

分子基磁致冷材料的研究进展

高玉佳¹, 胡延强^{1,2*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通智能与新能源材料及器件重点实验室, 江苏 南通

收稿日期: 2022年8月15日; 录用日期: 2022年11月2日; 发布日期: 2022年11月11日

摘要

分子基磁致冷材料因其在信息存储、量子计算、磁热转换等领域的优良前景受到了广泛关注。分子基磁致冷磁性材料可以实现尺寸小到分子水平的低维磁结构,并且具有性质上的单分散性以及化学可修饰性,这也为理论研究提供了重要模型。因此,本论文从分子基磁致冷材料的基础理论和设计策略出发,将其分为过渡,稀土,以及稀土-过渡混金属三类,分别介绍近年来该材料在结构与性能方面取得的最新进展。

关键词

磁致冷材料, 过渡金属, 稀土金属, 过渡-稀土混金属, 磁熵

Recent Advances of Molecular-Based Magnetic Refrigeration Materials

Yujia Gao¹, Yanqiang Hu^{1,2*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials and Devices, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 15th, 2022; accepted: Nov. 2nd, 2022; published: Nov. 11th, 2022

Abstract

Molecular-based magnetic refrigeration materials have attracted wide attention because of their excellent prospects in information storage, quantum computing, magneto-thermal conversion and other fields. Molecular-based magnetic refrigeration materials can achieve low-dimensional magnetic structures as small as the molecular level, and have the properties of monodispersity and chemical modifiability, which also provides an important model for theoretical research. Therefore, based on the basic theory and design strategy of molecular-based magnetic refrigeration materials, this paper divides them into three categories: transition, lanthanide, and transition-lanthanide, and intro-

*通讯作者。

duces the latest progress in the structure and properties of the materials in recent years.

Keywords

Magnetic Refrigeration Materials, Transition, Lanthanide, Transition-Lanthanide, Magnetic Entropy

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当磁性材料被置于磁场中时, 其温度会随外加磁场强度的改变而升高或降低, 这一现象被称为磁热效应(Magnetocaloric Effect, MCE) [1]。磁致冷材料是用于致冷系统的具有磁热效应的物质, 由于其制冷效率高, 能量消耗低, 无污染, 因此, 在新材料、能源、信息等各个领域发挥着举足轻重的作用[2] [3] [4]。早在二十世纪三十年代, Debye 和 Giauque 便提出可以将磁热效应用于磁致冷, 以获得并维持低温[5], 其中, 钆镓石榴石($Gd_3Ga_5O_{12}$, GGG)已成为目前成熟的商用低温磁致冷材料[6]。近年来, 作为磁性材料的分支之一, 分子基磁致冷材料也有了突飞猛进的发展[7]-[13]。分子基磁致冷材料可以实现低维的磁结构, 一般呈现顺磁性或超顺磁性, 且有序温度较低, 非常适合被用于液氮至氮-3 温区的磁致冷材料。随着晶体工程学的高速发展, 分子的可控构筑与裁剪为分子基磁性材料的合成带来了新的契机。此外, 学科的交叉融合为新型智能响应材料的发展提供了有力保障的同时, 也为多功能磁性材料开启了智慧之门 [14]。

与传统的气体压缩 - 膨胀以及液化 - 汽化制冷技术相比, 磁致冷具有静音、节能、环保等优点, 非常具有应用前景。除此之外, 分子基磁致冷材料还易于在磁构关系的指导下, 通过合理的策略实现定向设计、精准合成以及化学修饰, 从而进一步优化其磁致冷性能, 因此, 非常具有研究价值[15]-[20]。磁热效应是磁性材料的一种固有特性, 从热力学上来讲, 它是通过外磁场使磁熵发生改变。当施加外磁场时, 磁性材料内磁矩趋向于磁场方向, 此时导致材料磁熵降低并放出热量。反之, 当去除外磁场时, 磁性材料内磁矩的取向是无规则的, 相应地, 材料磁熵升高并吸收热量(图 1)。

由于磁热效应利用的是磁熵变, 即零外场和非零外场时的磁熵之差。典型的顺磁体磁致冷材料在其工作温度区间内应当满足一方面在零外场时的磁熵尽可能高, 另一方面在非零外场时剩余的磁熵尽可能低, 才能获得较大的磁熵变。对一个自由的自旋为 S 的磁体系, 在零外场下应具有 $2S + 1$ 重简并, 对应的摩尔磁熵(S_M)为 $R \ln(2S + 1)$ 。因此, 要获得具有较高磁热效应的高性能分子基磁致冷材料, 应当选择体积小、重量轻的配体或抗衡离子, 搭配基态自旋大、各向同性的金属离子, 并且对其磁交换进行设计和调控。

2. 磁致冷材料的设计策略

对 3d 过渡金属离子, 常见的高自旋的 Cr(III), Mn(II/III), Fe(II/III), Co(II)等均可以产生可观的磁熵变, 其中, 以 $S = 5/2$ 且各向同性的 Mn(II)为首选。但其主要的问题在于 3d 金属离子与配体之间的配位键具有很强的共价性, 3d-3d 之间通过超交换作用产生的磁交换一般比较强, 对应地, 也更容易产生长程磁有序现象。因此, 在 3d 基磁制冷料中, 主要考虑的因素是如何削弱 3d 金属离子之间的磁交换。其中, 低维的甚至是分立的单核的 Mn(II)配合物是非常合适的选择。过渡族元素由于 3d 电子间的强相互作用而有较

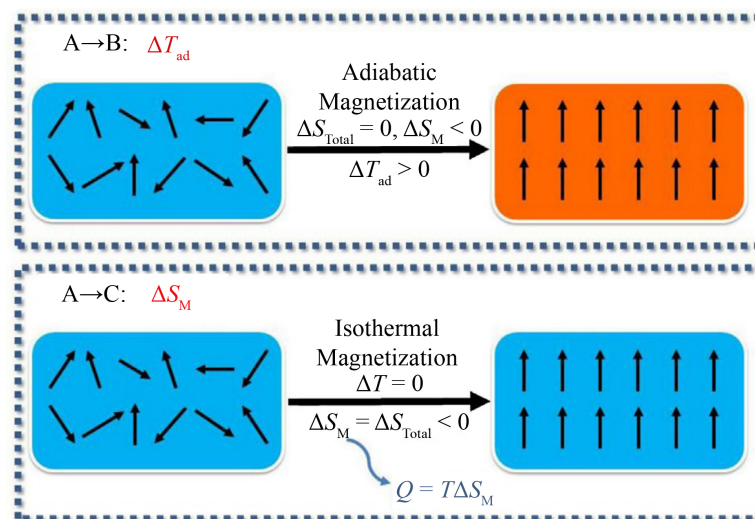


Figure 1. Schematic diagram of magnetic refrigeration materials [21]

图 1. 磁制冷材料的原理图[21]

高的居里温度, Fe, Co, Ni 的居里温度远远超过室温, 但这些元素的自旋量子数小, 可以将这些过渡族元素与合适的其它元素化合, 将化合物的居里温度调到室温, 同时, 获得较大的等温磁熵变。由于较强的磁场相互作用会降低磁熵的最大变化, 且 3d-3d 耦合(约为 10^1 cm^{-1})通常强于 4f-4f 和 3d-4f 交换/偶极耦合, 所以大部分多核分子在液氦温度范围内仍处于基态。因此, 基态自旋主导零场磁熵, 从而限制了施加磁场时磁熵的变化, 但是它可以在较小的场地或相对较高的温度下产生更好的 MCE [21]。

