOO) ₆]	$C2/c$	—	—	—	WF	28.5	[141]
[(CH ₃) ₂ NH ₂][Fe ^{III} Zn(HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	—	—	PM	<2	[141]
[(CH ₃) ₂ NH ₂][Fe ^{III} Mg(HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	PE-DG	—	—	13.5	[135]
[CH ₃ CH ₂ NH ₃][Fe ^{III} Mn(HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	—	—	—	38	[139]
[CH ₃ CH ₂ NH ₃][Fe ^{III} Ni(HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	—	—	WF	43	[139]
[HOCH ₂ CH ₂ NH ₃][Fe ^{III} Mn(HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	—	—	WF	27	[140]
[HOCH ₂ CH ₂ NH ₃][Fe ^{III} Ni(HCOO) ₆]	$P\bar{3}1c$	—	—	—	WF	43	[140]

(续表4)

Compound	HT phase, symmetry	LT phase, symmetry	Feature of phase transition ^{a)}	T_C (K)	Magnetism ^{b)}	T_N or T_C (K)	Refs.
$[\text{NH}_4\text{H}_2\text{O}][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mn}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	PM(F)	<2	[142] and refs cited in
$[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mn}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	PM(F)	<2	[142] and refs cited in
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mn}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	PM(AF)	<2	[142] and refs cited in
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mn}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	PM	<2	[142] and refs cited in
$[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mn}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	PM(F)	<2	[142] and refs cited in
$[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Fe}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	F	10.3	[142] and refs cited in
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Fe}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	F	25.3	[142] and refs cited in
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Co}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	F	7.6	[142] and refs cited in
$[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Co}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	F	11.0	[142] and refs cited in
$[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	F	22.0	[142] and refs cited in
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Ni}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	F	20.9	[142] and refs cited in
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cu}(\text{HCOO})_6]$	$C2/c$	—	—	—	F	11	[142] and refs cited in
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Zn}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	—	—	—	PM	<1.7	[142] and refs cited in
$[\text{pn}][\text{AlNa}(\text{HCOO})_6]$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	PE-AFE	280	—	—	[42,43]
$[\text{pn}][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Na}(\text{HCOO})_6]$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	PE-AFE	245	—	—	[43]
$[\text{dmen}][\text{AlNa}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	$P2_1/c$	PE-AFE	328	—	—	[42,43]
$[\text{dmen}][\text{GaNa}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	$P2_1/c?$	PE-AFE?	273	—	—	[43]
$[\text{dmen}][\text{InNa}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	$P2_1/c?$	PE-AFE?	250	—	—	[43]
$[\text{dmen}][\text{Cr}^{\text{III}}\text{Na}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	$P2_1/c?$	PE-AFE?	271	—	—	[43]
$[\text{dmen}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Na}(\text{HCOO})_6]$	$P\bar{3}1c$	$P2_1/c?$	PE-AFE?	250	—	—	[43]
$[\text{dpta}][\text{Co}_3(\text{HCOO})_9]$	$R\bar{3}c$	—	PE-AFE/DG?	—	WF	12.5	[33,44,127,144]
$[\text{dma}]_2[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{HCOO})_9]$	$R\bar{3}c$	—	—	—	WF	33	[143]
$[\text{dmbn}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{HCOO})_9]$	$R\bar{3}c$	—	—	—	WF	29	[126]
$[\text{tpta}][\text{Co}_4(\text{HCOO})_{12}]$	$P\bar{3}1c$	—	PE-AFE/DG?	—	WF	10.9	[33,127,144]
$[\text{pn}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mg}_4(\text{HCOO})_{12}]$	$P\bar{3}1c$	$R\bar{3}c$	PE-AFE	275	—	—	[33,145]

a) DG=偶极玻璃或静态无序, PEL=顺弹, FEL=铁弹; b) PM=顺磁, F=铁磁, FI=亚铁磁

沿 a 方向的摆动无序, 而两侧 CH_2NH_3^+ 基团保持有序且位置固定; 随着温度增加, 中间乙撑基团的摆动加剧, 到相变发生时, bn 变为三重无序. 铵离子的运动, 导致化合物出现 b 方向的大的负热膨胀和 a 、 c 方向大的正热膨胀. bnM 其他成员的 T_C 为230~260 K (表4). bnCo 和 bnZn 随着温度降低, bn 从三重无序冻结到三种不同的低温状态, 其中两个状态是不同构象的 bn 在晶格中有序排列, 第三个状态仍为三重无序; 空间群从高温相 $P\bar{3}1c$ 转变为低温相 $R\bar{3}c$, 低温相和高温相晶胞之间的关系为 $a^{\text{LT}} \approx 2(a^{\text{HT}} - b^{\text{HT}})$, $b^{\text{HT}} \approx 2(a^{\text{HT}} + 2b^{\text{HT}})$, $c^{\text{LT}} \approx 3c^{\text{HT}}$, $V^{\text{LT}} \approx 36V^{\text{HT}}$, 是罕见的晶胞36倍数化的例子. bnFe 和 bnNi

的高温相和低温相结构都属于三方空间群 $P\bar{3}1c$, 从X-射线衍射没有观察到结构变化, 随着温度降低 bn 冻结在随机的取向, 相变是顺电-偶极玻璃类型. bnCu 因为Jahn-Teller效应, 表现出特殊的结构和相变类型, 高温下是单斜空间群 $C2/c$, bn 为二重无序, 可以相对自由地翻转或者摆动; 低温为三斜空间群 $P\bar{1}$, 高温相 C -心复晶胞以低温相三斜晶胞为素晶胞, 之间的关系为 $a^{\text{LT}} \approx a^{\text{HT}}$, $b^{\text{LT}} \approx (b^{\text{HT}} - a^{\text{HT}})/2$, $c^{\text{LT}} \approx c^{\text{HT}}$, $V^{\text{LT}} \approx 1/2V^{\text{HT}}$, 晶胞半倍数化. bn 的运动变成了一端固定的摆动, 导致显著弛豫的介电响应, 相变是顺电-顺电类型. bnM 系列突出地表现了在几乎相同的结构中, 多铵构象多重性与金属离子

图 18 (a) pnNi 的结构相变和伴随的介电异常; (b) dmenZn 的结构相变和伴随的介电异常^[33,41] (网络版彩图)

Figure 18 The phase transitions and accompanied dielectric anomalies for pnNi (a) and dmenZn (b). Reproduced from Refs. [33,41] with permission of authors (color online).

图 19 bnM 系列中四种相变类型和变温介电谱^[129] (网络版彩图)

Figure 19 The four types of phase transitions in bnM series and the variable temperature dielectric spectra of the bnM compounds. Reproduced from Ref. [129] with permission of John Wiley and Sons (color online).

