

固体动态核极化在材料研究领域的应用

Fabien AUSSENAC, Melanie ROSAY†
布鲁克BioSpin

概要

固体核磁共振 (ssNMR) 技术可用于获取材料原子分子水平的独特结构和动力学信息。然而，NMR的灵敏度较低，在检测材料界面、稀释物种和低灵敏核 (^{17}O 、 ^{43}Ca 等) 时受到局限。针对这一挑战，一种使核自旋超极化的方法——动态核极化 (DNP) 能够将NMR灵敏度提高好几个数量级。因此，固体DNP技术可用于检测包括有机、无机、生物材料和混合体系在内的各种材料未曾获取的结构及动力学信息。

简介

固体核磁共振是一种强大的波谱技术，可用于获取材料特有的分子水平结构和动力学信息。该技术常被用于表征储能、催化、医疗保健 (例如，药物递送、生物材料)、建筑工程和交通运输领域众多应用中使用的各种物质结构。作为一种达到原子级分辨率的非侵入式研究方法，ssNMR尤其适用于研究物质微观结构，探索或鉴定一些对材料性能至关重要的物理状态——包括无定型状态 (例如，聚合物、玻璃)、无序状态 (电池材料)、柔性状态 (液晶、凝胶、糊状物)，以及不

均匀状态 (催化剂、纳米材料)。该方法还可用于区分和量化不同的多晶型及其混合物，例如，某些情况下的药物制剂。然而，由于在热平衡态，核自旋的宏观磁化强度 (极化) 较弱，导致ssNMR的检测灵敏度较低。因此，在解决材料科学领域关键问题 (例如，对表面和界面、低浓度或稀释样品的研究) 以及观察低天然丰度或低频核 (^{17}O 、 ^{15}N 、 ^{43}Ca 、 ^{89}Y 等，相比于 ^1H 、 ^{19}F 、 ^{31}P 甚至 ^{13}C 等易极化核，其极化仍较弱) 的过程中，会有一定的局限性。

为提高NMR的灵敏度，研究人员开发了多种不同的灵敏度增强方法。其中最强大的方案是动态核极化 (DNP)，也就是使核自旋超极化，从而使NMR信号强度增强几十倍甚至几百倍。DNP的基本原理是通过以接近电子顺磁共振 (EPR) 频率的微波照射样品，将混合在样品中的自由基分子中 (或类似的非成对电子源) 电子自旋的高水平极化传递给周围的核自旋。通常将研究材料与含有这些自由基的溶剂混合，然后在高场强 (400 MHz、600 MHz、800 MHz或900 MHz ^1H NMR频率) 和低温 (约100 K) 的条件下，对冷冻样品进行魔角旋转 (MAS) NMR实验。可使用多种不同的微波源 (最常见的是回旋管或速调管)，以适当频率进行微波 (MW，通常为1-10 W) 辐照

(详见下文“固体DNP谱仪”一节)。固体DNP方案有助于实现一些受灵敏度限制而无法实现的ssNMR实验(包括多维ssNMR实验),为获取材料的结构和动力学信息开辟了一条新途径¹。

在本篇应用说明中,我们将探讨如何制备DNP检测的材料样品。此外,我们还将简要介绍DNP谱仪。最后,我们还将介绍一些DNP应用实例,了解如何对不同类型的材料进行表征。

材料样品制备

要成功完成DNP检测,样品制备通常是最关键的步骤。在本节中,我们将介绍针对材料样品的DNP样品制备方案。为了获得最佳的NMR灵敏度增强效果,我们可能需要按照下文介绍的一系列不同的参数反复多次优化样品制备方法。

通常情况下,可通过四种不同的方法,向待检测材料中引入极化试剂(即自由基)。

- 1) 玻璃化:将样品溶解于包含自由基的玻璃化溶剂(例如,水/甘油),玻璃化方法可避免自由基聚集,并确保其均匀分布于最终的本体冷冻溶液中;
- 2) 薄膜铸塑:将样品溶解于自由基溶液中,然后蒸发掉溶剂,留下一层由样品和自由基均匀混合而成的薄膜;
- 3) 多孔浸渍:用自由基溶液²(例如,通过移液),对多孔材料进行浸渍,将所得的润湿或糊状样品用于DNP检测;
- 4) 无孔浸渍:以与多孔浸渍类似的方法处理无孔材料,但在所得样品中,自由基溶液仅将材料表面润湿(图1)。

在以上四种方法中,均可采用同时适用于待检测材料和所选自由基的水性溶剂或有机溶剂。对于材料,卤化有机溶剂——例如,四氯化碳(TCE)通常可实现最高的DNP信号增强倍数³。切勿使用含有质子化甲基的溶剂,因为即使在低温下,其中的甲基也会快速旋转,导致电子和核自旋弛豫时间大幅缩短,进而降低DNP信号增强倍数。脱气有机溶剂有助于去除顺磁性氧分子(O₂)⁴,因为后者会导致核及电子弛豫速率过快,如果不去除,往往会削弱DNP的性能。在某些情况下,材料本身(例如,包含芳香基团的聚合物)对O₂的吸附性较高。在这些情况下,脱氧处理也有助于防止DNP性能受到影响⁵。

截至目前,对于100 K温度条件下的交叉效应(CE) DNP增强原理⁶,最高效的极化试剂是双氮氧自由基。AMUPol⁷是一种水溶性双氮氧化物,通常在60/40的甘油/水混合物中进行制备,TEKPOL⁸则适用于四氯化碳等有机溶剂。此外,也可使用其他外源性自由基,例如,三苯甲基、苯自由基络合物、顺磁性离子(例如,Gd(III)或Cr(III)络合物),或者有助于对单个样品同时实施不同DNP方案的自由基混合物(本文未予介绍,请参见参考文献⁹)。

极化试剂的浓度是需要优化的一个重要参数。它会影响极化建立时间常数和最终能实现的极化水平,从而影响DNP的极化传递效率。此外,如果自由基浓度过大,电子和核自旋在空间上过于邻近,则核自旋相干寿命可能受限,导致NMR信号猝灭。相反,恰当优化自由基浓度有助于缩短极化建立时间,并缩短实验的弛豫恢复等待时间。通常,对于100 K温度条件下的交叉效应DNP检测机制,若使用双硝基氧自由基,则其最佳自由基浓度在5 mM至20 mM之间。然而,对于特定的极化剂与样品组合,该范围以外的浓度值可能更有效。