另外, 在许多情况下, 如 Mn (III), Fe (II), Co (II)和 Ni (II), 3d 离子可能会表现出显著的零场分裂。若在分子冷却剂中发生零场分裂, 由于基态简并进一步向多个偶极子或单极子移动, 即使是铁磁耦合, $S_M(H=0)$ 的值也小于 $R\ln(2S+1)$ 。因为磁有序通常发生在较低的温度下, 所以三维聚合物零场磁熵在临界温度以下会急剧下降。

稀土元素的总角量子数较大, 有利于获得较大的等温磁熵变, 但稀土元素的居里温度较低, 不能满足室温致冷的要求, 可以将稀土元素与合适的其它族元素化合, 在保持高的磁熵变的基础上, 提高居里温度。

对 4f 稀土离子, 由于零场裂分往往非常大, 因此, 几乎只有 $S = 7/2$ 且各向同性的 Gd(III)有实用价值。而且由于其 4f 电子是内层电子, 受到 5d 电子的屏蔽, Gd-Gd 之间的交换非常弱, 摩尔磁熵往往比较容易接近极限值 $R\ln(8)$ 或 $2.08R$ 。因此, 在 Gd (III)基磁制冷材料中, 主要考虑的因素是如何减少抗磁组分的比例。选择小的和轻的桥接配体, 如羧基和羟基, 已被证明是非常有效的策略, 同时, 该聚合方法有助于提高 4f 基分子磁性冷却剂的尺寸。除此之外, 还可以通过构筑致密的配位聚合物来进一步减少溶剂等小分子的含量。然而, 该策略同时也是一把双刃剑, 在精简配体的同时, 往往使得 Gd-Gd 距离缩短以及桥连原子数增加, 从而使得磁交换变强。而且, 当其构筑的配位聚合物具有高维磁结构时, 还可能产生长程磁有序现象, 从而需要结合磁构关系精准调控。

为了结合 4f 离子的弱交换和三维离子的高自旋密度, 基于 3d-4f 耦合的分子磁性冷却剂可能是明智的选择。在 3d 离子中, 各向同性 Cr (III), Mn (II)和 Fe (III)离子优于 Mn (III), Fe (II), Co (II)和 Ni (II), 尽管 Mn (II)表现更好, 因为其较低的正电荷需要较少的反阴离子/配体。对于 Cu (II)离子, 其基态自旋值 S 为 $1/2$ 太小, 与 ZFS 的 Ni (II) ($S = 1$) 的情况相同。如上所述, 磁熵变-达到非自旋顺磁系统的最大值, $-\Delta S_M$ 的大小受自旋载流子间磁耦合强度的强烈影响。在过去的十年中, 观察到的许多具有强耦合的 3d

离子的情况, 其中, 可接近的 $-\Delta S_M$ 远低于顺磁极限。然而, 4f 离子为这个问题提供了一个很好的解决方案。由于 4f 轨道中的未配对电子被外壳层中的电子有效屏蔽(5s, 5p), 磁耦合在 3d-3d, 3d-4f 和 4f-4f 之间减小。通过设计 3d-4f 分子基磁制冷材料, 可以对 4f 稀土离子和 3d 过渡金属离子取长补短。尤其是当体系中的 3d 离子被 4f 离子隔开时, 3d-3d 的磁交换被打断, 可以既具有较弱的磁交换, 又显示出较大的磁熵变。此外, 还可以发挥 3d 离子价格低廉、储量丰富的优势, 从而得到性能优良、应用前景广阔的分子基磁制冷材料。

3. 磁致冷材料的研究进展

3.1. 过渡磁致冷材料

对于纯 3d 系统, $-\Delta S_M$ 值通常会被强耦合和不可避免的 ZFS 所拉低。因此, 主要的问题是减少强耦合。在这种情况下, 分离离子可能是一种对策。事实上, 一种具有良好分离的金属中心的 Mn^{II} 乙醇酸盐一直保持着最高的记录($60.3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)数量的过渡金属基 MCE 材料。

最早的分子磁性冷却剂是 21 世纪初的 SMMs, $[Mn_{12}]$ (图 2)和 $[Fe_8]$, 具有高自旋 $S = 10$ 。它们的缓慢弛豫行为和显著的磁各向异性表明, MCE 高度依赖于频率以及外加场与主轴之间的夹角。使用三维团簇 SMMs 作为磁冷却剂的缺点是: 1) 磁各向异性使 $-\Delta S_M$ 值更小; 2) 出现磁滞回线导致能量损失, 削弱 MCE 在制冷剂循环中的性能; 3) 通过强相互作用实现高自旋, 但 $-\Delta S_M$ 的最大值小于没有相互作用的性能[10]。

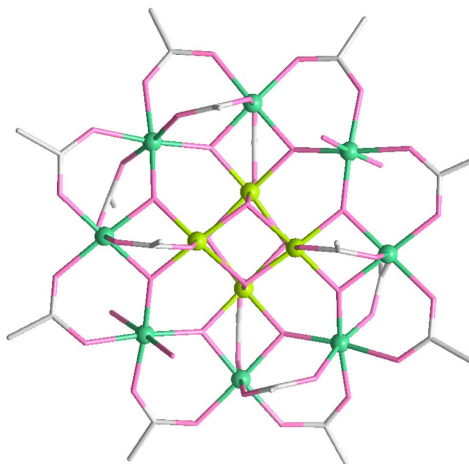


Figure 2. Molecular structure diagram of $\{Mn_{12}\}$ [10]
图 2. $\{Mn_{12}\}$ 的分子结构图[10]

2010 年, Sanjit Nayak 研究团队发现几种已知的分子磁性冷却剂, 特别是具有超四面体图案的簇族(图 3), 如 $[Mn_{10}]$ ($S = 22$)、 $[Mn_{17}]$ ($S = 28 \pm 1$)、 $[Na_2Mn_{15}]$ ($S = 32$), $[Mn_{19}]$ (有记录的自旋基态为 $S = 83/2$)。由于这些大的自旋, 它们在 $8.9\sim 13 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的范围内, 磁熵变化显著。且早在 2008 年就报道了具有最高重量/体积磁熵的纯三维多核化合物[22]。

由于大自旋、各向同性和弱磁相互作用, 单核 $Mn(II)$ 复合物很可能是研究三维分子磁冷却剂的组装策略的良好选择。2014 年的一项研究比较了一个 3D 配位聚合物 $[Mn^{II}(\text{glc})_2]_n$ 和一个单核 $[Mn^{II}(\text{glc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (图 4), 它们来自相同的低质量配体乙醇酸[23]。最大 $-\Delta S_M$ 值从一个小值 $6.9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 到一个巨大的价值 $60 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这是一个新的记录领域的磁热材料, 一个通过水分子发生的可逆的开关。水分子将聚合物

框架分离成单体块, 从而打破磁相互作用和长程磁序, 使得磁熵变化接近顺磁极限($R\ln(2 \times 5/2 + 1) = 1.79R = 61.3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。

