

Abb. 5. Fertig konfektionierte Festkörperbatterie (Kathodenmaterial  $\text{LiCoO}_2$ , Elektrolyt: teil-substituiertes Lithium-Lanthan-Zirkonat, Anode: Lithium-Metall).

Chih-Long Tsai, Forschungszentrum Jülich

#### Literatur

- 1) [http://www.toyota-global.com/innovation/environmental\\_technology/next\\_generation\\_secondary\\_batteries.html](http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/next_generation_secondary_batteries.html)
- 2) E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek Chem. Unserer Zeit 2008, 42, 80–90.
- 3) A. Hooper, B. C. Tofield, J. Power Sources 1984 11 33–41.
- 4) P. H. L. Notten, F. Roozeboom, R. A. H. Niessen, L. Baggetto, Adv. Mater. 2007, 19 4564–4567.
- 5) P. Adelhelm, M. Armbrüster, F. Kraus, Nachr. Chem. 2013, 61 252–264.
- 6) M. Behrens, T. Lunkenbein, R. Wehrich, Nachr. Chem. 2014, 62, 251–263.
- 7) J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature 2001, 414 359–367.
- 8) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa et al., Nat. Mater. 2011, 10, 682–686.
- 9) W. Pfleging et al., Patent WO 2012/139553 (2012), Karlsruher Institut für Technologie KIT).
- 10) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa et al. Nat. Mater. 2011, 10, 682–686.
- 11) A. Kuhn, O. Gerbig, C. Zhu, F. Falkenberg, J. Maier, B. V. Lotsch, Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 14669–14674.
- 12) O. Pecher, S. T. Kong, T. Goebel et al., Chem. Eur. J. 2010, 16, 8347–8354.
- 13) Sanyo Electric Co., Ltd., Patent US 2011/0081580 A1.
- 14) S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner Chem. Mater. 2003, 1, 3974.
- 15) O. Bohnke, Solid State Ionics 2008, 179, 9.
- 16) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46 7778–7781.
- 17) H. Buschmann, S. Berendts, B. Mogwitz, J. Janek, J. Power Sources 2012, 206, 236.
- 18) Y. Zhao, L. L. Daemen, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 15042–15047.
- 19) P. Knauth Solid State, Ionics 2009, 180, 911–916.
- 20) J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, Solid State Ionics, 1992, 53–56 647–654.
- 21) [www.celgard.com/trilayer-pp.aspx](http://www.celgard.com/trilayer-pp.aspx)
- 22) Y. Ho Rho, K. Kanamura, J. Power Sources 2006, 158, 1436–1441.
- 23) K. Aso, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Appl. Mater. Interfaces 2013, 5 686–690.
- 24) S. H. Jee, M.-J. Lee, H. S. Ahn et al. Solid State Ionics, 2010, 181, 902–906.
- 25) P. Hartmann, T. Leichtweiss, M. R. Busche et al., J. Phys. Chem. C 2013, 117 21064–21074.
- 26) J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, N. J. Dudney, Adv. Ener. Mat. 2014 1401408, 1–6.
- 27) N. Garcia-Araez, P. Novák, J. Solid State Electrochem. 2013, 17, 1793–1807.
- 28) H. Nagata, Y. Chikusa, J. Power Sources 2014, 264, 206–210.
- 29) F. Lalère, J. B. Leriche, M. Courty, S. Boulineau, V. Viallet, C. Masquelier, V. Seznec, J. Power Sources 2014, 247, 975–980.
- 30) E. Levi, M. D. Levi, O. Chasid, D. Aurbach, J. Electroceram. 2009, 22, 13–19.

**Dominik Weber**, Jahrgang 1982, studierte Chemie an der Technischen Universität Berlin und promovierte dort mit dem Schwerpunkt anorganische Festkörperchemie in der Arbeitsgruppe von Martin Lerch. Er ist seit Anfang 2014 Postdoc am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Gießen (AG Jürgen Janek), wo er sich mit festen Ionenleitern und Festkörperbatterien beschäftigt.



**Sven Uhlenbruck** arbeitete nach seiner Promotion in Physik an der Universität zu Köln als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungszentrum Jülich auf dem Gebiet der Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren für keramische elektrochemische Energiewandler und -speicher. Seit dem Jahr 2007 ist er Gruppenleiter für den Bereich Dünnschichttechnologie am Institut für Energie- und Klimaforschung des Forschungszentrums Jülich.