图1

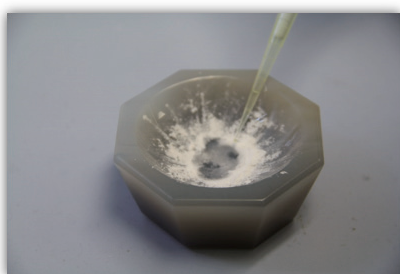


图1

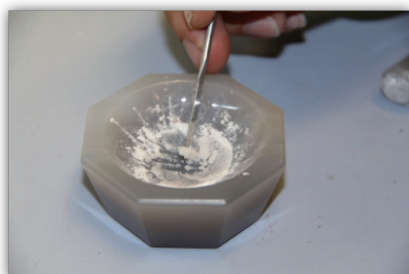


图2



图3

图1: 使用浸渍法制备DNP材料样品。首先,(1)用含有溶解自由基的溶剂溶液将材料(白色细磨粉末)润湿;然后,(2)浸渍并用研杵手动混合几分钟,最后,(3)将样品转移至MAS转子中,以便进行DNP分析。

此外，还必须考虑到溶剂的氘代水平。该参数有助于控制质子自旋扩散的效率，以促进DNP衍生的超极化在整个样品中的分布。经恰当优化的氘代水平是实现NMR最佳灵敏度的一个必要条件。通过减少样品混合物中质子的数量（通常由溶剂主导），可延长核弛豫时间，从而使其余质子自旋和杂核达到更高的最终极化水平。在初始DNP样品制备中，通常使用甘油-d8/D₂O/H₂O（体积比：60/30/10）、二甲基亚砜-d6/D₂O/H₂O（体积比：78/14/8）或四氯乙烷-d2/四氯乙烷（体积比：90/10）的混合溶剂。

对于含有内源性自由基的材料样品，可直接对原始样品¹⁰（无需添加溶剂或自由基）进行DNP检测。为实现最佳DNP增强效果，需要参照氮氧化物（或双氮氧化物）自由基的标准默认匹配条件，来调整核自旋与电子自旋共振频率之间的匹配条件。为此，通常需要调整NMR场强和频率，同时保持微波频率恒定（即所谓的DNP扫场实验）。对于含有内源性自由基的材料，通过生成其EPR谱图，有助于了解关键信息（电子自旋g因子或EPR频率），以便确定扫场条件（DNP优化的频率范围和中心位置）。此外，还可使用自旋计数模块（可在布鲁克ESR5000和EMX Nano波谱仪上使用），根据EPR谱图来确定自由基浓度。图2显示了DNP中使用的各种自由基的EPR谱图示例。

最后，在恰当完成上述制备步骤之后，将材料样品装入MAS转子中（图1）。对于3.2 mm的转子，可使用两种类型的转子材料：

- 1) 蓝宝石：氧化铝（Al₂O₃）对微波辐照具有良好的穿透性，并具有良好的导热性，可确保样品均匀冷却。因此，相比于使用二氧化锆制成的转子，蓝宝石转子能够实现更强的DNP增益。
- 2) 二氧化锆：（ZrO₂）专用于研究包含²⁷Al的样品，在该研究中，蓝宝石转子会产生较强的背景信号。此外，蓝宝石转子不包括最小转子尺寸（例如，直径≤1.9 mm），因此，二氧化锆转子一直是DNP检测的绝佳选择。

对于这两种类型的转子，插塞插件和顶盖的材料选择也很重要，必须考虑到低温（例如，100 K）兼容性。顶盖通常由二氧化锆（ZrO₂）制成。顶部插件通常由聚四氟乙烯制成，用于密封由溶剂浸渍的材料样品。对于液体样品，硅胶是首选材料，可防止溶剂泄漏（尤其是对于玻璃化方法）。对于直径较小的ZrO₂转子（0.7 mm、1.3 mm和1.9 mm），可使用Vespel顶盖和底盖。布鲁克专门设计了一套能适应低温条件（约100 K）的转子和转盖，以保证vespel顶盖和底盖在低温条件下仍能与转子完美适配。例如，布鲁克1.3mm和1.9mm DNP转子配备了其专属的完美适配的vespel材质配件。

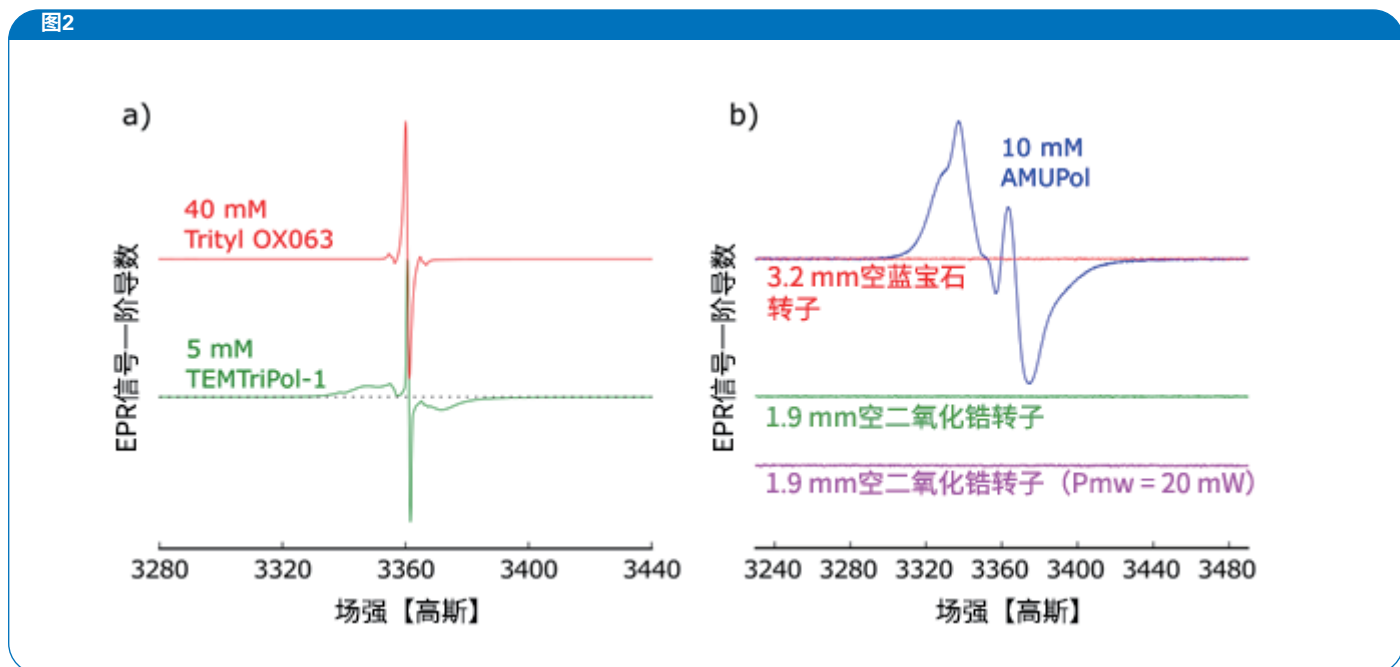
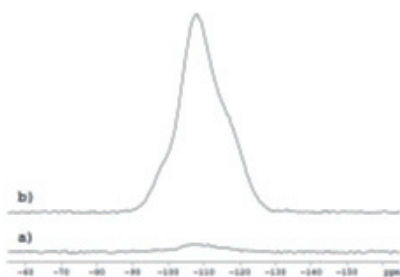


