

液相电化学-核磁共振联用技术及其应用

倪祖荣¹, 崔晓红¹, 孙世刚², 陈忠^{1, 2*}

1. 厦门大学物理系, 福建省等离子与磁共振研究重点实验室, 福建 厦门 361005
2. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要 原位电化学-核磁共振(EC-NMR)是一种具有良好应用前景的原位谱学方法,可以用于微观层次和分子水平研究电化学吸附、催化的过程和机理。作者综述了近年来发展起来的各种流动式和静态式液相 EC-NMR 联用技术,简要分析了电解池构造以及与 EC-NMR 装置联用时 NMR 谱线的特征。通过比较几种常用方法的优缺点,归纳了设计原位 EC-NMR 联用装置的主要要求。针对电解电极置于 NMR 谱仪样品检测区域对磁场均匀性的影响及电解电流引起谱线增宽造成分辨率降低这两个问题,提出从硬件上采用薄膜工作电极和电解电流平行静磁场的方法加以有效改善;方法上则可采用分子内多量子相干转移、章动回波、核 Overhauser 效应和分子间多量子相干转移技术来获得不均匀场下的高分辨 NMR 谱图,并比较分析了它们的优缺点和适用性。

关键词 电化学;核磁共振;联用技术;原位;高分辨

中图分类号: O482.5 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0001-06

引言

在电化学中,通过改变与电子受体轨道能量相符的电极费米能级,可以获得固/液界面电场作用下反应分子吸附过程的热力学和动力学、反应分子的催化反应(氧化、还原)过程以及与电极表面的相互作用等信息^[1, 2]。对固/液界面的研究一般是以电信号(电势、电流)作为激励和检测手段来获得电极/电解质溶液界面和电极表面的各种平均信息,进而从宏观上对各种电化学过程进行唯像研究。显然,传统手段无法从微观上揭示电极表面过程以及电化学的反应机理。20世纪60年代以来,很多常用的谱学技术被引入到电化学原位(in situ)检测研究中,典型的有原位电化学(EC)-紫外可见光谱(UV-Vis)、原位电化学(EC)-傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和原位电化学(EC)-拉曼光谱(Raman)等^[3-7]。电解过程中间产物和最终产物谱线信息的获取,不仅可以从微观上认识电极表面过程,而且能够从分子水平上揭示电化学反应机理。

液相电化学(EC)-核磁共振(NMR)联用技术中,电解可在 NMR 谱仪的样品区域内或附近进行,从而可快速检测电化学反应过程中生成的中间产物和最终产物,已受到很大关

注^[8-14]。当电解池位于 NMR 谱仪的样品区域内时,将导致磁场的均匀性降低,从而引起 NMR 谱的分辨率和灵敏度下降,极大地限制了 EC-NMR 联用技术的应用。然而,由于高分辨 NMR 技术具有能够分辨结构很相似物质的能力,因此使得 NMR 技术在电化学研究中仍具有非常明显的优势^[15]。随着 NMR 的理论、新技术和新方法的进一步发展,结合设计出的高性能探头和电解池,以及脉冲梯度场技术和选择激发技术的优化,液相 EC-NMR 原位检测技术将得到更广泛的应用。

1 液相电化学-核磁共振联用装置和特点

1.1 流动式电解池

早期的 EC-NMR 联用装置采用电解液流动式来设计。电化学反应在磁体外部进行,随后电解液流至 NMR 谱仪射频线圈检测区域内进行检测。此类装置的优点在于:电解过程快,便于电解液的转移;工作电极处在射频区域外,便于 NMR 谱仪的调谐。缺点是:所需样品量较大,且电解液需无氧保存。早在 1975 年,Richards^[8]就设计了双电极结构的流动式电解池,其工作电极由多孔圆柱形覆铂汞柱做基底,置于管状离子交换膜内,将另一不同直径的铂丝同轴缠绕在膜

收稿日期: 2010-02-08, 修订日期: 2010-05-12

基金项目: 国家自然科学基金国际合作项目(20921120405)和福建省自然科学基金项目(2009J01298)资助

作者简介: 倪祖荣, 1973 年生, 厦门大学物理系博士研究生 e-mail: zrni@xmu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: chenz@xmu.edu.cn

外构成对电极。工作电极再经铂丝穿过玻璃管引出, 电解液也通过该玻璃管流入电解池, 将流速控制在 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 内以减少对 NMR 谱线宽度的影响。反应后的电解液经玻璃导管引入样品检测区域, 避免了金属电极置于检测区域对谱线灵敏度和分辨率的影响。流动式电解池的性能通过 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的二苯基乙二酮在 pH 值为 10 的碳酸盐缓冲液(50%甲醇水比例)中的电解来检测, 反应生成的产物为 1-苯基-3-丁酮, NMR 谱图的变化清晰地反映了反应物到产物的转化过程。