的大小、质量以及配位性质的相互协同和影响^[33,129]。最近, Šimėnas 等^[117]报道了在 bnZn 中掺杂 0.1% Mn 或 1% Cu, 少量的掺杂没有改变 bnZn 的相变特征, 他们用变温 EPR 详细研究了相变机制和相变动力学。

$[\text{dmpn}][\text{M}^{\text{II}}_2(\text{HCOO})_6]$ ($\text{M}=\text{Mn}$ 、 Co 、 Zn 、 Mg) 或 dmpnM 系列是我们最近报道的红砷镍矿(图 20)^[126,132]。具有 7 个 C/N 原子的 dmpn 可能是红砷镍矿骨架孔穴能够容纳的最长的二铵。其中, Co、Zn、Mg 成员的相变温度都在室温以上(图 20(a))^[132], 从低温单斜相($C2/c$)转变为高温三方相($P\bar{3}1c$), 具有相同的相变机制。低温单斜相的孔穴中, dmpn 呈伸展构象并在结构中有

序排列, 但 dmpn 的分子平面相对于晶轴的取向不同于其他红砷镍矿低温相中二铵的情况。低温相单个孔穴整体(包括 dmpn)是极化的, 但因为结构中心对称, 该孔穴与其相邻孔穴极化相反, 因此低温相可以认为是反极化或反铁电的。升温时 dmpn 的摆动和翻转逐渐增强, 相变后变为三重无序, 最终导致顺电高温相的三方对称性。dmpn 的 CH_2 和 CH_3 基团在低温的摆动, 造成低温的介电弛豫; 在 T_C 附近, 表现出与 dmpn 增强的摆动和翻转相关的显著的各向异性热膨胀和介电弛豫现象。

同系列的 dmpnMn 则经历两次相变($T_C \sim 150$ 和

图 20 dmpnM 的结构相变. (a) Co、Zn、Mg 成员^[132]; (b) Mn 成员^[126] (网络版彩图)

Figure 20 The phase transitions of dmpnM compounds. (a) The Co, Zn, and Mg members (Reproduced from Ref. [132] with permission of John Wiley and Sons); (b) the Mn member (Reproduced from Ref. [126] with permission of author) (color online).

270 K)^[126], 从低温单斜相($P2_1/n$)转变为中温单斜相($P2_1/c$)再转变为高温三方相($P31c$) (图20(b)). 高温三方相与中温单斜相晶胞关系是红砷镍矿常见的, 如前所述, 晶胞2倍数化; 低温单斜相与中温单斜相晶胞关系为 $a^{LT} \approx 2a^{MT}$, $b^{LT} \approx b^{MT}$, $c^{LT} \approx c^{MT}$, 晶轴同向, 但低温相晶胞沿 a 方向周期加倍, 晶胞再次2倍数化, 相对于高温相, 晶胞4倍数化, 即 $V^{LT} \approx 2V^{MT} \approx 4V^{HT}$. 低温相中有两个独立骨架孔穴, 容纳了两个独立的呈伸展构象的dmpn, 其分子平面相对于骨架的方位大致相互垂直. 它们沿 a 方向交替排列, 使得低温相在 a 方向周期加倍. 到中温相, 低温相两个独立的骨架孔穴融合成中温相中一个独立的孔穴, 孔穴内dmpn上的一个 NH_2 基团有两个取向, 表现为一个 NH_2 基团的摆动; 并随着温度升高摆动加剧. 当温度继续升至270 K以上时, 发生相变而转变为高温三方相. 对应于低温相到中温相、中温相到高温相两个相变, dmpnMn均表现出显著的介电异常.

4.2 $M^{III}M^{II}$ 红砷镍矿 $[AH][M^{III}M^{II}(HCOO)_6]$

由单铵、八面体 M^{III} 和 M^{II} 金属离子构成的 $[AH][M^{III}M^{II}(HCOO)_6]$ 体系是被研究和关注最多的红砷镍矿AMFF, 目前已报道了数十个化合物(表4选择列出)^[27-29,133-142]. 其中, M^{III} 可以是 Cr^{III} 、 Fe^{III} 、 Al^{III} 、 Ga^{III} 等, M^{II} 是二价Mg、Mn到Zn. 由于电荷平衡的要求, 骨架孔穴中的铵为单铵而不是二铵, 包括在钙钛矿AMFF中通常采用过的单铵. M^{III} 离子位于 $(4^9 \cdot 6^6)$ 节点而 M^{II} 离子位于 $(4^{12} \cdot 6^3)$ 节点, 但是金属离子的统计占位也常有发生. M^{III} 的引入, 特别是 Cr^{III} 和 Fe^{III} , 增强了金属离子之间的磁相互作用, 且不同大小磁矩的金属

离子共存, 使得该类红砷镍矿AMFF具有更高的磁相变温度和更丰富的磁性(表4). 若干 $Fe^{III}Fe^{II}$ 红砷镍矿AMFF都是罕见的Néel N型亚铁磁体^[27-29,133-138], 来源于 Fe^{III} 和 Fe^{II} 的铁磁亚晶格在降温时不同的磁化速率和磁化强度. $Fe^{III}M^{II}$ ($M=Mn$ 到 Cu)红砷镍矿AMFF是亚铁磁体^[28,134,139-141], 且都具有较高的 T_N , 可达30~40 K, 高于同金属 M^{II} 的AMFF的 T_N . 这是由于较小的 Fe^{III} 可以显著增大金属离子之间的磁相互作用. 最近对于 $[AH][Cr^{III}M^{II}(HCOO)_6]$ 的研究表明^[139,140,142], Cr^{III} 的 t_{2g} 轨道与 M^{II} ($M=Mn$ 到 Ni)的 e_g 轨道的正交性导致 Cr^{III} 与 M^{II} 之间为铁磁耦合. 这些结果都丰富了AMFF的磁性表现.

大多数这类红砷镍矿AMFF中没有观察到结构相变(或有待细致深入的研究), 晶体结构一般属于三方空间群 $P31c$, 和前述 M^{II} 红砷镍矿体系的高温相对称性相同, 结构中单铵离子呈现三重无序, 它们大多表现强介电弛豫行为. $dmaFe^{III}Fe^{II}$ ^[27-29]和 $deaFe^{III}Fe^{II}$ ^[136,137] ($dma=(CH_3)_2NH_2^+$, $dea=(CH_3CH_2)_2NH_2^+$)混合价化合物是发生结构相变的两个例子(图21). $dmaFe^{III}Fe^{II}$ 高温相属于三方空间群 $P31c$, 骨架孔穴里的dma阳离子两端甲基在3重轴上, 中间的 NH_2 处于三个等价的位置, 呈三重无序. $dmaFe^{III}Fe^{II}$ 在155 K出现结构相变, dma阳离子冻结在三个不同的取向, 低温相属于三方空间群 $R3c$, 晶胞发生9倍数化(图21(a))^[29]. 介电响应表现出与结构相变、磁相变对应的异常. $deaFe^{III}Fe^{II}$ 高温相也属于三方空间群 $P31c$, 在242 K发生结构相变, 低温相属于三斜空间群 $P1$, 晶胞发生畸变, 伴随着顺弹到铁弹的转变. 在磁性表现上, 它们都是少见的Néel N型

图 21 (a) dmaFe^{III}/Fe^{II}的晶胞9倍数字化结构相变^[29]; (b) deaFe^{III}/Fe^{II}的多重磁、电双稳态调控^[136] (网络版彩图)

Figure 21 (a) The phase transition with 9-fold multiple of unit cell in dmaFe^{III}/Fe^{II}; (b) the multi-fold magnetic and electric manipulations in deaFe^{III}/Fe^{II}. Reproduced from Refs. [29,136] with permissions of American Chemical Society and John Wiley and Sons (color online).

亚铁磁体, 补偿温度为20~30 K. 最近的研究发现, deaFe^{III}/Fe^{II}同时可以发生高低介电态, 热或磁场调控的磁极翻转, 可调节偏置等多重磁、电双稳态, 实现多重磁、电性质的调控(图21(b))^[136].