图2: 通过布鲁克Magnetech ESR-5000谱仪获得的a) Trityl OX063、TEMTriPol-1和b) AMUPol自由基的室温X波段EPR谱图。在相同的测量参数下，空的蓝宝石转子和二氧化锆转子均未检测到EPR信号。微波功率为1 mW（特别标注的除外）。

图3和图4显示了对商业材料样品进行DNP实验的两个实例。图注说明了按照上述步骤执行的样品制备方法，以及在使用

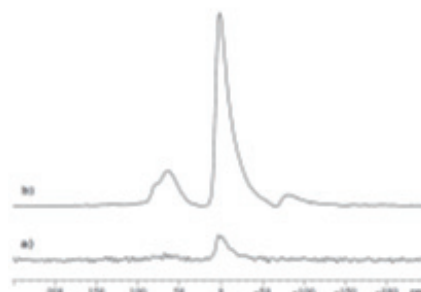
(DNP) 和不使用(无DNP) 263 GHz微波辐照的情况下实现的NMR灵敏度增益。

图3和图4



^{29}Si 化学位移 (ppm)

图3: 在9.4 T场强和8 kHz旋转频率下, 3.2 mm蓝宝石转子中的二氧化硅 (Sigma-Aldrich, 粒径2 μm , 孔径 \approx 4 nm) 的 ^{29}Si CP-MAS NMR谱图。使用15 μL 含有10 mM TEKPOL的四氯乙烷 (TCE) 溶液浸渍30 mg二氧化硅样品。生成a) 无微波辐照情况下, 以及b) 有微波辐照情况下的谱图。每张谱图均累加128次获得。DNP信号增强倍数 (开/关) = 30。



^{27}Al 化学位移 (ppm)

图4: 在9.4 T场强和8 kHz旋转速率下, 3.2 mm二氧化锆转子中的氧化铝样品 (Goodfellow, 最大粒径0.1 μm , 99.99%高纯伽马相氧化铝) 的 ^{27}Al CP-MAS NMR谱图。使用40 μL 含有10 mM AMUPOL的DMSO- d_6 /D $_2$ O/H $_2$ O (体积比78/14/8) 溶液浸渍30 mg氧化铝。生成a) 无微波辐照, 以及b) 有微波辐照情况下的谱图; 扫描次数分别为256次和16次。调整扫描比(16)后, DNP信号增强倍数 (开/关) = 120。

固体DNP谱仪

图5是布鲁克固体DNP系统的示意图。该系统的主要部件包括:

(1) 微波 (MW) 源, (2) 波导管, 作为一条封闭的、低损耗的路径, 连接微波源与 (3) 固体低温 (LT) MAS DNP NMR 探头, 以及 (4) 制冷系统, 将微波辐照的旋转样品的温度冷却至约100 K^{11, 12}。DNP NMR探头经过特殊设计, 配备低损耗微波导管、微波耦合元件 (与样品高效耦合), 以及LT MAS中的三路气流 (托浮气、驱动气和变温气) 的绝缘件及组件。此外, 由液氮热交换器对气体进行冷却。该热交换器具有自动补充、温度和压力监测及控制功能, 所有相应组件均与自动MAS控制单元 (确保实现稳定高速的旋转) 相连 (见下文)。

最常见的微波源是回旋管: 一种高真空管, 带有电子枪, 其电子束穿过高场超导磁体 (无需冷冻剂) 平台中的一个特殊真空腔。回旋管负责在最新的布鲁克系统中产生263 GHz、395 GHz、527 GHz或593 GHz频率 (分别对应于400 MHz、600 MHz、800 MHz和900 MHz的 ^1H NMR频率) 的高功率连续微波 (>10 W)。在263 GHz的频率级别, 布鲁克新推出了一款更紧凑、成本更低的速调管微波源, 其输出功率高达5 W, DNP性能为同级别高功率回旋管的70-80% (图5b)。在DNP的材料应用中 (例如, 锂电池¹³), 这两种微波源均展现出优异性能。

外部微波传输线将回旋管与DNP MAS探头相连。该波导管呈波纹状, 以减少传输过程中的微波功率损耗。DNP MAS探头也有一个内置波纹波导管, 微波可通过其进行传播, 并通过镜面反射进入到MAS旋子来照射旋转中的样品。

LT-MAS DNP NMR探头提供四种不同直径的转子: 0.7 mm、1.3 mm、1.9 mm和3.2 mm (100 K温度下, 对应的最高转速分别为65 kHz、40 kHz、25 kHz和15 kHz), 并用氮气提供所需的托浮气、驱动气和变温气*。所有布鲁克MAS DNP探头都具有自动插入/弹出功能, 而不需要将探头回暖后再更换样品。这一点可确保高效筛选材料样品并使探头保持低温。最新款DNP探头支持双共振 (H/X) 或三共振 (H/X/Y) 模式。3.2 mm H/X/Y DNP LT-MAS探头是功能最多的, 广泛用于各种材料研究。这款双宽带探头可用于检测各种不同类型的核——包括用户选择 (只需直接调换探头附带的调节插件) 的X/Y自旋对, 例如, $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ 、 $^{31}\text{P}/^{13}\text{C}$ 、 $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ 等。此外, 针对低频核而优化的3.2 mm双共振DNP探头也能在材料表征应用中发挥重要作用 (调谐范围从 ^{15}N 到 ^{39}K)。

高转速MAS DNP探头 (尤其是1.3 mm转子直径的探头) 为分析材料样品提供了有效的辅助工具。

* 低温旋转速率明显低于室温下的旋转速率 (60-65%), 这是由于在接近100 K条件下, 氮气的粘度增大。用低粘度气体 (例如, 氦气) 驱动旋转, 是已知的抵消该效应的方法, 但其成本非常高昂。