1.2 静态式电解池

流动式电解池存在诸如所需样品量大、电解液需无氧保存等一些缺点。1987 年, Albert 等^[9]分别采用静态式和流动式电化学电解池进行了 EC-NMR 联用实验。静态式电解池反应电极置于 NMR 谱仪样品管内, 电化学反应结束后用常规方式记录谱线。流动式装置中电解液通过泵在电化学反应回路和置于 NMR 谱仪内的回路中流动, 同时利用烧瓶连接保持两个回路中液体的平衡。NMR 碳谱具有比氢谱更宽的化学位移, 减少了谱线的重叠, 因此, 选取适合碳谱分析的 2,4,6-三叔丁基苯酚的甲醇溶液作为反应物。静态式装置中, 由于电极直接置于谱仪检测线圈区域, 在纵向上产生梯度磁场干扰, 因此当电化学反应正在进行时谱线无法检测, 电化学反应结束 15 min 后, 可检测到新的氧化产物的碳谱。流动式实验通过检测反应物和生成物随时间变化的特征谱线, 从而计算得到动力学常数。

1.3 电极镀膜式电解池

上述方法都难于实时监测电极附近发生的反应, 无法细致分析反应过程中反应物和生成物的变化。1990 年, Mincey 等^[10]首次发现当样品管壁均匀镀上的金属层厚度与该金属在射频场中的趋肤深度相比足够小的话, 就可以利用该金属镀层作为电极直接置于样品检测区域, 而且由于其结构圆周对称, 减少了对待测样品空间磁场均匀性的影响。他们的做法是, 在 NMR 样品管内壁镀上 n 型 Sb-SnO₂ 半导体薄层作为工作电极, 并通过石墨塞子作为联接导体连接到水银池中再与外电路连接, 此设计使得样品管旋转时不影响到电路连接。实验表明: 进一步匀场后镀层对灵敏度的影响大约是 10%, 而分辨率几乎不受影响。利用该装置, Mincey 等成功监测到了苯醌发生双电子还原反应生成对苯二酚的过程^[10]。由于反应直接在检测区域进行, 相比上述提到的流动式电解池, 具有完全脱气、样品尺寸小、重复利用的优点。该装置的缺点是电极表面积小、阻抗大、电极电势难以控制, 获得 ¹³C NMR 谱需要很长时间。

2000 年, Prenzler^[12]等同样利用镀层厚度小于趋肤深度的原理, 设计出由三电极和三电解室组成的液相原位 EC-NMR 电解池, 如图 1 所示。电极结构同轴对称, 适用于常规 NMR 谱仪 10 mm 探头。外壁镀金的 5 mm 管作为工作电极, 圆柱形的 Pt 网作为对电极放置在 5 mm 管内, Ag/AgCl 参考电极置于外径 2 mm 的石英玻璃毛细管中, 毛细管穿过两个上下放置的聚四氟乙烯塞子固定在 5 mm 样品管中心, 对电极和参考电极在样品旋转时保持静止, 整个三电极装置置于 10 mm 样品管中。他们对 CH₂Cl₂ 溶液中的二茂铁进行电

解, 表明这种圆周对称分布的镀金膜工作电极对 NMR 信号的分辨率影响很小, 300 MHz 谱仪 HOD 谱线的半高宽为 0.9 Hz, 接近其理论最佳值 0.7 Hz。为了验证该电解池性能, 作者也选用了酸性重水溶液中苯醌生成对苯二酚双电子的电解反应。每隔 10 min 记录的 NMR 谱图反映了两种物质浓度此消彼长的过程, 同时观测到反应 40 min 后由于不溶于水的中间产物半苯醌(C₆H₅O₂)的不规则扩散引起的场不均匀性造成谱线增宽, 但这并不影响对电解反应中两种物质浓度的监测。

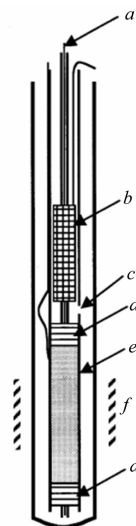


Fig. 1 Coaxial three-electrode assembly inserted in normal 10 mm NMR sample tube

a: RE capillary(emerging below WE); b: Cylindrical Pt-mesh CE; c: Pinholes($\times 4$) connecting CE/WE compartments; d: Teflon plugs; e: Tubular WE (Au film on glass); f: Receiver coils^[13]