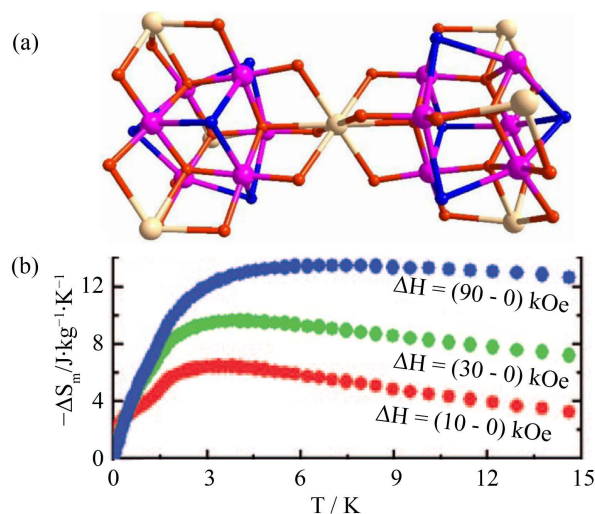


Figure 3. $[\text{Mn}_{17}]$ structure diagram (a), and change diagram of $-\Delta S_m$ calculated from magnetization data at $H = 0\text{--}90 \text{ kOe}$ (b) [22]

图 3. $[\text{Mn}_{17}]$ 结构图(a), 以及根据 $H = 0\text{--}90 \text{ kOe}$ 下的磁化数据计算出的 $-\Delta S_m$ 变化图(b) [22]

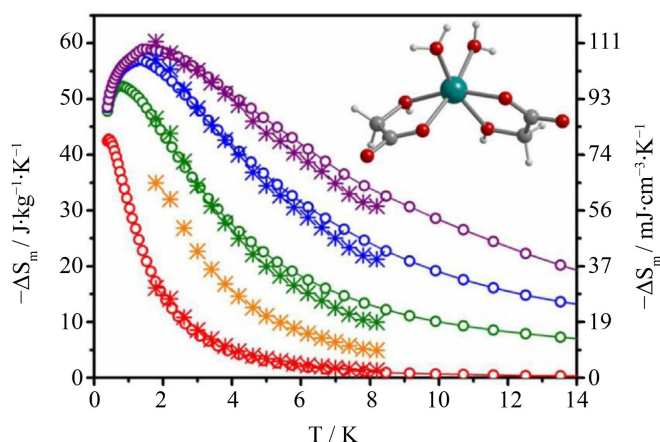


Figure 4. Magnetic entropy change diagram of $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{glc})_2]_n$ (a), inset molecular structure diagram of $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{glc})_2]_n$ [23]

图 4. $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{glc})_2]_n$ 的磁熵变化图(a), 插图 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{glc})_2]_n$ 的分子结构图[23]

此外, 2007 年, Rachel Shaw 研究团队发现 $[\text{Fe}_{14}(\text{ta})_6\text{O}_6(\text{OME})_{18}\text{Cl}_6]$ 在 $P2_1/n$ 空间群中结晶为 54.5 MeOH , $[\text{Fe}_{14}]$ 分子具有晶体 C_i 对称性(图 5) [24]。低温磁化测量作为外加磁场的函数显示, 其摩尔磁化在大约 $50 \mu\text{B}$ 时趋于饱和, 在约 7 T 的 2 K 外加磁场中, 与 $S = 25$ 的基态自旋一致。在外加磁场变化为 $0\text{--}7 \text{ T}$ 时, $[\text{Fe}_{14}(\text{ta})_6\text{O}_6(\text{OME})_{18}\text{Cl}_6]$ 的 $-\Delta S_M$ 为 $20.3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

3.2. 稀土磁致冷材料

对于纯 $4f$ 体系, 弱磁相互作用适合于获得较大的 MCE, 特别是对于 Gd^{III} 离子, 由于其具有较大的自旋($S = 7/2$)和可忽略的各向异性。到目前为止, GdF_3 的 $-\Delta S_M$ 值为 $74.8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 几乎是不可克服的。

虽然[Gd₆₀]立方体(48.0 J·kg⁻¹·K⁻¹)的-ΔS_M值小于 GdF₃, 但仍是相当大的[25]。

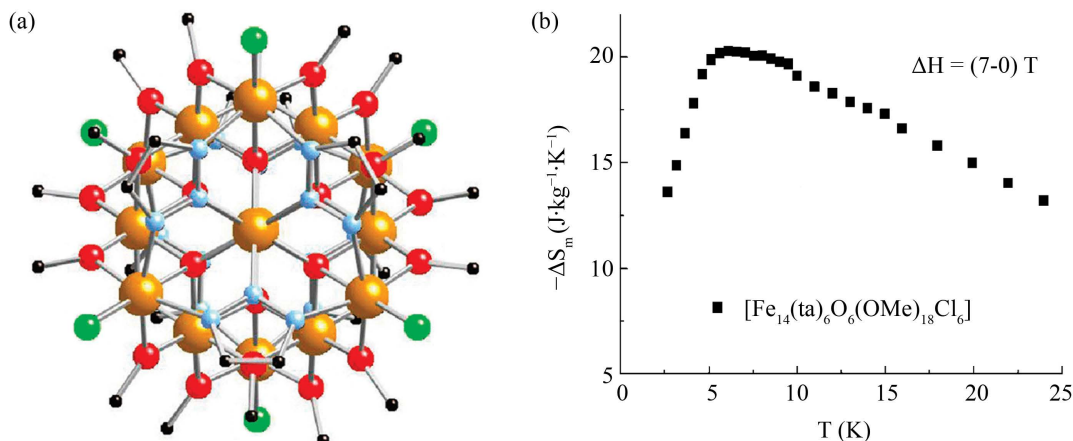


Figure 5. Structure diagram of [Pc₂Ln]⁻ (a), and magnetic entropy change diagram calculated from magnetization data (b) [24]

图 5. [Pc₂Ln]⁻结构图(a), 以及根据磁化数据计算出的磁熵变化图(b) [24]

2011年, J.W.研究团队发现盘状{Gd₇}、[Gd₇(OH)₆(thmeH₂)₅(thmeH)(tpa)₆(MeCN)₂](NO₃)₂ (图 6)由一个中心 Gd^{III} 组成[26], 由一个具有 3-OH 组的 Gd₆ 六边形包围。外周长被三(羟甲基)乙烷(thmeH₃)和三苯基乙酸(tpaH)遮蔽, 形成离散的分。Gd^{III} 之间的磁性相互作用是反铁磁的但受挫, 从而在 3 K 下产生 -ΔS_M = 23 J·kg⁻¹·K⁻¹ 和 H = 70 kOe。但是与 7 个未耦合的 Gd^{III} 相比, 最大 -ΔS_M 的上限仅为 14.6 R, 从而证明了需要减少反铁磁耦合的必要性。

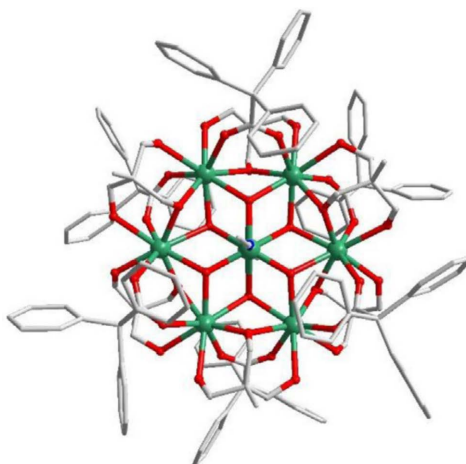


Figure 6. Structure diagram of [Gd₇(OH)₆(thmeH₂)₅(thmeH)(tpa)₆(MeCN)₂]²⁺ [26]

图 6. [Gd₇(OH)₆(thmeH₂)₅(thmeH)(tpa)₆(MeCN)₂]²⁺结构图[26]