图5

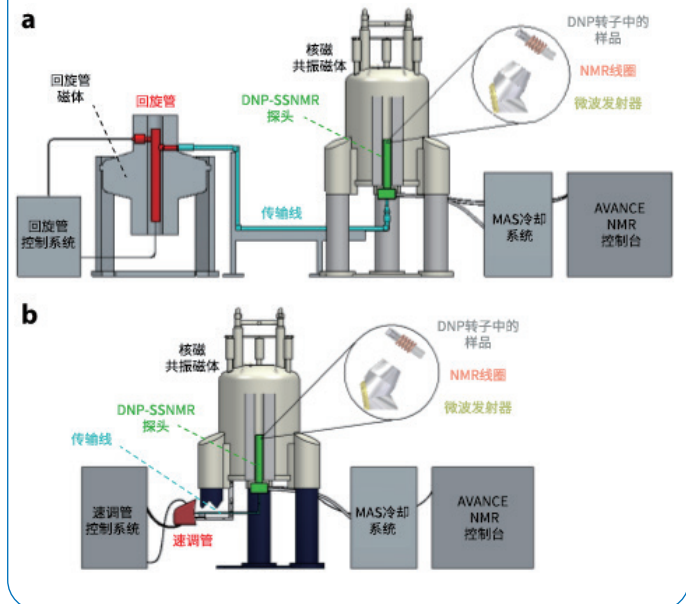


图5: a) 固体NMR DNP谱仪示意图, 配备回旋管微波源(回旋管: 红色)、微波传输线(青色)和低温MAS DNP探头(绿色)。目前, 布鲁克可提供263 GHz、395 GHz和527 GHz(分别对应于400 MHz、600 MHz和800 MHz的 ^1H NMR频率)的DNP回旋管, 系统目前还安装有593 GHz/900 MHz的回旋管。b) 在263 GHz/400 MHz的频率级别, 布鲁克还可提供更紧凑、成本更低的速调管微波源。

较高的旋转速率(1.3 mm – 高达40 kHz; 3.2 mm – 15 kHz)带来更高的谱图分辨率和更长的相干寿命。在多维实验中, 这些效应可提高DNP增益和检测灵敏度, 提高分辨率并降低损耗。此外, 对于高场DNP (≥ 800 MHz ^1H 频率), 由于较小直径的转子在将微波辐照耦合到小尺寸样品¹⁴方面进行了优化, 因而其实现的增强倍数更高。最后, 系统新引入的0.7 mm DNP探头(800 MHz和900 MHz)有望将布鲁克1.9 mm和1.3 mm探头在材料应用实例¹⁵中证实的增益提高一个水平。

最后, 整个DNP系统的一个关键但易被忽视的特征是布鲁克NMR磁体专为DNP检测提供的扫场功能。相应装置包括一个超导扫描线圈、永久配置的超导导线(和热控制开关)和专用电源。在对各种EPR(以及DNP)频率在1000 ppm以上变化的极化试剂开展的研究中, 这一功能至关重要。尽管有频率(几乎)固定的微波源来直接检测其他杂核, 但扫场功能仍能实现DNP的多样性。该功能带来的较大频率范围对于材料应用尤其有用, 可方便研究人员轻松地分辨内源性自由基与通常添加的(外源性)自由基(详见“材料样品制备”一节)。

利用固体DNP技术开展材料研究

下面, 我们将介绍近期的一些使用DNP技术开展材料研究的实例。一直以来, 高场固体DNP NMR主要被用于生物样品的研究, 例如, 膜蛋白(细菌视紫红质)和/或聚集体(如类淀粉蛋白纤维)¹⁶⁻¹⁸。特别是从2010年开始, Lesage等人通过使用自由基浸渍法, 对介孔二氧化硅进行DNP检测, 极大地推动了DNP在材料研究应用中的发展²。这一实例以及下文介绍的后面几个应用实例表明, DNP能够揭示以往无法触及的、通常隐藏于复杂结构样品之关键部位的信息, 为材料科学打开了一扇新的窗口。

在这项著名的开创性研究中, 研究人员使用小分子芳香族有机物, 以及多种痕量的烷氧基物质, 对介孔二氧化硅的内表面进行功能化修饰¹⁹。此外, 研究人员还采用了浸渍法, 即通过在水溶液中添加单自由基(TEMPO)或双自由基(TOTAPOL), 以及在非极性溶剂中添加TEMPO, 对材料进行浸渍。通过接近263 GHz的微波辐照, 使溶剂中 ^1H 信号增强(10–25)倍(具体倍数取决于自由基和溶剂)。通过 ^1H 在溶剂中的自旋扩散和交叉极化, 表面附着物质中的 ^{13}C 信号也相应增强, 例如, 一些强峰对应于上述痕量物质。此外, 通过后续类似步骤, 研究人员还检测到, 表面附着有机物中的天然丰度 ^{13}C 、 ^{29}Si 和 ^{15}N 信号增强^{20, 21}。

由于检测灵敏度提高, 研究人员得以开展二维异核相关NMR实验(HETCOR $^1\text{H}/\text{X}$ 、REDOR等), 以表征有机金属络合物催化剂表面的三维结构特征²²。假如没有DNP增益, 这些成就将无法实现。此外, 研究人员还利用 ^{29}Si 的直接动态核极化, 来表征多孔材料的内核结构, 并利用间接增益(^1H 的动态核极化, 以及从 ^1H 到 ^{29}Si 的交叉极化), 来增强材料表面物种的共振信号进而获得其结构信息²³。另外, 研究人员还利用DNP增强的 ^{29}Si - ^{27}Al 异核相关实验技术来表征无定型铝硅酸盐的表面活性位点, 以确定原子连接顺序(空间连接和键连接)²⁴。

此外, 利用DNP带来的更高灵敏度, 研究人员得以对纳米尺寸的催化剂样品(涵盖尺寸在1至100纳米之间的各种材料)开展研究。自2015年以来, 已经发表了许多利用DNP技术表征这类材料结构的研究, 这些材料包括介孔氧化铝^{25, 26}、有机硅酸盐²⁷、纳米催化剂²⁸、超分子纳米聚集体²⁹、MOF(金属有机骨架化合物)³⁰和金属纳米粒子³¹。这些报道通过同核或异核二维相关实验探索了一系列不同杂核(包括 ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N , ^{27}Al , ^{119}Sn)的DNP增强NMR实验技术。这些纳米材料体系能够实现显著的DNP增强——高达10–100倍, 从而将相关实验时间大幅缩短至1/100-1/10000。