4.3 M^{III}M^I红砷镍矿[AH₂][M^{III}M^I(HCOO)₆]

由二铵、八面体的三价和一价金属构成的异金属体系[AH₂][M^{III}M^I(HCOO)₆]主要由本课题组研究和报道^[42,43]. M^{III}-M^I平均电荷数为2, 与M^{II}等效, 这类M^{III}M^I红砷镍矿AMFF要求采用二铵来构筑. 我们系统研究了AH₂=pn、dmn; M^{III}=Al、Ga、In、Cr、Fe; M^I=Na的系统, 与含M^{III}M^I的钙钛矿和手性类钙钛矿AMFF相似, 在这类红砷镍矿中, M³⁺和Na⁺在结构中按化学计量比有序排列(一般M³⁺为(4⁹·6⁶)节点, Na⁺为(4¹²·6³)节点), 甲酸根C-O键的不对称化, 强氢键N-H···O_{Na}和弱氢键N/C-H···O_M等因素, 使得晶体结构对称性降低. 因此, M^{III}M^I红砷镍矿的相变特征和相应的介电性质, 与对应的M^{II}红砷镍矿相比, 都有所改变.

pnAlNa在100~400 K范围内, 晶体结构都保持为单斜空间群P2₁/c. 如图22(a)所示, 低温下, 骨架孔穴中的pn呈扭曲构象, 左、右端NH₃⁺分别与骨架形成三个、二个N-H···O_{Na}氢键, 左端NH₃⁺与骨架结合紧密, 而右端NH₃⁺与骨架结合较疏松, 晶体中pn有序排列. 升温过程中, pn左端NH₃⁺始终固定, 右端NH₃⁺发生摆动, 从有序到二重无序, 再到三重无序的分步变化, 相

变发生于二重无序到三重无序的变化, T_c=280 K. 由于相变过程中晶体结构对称性保持不变, 是同型结构相变. 相变过程中pn从有序到无序的分步变化, 及其在空间中相对于骨架的取向, 引起pnAlNa热膨胀和介电响应的各向异性. pnAlNa的相变特点与前面提到的pnNi^[33]不同, 后者高温相为三方空间群P31c. pnCrNa表现类似的结构相变行为, 但T_c=245 K, 可以归因于Cr比Al大近一倍的质量, 导致晶格中相应振动模频率降低.

dmenAlNa的低温相为单斜空间群P2₁/c (图22(b))^[42], 结构中Al³⁺与Na⁺分别为(4⁹·6⁶)和(4¹²·6³)节点. 结构与dmenZn的低温相(空间群C2/c)类似, 但dmenAlNa晶胞中有更大的不对称单元, 因此对称性降低. 相对于金属-甲酸骨架, dmen分子平面取向也与dmenZn中的不同. 从100 K升温至350 K, 结构保持不变; 相变发生后的高温相为三方P31c, 结构中, dmen呈三重无序, 与dmenM相同. dmenAlNa从低温相到高温相, 发生金属节点拓扑转换, Al³⁺/Na⁺由(4⁹·6⁶)/(4¹²·6³)节点变为(4¹²·6³)/(4⁹·6⁶)节点, 即Al-O与Na-O发生键重排, 但金属-甲酸骨架的拓扑没有变化, 这在AMFF中十分罕见. dmenM^{III}Na其他成员(M^{III}=Ga、In、Cr、Fe)都在低于室温发生相变^[43], T_c的降低源于M^{III}质量的增大. 高温相空间群都为三方P31c, 但骨架中M^{III}和Na的节点拓扑与dmenAlNa的低温相相同. 这些成员相变时是否发生骨架中M^{III}和Na节点拓扑的转

图 22 (a) pnAlNa 的同型结构相变; (b) dmenAlNa 的金属节点拓扑转换相变(图中绿色球为 Al, 兰紫色球为 Na)^[42] (网络版彩图)
Figure 22 (a) The isostructural phase transition in pnAlNa; (b) the phase transition showing the bond re-arrangement and topologic change of metal nodes in dmenAlNa. Al: green; Na: blue violet. Reproduced from Ref. [42] with permission of John Wiley and Sons (color online).

换, 以及它们的低温相结构是否与 dmenAlNa 相同, 有待进一步的研究. dmenM^{III}Na 系列没有表现出显著的随相变发生的介电异常, 可以从相变前后, dmenAlNa 结构中 dmen 的取向从整体来看变化不大的事实给予定性的解释.

4.4 红砷镍矿衍生物

拓扑为 $(4^{12} \cdot 6^3)(4^9 \cdot 6^6)_2$ 和 $(4^{12} \cdot 6^3)(4^9 \cdot 6^6)_3$ 的 AMFF 为红砷镍矿衍生物, 它们是由更长的多铵或“二铵-水-二铵”复合模板诱导形成, 骨架结构可以看成是由红砷镍矿的骨架进一步添加 $(4^9 \cdot 6^6)$ 节点构成. 添加的 $(4^9 \cdot 6^6)$ 节点加长了骨架孔穴, 使得长链多铵或“二铵-水-二铵”集合体得以容纳其中. 目前已报道的红砷镍矿衍生物例子不多^[33,44,126,127,143~145].

$[\text{dpta}][\text{M}^{\text{II}}_3(\text{HCOO})_9]$ (dptaM, dpta=二丙烯基三铵, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3$) 是一组具有 $(4^{12} \cdot 6^3)(4^9 \cdot 6^6)_2$ 结构的体系^[33,44]. 以 dptaCo 为例^[127,144], 其高温相为三方结构, 属于空间群 $R\bar{3}c$. 由于三铵离子多变的构象和在骨架孔穴中的受限运动, 它们表现出强的介电弛豫行为. 金属-甲酸骨架的孔穴具有三重反轴对称性, 在孔穴中的 dpta 端基 NH_3^+ 与链中部 NH_2^+ 和金属-甲酸骨架的氢键作用强度和受束缚程度不同, 前者大而后者小, 因此前者的运动在较高温度冻结, 而后者运动在较低

温度冻结, 表现了双峰介电弛豫(图 23(a)). dptaM 具有结构相变行为, 低温相是单斜或正交的, 但有待进一步研究. 最近, Wang 等^[143]报道了一个混合价 $(4^{12} \cdot 6^3) \cdot (4^9 \cdot 6^6)_2$ 结构的化合物 $[\text{dma}]_2[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{HCOO})_9]$, 其中两个单铵 dma 等效于一个二铵. 本课题组^[126]用较长的二铵 *N,N'*-二甲基-1,4-丁二铵(dmbn)也可以获得相同骨架结构混合价化合物 $[\text{dmbn}][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{HCOO})_9]$. 这两个例子表明了构筑混合价的红砷镍矿衍生物的可能性. 但这两个 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ 化合物只表现弱铁磁性而非 Néel N 型亚铁磁性, 可能的原因是: 骨架中加入了一组 $(4^9 \cdot 6^6)$ 节点, 并且 $(4^9 \cdot 6^6)$ 节点由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 按 1/1 比例统计占位, 使之形成的铁磁性亚晶格相同, 而没有导致 Néel N 型亚铁磁性所需的条件.

目前已报道的具有 $(4^{12} \cdot 6^3)(4^9 \cdot 6^6)_3$ 结构的体系有 $[\text{tpta}][\text{M}^{\text{II}}_4(\text{HCOO})_{12}]$ (tptaM, tpta=三丙烯基四铵, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3$) 和含水相 $[\text{pnM} \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{M}^{\text{II}}_4(\text{HCOO})_{12}]$ (pnM·H₂O)^[33,126,127,144,145]. tptaM 体系以 tptaCo 为例(图 23(b)), 高温相属于三方晶系空间群 $P\bar{3}1c$, 骨架中增加了第 3 个 $(4^9 \cdot 6^6)$ 节点, 使得骨架孔穴更长, 以容纳更长的四铵. 由于 tptaCo 中的骨架孔穴是三重轴对称, tpta 的 $\text{NH}_2/3$ 铵基团运动只有一个动力学特征, 因此表现出单峰介电弛豫行为^[127]. tptaCo 是否发生相变有待研究.