## Hyperpolarisierte NMR-Spektroskopie

◆ Seit jeher limitiert die Empfindlichkeit die Anwendung der NMR-Spektroskopie. Das gilt für die gesamte Bandbreite der Anwendungen und ist der geringen Boltzmann-Polarisation der Kernspinniveaus geschuldet.

Die Erhöhung der Spinpolarisation mit Brute-Force-Ansätzen ist zwar möglich, jedoch aufwendig, und der Erfolg ist begrenzt: So liegt die Polarisation von Protonenspins selbst bei einem Magnetfeld von 20 Tesla und einer Temperatur von 2 Kelvin nur knapp über 1 Prozent.

Hyperpolarisationsmethoden können die Kernspinpolarisation und damit die NMR-Signale um Größenordnungen erhöhen. Beispiele dafür sind dynamische Kernspinpolarisation (dynamic nuclear polarisation, DNP), para-Wasserstoff-induzierte Polarisation (para-hydrogen induced polarisation, PHIP), optisches Spinaustausch-Pumpen (spin-exchange optical pumping, SEOP) und photochemisch induzierte dynamische Kernspinpolarisation (photo-CIDNP). Dazu kommen optische Kernpolarisation (optical nuclear polarization, ONP) sowie die quantenrotorinduzierte Kernpolarisation (quantum rotor induced nuclear polarisation, QRIP), die hier nur kurz diskutiert werden.

Die Bandbreite der jüngeren Arbeiten reicht von methodischen Studien und Theorieentwicklung bis hin zur Bestimmung von Metaboliten und makromolekularen Strukturen. Auch wenn die spinphysikalischen Grundlagen dieser Methoden unterschiedlich sind, ähneln sich oft die Techniken: Probenbestrahlung, Temperatur sprung oder Veränderung der Feldstärke und schnelle Detektion für Spektroskopie wie für Bildgebung. Daher wundert es nicht, dass Forscher über Methodengrenzen hinweg zusammenarbeiten. →

### Dynamische Kernspinpolarisation DNP

◆ DNP ist die Übertragung der Polarisation von ungepaarten Elektronenspins auf Kernspins. Die Gleichgewichtspolarisation von Elektronenspins übersteigt jene von Kernspins um mehrere Größenordnungen. Dies resultiert aus der höheren Frequenz der Elektronen-paramagnetischen Resonanzsignale (EPR-Signale). Die EPR-Frequenzen, die gängigen NMR-Feldern entsprechen, liegen im Mikrowellenbereich. Dadurch tritt für wässrige Proben hier das Problem der Mikrowellenabsorption auf. Dies hat zur Folge, dass nur geringe Volumina von wenigen Nanolitern untersucht werden können.

Bei DNP in der Festkörper-NMR unter Magic Angle Spinning

(MAS) spielt die Mikrowellenabsorption eine untergeordnete Rolle. Hervorzuheben sind hier die Pionierarbeiten von Griffin, der diesen Ansatz maßgeblich entwickelt hat. Durch DNP zur Signalverstärkung hat er beispielsweise die langreichweitige Ordnung in Amyloidfibrillen in sehr hoher Auflösung bestimmt.<sup>1)</sup>

Die ungepaarten Elektronenspins werden in den meisten Arbeiten den zu untersuchenden Substanzen als stabile, organische Radikale zugesetzt. Dies können gefrorene Proteinlösungen oder mesoporöse Materialien sein. Vitzthum et al. beschreiben die oberflächenverstärkte DNP-NMR-Spektroskopie an  $\gamma$ -Alumina. Hier diente die erhöhte Sensitivität dazu, die lokalen Symmetrien der oberflächlichen Aluminiumkerne durch kreuzpolarisierte Multiquan-

ten-MAS-DNP-NMR zu bestimmen.<sup>2)</sup> Dieser Ansatz ist auf Oberflächen beschränkt, deren Bestandteile oder Adsorbate so selektiv zugänglich werden.

Um Kerne im Innern eines Feststoffs zu polarisieren, dotierten Corzilius et al. ihn erstmals mit paramagnetischen Metallionen. So ließ sich Spinpolarisation auf diamagnetische Übergangsmetallionen des Wirtsgitters übertragen.<sup>3)</sup> Speziell für schwierige NMR-Kerne in kristallinen Proben ist dieser Ansatz vielversprechend.