由于 Gd³⁺ 的大的各向同性自旋、密集的结构和弱的铁磁相互作用, 2015 年, 童明良的研究团队观测到 GdF₃ 的一个非常大的 -ΔS_M 在 Δμ₀H = 9 T 时达到 528 mJ·cm⁻³·K⁻¹, 证明它是一种特殊的低温磁性冷却剂[27]。由于组成简单, GdF₃ 的公式质量仅为 214.25 g·mol⁻¹, 在 ρ = 7.062 g·cm⁻³ 的极致密结构中捕获了 73.4%。因此, 只要在工作温度区域没有长程反铁磁秩序, GdF₃ 将是一种极好的磁性冷却剂。同时, GdF₃ 是目前磁熵最大的稀土配合物(图 7)。

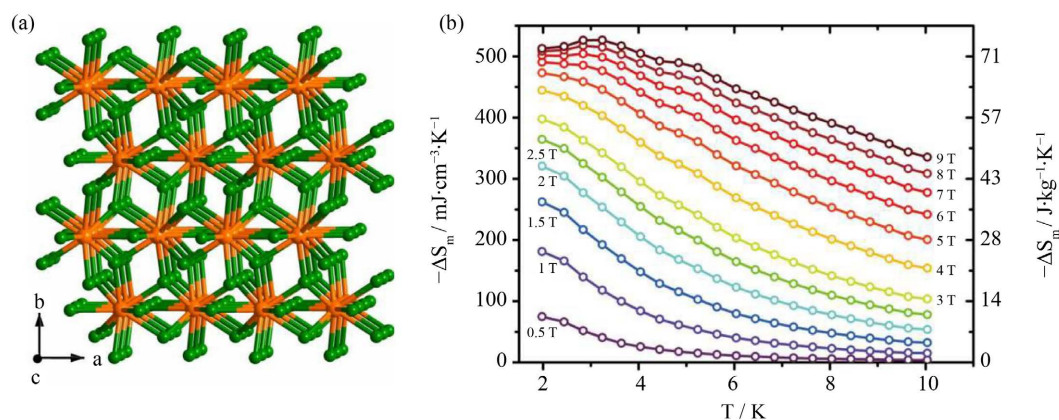


Figure 7. Structure diagram of $[\text{Tb}_2\{[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4(\text{THF})_2(\mu:\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)\}^-]$ (a), and magnetic entropy change diagram at the scan rate of $0.9 \text{ mT}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) [27]

图 7. $[\text{Tb}_2\{[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4(\text{THF})_2(\mu:\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)\}^-]$ 结构图(a), 以及交变磁场扫描速率为 $0.9 \text{ mT}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的磁熵变化图(b) [27]

2021年, 周的团队发现两个双核 Gd^{III} 簇(图 8)来自两个不同的单羧酸配体已经成功制备和相邻 Gd^{III} 离子在二聚体结构由羧基桥接不同协调模式包括 $\text{syn-syn-}\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ 和 $\text{syn-syn-}\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^2$ 。磁性研究表明, $-\Delta S_M = 29.3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($46.4 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$) ($50.8 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$) 表现出不同的铁磁行为[28]。这项工作丰富了对具有大磁热效应的低核 Gd^{III} 团簇的研究, 同时, 证实了具有各种配位模式的轻羧酸配体是构建 Gd^{III} 团簇作为潜在的低温磁制冷剂的理想候选材料。

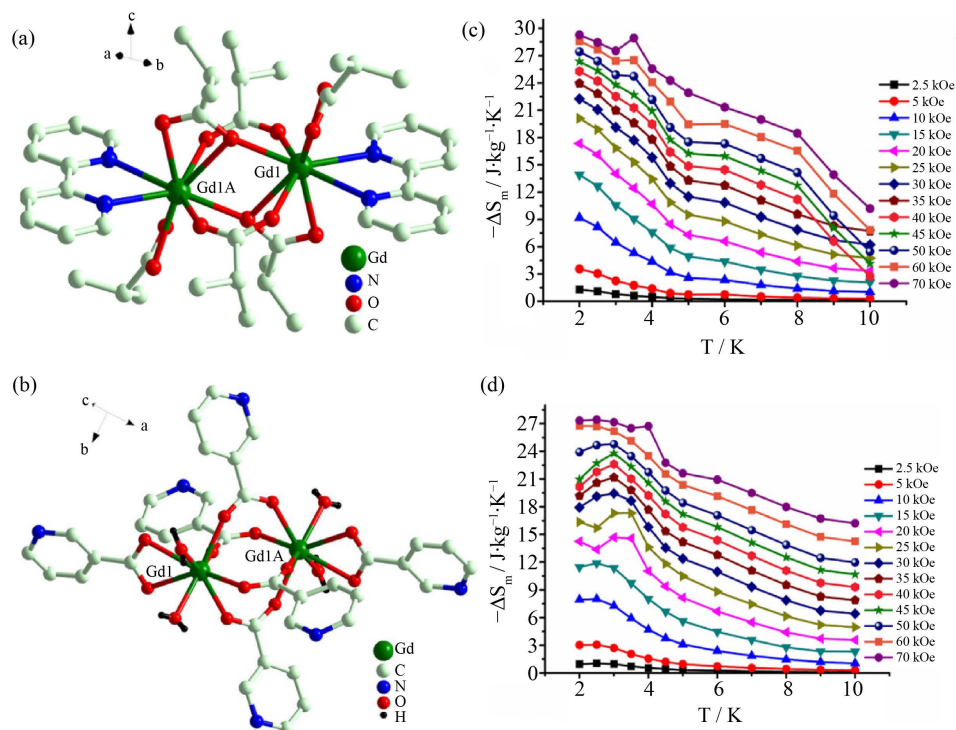


Figure 8. Molecular structure diagrams of $[\text{Gd}_2(\text{iba})_6(\text{bipy})_2]$ (a) and $[\text{Gd}_2(\text{nic})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ (b), and magnetic entropy change diagrams calculated from magnetization data at 2~10 K (c) and 2.5~70 kOe (d) [28]

图 8. $[\text{Gd}_2(\text{iba})_6(\text{bipy})_2]$ (a)和 $[\text{Gd}_2(\text{nic})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ (b)的分子结构图, 以及在 2~10 K (c)和 2.5~70 kOe (d)条件下根据磁化数据计算出的磁熵变化图[28]

同年, 陈的团队进行磁性研究表明, Gd_2 化合物具有磁熵的磁制冷特性 $-\Delta S_M = 23.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($T = 2.0 \text{ K}$, $\Delta H = 7.0 \text{ T}$), 而 Dy_2 化合物表现出缓慢的磁弛豫行为。利用多齿席夫碱配体设计和合成基于 $\text{Ln}(\text{III})$ 的多核化合物, 目前正在进一步探索其优异的磁性[29]。

王的研究团队利用 β -二酮酸 Hdbm 合成了两种新的双核 $[\text{Ln}_2\text{O}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ 和 Dy) 团簇[30], $[\text{Gd}_2(\text{dbm})_5]$ 和 $[\text{Dy}_2(\text{dbm})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (图 9), 两个化合物的中心都含有两个八配位镧系(Ln^{III})离子, 其中, 相邻的 Ln^{III} 离子由两个 $\mu_2\text{-O}$ 原子连接在一起, 形成一个 $[\text{Ln}_2\text{O}_2]$ 团簇。磁性研究表明, 在 2 K 和 80 kOe 时, $[\text{Gd}_2(\text{dbm})_5]$ 的 $-\Delta S_M$ 最大值为 $17.69 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$; $[\text{Dy}_2(\text{dbm})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ 磁化弛豫缓慢, 各向异性势垒值为 18.3 K 。