图 23 (a) dptaCo的孔穴、孔穴中dpta的C、N的热椭球、双峰介电弛豫行为; (b) tptaCo的孔穴、孔穴中tpta的C、N的热椭球、单峰介电弛豫行为^[127] (网络版彩图)

Figure 23 (a) The cavity in dptaCo, with the two different N thermal movements for dpta and the related broad double-peak dielectric relaxation; (b) similar N thermal movements for tpta in tptaCo and the related single-peak dielectric relaxation. Reproduced from Ref. [127] with permission of authors (color online).

pnM·H₂O含水体系以pnMg·H₂O为例^[145], 金属-甲酸骨架与tptaM相同, 骨架的长形孔穴容纳“pn···H₂O···pn”的“二铵-水-二铵”氢键集合体。实际上, “pn···H₂O···pn”集合体与tpta长度接近, 所起的模板作用相当于tpta。高温相为三方空间群 $P\bar{3}1c$, 骨架孔穴中的“pn···H₂O···pn”六重无序, 绕 c 轴转动或扭转; 降温时, 空间群变为 $R\bar{3}c$, 晶胞36重倍数化(这与前述bnCo和bnZn的情况相像, 但pnMg·H₂O被较早报道); 构象自由度多的“pn···H₂O···pn”集合体在降温过程中分步冻结, 使得高温单一孔穴变为低温三个独立的孔穴, 其中两个孔穴中“pn···H₂O···pn”集合体有序排布, 但状态并不完全相同; 第三个孔穴中的pn和H₂O有两个主要的取向(图24)。伴随该反铁电相变, pnMg·H₂O表现出强各向异性介电响应。

红砷镍矿衍生物AMFF突出表现了多铵离子(或集合体)多变的构象导致的丰富的相变行为和相关功能性质。

5 AMFF的磁性质

AMFF的磁性质, 特别是磁相变和磁有序, 是AMFF材料的基本性质和功能之一, 对于AMFF的多功能性(如多铁性)具有重要的意义。这里给予概要的总结和讨论。

许多含二价3d磁性过渡金属AMFF的磁性已被详细研究, 它们主要表现为自旋倾斜的反铁磁性或弱铁磁性(表1、2和4)。这是由于AMFF中的 $anti-anti$ 桥连甲酸根传递反铁磁相互作用, 而甲酸根弯曲的特性造成了邻近MO₆八面体的相互倾斜, 以及相邻金属离子之间的非中心对称关联, 导致Dzyaloshinsky-Moriya作用或者反对称交换作用, 产生自旋倾斜。AMFF有着不同拓扑和结构的金属-甲酸骨架, 但从磁性角度看, 骨架中每个金属离子都通过 $anti-anti$ 桥连甲酸根邻接6个金属离子, 且通过 $anti-anti$ 桥连甲酸根的磁耦合强度相当。因此, 金属离子相同而金属-甲酸骨架和结构不同的AMFF, 具有相同或相近的 T_N ^[15,16,33]。对含二价的Mn到Cu的AMFF, T_N 分别在8 K (Mn)、10 K (Fe)、15 K (Co)、30 K (Ni)、5 K (Cu)左右。磁耦合作用(cm^{-1})以[C(NH₂)₃][M^{II}(HCOO)₃]为例^[98], 分别为-0.52(Mn)、-0.90(Fe)、-4.3(Co)、-10.5(Ni)、-47.3/-5.4(Cu, 链内/链间)。含磁各向异性大的金属离子(如Co²⁺)的化合物中自旋倾斜角度大, 矫顽场 H_C 和自发磁化也比较大。只具有(4⁹·6⁶)节点的AMFF化合物 T_N 比较低, H_C 和自发磁化比较小, 而具有或含有(4¹²·6³)节点的AMFF化合物 T_N 比较高, H_C 和自发磁化也比较大, 这是因为(4⁹·6⁶)节点的对称性比(4¹²·6³)节点低, 处于(4⁹·6⁶)节点的金属离子的电子轨道角动量在较大程度上被淬灭, 磁各向异性有所减弱^[33,90]。除了这些基本的磁性特征, AMFF还表现了大量丰富的磁行为, 如[NH₄][Mn(HCOO)₃]^[17]、[(CH₂)₃NH₂][Mn(HCOO)₃]^[18]和多铵AMFF中^[127]低温下存在的多重磁亚晶格导致的隐藏自旋倾斜; [C(NH₂)₃][Co(HCOO)₃]^[98]、[HONH₃]-[Co(HCOO)₃]^[39]、[dmen][Fe₂(HCOO)₆]^[128]、[dmpn]-[Co₂(HCOO)₆]^[132]中出现的大倾斜角和高矫顽场, 等。Cu-AMFF往往表现出低维磁性和缓慢的磁弛豫。这是因为在Cu-AMFF结构中, 由于Jahn-Teller效应, Cu-甲酸骨架通常由Cu-甲酸一维链通过轴向长的Cu-甲酸配位键连接形成。从磁相互作用来看, Cu-AMFF是耦合的一维反铁磁链, 链间相互作用比链内相互作用弱得多^[32,90,98,129]。

由磁性M^{III}、M^{II}构成的AMFF极大地丰富了AMFF的磁性, 如4.2所述, Fe^{III}Fe^{II}红砷镍矿的Néel N型亚铁磁性, Fe^{III}M^{II}(M = Mn到Cu)红砷镍矿具有较高的 T_N , Cr^{III}M^{II}(M = Mn到Ni)红砷镍矿的铁磁性等等。而混合金属固溶体中(见3.4.2), 由于不同金属离子自

图 24 $\text{pnMg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶胞 36 重倍数化结构相变机制、高低温相单晶衍射摆动图、各向异性介电响应^[145] (网络版彩图)

Figure 24 The phase transition mechanism with 36-fold multiple of unit cell in $\text{pnMg} \cdot \text{H}_2\text{O}$, the HT and LT oscillation images for a crystal, and the anisotropic dielectric responses. Reproduced from Ref. [145] with permission of John Wiley and Sons (color online).

身磁性质的差别和体系中不同金属离子的浓度, 导致磁稀释、磁逾渗、磁竞争、亚铁磁性等复杂的磁性行为. 这些都为 AMFF 的磁性质的拓展开辟了新的空间.

6 总结与展望

本文概要介绍了本课题组十余年来在由八面体金属离子构成的 AMFF 功能材料方面的主要成果, 以及其他研究者的相关研究进展. 我们对 AMFF 材料的结构特点和 AMFF 结构-性质/功能关系的理解和认识, 可以归纳总结为如下六点.

(1) AMFF 中铵离子的结构导向作用或模板效应

显著, 能有效调控金属-甲酸的骨架结构; 同时, 金属-甲酸的骨架结构对于铵离子的大小、形状、形成氢键特征等有很好的适配性. 在化学计量上, 由八面体配位构型的金属离子 M 形成的金属-甲酸阴离子骨架具有 $\text{M}(\text{HCOO})_3$ 的计量比. 由于电荷平衡的要求, AMFF 中金属离子 M 和铵离子所携带电荷数会影响 AMFF 的结构. 例如, 对于单铵 AH^+ , 只含 M^{II} 的 $[\text{AH}][\text{M}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ 是钙钛矿 (或手性类钙钛矿), 而含有 M^{III} 和 M^{II} 的 $[\text{AH}][\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}(\text{HCOO})_6]$ 是红砷镍矿, 二者所含金属离子电荷数不同. 含 M^{II} 的红砷镍矿结构需要二铵 AH_2^+ 来构成. 含 M^{III} 和 M^{I} 的体系每金属平均电荷数为 2, 与 M^{II} 相同, 因此对于同种铵 (除了 NH_4^+ 以外) 有相同的结构类型.