低频核（通常共振频率 $\leq 15\text{N}$ ）是材料样品研究面临的关键挑战之一。含有天然丰度 ^{17}O 的无机固体（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）最先证实了这一点³²。针对天然丰度 ^{17}O 的进一步研究成功表征了硅胶的表面特征，以及介孔二氧化硅纳米粒子表面羟基的氢键动力学^{33, 34}。这些研究利用了 ^1H - ^{17}O PRESTO Q-CPMG实验来识别各种不同的表面位点，并揭示 ^1H - ^{17}O 距离^{35, 36}，并由此发现了表面羟基的Bronsted酸度与材料中电荷零点pH值的相关性。此外，利用 ^{17}O 信号的直接DNP增益，研究人员得以对纳米粒子和多相催化剂的表面进行表征^{37, 38}。

对于 ^{17}O 等四极核，高场DNP尤其有利，因为在高场DNP下，二阶四极展宽减弱，缩减比例为 $(1/B_0)$ 。Blanc及其合作者³⁹利用这一点，在 $B_0 = 18.8\text{ T}$ （800 MHz ^1H 频率）条件下，通过将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉末样品溶解于含有BDPA自由基的邻三联苯溶剂并使其玻璃化，对该样品进行了研究。该研究利用Overhauser效应（OE）DNP，通过溶剂中 ^1H 的直接动态核极化和交叉极化，实现了 ^{17}O 信号的17倍增益。与400–600 MHz NMR中的DNP中通常使用的机制（交叉效应、固体效应）相比，在高场条件下，OE机制往往能够更顺利地扩散。然而，研究人员还通过使用TEKPol自由基实施了交叉效应DNP，其DNP增强倍数略低（9-14倍），并将DNP极化转移时间缩短至约1/3。

^{89}Y 一直是低频DNP研究中的另一个有意思的研究对象（约19.6 MHz， ^1H 频率为400 MHz）。研究人员通过对水合钇掺杂锆酸钡（ BaZrO_3 ）陶瓷进行间接DNP（ ^1H - ^{89}Y CP MAS），实现了高效信号增益⁴⁰。该材料属于质子导体，是富有前景的储能材料。所研究的具体样品由微米级颗粒（ $d < 45\ \mu\text{m}$ ，以及 $45\ \mu\text{m} < d < 75\ \mu\text{m}$ ）组成，研究人员使用含有AMUPol双自由基的 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$ （40/60）冷冻玻璃基质（并测试了其他配比），对该样品进行浸渍。通过DNP，研究人员在几分钟内，即观察到 ^{89}Y 信号；相比之下，在无微波辐照情况下，即使经过数小时的采集，也未能观察到任何信号。此外，DNP增益下的二维 ^1H ^{89}Y HETCOR谱图揭示了钇位点的额外化学与构象多样性。最后，通过结合DFT计算结果对DNP结果进行分析，研究人员区分并界定了钇位点和质子位点的不同氢键型态。在无DNP增益的NMR检测下，研究人员将无法最终界定材料中的官能特征。

DNP的另一个富有前景的应用领域是生物材料的表征。一个重要实例是羟基磷灰石，它是骨骼和牙齿的一种成分，Lee等人在2017年的一项研究中，使用DNP对其进行了探索⁴¹。在该项研究中，研究人员通过 ^{43}Ca NMR（约27.0 MHz， ^1H 频率为400 MHz）来区分纳米晶体（直径约30 nm）碳酸羟基磷灰石【 $\text{C Hap} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 】的界面和内芯 Ca^{2+} 物种，并界

定阳离子的界面环境。为制备DNP样品，研究人员使用含有10 mM AMUPol的30 μl 甘油- $d_8/\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ （60/30/10，v/v/v）来润湿C-Hap粉末。通过DNP以及 $^1\text{H} \rightarrow ^{43}\text{Ca}$ 交叉极化，研究人员在较短时间内（ < 1 小时），即观察到天然丰度（0.14% ^{43}Ca ）的一维谱图。更令人印象深刻的是，在二维 ^1H - ^{43}Ca HETCOR实验中（根据报告，这是有史以来首个未采用 ^{43}Ca 同位素富集法的实验），研究人员仅需几小时，即获得了所需谱图。通过这种二维相关性，研究人员得以将纳米级畴的柱状通道中与OH-基团配位的 Ca^{2+} 位点，与通过氢键结合水或其他表面吸附溶剂的表面OH-基团的 Ca^{2+} 位点相区分。该研究报告并未以常见的微波开/关峰面积比，而是以绝对灵敏度比（约35）来表示DNP增益。这是对DNP增益的一个更保守的估计，因为开/关比是使用DNP“关”状态下，密实填集的样品的谱图而计算的，该样品不存在DNP“开”状态下的谱图所使用的溶剂添加剂。

在另一项研究中，研究人员通过 ^1H DNP和交叉极化转移，获得二维（ ^1H 、 ^{31}P ）、（ ^{31}P 、 ^{13}C ）和（ ^{13}C 、 ^{13}C -）HETCOR谱图，以评估羟基磷灰石的互补结构特征⁴²。同时，生物材料领域的其他应用实例还包括，利用 ^{13}C -DNP来评估皮肤和骨骼中的天然胶原蛋白⁴³，这进一步证明，该方法是原子级分辨率研究生物材料构效关系的新途径。

合成聚合物是科学界利用固体DNP研究的另一类材料，这类材料涵盖各种状态（无定型或半结晶）和化学成分。Viel及其合作者在其研究过程中，对各种相应的样品制备方法进行了广泛测试，以实现最高的NMR灵敏度^{44, 45}。借助这些创新方法，研究人员得以将DNP用于检测大分子合成聚合物中的稀释端链信号。这对于探索聚合反应的活性位点很有价值，并且在所谓的“智能”材料开发中发挥着重要作用。

再来看一项利用静态固体DNP对有机半导体薄膜进行的研究⁴⁶。有机发光二极管（OLED）等器件的性质取决于分子内和分子间结构——可通过静态ssNMR予以表征。然而，薄膜样品的材料量有限，导致ssNMR检测的灵敏度较差。研究人员使用静态DNP探头，对一块仅含有52 μg 薄膜的玻璃板进行了研究，以确定样品中的磷氧键（ $^{31}\text{P}=\text{O}$ ）取向。这种创新的表征方法将促进更加合理、高效的半导体薄膜设计。

最后，DNP最令人兴奋的材料应用之一，是对Li⁺和Li金属电池材料开展的最新研究。我们以Leskes、Grey及其合作者开展的研究为例^{13, 47-50}。固态电解质界面膜（SEI）是决定可充电电池性能的关键因素之一，它位于阳极和阴极材料之间，微量的SEI膜混合在大量存在的阳极和阴极材料中，导致其NMR检测难度非