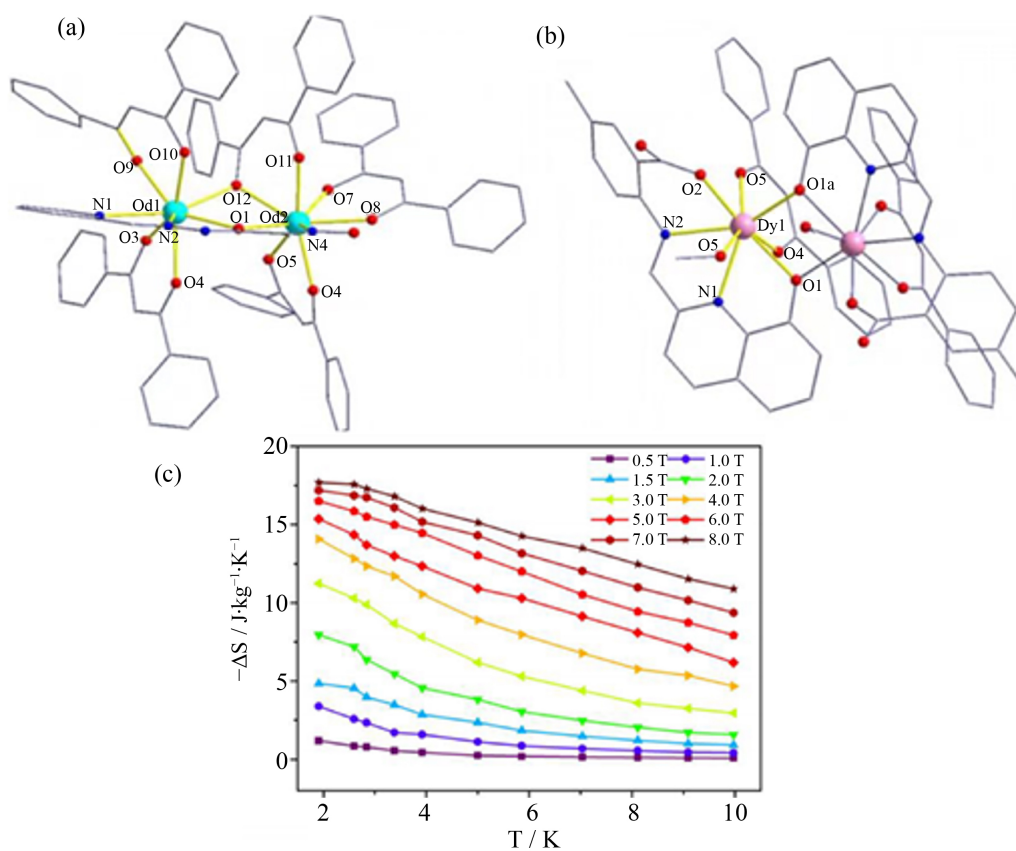


Figure 9. Molecular structure diagrams of $[\text{Gd}_2(\text{L}_1)(\text{dbm})_5]$ (a) and $[\text{Dy}_2(\text{L}_2)_2(\text{dbm})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (b), and change diagram of $-\Delta S_m$ calculated from magnetization data at $H = 0\sim 80 \text{ kOe}$ (c) [30]

图 9. $[\text{Gd}_2(\text{L}_1)(\text{dbm})_5]$ (a)和 $[\text{Dy}_2(\text{L}_2)_2(\text{dbm})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (b)的结构图, 以及根据 $H = 0\sim 80 \text{ kOe}$ 下的磁化数据计算出的 $-\Delta S_m$ 变化图(c) [30]

3.3. 过渡 - 稀土磁致冷材料

3d-4f 系统的影响因素非常复杂。一般来说, 用 4f 离子分离三维离子可能是提高 3d-4f 基分子冷却剂中 MCE 性能的一种很有前途的方法。根据 3d-4f 基分子冷却剂的数量, 在 $3\text{DMn}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ 材料中, 突破值为 $50.1 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。由于 3d 和 4f 离子的性质以及它们之间的多重交换相互作用(3d-3d、3d-4f 和 4f-4f-4f 交换耦合), 决定结构 - 磁热相关性总是复杂的。但是我们仍然可以定性地将这些影响因素分为三类: 金属离子的自旋基态、CFS 和交换耦合。

2012年 Jun-Bo Peng 研究团队研究表明, 在所有已知的 3d-4f 配合物中, $Gd_{42}Co_{10}$ 和 $Gd_{42}Ni_{10}$ 团簇表现出最大的磁热效应(MCE) [31]。用各向异性的 Dy^{3+} 离子取代 Gd^{3+} 离子, 会导致团簇的磁性行为发生显著变化; $Dy_{42}Co_{10}$ 和 $Dy_{42}Ni_{10}$ 均表现出缓慢的磁化弛缓。两个含 Gd^{3+} 的团簇 $Gd_{42}Co_{10}$ 和 $Gd_{42}Ni_{10}$ 表现出令人印象深刻的大 MAC。这对于它们在超低温范围内开发磁冷却技术具有潜在的应用意义。

同年, 王的研究团队通过自组装法合成了一种新的 Co/稀土金属间铜聚集物 $[Co_3Ln(hmp)_4(OAc) \cdot 5H_2O]$ ($Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y$)。它们在显示一个共同的 $[Co_3Ln]$ 核心上具有显著的等结构性。磁性研究表明, Dy, Er, Tm, Yb, Y 配合物具有铁磁性。Dy 复合物表现出最大的磁热效($-\Delta S_M = 12.58 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [32]。

2014年, Pei Wang 基于简单的一锅自组装方法合成了一系列新的显著等结构的 3d-4f 化合物 $[Ni_3Ln(hmp)_4(OAc)_5] \cdot H_2O \cdot CH_2Cl_2$ ($Ln = Gd(1), Tb(2), Dy(3), Ho(4), Y(5)$) (图 10) [33]。与其他 $[Ni_3Ln]$ 核相比, $[Ni_3Gd]$ 的 MCE 量级显著更高, 表明 Gd^{III} 与高原子效率之间存在正相关。