(2) 由八面体配位构型的金属离子构成的金属-甲

酸阴离子骨架, 绝大多数是由 MO_6 八面体通过 anti-anti 甲酸桥连接形成, 和金属氧化物、卤化物等非常相似, 这些骨架结构本质上具有高的对称性, 如具有三方、六方或立方等对称性, 而铵离子本身通常对称性较低. 因此, 结构中这两者的对称性不匹配, 是AMFF普遍出现结构相变的重要因素. 如果金属-甲酸骨架结构有高的对称性, 必然要求其中的铵离子处于无序或运动的状态; 而铵离子的有序化, 则要求金属-甲酸骨架结构发生畸变以降低整体或局部的对称性. 因此, AMFF在外界温度、压力等条件变化时, 易发生结构相变, 产生介电异常、自发极化或电有序等性质.

(3) 铵离子相同、金属不同(但电荷或价态相同)形成的AMFF通常是同构, 但不同的金属离子因其质量、半径、配位键强度等方面的差别, 会造成结构中铵离子与金属-甲酸阴离子骨架之间相互作用类型、模式和强度的变化, 从而导致相变和相关功能和性质的显著差异甚至完全不同.

(4) 多铵离子构象的易变性和柔性, 及其与金属-甲酸骨架的耦合, 可使材料产生丰富的结构相变类型和相关的介电弛豫、各向异性的介电响应等性质. 金属-甲酸骨架中甲酸根的运动和变化, 如无序-有序转变和配位模式改变(键转换或键重排), 提供了结构相变和相关功能性质的又一类机制、变化因素和可能性.

(5) 混合铵、混合价/混合金属或异金属的变化, 可以在相同或相近结构的基础上, 调节铵离子与金属-甲酸阴离子骨架之间的相互作用, 进而调控AMFF材料的结构相变和相关性质和功能. 在磁性方面, 混合价/混合金属或异金属AMFF材料的磁性越加丰富. 因此, 混合铵、混合价/混合金属或异金属的引入, 是对AMFF材料研究的重要拓展.

(6) 磁性金属的AMFF在低温都发生磁有序, 它们大多数是磁、电、弹有序共存的多功能材料和潜在的多铁材料.

AMFF已经成为研究MOF材料相变和临界现象、相关功能和性质、多种性质共存乃至协调互动的很好的平台. 该领域未来的研究和发展将是多维度和多尺度的, 亦需要大力借鉴固体化学、固体物理、材料科学领域的研究策略、方法和成果.

(1) 新型AMFF的设计与合成依旧是重要的方面. 周期表中, 尚未用于AMFF研究的金属离子包括: 3d前

过渡金属离子、4d和5d过渡金属离子、大部分主族金属离子、Sm之前的轻稀土离子和镧系离子, 它们有着与既有AMFF中金属离子不同的特性, 如较大的离子半径, 不同的价态、配位特点、磁性等, 将它们引入AMFF, 可望获得具有新结构和新性能的AMFF; 在已有的AMFF系列中, 尚未获得的金属离子的AMFF成员, 也值得继续给予关注; 采用大极化的铵(如羟基取代和卤素取代)和手性铵等新型铵离子, 可能构筑具有大的电极化AMFF和手性AMFF; 不同长度的多铵及其异构体的采用, 也可能获得新结构类型或新相变特点的AMFF; 系统开展混合铵、混合价/混合金属AMFF的合成和制备, 通过改变和调节铵的电偶极矩大小和取向, 金属离子的大小、配位键性质、晶体场分裂能和轨道有序等, 实现如AMFF亚铁电体以及具有不同磁有序性质AMFF的构筑.

(2) AMFF的性质和功能, 仍然是AMFF研究的重点. AMFF丰富的磁、电、光、机械等性质和功能, 结构-功能关系, 各种性质功能之间可能的组合和协同, 结构相变和临界现象及其内在机制、本质和驱动力等, 都有赖于在温度、压力、应力、电场、磁场等条件变化的情况下更广和更深入的研究和表征. 除了各种实验研究手段和方法的应用, 第一性原理计算和晶格动力学等理论方法的应用也是AMFF研究的一个重要方面.

(3) AMFF的介微观尺度研究. 和传统材料一样, AMFF发生相变时, 或在铁性AMFF中, 也都存在介微观尺度的结构或畴, 和畴之间的畴壁. AMFF畴形貌、畴翻转、畴壁运动的研究和理解, 对于AMFF的性质、功能、应用有着重要的意义. 另外, 畴壁本身具有不同于材料体相的物理化学性质如产生、分流和消失, 以及功能特性如畴壁导电性、光伏效应和磁电耦合效应等, 使畴壁被认为是一类新型的微纳米尺度下重要的功能载体. 这类介微观尺度的研究最近才有所报道, 是AMFF研究的一个新的方向.

(4) AMFF的应用有待研究和发展. AMFF具有易于设计、合成制备简单、原料易得而成本一般不高、样品机械可加工性和稳定性好、环境友好等特点, 这对于实际的应用是十分重要的优越之处.

我们可以预期, AMFF在多功能MOF材料乃至分子基功能材料的研究中有很好的前景, 相信在今后的研究中会出现越来越多的重要的成果.

致谢 谨以本文庆祝北京大学化学学科创立110周年.