常大。通过天然丰度 ^{13}C -MAS-DNP，研究人员对电池材料的性能和寿命进行了分析。在MAS-DNP实现的更高灵敏度下，研究人员仅在几小时内，即检测出SEI的有机物质。研究人员还通过 ^7Li 、 ^1H 和 ^{19}F DNP固体NMR，对SEI金属界面进行了选择性观察研究。由于灵敏度提高了一个数量级，研究人员得以检测出SEI物质，并揭示其化学性质和空间分布。最近，研究人员还研究了如何通过电极材料中使用内源性顺磁性掺杂剂来实现DNP增强。他们向 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料中掺入Fe(III)金属离子掺杂剂，产生了较高的锂DNP增益 (^6Li : 超过100倍)。这种创新且高效的金属离子DNP方法可推广到无机材料的结构研究中。

所有这些富有价值的DNP研究结果都将帮助研究人员更好地了解可充电电池复杂材料的结构，并开发寿命更长的新一代大型储能系统。

结论

由本篇应用说明介绍的实例可见，固体MAS-DNP技术能够有效地帮助研究人员探索如何利用新方法完成各种材料的结构表征。在动态核极化带来的NMR信号检测灵敏度增强作用下，研究人员得以检测出材料样品中的稀释组分和不灵敏核，而这些是传统固体NMR检测方法无法实现的。

鸣谢:

Jim Kempf、Shane Pawsey和Hsueh Ying Chen为该应用说明提供了非常重要的修改建议，我们对此深表感谢！

“谨此献给Melanie Rosay，她不仅对这篇文章做出了重要贡献，而且多年来一直给我以及DNP NMR的许多同事和合作者给予了激励。”

参考文献

- [1] Rankin, A. G. M.; Trébosco, J.; Pourpoint, F.; Amoureux, J.-P.; Lafon, O., Recent developments in MAS DNP-NMR of materials. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 2019, 101, 116.
- [2] Lesage, A.; Lelli, M.; Gajan, D.; Caporini, M. A.; Vitzthum, V.; Miéville, P.; Alauzun, J.; Roussey, A.; Thieuleux, C.; Mehdi, A.; Bodenhausen, G.; Coperet, C.; Emsley, L., Surface Enhanced NMR Spectroscopy by Dynamic Nuclear Polarization. *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, (44), 15459.
- [3] Zagdoun, A.; Rossini, A. J.; Gajan, D.; Bourdolle, A.; Ouari, O.; Rosay, M.; Maas, W. E.; Tordo, P.; Lelli, M.; Emsley, L.; Lesage, A.; Coperet, C., Non-aqueous solvents for DNP surface enhanced NMR spectroscopy. *Chem Commun (Camb)* 2011, 48, (5), 654-6.
- [4] Kubicki, D. J.; Rossini, A. J.; Porea, A.; Zagdoun, A.; Ouari, O.; Tordo, P.; Engelke, F.; Lesage, A.; Emsley, L., Amplifying Dynamic Nuclear Polarization of Frozen Solutions by Incorporating Dielectric Particles. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136, (44), 15711.
- [5] Le, D.; Ziarelli, F.; Phan, T., N. T.; Mollica, G.; Thureau, P.; Aussenac, F.; Ouari, O.; Gignes, D.; Tordo, P.; Viel, S., Up to 100% Improvement in Dynamic Nuclear Polarization Solid-State NMR Sensitivity Enhancement of Polymers by Removing Oxygen. *Macromol. Rapid Commun.* 2015, 36, 1416-1421.
- [6] Hu, K. N.; Song, C.; Yu, H. H.; Swager, T. M.; Griffin, R. G., High-frequency dynamic nuclear polarization using biradicals: a multifrequency EPR lineshape analysis. *J Chem Phys* 2008, 128, (5), 052302.
- [7] Sauvée, C.; Rosay, M.; Casano, G.; Aussenac, F.; Weber, R. T.; Ouari, O.; Tordo, P., Highly Efficient, Water-Soluble Polarizing Agents for Dynamic Nuclear Polarization at High Frequency. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 1 – 5.
- [8] Zagdoun, A.; Casano, G.; Ouari, O.; Schwarzwalder, M.; Rossini, A. J.; Aussenac, F.; Yulikov, M.; Jeschke, G.; Coperet, C.; Lesage, A.; Tordo, P.; Emsley, L., Large molecular weight nitroxide biradicals providing efficient dynamic nuclear polarization at temperatures up to 200 K. *J Am Chem Soc* 2013, 135, (34), 12790-7.