Auch die theoretische Beschreibung von MAS-DNP-NMR wurde maßgeblich verfeinert, sodass nach heutigem Verständnis die Polarisation von der MAS-Frequenz abhängt. Um dies zu zeigen, verglichen Mentink-Vigier et al. experimentelle Signalverstärkungen und numerische Simulationen.<sup>4)</sup>

Bei Dissolution-DNP hingegen wird die Probe auf wenige Kelvin abgekühlt und über Stunden unter Einstrahlung polarisiert. Dann wird die Probe schnell, zumeist automatisiert aufgetaut, und ihr hochauflösendes NMR-Spektrum wird gemessen. Dieser kombinierte Effekt von Temperatur und Polarisationstransfer verstärkt das Signal um bis zu vier Größenordnungen. Köckenberger und Mitarbeiter haben den Polarisationstransfer unter diesen Bedingungen quantenmechanisch beschrieben und dabei solche Fortschritte erzielt, dass sie erheblich größere Spinsysteme berechnen konnten.<sup>5)</sup>

Neben Polarisation im Festkörper wird DNP erfolgreich in Lösung eingesetzt. Dabei besteht die Schwierigkeit darin, die Mikrowellenabsorption zu minimieren. Diese begrenzt zumeist die nutzbare Feldstärke und damit die NMR-Frequenz. Auch wenn die Hardware zur Zeit noch auf kleinste Probenvolumina (3 bis 4 nL) beschränkt ist, erreichten Pradolini et al. experimentelle Signalverstärkungen in Lösung bei 400-MHz-Protonenfrequenz, die über den theoretischen Vorhersagen lagen.<sup>6)</sup>

Für Neugierige:

## Der GDCh-Newsletter

**NEU!**

Nützliche Informationen aktuell im 2-Wochen-Rhythmus.

Lesen und bestellen Sie den Newsletter hier:  
[www.gdch.de/newsletter](http://www.gdch.de/newsletter)

### Para-Wasserstoff-induzierte Polarisation, PHIP

◆ PHIP macht sich die Kernspin-Isomere des molekularen Wasserstoffs zunutze. Im para-Wasserstoff ( $p\text{-H}_2$ ) sind die beiden Kernspins antiparallel ausgerichtet. Dieses im Vergleich zu ortho- $\text{H}_2$  stabilere Isomer lässt sich leicht bei tiefer Temperatur (77 K für 50% Anreicherung, 30 K für über 95%) durch schnelle Isomerisierung an einem Katalysator anreichern. Kommerzielle Generatoren erzeugen  $p\text{-H}_2$  direkt aus der elektrolytischen Wasserspaltung.

PHIP generiert Moleküle mit sehr hohen Polarisationen, die nahe an die theoretisch erzielbare Polarisation von 100 Prozent reichen. Die klassische Anwendung ist die Hydrierung eines ungesättigten organischen Moleküls mit  $p\text{-H}_2$ , und lange Zeit war dies die einzige Anwendung.

Einen Durchbruch gab es mit der NMR-Signalverstärkung durch reversiblen Austausch (signal amplification by reversible exchange, SABRE).<sup>7)</sup> Hierbei wird durch reversible Addition des  $p\text{-H}_2$  an den Katalysator die Spinpolarisation auf ein ebenfalls katalysatorgebundenes Substrat übertragen, zum ersten Mal demonstriert an Iridium-Zentren. Jüngere Arbeiten zeigen die heterolytische reversible Addition an metallfreie Katalysatoren.<sup>8)</sup>

Auch für PHIP gab es Fortschritte im theoretischen Verständnis. So wurde die Mischung von Spinzuständen an vermiedenen Kreuzungen von Energieniveaus dazu genutzt, Hyperpolarisation zu erzeugen. Die Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen war dabei hervorragend.<sup>9)</sup>

### Optisches Spinaustausch-Pumpen, SEOP

◆ Beim SEOP erhöht zirkular polarisiertes Licht mit der Hilfe von Alkaliatomen die NMR-Signale von Edelgasatomen. Die Alkaliatome liefern den Elektronenspin, der über optisches Pumpen polarisiert

wird. Diese Polarisation überträgt sich bei Kollisionen über Spinaustausch auf den Kernspin des Edelgases. Für SEOP eignet sich insbesondere das  $^{129}\text{Xe}$ -Isotop mit seiner weichen Elektronenhülle, die zu einem über 1000 ppm weiten chemischen Verschiebungsfenster führt. NMR mit hyperpolarisiertem Xenongas ermöglicht die Untersuchung von Oberflächen zum Beispiel von porösen Materialien. Um die Selektivität des Xenons zu erhöhen, wird es in Käfigverbindungen eingebaut, die als Sensoren fungieren.