参考文献

- Cheetham AK, Rao CNR. *Science*, 2007, 318: 58–59
- Li W, Wang Z, Deschler F, Gao S, Friend RH, Cheetham AK. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 16099
- Li W, Stroppa A, Wang ZM, Gao S. *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2020
- Xu WJ, Du ZY, Zhang WX, Chen XM. *CrystEngComm*, 2016, 18: 7915–7928
- Coudert FX. *Chem Mater*, 2015, 27: 1905–1916
- Zhang W, Xiong RG. *Chem Rev*, 2012, 112: 1163–1195
- Shi C, Han XB, Zhang W. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 561–576
- Mínguez Espallargas G, Coronado E. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 533–557
- Miller JS, Gatteschi D. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3065–3066
- Collings IE, Cairns AB, Thompson AL, Parker JE, Tang CC, Tucker MG, Catafesta J, Levelut C, Haines J, Dmitriev V, Pattison P, Goodwin AL. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 7610–7620
- Grobler I, Smith VJ, Bhatt PM, Herbert SA, Barbour LJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 6411–6414
- Phillips AE, Goodwin AL, Halder GJ, Southon PD, Kepert CJ. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1396–1399
- Tan JC, Cheetham AK. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1059–1080
- Rogez G, Viart N, Drillon M. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1921–1923
- Shang R, Chen S, Wang ZM, Gao S. Metal-organic frameworks: functional magnetic materials with formate. In: MacGillivray LR, Lukehart CM, Eds. *Metal-Organic Framework Materials*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2014
- Wang Z, Hu K, Gao S, Kobayashi H. *Adv Mater*, 2010, 22: 1526–1533
- Wang Z, Zhang B, Inoue K, Fujiwara H, Otsuka T, Kobayashi H, Kurmoo M. *Inorg Chem*, 2007, 46: 437–445
- Wang Z, Zhang B, Otsuka T, Inoue K, Kobayashi H, Kurmoo M. *Dalton Trans*, 2004, 2209–2216
- Wang XY, Gan L, Zhang SW, Gao S. *Inorg Chem*, 2004, 43: 4615–4625
- Wang Z, Zhang X, Batten SR, Kurmoo M, Gao S. *Inorg Chem*, 2007, 46: 8439–8441
- Jain P, Dalal NS, Toby BH, Kroto HW, Cheetham AK. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10450–10451
- Jain P, Ramachandran V, Clark RJ, Zhou HD, Toby BH, Dalal NS, Kroto HW, Cheetham AK. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 13625–13627
- Sánchez-Andújar M, Presedo S, Yáñez-Vilar S, Castro-García S, Shamir J, Señaris-Rodríguez MA. *Inorg Chem*, 2010, 49: 1510–1516
- Fu DW, Zhang W, Cai HL, Zhang Y, Ge JZ, Xiong RG, Huang SD, Nakamura T. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 11947–11951
- Xu GC, Ma XM, Zhang L, Wang ZM, Gao S. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9588–9590
- Xu GC, Zhang W, Ma XM, Chen YH, Zhang L, Cai HL, Wang ZM, Xiong RG, Gao S. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14948–14951
- Hagen KS, Naik SG, Huynh BH, Masello A, Christou G. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7516–7517
- Zhao JP, Hu BW, Lloret F, Tao J, Yang Q, Zhang XF, Bu XH. *Inorg Chem*, 2010, 49: 10390–10399
- Cañadillas-Delgado L, Fabelo O, Rodríguez-Velamazán JA, Lemée-Cailleau MH, Mason SA, Pardo E, Lloret F, Zhao JP, Bu XH, Simonet V, Colin CV, Rodríguez-Carvajal J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19772–19781
- Shang R, Xu GC, Wang ZM, Gao S. *Chem Eur J*, 2014, 20: 1146–1158
- Mączka M, Pietraszko A, Macalik B, Hermanowicz K. *Inorg Chem*, 2014, 53: 787–794
- Shang R, Chen S, Wang ZM, Gao S. *Chem Eur J*, 2014, 20: 15872–15883
- Shang R. Ammonium-metal-formate based functional materials: structural phase transition, transition mechanism, and coexistence of magnetic and electric orderings. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Beijing: Peking University, 2015 [商冉. 金属-甲酸-铵功能材料: 结构相变、相变机制和磁、电有序的共存. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2015]
- Chen S, Shang R, Hu KL, Wang ZM, Gao S. *Inorg Chem Front*, 2014, 1: 83–98
- Chen S. Ammonium-metal-formate perovskites: coexistence and manipulation of magnetic and electric ordering. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Beijing: Peking University, 2016 [陈洒. 金属甲酸铵钙钛矿: 磁、电有序的共存和调控. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2016]

- 36 Mączka M, Pasińska K, Ptak M, Paraguassu W, da Silva TA, Sieradzki A, Pikul A. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 31653–31663
- 37 Tari O, Yurtseven H. *Mater Chem Phys*, 2019, 228: 118–123
- 38 Kieslich G, Kumagai S, Butler KT, Okamura T, Hendon CH, Sun S, Yamashita M, Walsh A, Cheetham AK. *Chem Commun*, 2015, 51: 15538–15541
- 39 Liu B, Shang R, Hu KL, Wang ZM, Gao S. *Inorg Chem*, 2012, 51: 13363–13372
- 40 Trzebiatowska M, Zarychta B, Pikul A, Mączka M, Peksa P, Poprawski R. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 16749–16757
- 41 Li MY. Syntheses, structures and magnetic/dielectric properties of metal-formate based materials. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Beijing: Peking University, 2011 [李梦园. 金属-甲酸功能配合物的合成、结构和磁性/介电性质. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2011]
- 42 Yu Y, Shang R, Chen S, Wang BW, Wang ZM, Gao S. *Chem Eur J*, 2017, 23: 9857–9871
- 43 Yu Y. The study on the functional materials of heterometallic ammonium metal formates. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Beijing: Peking University, 2017 [郁尧. 混合金属甲酸铵功能材料的研究. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2017]
- 44 Jiang ZC. Magnetic metal-formate frameworks templated by protonated polyamines. *Dissertation for the Bachelor's Degree*. Beijing: Peking University, 2007 [江泽淳. 质子化多胺为模板构建金属-甲酸磁性骨架. 学士学位论文. 北京: 北京大学, 2007]
- 45 Mączka M, Gągor A, Hanuza J, Pikul A, Drozd M. *J Solid State Chem*, 2017, 245: 23–29
- 46 Lawler JMM, Manuel P, Thompson AL, Saines PJ. *Dalton Trans*, 2015, 44: 11613–11620
- 47 Volkova LM, Marinin DV. *J Supercond Nov Magn*, 2016, 29: 2931–2945
- 48 Ichiraku Y, Takeda R, Shimono S, Mito M, Kubota Y, Inoue K, Kato Y. *J Phys Soc Jpn*, 2019, 88: 094710
- 49 Collings IE, Bykova E, Bykov M, Petitgirard S, Hanfland M, Paliwoda D, Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N. *ChemPhysChem*, 2016, 17: 3369–3372
- 50 Mączka M, Kadłubański P, Freire PTC, Macalik B, Paraguassu W, Hermanowicz K, Hanuza J. *Inorg Chem*, 2014, 53: 9615–9624
- 51 Collings IE, Manna RS, Tsirlin AA, Bykov M, Bykova E, Hanfland M, Gegenwart P, van Smaalen S, Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 24465–24476
- 52 Li W, Probert MR, Kosa M, Bennett TD, Thirumurugan A, Burwood RP, Parinello M, Howard JAK, Cheetham AK. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 11940–11943
- 53 Collings IE, Bykov M, Bykova E, Tucker MG, Petitgirard S, Hanfland M, Glazyrin K, van Smaalen S, Goodwin AL, Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N. *CrystEngComm*, 2016, 18: 8849–8857
- 54 Ma XM. The study on the mixed metal formate salts of $[\text{NH}_4][\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HCOO})_3]$. *Dissertation for the Bachelor's Degree*. Beijing: Peking University, 2009 [马晓明. 混合金属甲酸盐 $[\text{NH}_4][\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HCOO})_3]$ 的研究. 学士学位论文. 北京: 北京大学, 2009]
- 55 Xu GC, Ma XM, Zhang L, Wang ZM, Gao S. Multiferroic behavior in the mn-formate framework of $[\text{NH}_4][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$. In: *Proceedings of the 12th International Conference on Molecule-based Magnetism*. Beijing, 2010
- 56 Wang ZM. Magnetic and electric orderings in chiral metal-formate frameworks of $[\text{NH}_4][\text{M}(\text{HCOO})_3]$. In: *Proceedings of the 5th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices*. Awaji, 2011
- 57 Shang R, Wang ZM, Gao S. Synthesis, structures and magnetic/dielectric properties of mixed-metal formates of $[\text{NH}_4][\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{HCOO})_3]$. In: *Proceedings of the 13th International Conference on Molecule-based Magnetism*. Florida, 2012
- 58 Liu S. The study on several new systems of ammonium-metal-formate functional materials. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Beijing: Peking University, 2019 [刘舒. 若干金属甲酸铵功能材料新体系的研究. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2019]
- 59 Nifontova GA, Filipenko OS, Astokhova AS, Lavrent'ev IP, Atovmyan LO. *Koord Khim*, 1990, 16: 218–224
- 60 Boča M, Svoboda I, Renz F, Fuess H. *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun*, 2004, 60: m631–m633
- 61 Shang R, Sun X, Wang ZM, Gao S. *Chem Asian J*, 2012, 7: 1697–1707
- 62 Chen S, Shang R, Wang B, Wang Z, Gao S. *Acta Physico-Chim Sin*, 2020, 36: 1907012
- 63 Pato-Doldán B, Gómez-Aguirre LC, Hansen AP, Mira J, Castro-García S, Sánchez-Andújar M, Señaris-Rodríguez MA, Zapf VS, Singleton J. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 11164–11172
- 64 Gómez-Aguirre LC, Pato-Doldán B, Mira J, Castro-García S, Señaris-Rodríguez MA, Sánchez-Andújar M, Singleton J, Zapf VS. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1122–1125
- 65 Mazzuca L, Cañadillas-Delgado L, Fabelo O, Rodríguez-Velamazán JA, Luzón J, Vallcorba O, Simonet V, Colin CV, Rodríguez-Carvajal J. *Chem Eur J*, 2018, 24: 388–399