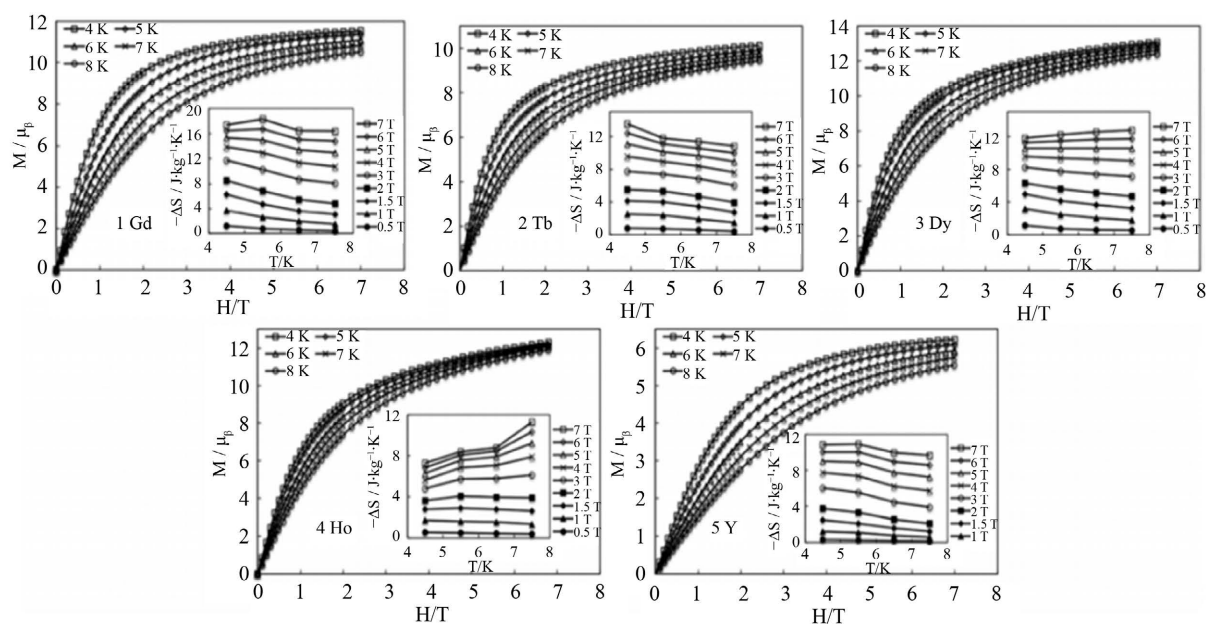


Figure 10. Magnetic entropy change diagrams at 1~5 (0~7 T) and temperature (4~8 K) under different magnetic fields [33]
图 10. 不同磁场下的 1~5 (0~7 T) 和温度 (4~8 K) 的磁熵变化图 [33]

分子纳米磁体(MNMs)可以显示出增强的磁热效应(MCE)。在技术上, MNMs 可以通过绝热退磁来进行冷却应用。研究表明, 具有特殊物理特性混合的 MNMs 的 MCE 可以比在商业开发的材料中发现的要大得多。这样的分子要求它们有一个可以忽略不计的各向异性, 允许容易极化的净分子自旋, 导致一个大的磁熵变化, 例如, Gd^{III} 和八面体, 高自旋 Fe^{III} 和 Mn^{II} 等。2016年, Thomas N. Hooper 研究团队通过用 Cu (2a), Ni (6a) 或 Co (7a) 取代非磁性 Zn^{II} (1a) 来影响这些配合物的磁热效应 [34], 证明了适当地更换过渡金属离子可以调整分子冷却剂的磁热特性, 并为可能的制冷剂应用细化所需的温度范围 (图 11)。

2017年, Qingfang Lin 研究团队以亚氨基二乙酸(H_2IDA)和异烟酸(HIN)为溶剂热条件下, 合成了两个高核的 4f 团簇 $\{Ln_{52}Ni_{52}\}$ ($Ln = Gd$ 和 Dy) (图 12) [35]。磁性研究表明, 钆类似物具有较大的磁热效应(MCE)。在混合配体条件下, 采用溶剂热方法合成了 3d-4f $Gd_{52}Ni_{52}$ 和灯形结构的 $Dy_{52}Ni_{52}$ 团簇, 在 IDA 存在下作为辅助配体。磁性研究表明, 磁熵与磁场的变化相关。高核的 3d-Gd 团簇在磁冷却方面具有很大的应用潜力。

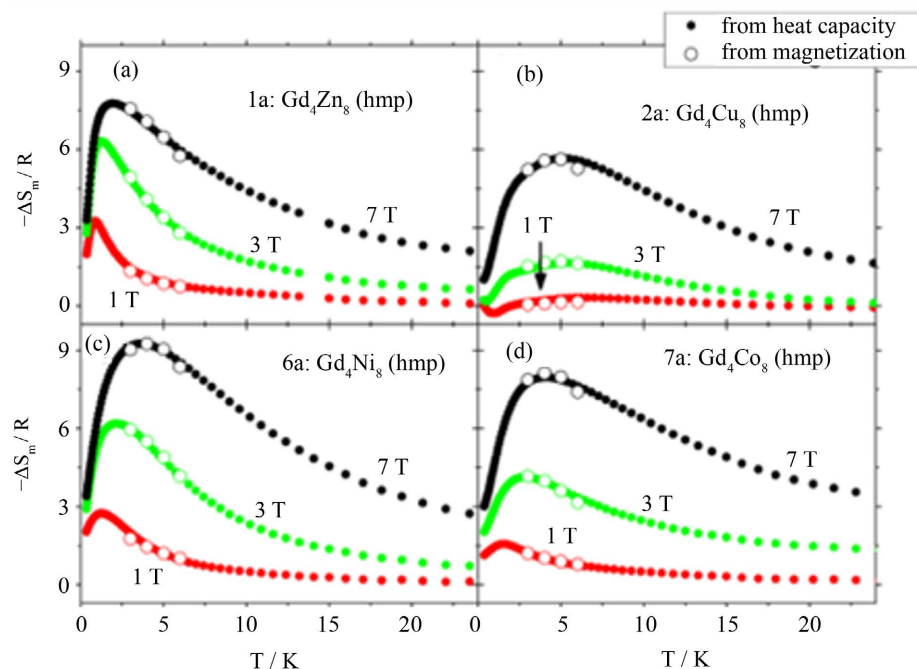


Figure 11. Magnetic entropy change diagrams of 1a (a), 2a (b), 6a (c), and 7a (d) under $\Delta B = 0\sim 1$ T, $0\sim 3$ T, and $0\sim 7$ T [34]
图 11. 1a (a), 2a (b), 6a (c), 和 7a (d) 在 $\Delta B = 0\sim 1$ T, $0\sim 3$ T, 和 $0\sim 7$ T 条件下的磁熵变化图 [34]

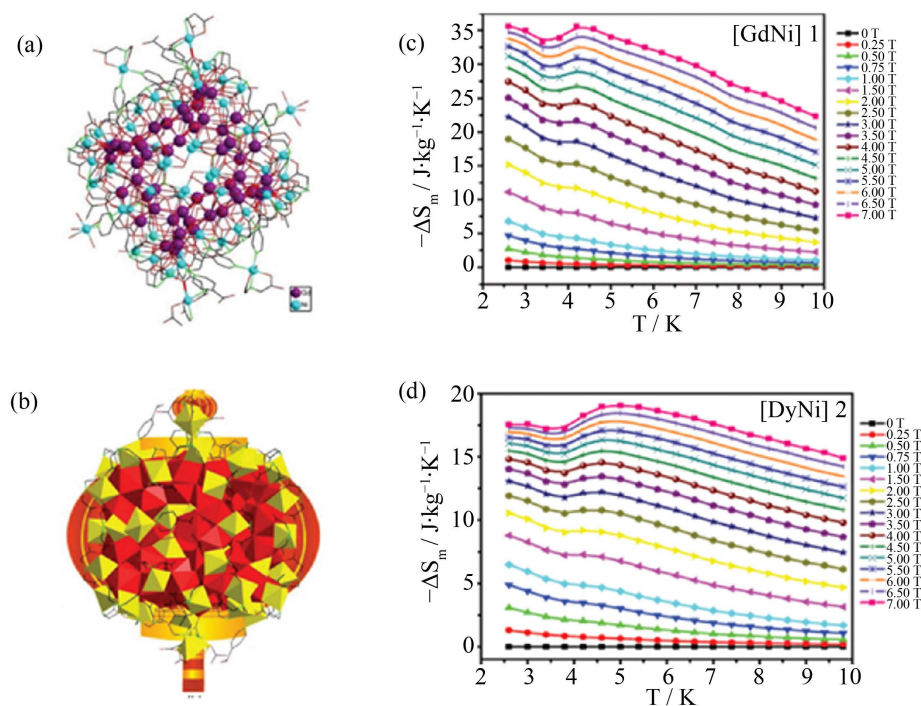


Figure 12. (a) Ball and stick plot showing the shell structure of compound 1, (b) the polyhedron structure of $\{Gd_{52}Ni_{51}\}$ with lantern-shaped, Gd-O polyhedron (red), Ni-O (N) polyhedron (yellow), values of $-\Delta S_m$ calculated from magnetization data according to the Maxwell Equation for compound 1 (c) and compound 2 (d) under different magnetic fields (1~7 T) and temperatures (2.2~10.2 K) [35]