Die Arbeitsgruppen von Berthault und Jerschow demonstrieren gemeinsam, wie solche hyperpolarisierten Sensoren mit schnellen NMR-Messtechniken funktionieren.<sup>10)</sup> Solche ultraschnellen, hyperpolarisierten Techniken lassen sich sogar mit bildgebenden Verfahren kombinieren.<sup>11)</sup> Eine um den Faktor  $10^8$  erhöhte Empfindlichkeit öffnet, wie Schröders Arbeitsgruppe zeigte, die Anwendung für medizinische In-vivo-Studien.<sup>12)</sup>

### Photochemisch induzierte dynamische Kernspinpolarisation

◆ Photo-CIDNP erlaubt die Übertragung von Polarisation der Elektronenspins von photochemisch erzeugten Radikalen auf Kernspins. Zumeist entsteht nach photochemischer Anregung ein Radikalpaar, das aufgrund seines Ursprungs als Singulett eine hohe Elektronenspinordnung hat. Im klassischen Radikalpaarmechanismus schlägt sich diese Spinordnung in unterschiedlicher Polarisation der Rekombinationsprodukte durch Singulett- und Triplettpfade nieder (spin sorting). Unterscheiden sich diese Produkte in ihren chemischen Verschiebungen, sind große Signalverstärkungen zu beobachten. Die Spindynamik für Radikalpaare in flüssiger Lösung wurde nun mit einem Konzept dargestellt, das erlaubte und vermiedene Niveauekreuzungen nutzt.<sup>13)</sup> Die Anwendung dieses quasi-photochemi-

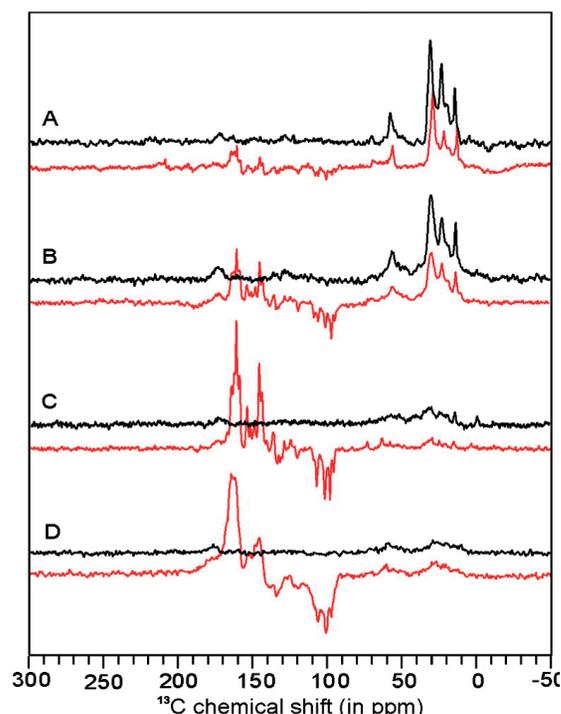


Abb 1.  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren von photosynthetischen Reaktionszentren des Purpurbakteriums *Rhodobacter sphaeroides* R26, die chinonfrei präpariert wurden. Dunkelspektren sind in Schwarz gezeigt und Spektren aufgenommen unter kontinuierlicher Belichtung in Rot. Die Magnetfeldstärke beträgt 17,6 (A), 9,4 (B), 4,7 (C) und 2,4 T (D). Alle Spektren wurden bei 235 K und einer MAS-Frequenz von 8 kHz unter  $^1\text{H}$ -Entkopplung aufgenommen.

schen Konzepts verbindet wie PHIP<sup>9)</sup> inzwischen viele Hyperpolarisationsmethoden und könnte zur Sprache einer allgemeinen Hyperpolarisationstheorie werden.