- 66 Canadillas-Delgado L, Mazzuca L, Fabelo O, Rodriguez-Velamazan JA, Rodriguez-Carvajal J. *IUCrJ*, 2019, 6: 105–115
- 67 Kieslich G, Forse AC, Sun S, Butler KT, Kumagai S, Wu Y, Warren MR, Walsh A, Grey CP, Cheetham AK. *Chem Mater*, 2016, 28: 312–317
- 68 Kieslich G, Sun S, Cheetham AK. *Chem Sci*, 2014, 5: 4712–4715
- 69 Kieslich G, Sun S, Cheetham AK. *Chem Sci*, 2015, 6: 3430–3433
- 70 Wang W, Yan LQ, Cong JZ, Zhao YL, Wang F, Shen SP, Zou T, Zhang D, Wang SG, Han XF, Sun Y. *Sci Rep*, 2013, 3: 2024
- 71 Tian Y, Stroppa A, Chai Y, Yan L, Wang S, Barone P, Picozzi S, Sun Y. *Sci Rep*, 2014, 4: 6062
- 72 Baker PJ, Lancaster T, Franke I, Hayes W, Blundell SJ, Pratt FL, Jain P, Wang ZM, Kurmoo M. *Phys Rev B*, 2010, 82: 012407
- 73 Wang Z, Jain P, Choi KY, van Tol J, Cheetham AK, Kroto HW, Koo HJ, Zhou H, Hwang J, Choi ES, Whangbo MH, Dalal NS. *Phys Rev B*, 2013, 87: 224406
- 74 Duncan HD, Dove MT, Keen DA, Phillips AE. *Dalton Trans*, 2016, 45: 4380–4391
- 75 Mączka M, Ptak M, Macalik L. *Vib Spectr*, 2014, 71: 98–104
- 76 Mączka M, Gągor A, Macalik B, Pikul A, Ptak M, Hanuza J. *Inorg Chem*, 2014, 53: 457–467
- 77 Besara T, Jain P, Dalal NS, Kuhns PL, Reyes AP, Kroto HW, Cheetham AK. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 6828–6832
- 78 Asaji T, Ashitomi K. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 10185–10190
- 79 Šimėnas M, Ptak M, Khan AH, Dagys L, Balevičius V, Bertmer M, Völkel G, Mączka M, Pöpl A, Banys J. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 10284–10292
- 80 Bertaina S, Abhyankar N, Orio M, Dalal NS. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 16431–16436
- 81 Šimėnas M, Kulstaeva A, Balčiūnas S, Trzebiatowska M, Klose D, Jeschke G, Mączka M, Banys J, Pöpl A. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 16533–16540
- 82 Šimėnas M, Ciupa A, Usevičius G, Aidas K, Klose D, Jeschke G, Mączka M, Völkel G, Pöpl A, Banys J. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 12097–12105
- 83 Thomson RI, Jain P, Cheetham AK, Carpenter MA. *Phys Rev B*, 2012, 86: 214304
- 84 Šimėnas M, Balčiūnas S, Ciupa A, Vilčiauskas L, Jablonskas D, Kinka M, Sieradzki A, Samulionis V, Mączka M, Banys J. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 6779–6785
- 85 Tan JC, Jain P, Cheetham AK. *Dalton Trans*, 2012, 41: 3949–3952
- 86 Clune A, Harms N, O'Neal KR, Hughey K, Smith KA, Obeysekera D, Haddock J, Dalal NS, Yang J, Liu Z, Musfeldt JL. *Inorg Chem*, 2020, 59: 10083–10090
- 87 Collings IE, Bykov M, Bykova E, Hanfland M, van Smaalen S, Dubrovinsky L, Dubrovinskaya N. *CrystEngComm*, 2018, 20: 3512–3521
- 88 Szafranski M, Wei WJ, Wang ZM, Li W, Katrusiak A. *APL Mater*, 2018, 6: 100701
- 89 Di Sante D, Stroppa A, Jain P, Picozzi S. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 18126–18130
- 90 Shang R, Chen S, Wang BW, Wang ZM, Gao S. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 2097–2100
- 91 Mączka M, Ciupa A, Gągor A, Sieradzki A, Pikul A, Macalik B, Drozd M. *Inorg Chem*, 2014, 53: 5260–5268
- 92 Ciupa A, Mączka M, Gągor A, Pikul A, Kucharska E, Hanuza J, Sieradzki A. *Polyhedron*, 2015, 85: 137–143
- 93 Luo C, Fang M, Luo Q, Lin H, Zhang Y, Yue F, Xiang P, Peng H. *Cryst Res Tech*, 2017, 52: 1700195
- 94 Mączka M, Gągor A, Ptak M, Paraguassu W, da Silva TA, Sieradzki A, Pikul A. *Chem Mater*, 2017, 29: 2264–2275
- 95 Šimėnas M, Balčiūnas S, Trzebiatowska M, Ptak M, Mączka M, Völkel G, Pöpl A, Banys J. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 4526–4536
- 96 Sieradzki A, Mączka M, Šimėnas M, Zaręba JK, Gągor A, Balciunas S, Kinka M, Ciupa A, Nyk M, Samulionis V, Banys J, Paluch M, Pawlus S. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 9420–9429
- 97 Šimėnas M, Ibenskas A, Stroppa A, Gągor A, Mączka M, Banys J, Tornau EE. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 19912–19919
- 98 Hu KL, Kurmoo M, Wang Z, Gao S. *Chem Eur J*, 2009, 15: 12050–12064
- 99 Li W, Thirumurugan A, Barton PT, Lin Z, Henke S, Yeung HHM, Wharmby MT, Bithell EG, Howard CJ, Cheetham AK. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 7801–7804
- 100 Gui D, Ji L, Muhammad A, Li W, Cai W, Li Y, Li X, Wu X, Lu P. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 751–755
- 101 Tian Y, Stroppa A, Chai YS, Barone P, Perez-Mato M, Picozzi S, Sun Y. *Phys Status Solidi RRL*, 2015, 9: 62–67
- 102 Stroppa A, Jain P, Barone P, Marsman M, Perez-Mato JM, Cheetham AK, Kroto HW, Picozzi S. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5847–5850
- 103 Viswanathan M. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 21809–21813