图 12. (a) 球棒图显示化合物 1 的壳体结构, (b) $\{Gd_{52}Ni_{51}\}$ 的多面体结构, 呈灯笼形, Gd-O 多面体(红色), Ni-O(N) 多面体(黄色), 根据不同磁场(1~7 T)和温度(2.2~10.2 K)下化合物 1 (c)和化合物 2 (d)的麦克斯韦方程根据磁化数据计算出的 $-\Delta S_m$ 值 [35]

2020年, 赵的团队研究合成了基于丙戊酸(Hpiv)的五核 $\{Cr_2Gd_3\}$ 团簇及其抗磁取代基- $\{Al_2Gd_3\}$ 。金属核心显示了一个三角形的双锥体- $\{Cr_2Gd_3\}$ (图 13) [36], 由 6 个 μ_3 -OH 基团连接在一起, 以及位于外围的 piv⁻ 配体。磁性研究表明, Gd^{III} 离子之间的反铁磁和铁磁相互作用与配合物 $\{Cr_2Gd_3\}$ 中 Cr^{III} 和 Gd^{III} 离子之间的主导铁磁相互作用相重合。对配合物 $\{Cr_2Gd_3\}$ 的磁热研究表明, 在 4.0 K 时, 磁熵变化为 $27.0 J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$, 这是一种很有前途的低温冷却分子磁性冷却剂。证明了利用基于 4f 的骨架分离三维离子是改进 MCE 的一种有效方法。

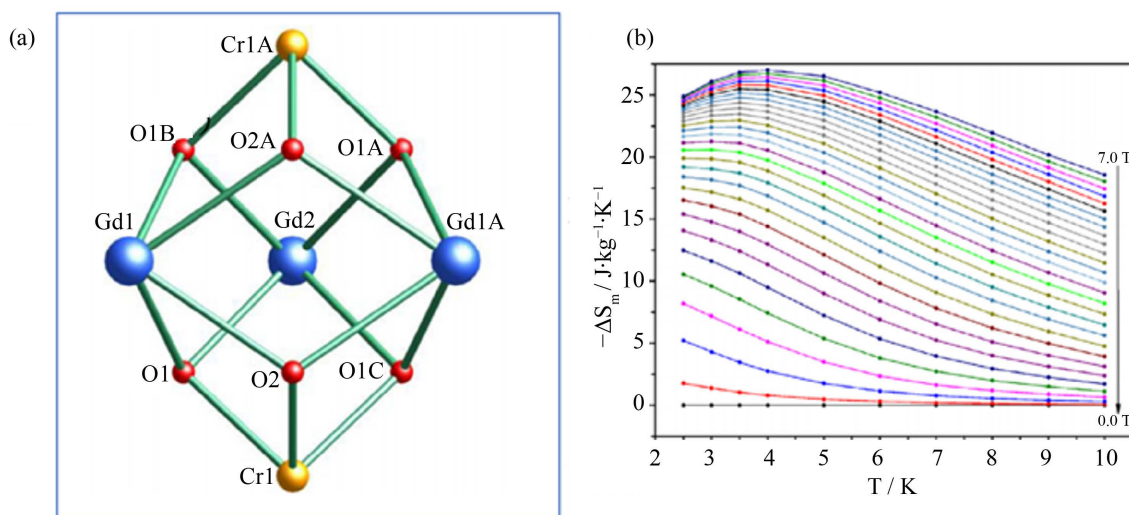


Figure 13. Structure diagram of $[Cr_2Gd_3(OH)]$ (a), and M-H diagram of $[Cr_2Gd_3(OH)]$ under different magnetic fields (b) [36]

图 13. $[Cr_2Gd_3(OH)]$ 结构图(a), 以及其不同磁场的 M-H 图(b) [36]

4. 结论

本文综述了近年来关于分子基磁致冷材料的设计策略及研究进展, 指出了过渡磁致冷材料、稀土磁致冷材料以及过渡-稀土磁致冷材料所面临的问题及解决方案。分子基磁致冷材料作为新生的研究领域, 在过去的几十年里取得了令人瞩目的成绩, 越来越多拥有结构新颖、磁性能优异的磁致冷材料被报道出来。但是, 磁致冷材料作为一个新的领域, 它的后续研究也面临着许多挑战。

基金项目

江苏省高校自然科学基金(NO. 19KJB430030)和南通市科技项目(NO. JC2020130, JC2020133, JC2020134)资助。

参考文献

- [1] Gatteschi, D., Caneschi, A., Pardi, L., *et al.* (1994) Large Clusters of Metal Ions: The Transition from Molecular to Bulk Magnets. *Science*, **265**, 1054-1058. <https://doi.org/10.1126/science.265.5175.1054>
- [2] Leuenberger, M.N. and Loss, D. (2001) Quantum Computing in Molecular Magnets. *Nature*, **410**, 789-793. <https://doi.org/10.1038/35071024>
- [3] Gatteschi, D. and Sessoli, R. (2003) Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, 268-297. <https://doi.org/10.1002/anie.200390099>
- [4] Bogani, L. and Wernsdorfer, W. (2008) Molecular Spintronics Using Single-Molecule Magnets. *Nature Materials*, **7**, 179-186. <https://doi.org/10.1038/nmat2133>