Photo-CIDNP ist unter Festkörperbedingungen mit MAS-NMR zu beobachten. In der photo-CIDNP-MAS-NMR herrschen zumeist zyklische Photoreaktionen vor. Dabei löschen sich die Polarisationen der beiden Pfade gegenseitig aus. Netto-Kernpolarisation durch weitere Mechanismen verstärkt dennoch die Signale. Abbildung 1 zeigt  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren eines photosynthetischen Reaktionszentrums bei verschiedenen Magnetfeldstärken. Während, wie in der NMR üblich, die Dunkelspektren mit höherem Feld besser werden, hängt die Signalverstärkung von den Verstärkungsmechanismen ab. Thamarath et al. nutzten so einen Mechanismus, der auf paramagnetischer Relaxationsverstärkung beruht, um die Elektronenspindichte im

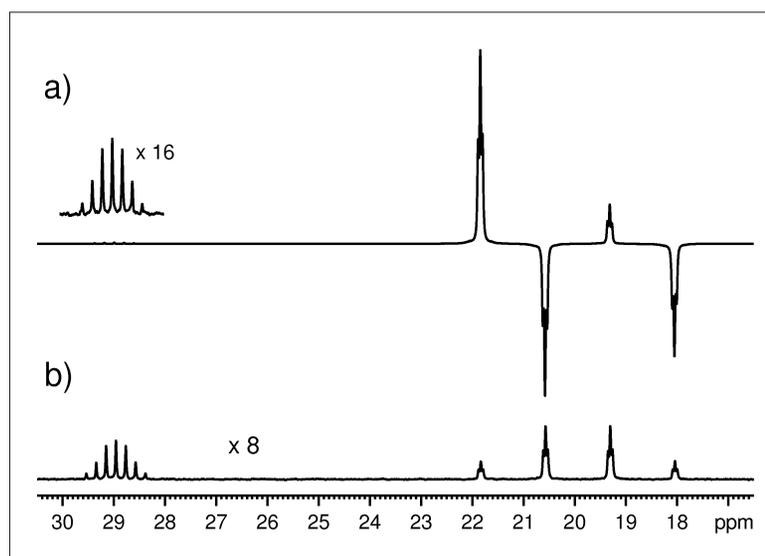


Abb 2. Hyperpolarisiertes  $^{13}\text{C}$ -Lösungsspektrum (1 Scan) von  $\gamma$ -Pikolin ohne Protonen-entkopplung und Isotopenanreicherung (a). Zum Vergleich ist ein thermisch polarisiertes Lösungsspektrum gezeigt (b).

Triplettzustand eines primären Donors in der Photosynthese zu bestimmen.<sup>14)</sup>

### Renaissance von optischer Kernpolarisation und Haupt-Effekt

◆ Auf der Suche nach einer allgemein anwendbaren Signalverstärkungsmethode sind auch wieder zwei alte Effekte in die Diskussion gekommen: Die optische Kernpolarisation, ONP, und der Haupt-Effekt, der nun QRIP heißt. ONP haben in den 1970er Jahren Hauser und Stehlik in Heidelberg und Berlin sowie van der Waals in Leiden an Molekulkristallen untersucht.

Unter Belichtung werden die drei elektronischen Triplettzustände populiert, diese Spinordnung wird dann im Streufeld eines NMR-Magneten auf Kerne übertragen. Stickstofffehlstellen in Diamanten (Nitrogen Vacancies oder NV-Zentren), die einen Triplettgrundzustand haben, gehen unter Belichtung in einen angeregten Singulett-Zustand über und pumpen während ihres Photozyklus ebenfalls Kernpolarisation.<sup>15,16)</sup> Hierbei ist wie bei Photo-CIDNP-Experimenten die Anregung mit Licht ausgesprochen bequem.

Neue Arbeiten von Berger<sup>17)</sup> und Levitt<sup>18)</sup> haben auch der QRIP zu neuem Ansehen verholfen. Dieser

Effekt kann in Methylgruppen auftreten und beruht auf der Kopplung von Rotationsquantenzuständen mit Kernspinzuständen. Wird eine Probe, die Methylgruppen enthält, auf Heliumtemperaturen abgekühlt, dann schnell aufgewärmt oder aufgetaut, entsteht ein Nicht-Boltzmann-Zustand der Rotationsniveaus und damit auch der Kernspin-Zustände. Abbildung 2 zeigt ein solches QRIP-verstärktes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Methylgruppen sind in biologischen Proben und vielen Materialien weit verbreitet, sodass sich auch hier ein Fenster für mehr Sensitivität und Selektivität in der NMR geöffnet hat.