- 104 Viswanathan M, Bhat SG, Bera AK, Rodríguez-Carvajal J. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 18551–18559
- 105 Mączka M, Janczak J, Trzebiatowska M, Sieradzki A, Pawlus S, Pikul A. *Dalton Trans*, 2017, 46: 8476–8485
- 106 Pato-Doldán B, Gómez-Aguirre LC, Bermúdez-García JM, Sánchez-Andújar M, Fondado A, Mira J, Castro-García S, Señaris-Rodríguez MA. *RSC Adv*, 2013, 3: 22404
- 107 Wang BQ, Yan HB, Huang ZQ, Zhang Z. *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun*, 2013, 69: 616–619
- 108 Mączka M, Marinho Costa NL, Gągor A, Paraguassu W, Sieradzki A, Hanuza J. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 13993–14000
- 109 Chen S, Shang R, Wang BW, Wang ZM, Gao S. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11093–11096
- 110 Kieslich G, Kumagai S, Forse AC, Sun S, Henke S, Yamashita M, Grey CP, Cheetham AK. *Chem Sci*, 2016, 7: 5108–5112
- 111 Evans NL, Thygesen PMM, Boström HLB, Reynolds EM, Collings IE, Phillips AE, Goodwin AL. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 9393–9396
- 112 Donlan EA, Boström HLB, Geddes HS, Reynolds EM, Goodwin AL. *Chem Commun*, 2017, 53: 11233–11236
- 113 Boström HLB, Bruckmoser J, Goodwin AL. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17978–17982
- 114 Mączka M, Gągor A, Hermanowicz K, Sieradzki A, Macalik L, Pikul A. *J Solid State Chem*, 2016, 237: 150–158
- 115 Mączka M, Sieradzki A, Bondzior B, Dereń P, Hanuza J, Hermanowicz K. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 9337–9345
- 116 Navickas M, Giriūnas L, Kalendra V, Biktagirov T, Gerstmann U, Schmidt WG, Mączka M, Pöpl A, Banys J, Šimėnas M. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 8513–8521
- 117 Šimėnas M, Ciupa A, Mączka M, Völkel G, Pöpl A, Banys J. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 19751–19758
- 118 Ptak M, Mączka M, Gągor A, Sieradzki A, Bondzior B, Dereń P, Pawlus S. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 29629–29640
- 119 Ptak M, Dziuk B, Stefańska D, Hermanowicz K. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 7965–7972
- 120 Mączka M, Pietraszko A, Macalik L, Sieradzki A, Trzmiel J, Pikul A. *Dalton Trans*, 2014, 43: 17075–17084
- 121 Mączka M, Bondzior B, Dereń P, Sieradzki A, Trzmiel J, Pietraszko A, Hanuza J. *Dalton Trans*, 2015, 44: 6871–6879
- 122 Ptak M, Gągor A, Sieradzki A, Bondzior B, Dereń P, Ciupa A, Trzebiatowska M, Mączka M. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 12156–12166
- 123 Sieradzki A, Pawlus S, Tripathy SN, Gągor A, Ptak M, Paluch M, Mączka M. *Dalton Trans*, 2017, 46: 3681–3687
- 124 Ptak M, Mączka M, Gągor A, Sieradzki A, Stroppa A, Di Sante D, Perez-Mato JM, Macalik L. *Dalton Trans*, 2016, 45: 2574–2583
- 125 Sieradzki A, Trzmiel J, Ptak M, Mączka M. *Electron Mater Lett*, 2015, 11: 1033–1039
- 126 Zhao YH. The study on ammonium metal formate niccolites and their derivatives. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Beijing: Peking University, 2020 [赵银花. 红砷镍矿金属甲酸铵及其衍生物的研究. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2020]
- 127 Shang R, Chen S, Hu KL, Jiang ZC, Wang BW, Kurmoo M, Wang ZM, Gao S. *APL Mater*, 2014, 2: 124104
- 128 Li MY, Kurmoo M, Wang ZM, Gao S. *Chem Asian J*, 2011, 6: 3084–3096
- 129 Shang R, Chen S, Hu KL, Wang BW, Wang ZM, Gao S. *Chem Eur J*, 2016, 22: 6199–6203
- 130 Mączka M, Ptak M, Pawlus S, Paraguassu W, Sieradzki A, Balciunas S, Simenas M, Banys J. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 27613–27622
- 131 Mączka M, Gągor A, Costa NLM, Paraguassu W, Sieradzki A, Pikul A. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 3185–3194
- 132 Zhao YH, Liu S, Wang BW, Wang ZM, Gao S. *Chem Eur J*, 2019, 25: 9303–9314
- 133 Sieradzki A, Pawlus S, Tripathy SN, Gągor A, Ciupa A, Mączka M, Paluch M. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 8462–8467
- 134 Mazzuca L, Cañadillas-Delgado L, Rodríguez-Velamazán JA, Fabelo O, Scarrozza M, Stroppa A, Picozzi S, Zhao JP, Bu XH, Rodríguez-Carvajal J. *Inorg Chem*, 2017, 56: 197–207
- 135 Ciupa A, Mączka M, Gągor A, Sieradzki A, Trzmiel J, Pikul A, Ptak M. *Dalton Trans*, 2015, 44: 8846–8854
- 136 Zhao JP, Xu J, Han SD, Wang QL, Bu XH. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606966
- 137 Mączka M, Ciupa A, Gągor A, Sieradzki A, Pikul A, Ptak M. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 1186–1193
- 138 Mączka M, Kucharska E, Gągor A, Pikul A, Hanuza J. *J Solid State Chem*, 2018, 258: 163–169
- 139 Mączka M, Gągor A, Pikul A, Trzebiatowska M. *Vib Spectr*, 2017, 90: 74–80
- 140 Mączka M, Janczak J, Hermanowicz K, Pikul A, Hanuza J. *J Solid State Chem*, 2018, 260: 7–15
- 141 Ciupa A, Mączka M, Gągor A, Pikul A, Ptak M. *Dalton Trans*, 2015, 44: 13234–13241
- 142 Zhao JP, Han SD, Liu FC. *Inorg Chem*, 2019, 58: 1184–1190
- 143 Jin KH, Wang SY, Wang K, Xia B, Tong YZ, Ma Y, Wang QL. *Inorg Chem Commun*, 2019, 105: 26–30
- 144 Feng G, Gui D, Li W. *Cryst Growth Des*, 2018, 18: 4890–4895
- 145 Shang R, Wang ZM, Gao S. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 2534–2537

The materials of ammonium metal formate framework: structures, phase transitions and functionalities

Yin-Hua Zhao¹, Shu Liu¹, Li-Hui Xiong¹, Hui-Min Fan¹, Bing-Wu Wang¹, Shang-Da Jiang^{1,2}, Zhe-Ming Wang^{1*}, Song Gao^{1,2*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Beijing Key Laboratory of Magnetoelectric Materials and Devices, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

² School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

*Corresponding authors (email: zmw@pku.edu.cn; gaosong@pku.edu.cn)

Abstract: The materials of ammonium metal formate framework belong to a unique class of metal-organic frameworks. Such materials have received much attention in past few decades because they can undergo structural, electric and magnetic phase transitions along the temperature, pressure, and/or other dimensionalities, and show the accompanied di-/ferro-/antiferro-electricities, magnetic properties, multiferroics, negative thermal expansion, negative compressibility, bond re-arrangement, mechanical properties, and so on. In this review, we present the development about the research of ammonium metal formate frameworks composed of octahedral metal ions, mainly based on our own works, together with some related and important results by other researchers, and provide perspectives for the researches on these unique and interesting materials.

Keywords: ammonium metal formate frameworks, structural phase transition, di-/ferro-/antiferro-electricities, magnetism, multiferroics, anisotropic thermal expansion

doi: [10.1360/SSC-2020-0189](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0189)