参考文献

- [9] Lilly Thankamony, A. S.; Wittmann, J. J.; Kaushik, M.; Corzilius, B., Dynamic nuclear polarization for sensitivity enhancement in modern solid-state NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 2017, 102-103, 120.
- [10] Riikonen, J.; Rigolet, S.; Marichal, C.; Aussenac, F.; Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; Fioux, P.; Dietlin, C.; Bonne, M.; Lebeau, B.; Lehto, V.-P., Endogenous Stable Radicals for Characterization of Thermally Carbonized Porous Silicon by Solid-State Dynamic Nuclear Polarization ^{13}C NMR. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 19272–19278.
- [11] Rosay, M.; Blank, M.; Engelke, F., Instrumentation for solid-state dynamic nuclear polarization with magic angle spinning NMR. *Journal of Magnetic Resonance* 2016, 264, 88.
- [12] Rosay, M.; Tometich, L.; Pawsey, S.; Bader, R.; Schauwecker, R.; Blank, M.; Borchard, P. M.; Cauffman, S. R.; Felch, K. L.; Weber, R. T.; Temkin, R. J.; Griffin, R. G.; Maas, W. E., Solid-state dynamic nuclear polarization at 263 GHz: spectrometer design and experimental results. *Phys Chem Chem Phys* 2010, 12, (22), 5850-60.
- [13] Hope, M. A.; Rinkel, B. L. D.; Gunnarsdottir, A. B.; Märker, K.; Menkin, S.; Paul, S.; Sergeev, I. V.; Grey, C. P., Selective NMR observation of the SEI-metal interface by dynamic nuclear polarisation from lithium metal. "Nature Communications" 2020, 11, (1), 2224.
- [14] Chaudhari, S. R.; Wisser, D.; Pinon, A. C.; Berruyer, P.; Gajan, D.; Tordo, P.; Ouari, O.; Reiter, C.; Engelke, F.; Coperet, C.; Lelli, M.; Lesage, A.; Emsley, L., Dynamic Nuclear Polarization Efficiency Increased by Very Fast Magic Angle Spinning. *Journal of the American Chemical Society* 2017, 139, (31), 10609.
- [15] Berruyer, P.; Björgvinsdottir, S.; Bertarello, A.; Stevanato, G.; Rao, Y.; Karthikeyan, G.; Casano, G.; Ouari, O.; Lelli, M.; Reiter, C.; Engelke, F.; Emsley, L., Dynamic Nuclear Polarization Enhancement of ^{200}Tl Enabled by 65 kHz Magic Angle Spinning. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2020, 11, (19), 8386.
- [16] Bayro, M. J.; Debelouchina, G. T.; Eddy, M. T.; Birkett, N. R.; MacPhee, C. E.; Rosay, M.; Maas, W. E.; Dobson, C. M.; Griffin, R. G., Intermolecular Structure Determination of Amyloid Fibrils with Magic-Angle Spinning and Dynamic Nuclear Polarization NMR. *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133, (35), 13967.
- [17] Bajaj, V. S.; Mak-Jurkauskas, M. L.; Belenky, M.; Herzfeld, J.; Griffin, R. G., Functional and shunt states of bacteriorhodopsin resolved by 250 GHz dynamic nuclear polarization-enhanced solid-state NMR. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2009, 106 (23), 9244-9249.
- [18] Hall, D. A.; Maus, D. C.; Gerfen, G. J.; Inati, S. J.; Becerra, L. R.; Dahlquist, F. W.; Griffin, R. G., Polarization-Enhanced NMR Spectroscopy of Biomolecules in Frozen Solution. *Science* 1997, 276, (5314), 930.
- [19] Gruning, W. R.; Rossini, A. J.; Zagdoun, A.; Gajan, D.; Lesage, A.; Emsley, L.; Coperet, C., Molecular-level characterization of the structure and the surface chemistry of periodic mesoporous organosilicates using DNP-surface enhanced NMR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, 15, (32), 13270.
- [20] Kobayashi, T.; Lafon, O.; Lilly Thankamony, A. S.; Slowing, I. I.; Kandel, K.; Carnevale, D.; Vitzthum, V.; Vezin, H.; Amoureux, J.-P.; Bodenhausen, G.; Pruski, M., Analysis of sensitivity enhancement by dynamic nuclear polarization in solid-state NMR: a case study of functionalized mesoporous materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, 15, (15), 5553.
- [21] Lelli, M.; Gajan, D.; Lesage, A.; Caporini, M. A.; Vitzthum, V.; Mieville, P.; Heroguel, F.; Rascon, F.; Roussey, A.; Thieuleux, C.; Boualleg, M.; Veyre, L.; Bodenhausen, G.; Coperet, C.; Emsley, L., Fast characterization of functionalized silica materials by silicon- ^{29}Si surface-enhanced NMR spectroscopy using dynamic nuclear polarization. *J Am Chem Soc* 2011, 133, (7), 2104-7.
- [22] Berruyer, P.; Lelli, M.; Conley, M. P.; Silverio, D. L.; Widdifield, C. M.; Siddiqi, G.; Gajan, D.; Lesage, A.; Coperet, C.; Emsley, L., Three-Dimensional Structure Determination of Surface Sites. *Journal of the American Chemical Society* 2016, 139, (2), 849.
- [23] Lafon, O.; Rosay, M.; Aussenac, F.; Lu, X.; Trebosc, J.; Cristini, O.; Kinowski, C.; Touati, N.; Vezin, H.; Amoureux, J. P., Beyond the Silica Surface by Direct Silicon- ^{29}Si Dynamic Nuclear Polarization. *Angew Chem Int Ed Engl* 2011, 50, 1-5.

参考文献

- [24] Valla, M.; Rossini, A. J.; Caillot, M.; Chizallet, C.; Raybaud, P.; Digne, M.; Chaumonnot, A.; Lesage, A.; Emsley, L.; van Bokhoven, J. A.; Copéret, C., Atomic Description of the Interface between Silica and Alumina in Aluminosilicates through Dynamic Nuclear Polarization Surface-Enhanced NMR Spectroscopy and First-Principles Calculations. *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137, (33), 10710.
- [25] Kobayashi, T.; Perras, F. A.; Slowing, I. I.; Sadow, A. D.; Pruski, M., Dynamic Nuclear Polarization Solid-State NMR in Heterogeneous Catalysis Research. *ACS Catalysis* 2015, 5, (12), 7055.
- [26] Lafon, O.; Thankamony, A. S. L.; Kobayashi, T.; Carnevale, D.; Vitzthum, V.; Slowing, I. I.; Kandel, K.; Vezin, H.; Amoureux, J.-P.; Bodenhausen, G.; Pruski, M., Mesoporous Silica Nanoparticles Loaded with Surfactant: Low Temperature Magic Angle Spinning ^{13}C and ^{29}Si NMR Enhanced by Dynamic Nuclear Polarization. *The Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117, (3), 1375.
- [27] Lee, D.; Takahashi, H.; Thankamony, A. S. L.; Dacquain, J.-P.; Bardet, M.; Lafon, O.; de Paëpe, G., Enhanced Solid-State NMR Correlation Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei Using Dynamic Nuclear Polarization. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134, (45), 18491.
- [28] Lee, D.; Monin, G.; Duong, N. T.; Lopez, I. Z.; Bardet, M.; Mareau, V.; Gonon, L.; De Paëpe, G., Untangling the Condensation Network of Organosiloxanes on Nanoparticles using 2D ^{29}Si - ^{29}Si Solid-State NMR Enhanced by Dynamic Nuclear Polarization. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136, (39), 13781.
- [29] Marker, K.; Paul, S.; Fernandez-de-Alba, C.; Lee, D.; Mouesca, J.-M.; Hediger, S.; De Paepe, G., Welcoming natural isotopic abundance in solid-state NMR: probing [small pi]-stacking and supramolecular structure of organic nanoassemblies using DNP. *Chemical Science* 2017, 8, (2), 974.
- [30] Rossini, A. J.; Zagdoun, A.; Lelli, M.; Canivet, J.; Aguado, S.; Ouari, O.; Tordo, P.; Rosay, M.; Maas, W. E.; Copéret, C.; Farrusseng, D.; Emsley, L.; Lesage, A., Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Solid-State NMR Spectroscopy of Functionalized Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51, (1), 123.
- [31] Protesescu, L.; Rossini, A. J.; Kriegner, D.; Valla, M.; de Kergommeaux, A.; Walter, M.; Kravchyk, K. V.; Nachttegaal, M.; Stangl, J.; Malaman, B.; Reiss, P.; Lesage, A.; Emsley, L.; Copéret, C.; Kovalenko, M. V., Unraveling the Core-Shell Structure of Ligand-Capped Sn/SnO_x Nanoparticles by Surface-Enhanced Nuclear Magnetic Resonance, Mössbauer, and X-ray Absorption Spectroscopies. *ACS Nano* 2014, 8, (3), 2639.
- [32] Blanc, F. d. r.; Sperrin, L.; Jefferson, D. A.; Pawsey, S.; Rosay, M.; Grey, C. P., Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Natural Abundance ^{17}O Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* 2013, 135, (8), 2975.
- [33] Perras, F. A.; Chaudhary, U.; Slowing, I. I.; Pruski, M., Probing Surface Hydrogen Bonding and Dynamics by Natural Abundance, Multidimensional, ^{17}O DNP-NMR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016, 120, (21), 11535.
- [34] Perras, F. A.; Kobayashi, T.; Pruski, M., Natural Abundance ^{17}O DNP Two-Dimensional and Surface-Enhanced NMR Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137, (26), 8336.
- [35] Perras, F. A.; Boteju, K. C.; Slowing, I. I.; Sadow, A. D.; Pruski, M., Direct ^{17}O dynamic nuclear polarization of single-site heterogeneous catalysts. *Chemical Communications* 2018, 54, (28), 3472.
- [36] Perras, F. A.; Wang, Z.; Naik, P.; Slowing, I. I.; Pruski, M., Natural Abundance ^{17}O DNP NMR Provides Precise O-H Distances and Insights into the Brønsted Acidity of Heterogeneous Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* 2017, 56, (31), 9165.
- [37] Li, W.; Wang, Q.; Xu, J.; Aussenac, F.; Qi, G.; Zhao, X.; Gao, P.; Wang, C.; Deng, F., Probing the surface of gamma-Al₂O₃ by oxygen-17 dynamic nuclear polarization enhanced solid-state NMR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2018, 20, (25), 17218-17225.
- [38] Hope, M. A.; Halat, D. M.; Magusin, P. C. M. M.; Paul, S.; Peng, L.; Grey, C. P., Surface-selective direct ^{17}O DNP NMR of CeO₂ nanoparticles. *Chemical Communications* 2017, 53, (13), 2142.
- [39] Brownbill, N. J.; Gajan, D.; Lesage, A.; Emsley, L.; Blanc, F., Oxygen-17 dynamic nuclear polarisation enhanced solid-state NMR spectroscopy at 18.8 T. *Chemical Communications* 2017, 53, (17), 2563.