Angesichts der enormen Entwicklungen der NMR in den letzten Jahrzehnten ist anzunehmen, dass einige dieser Hyperpolarisationsmethoden neue Anwendungsmöglichkeiten erschließen.

#### Literatur

- 1) G. T. Debelouchina, M. J. Bayro, A. W. Fitzpatrick et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 19237.
- 2) V. Vitzthum, P. Miéville, D. Carnevale et al., *Chem. Commun.* 2012, 48, 1988.
- 3) B. Corzilius, V. K. Michaelis, S. A. Penzel et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 11716.
- 4) F. Mentink-Vigier, Ü. Akbey, Y. Hovav, S. Vega, H. Oschkinat, A. Feintuch, *J. Magn. Reson.*, 2012, 224, 13.
- 5) A. Karabanov, A. van der Drift, L. J. Edwards, I. Kuprov, W. Köckenberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 2658.

- 6) M. J. Prandolini, V. P. Denysenkov, M. Gafurov, B. Endeward, T. F. Prisner, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 13, 6090.
- 7) R. W. Adams, J. A. Aguilar, K. D. Atkinson, et al., *Science* 2009, 323, 1708.
- 8) V. V. Zhivonitko, V.-V. Telkki, K. Chernichenko, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 598.
- 9) A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, H.-M. Vieth, K. L. Ivanov, R. Kaptein, *ChemPhysChem* 2013, 14, 3327.
- 10) C. Boutin, E. Léonce, T. Brotin, A. Jerschow, P. Berthault, *Chem. Phys. Lett.* 2013, 4, 4172.
- 11) J. Döpfert, M. Zaiss, C. Witte, L. Schröder, *J. Magn. Reson.* 2014, 243, 47.
- 12) H. M. Rose, C. Witte, F. Rossella, S. Klippel, C. Freund, L. Schröder, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2014, 111, 11697.
- 13) A. N. Pravdivtsev, A. V. Yurkovskaya, N. N. Lukzen, H.-M. Vieth, K. L. Ivanov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 18707.
- 14) S. S. Thamarath, B. E. Bode, S. Prakash et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 5921.
- 15) T. Staudacher, F. Shi, S. Pezzagna et al., *Science* 2013, 339, 561.
- 16) R. Fischer, C. O. Bretschneider, P. London, D. Budker, D. Gershoni, L. Frydman, *Phys. Rev. Lett.* 2013, 111, 057601.
- 17) M. Icker, P. Fricke, T. Grell, J. Hollenbach, H. Auer, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.* 2013, 51, 815.
- 18) B. Meier, J.-N. Dumez, G. Stevanato et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 18746.

**Bela Bode**, Jahrgang 1977, studierte Chemie in Frankfurt am Main und promovierte mit einer EPR-spektroskopischen Arbeit bei Olav Schiemann in der Gruppe von Thomas Prisner. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Jörg Matysik an der Universität Leiden, Niederlande, leitet er seit dem Jahr 2011 die Gruppe Puls-EPR-Spektroskopie an der School of Chemistry, Universität St Andrews, Schottland. Sein Interesse gilt dipolarer EPR-Spektroskopie und Hyperpolarisationsmethoden.



**Jörg Matysik**, Jahrgang 1964, studierte Chemie in Essen und Jena. Die Diplomarbeit in physikalischer Chemie fertigte er bei Bernhard Schrader in Essen an. Er promovierte 1995 in der Arbeitsgruppe von Kurt Schaffner am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr, mit einer raman-spektroskopischen Arbeit, die Peter Hildebrandt betreute. Nach Postdoc-Zeit am Institute for Molecular Sciences in Okazaki, Japan, wurde er Assistenzprofessor an der Universität Leiden. Seit dem Jahr 2013 ist er Professor am Institut für Analytische Chemie der Univ. Leipzig. Seine Forschungsschwerpunkte sind NMR-Spektroskopie in Verbindung mit optischen Methoden.