- [5] Haas, W.J.D. (1933) Extremely Low Temperatures. *Nature*, **132**, 372-373. <https://doi.org/10.1038/132372a0>
- [6] McMichael, R.D., Ritter, J.J. and Shull, R.D. (1993) Enhanced Magnetocaloric Effect in $Gd_3Ga_{5-x}Fe_xO_{12}$. *Journal of Applied Physics*, **73**, 6946-6948. <https://doi.org/10.1063/1.352443>
- [7] Sessoli, R., Tsai, H.L., Foltling, K., *et al.* (1993) High-Spin Molecules: $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 1804-1816. <https://doi.org/10.1021/ja00058a027>
- [8] Thomas, L., Lionti, F., Ballou, R., *et al.* (1996) Macroscopic Quantum Tunnelling of Magnetization in a Single Crystal of Nanomagnets. *Nature*, **383**, 145-147. <https://doi.org/10.1038/383145a0>
- [9] Ren, M. and Zheng, L.M. (2015) Lanthanide-Based Single Molecule Magnets. *Acta Chimica Sinica*, **73**, 1091-1113. <https://doi.org/10.6023/A15060376>
- [10] Blachowicz, T. and Ehrmann, A. (2021) New Materials and Effects in Molecular Nanomagnets. *Applied Sciences*, **11**, 7510-7515. <https://doi.org/10.3390/app11167510>
- [11] Habib, F., Long, J., Lin, P.H., *et al.* (2012) Supramolecular Architectures for Controlling Slow Magnetic Relaxation in Field-Induced Single-Molecule Magnets. *Chemical Science*, **3**, 2158-2164. <https://doi.org/10.1039/c2sc01029a>
- [12] Ako, A.M., Hewitt, I.J., Mereacre, V., *et al.* (2006) A Ferromagnetically Coupled Mn_{19} Aggregate with a Record $S = 83/2$ Ground Spin State. *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 4926-4929. <https://doi.org/10.1002/anie.200601467>
- [13] Zadrozny, J.M., Xiao, D.J., Atanasov, M., *et al.* (2013) Magnetic Blocking in a Linear Iron(I) Complex. *Nature Chemistry*, **5**, 577-581. <https://doi.org/10.1038/nchem.1630>
- [14] Rinehart, J.D. and Long, J.R. (2011) Exploiting Single-Ion Anisotropy in the Design of f-Element Single-Molecule Magnets. *Chemical Science*, **2**, 2078-2085. <https://doi.org/10.1039/c1sc00513h>
- [15] Tishin, A.M. (1990) Magnetic Refrigeration in the Low-Temperature Range. *Journal of Applied Physics*, **68**, 6480-6484. <https://doi.org/10.1063/1.347186>
- [16] Sun, W.B., Yan, P.F., Jiang, S.D., *et al.* (2016) High Symmetry or Low Symmetry, That Is the Question-High Performance Dy(III) Single-Ion Magnets by Electrostatic Potential Design. *Chemical Science*, **7**, 684-691. <https://doi.org/10.1039/C5SC02986D>
- [17] Ishikawa, N., Sugita, M. and Ishikawa, T. (2003) Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 8694-8695. <https://doi.org/10.1021/ja029629n>
- [18] Candini, A., Klyatskaya, S., Ruben, M., *et al.* (2011) Graphene Spintronic Devices with Molecular Nanomagnets. *National Science Review*, **11**, 2634-2639. <https://doi.org/10.1021/nl2006142>
- [19] Kyatskaya, S., GalánMascarós, J.R., Bogani, L., *et al.* (2009) Anchoring of Rare-Earth-Based Single-Molecule Magnets on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 15143-15151. <https://doi.org/10.1021/ja906165e>
- [20] Katoh, K., Komeda, T. and Yamashita, M. (2010) Surface Morphologies, Electronic Structures, and Kondo Effect of Lanthanide(III)-Phthalocyanine Molecules on Au(III) by Using STM, STS and FET Properties for Next Generation Devices. *Dalton Transactions*, **39**, 4708-4723. <https://doi.org/10.1039/b926121d>
- [21] Liu, J.-L., Chen, Y.-C., Guo, F.-S., *et al.* (2014) Recent Advances in the Design of Magnetic Molecules for Use as Cryogenic Magnetic Coolants. *Coordination Chemistry Reviews*, **281**, 26-49. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.08.013>
- [22] Nayak, S., Evangelisti, M., Powell, A.K. and Reedijk, J. (2010) Magnetothermal Studies of a Series of Coordination Clusters Built from Ferromagnetically Coupled $\{Mn(II)(4)Mn(III)(6)\}$ Supertetrahedral Units. *Chemistry*, **16**, 12865-12872. <https://doi.org/10.1002/chem.201001988>
- [23] Chen, Y.C., Guo, F.S., Liu, J.L., *et al.* (2014) Switching of the Magnetocaloric Effect of Mn(II) Glycolate by Water Molecules. *Chemistry*, **20**, 3029-3035. <https://doi.org/10.1002/chem.201304423>
- [24] Shaw, R., Laye, R.H., Jones, L.F., *et al.* (2007) 1,2,3-Triazolate-Bridged Tetradecametallate Transition Metal Clusters $[M_{14}(L)_6O_6(OMe)_{18}X_6]$ ($M = Fe^{III}, Cr^{III}$ and VIII/IV) and Related Compounds: Ground-State Spins Ranging from $S = 0$ to $S = 25$ and Spin-Enhanced Magnetocaloric Effect. *Inorganic Chemistry*, **46**, 4968-4978. <https://doi.org/10.1021/ic070320k>
- [25] Wang, J., Feng, M. and Akhtar, M.N. (2019) Recent Advance in Heterometallic Nanomagnets Based on Tm_xLn_{4-x} Cubane Subunits. *Coordination Chemistry Reviews*, **387**, 129-153. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.008>
- [26] Sharples, J.W., Zheng, Y.Z. and Tuna, F. (2011) Lanthanide Discs Chill Well and Relax Slowly. *Chemical Communications*, **47**, 7650-7652. <https://doi.org/10.1039/c1cc12252e>
- [27] Zhou, M., Wu, L.-H., Wu, X.-Y., *et al.* (2021) Two Dinuclear Gd^{III} Clusters Based on Isobutyric Acid and Nicotinic Acid with Large Magnetocaloric Effects. *Journal of Molecular Structure*, **1227**, 119689-119654.

- <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129689>
- [28] Shi, Q.-H., Xue, C.-L., Fan, C.-J., *et al.* (2021) Magnetic Refrigeration Property and Slow Magnetic Relaxation Behavior of Five Dinuclear Ln(III)-Based Compounds. *Polyhedron*, **194**, 114938-114949. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114938>
- [29] Wang, J., Wu, Z.-L., Yang, L.-R., *et al.* (2021) Two Lanthanide-Based Dinuclear Clusters (Gd₂ and Dy₂) with Schiff Base Derivatives: Synthesis, Structures and Magnetic Properties. *Inorganica Chimica Acta*, **514**, 120015-120021. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120015>
- [30] Chen, Y.-C., Prokleška, J., Xu, W.-J., *et al.* (2015) A Brilliant Cryogenic Magnetic Coolant: Magnetic and Magnetocaloric Study of Ferromagnetically Coupled GdF₃. *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 12206-12211. <https://doi.org/10.1039/C5TC02352A>
- [31] Peng, J.B., Zhang, Q.C., Kong, X.J., *et al.* (2012) High-Nuclearity 3d-4f Clusters as Enhanced Magnetic Coolers and Molecular Magnets. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 3314-3317. <https://doi.org/10.1021/ja209752z>
- [32] Wang, P., Shannigrahi, S., Yakovlev, N.L., *et al.* (2012) General One-Step Self-Assembly of Isostructural Intermetallic Co(II)(3)Ln(III) Cubane Aggregates. *Inorganic Chemistry*, **51**, 12059-12061. <https://doi.org/10.1021/ic301527b>
- [33] Wang, P., Shannigrahi, S., Yakovlev, N.L., *et al.* (2014) Magnetocaloric Effect of a Series of Remarkably Isostructural Intermetallic [Ni(II)₃Ln(III)] Cubane Aggregates. *Dalton Transactions*, **43**, 182-187. <https://doi.org/10.1039/C3DT52176A>
- [34] Hooper, T.N., Inglis, R., Lorusso, G., *et al.* (2016) Structurally Flexible and Solution Stable [Ln₄TM₈(OH)₈(L)₈(O₂CR)₈(MeOH)_y](ClO₄)₄: A Playground for Magnetic Refrigeration. *Inorganic Chemistry*, **55**, 10535-10546. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01730>
- [35] Lin, Q., Li, J., Dong, Y., *et al.* (2017) Lantern-Shaped 3d-4f High-Nuclearity Clusters with Magnetocaloric Effect. *Dalton Transactions*, **46**, 9745-9749. <https://doi.org/10.1039/C7DT01978E>
- [36] Zhao, X.-Q., Wang, J., Zhang, F.-H., *et al.* (2020) Significant Magnetocaloric Effect in a Ferromagnetic {Cr^{III}₂Gd^{III}₃} Cluster. *Polyhedron*, **179**, 114385-114390. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114385>