参考文献

- [40] Blanc, F.; Sperrin, L.; Lee, D.; Dervisoglu, R.; Yamazaki, Y.; Haile, S. M.; De Paëpe, G.; Grey, C. P., Dynamic Nuclear Polarization NMR of Low-gamma Nuclei: Structural Insights into Hydrated Yttrium-Doped BaZrO₃. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2014, 5, (14), 2431.
- [41] Lee, D.; Leroy, C.; Crevant, C.; Bonhomme-Coury, L.; Babonneau, F.; Laurencin, D.; Bonhomme, C.; De Paëpe, G., Interfacial Ca²⁺ environments in nanocrystalline apatites revealed by dynamic nuclear polarization enhanced ⁴³Ca NMR spectroscopy. *"Nature Communications"* 2017, 8, 14104.
- [42] Leroy, C.; Aussenac, F.; Bonhomme-Coury, L.; Osaka, A.; Hayakawa, S.; Babonneau, F.; Coelho-Diogo, C.; Bonhomme, C., Hydroxyapatites: Key Structural Questions and Answers from Dynamic Nuclear Polarization. *Analytical Chemistry* 2017, 89, (19), 10201-10207.
- [43] Singh, C.; Rai, R. K.; Aussenac, F.; Sinha, N., Direct Evidence of Imino Acid-Aromatic Interactions in Native Collagen Protein by DNP-Enhanced Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 4044–4048.
- [44] Le, D.; Casano, G.; Phan, T., N. T.; Ziarelli, F.; Ouari, O.; Aussenac, F.; Thureau, P.; Mollica, G.; Gignes, D.; Tordo, P.; Viel, S., Optimizing Sample Preparation Methods for Dynamic Nuclear Polarization Solid-state NMR of Synthetic Polymers. *Macromolecules* 2014, 47, 3909–3916.
- [45] Ouari, O.; Phan, T.; Ziarelli, F.; Casano, G.; Aussenac, F.; Thureau, P.; Gignes, D.; Tordo, P.; Viel, S. p., Improved Structural Elucidation of Synthetic Polymers by Dynamic Nuclear Polarization Solid-State NMR Spectroscopy. *ACS Macro Lett.* 2013, 2, 715–719.
- [46] Suzuki, K.; Kubo, S.; Aussenac, F.; Engelke, F.; Fukushima, T.; Kaji, H., Analysis of Molecular Orientation in Organic Semiconducting Thin Films Using Static Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Solid-State NMR Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition* 2017, 56, (47), 14842-14846.
- [47] Harchol, A.; Reuveni, G.; Ri, V.; Thomas, B.; Carmieli, R.; Herber, R. H.; Kim, C.; Leskes, M., Endogenous Dynamic Nuclear Polarization for Sensitivity Enhancement in Solid-State NMR of Electrode Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124, (13), 7082.
- [48] Leskes, M.; Kim, G.; Liu, T.; Michan, A. L.; Aussenac, F.; Dorffer, P.; Paul, S.; Grey, C. P., Surface-Sensitive NMR Detection of the Solid Electrolyte Interphase Layer on Reduced Graphene Oxide. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2017, 8, (5), 1078-1085.
- [49] Jin, Y.; Kneusels, N.-J. H.; Magusin, P. C. M. M.; Kim, G.; Castillo-Martinez, E.; Marbella, L. E.; Kerber, R. N.; Howe, D. J.; Paul, S.; Liu, T.; Grey, C. P., Identifying the Structural Basis for the Increased Stability of the Solid Electrolyte Interphase Formed on Silicon with the Additive Fluoroethylene Carbonate. *Journal of the American Chemical Society* 2017, 139, (42), 14992.
- [50] Haber, S.; Leskes, M., Dynamic Nuclear Polarization in battery materials. *"Solid State Nuclear Magnetic Resonance"* 2021, 117, 101763.



布鲁克磁共振微信公众号

● 布鲁克 (北京) 科技有限公司

网址: www.bruker.com

E-mail: sales.bb10.cn@bruker.com

布鲁克应用技术咨询:

400-898-5858

布鲁克售后技术支持:

400-898-1088

布鲁克 (北京) 科技有限公司

北京市海淀区西小口路66号

中关村东升科技园B-6号楼C座8层

邮编: 100192

电话: (010) 58333000

传真: (010) 58333299

上海办公室

上海市闵行区合川路

2570号1号楼9楼

邮编: 200233

电话: (021) 51720800

传真: (021) 51720810

广州办公室

广州市海珠区新港东路

618号南丰汇6楼A12单元

电话: (020) 22365885/

(020) 22365886