Webster^[13]设计的电解池主体是用聚甲醛树脂塑料制成, 尺寸类似常规 10 mm NMR 转子, 由带 O 型圈的盖子密封。盖上钻有四个孔用于通过连接器连接工作电极, 辅助电极, 参考电极及注入液体样品。电解室由放置这三个电极的玻璃管构成, 最外面是外径 10 mm 样品管, 内置一根外径 7.49 mm 样品管, 该管内又放置了一根中空外径 6 mm 的玻璃管, 内置铂丝作辅助电极, 并以多孔玻璃隔膜作为基底, 保证内外溶液联通, 而参考电极置于最外层两样品管之间。

工作电极采用电蒸镀方法在 7.49 mm 样品管下部分外壁镀金膜, 根据趋肤深度的理论计算及对核磁探头调谐和匀场的影响, 金膜厚度小于 10 nm 对线性和灵敏度的影响可近似忽略。

在无水或有水条件下作者分别检测了 9-氯蒽、9-溴蒽电解还原反应持续不同时间时的 NMR 谱图, 如图 2 所示。通过采用氘示踪发现, 芳基自由基质子化反应主要是从溶剂中获取氢。该结论可应用于指导氯代有机污染物通过电化学电解降解, 生成低毒或无毒的芳烃或烷烃类物质, 再作为工业原料回收或通过生物法予以彻底无害化^[16-18]。

1.4 碳纤维电极电解池

尽管金薄膜电极具有阻抗低、电化学电势窗口宽等优

点,但是,电极表面积小以及阳极电势受到限制依然是一个很大的问题。最近, Klod 等^[14]设计出了一种新型的原位 EC-NMR 电解池,该电解池以不产生顺磁信号的 $2\text{ mm} \times 8\ \mu\text{m}$ 碳纤维细丝作为工作电极和对电极,参考电极采用细的 AgCl 线并置于工作电极附近。碳纤维工作电极和对电极分

别被放在内、外直径为 1.05 、 $1.4 \pm 0.05\text{ mm}$ 和 1.5 、 $2.0 \pm 0.05\text{ mm}$ 的玻璃管内, AgCl 参考电极也用聚四氟乙烯包裹后焊接铜线引出。

为了验证该电解池的性能,作者同样以苯醌的电解反应为例,分别记录了不同 pH 值苯醌电解过程中 ^1H NMR 谱谱线的变化,实验结果表明, pH 值不同,苯醌的电化学行为表现出显著的差异。该电极装置特点是,方便简单、电化学势窗宽,适用于大部分现代化 NMR 谱仪,且能对不同元素进行分析。

2 适用的原位电化学-核磁共振联用装置特点

如上所述,液相原位 EC-NMR 联用装置应具备如下一些特点。

(1)装置必须方便地在常规的现代化 NMR 谱仪装置上装卸,还可以在常规高场 NMR 探头上对连续的电解过程提供同步原位检测。

(2)三电极的电解过程可在一个分立、同轴的电解池中进行,并且适用于水溶液和非水溶液,待测溶液体积小,工作温度范围宽。

(3)旋转样品管时,外层的样品管必须和内层样品管完全分开才能自由转动,故难以实现隔绝湿氧的环境。不过,旋转外层样品管不会造成样品溶液流向工作电极,对流和扩散仍是主要作用。

(4)旋转样品管带来的磁场均匀性改善是有限的,造成检测区域内磁场不均匀的首要原因是工作电极不均匀,所以必需通过仔细的匀场才能减弱。而采用圆周对称厚度适当的金属镀膜作为工作电极对静磁场和射频场稳定性的影响减小,即使工作电极放置在射频检测区域内,仍能达到很高的分辨率和灵敏度。此外,采用这样的电解池容易实现与外界完全隔离,达到绝氧条件。

(5)采用非常细的碳纤维作为工作电极克服了金属薄膜电极表面积小等缺点,具有方便简单、电化学势窗宽,适用于大部分现代化 NMR 谱仪,且能对不同元素进行分析等特点。该联用装置中,仅需要比常规 NMR 匀场多花一点时间就可以获得较好的匀场条件,信噪比也只是略微地下降。

3 原位电化学-核磁共振联用装置设计中存在的问题

3.1 电极装置的引入造成磁场的均匀性

磁场的均匀性取决于检测区域内所有材料磁化率的良好匹配,且对称分布。电极装置内不同材料磁化率各不一样,如 NMR 管材质,镀膜用的 SnO_2 或 Au 的磁化率分别为 -0.85 , -1.9 和 -2.75 , Pt 是一弱顺磁物质,磁化率为 $+22$,而电解液的磁化率更是各不相同。因此必须设计轴对称的电极装置结构,以及电解池装置能自动固定在样品腔中心位置方可显著降低这些不均匀效应。而相对于那些厚的或不规则的材料,薄的、均匀的导体更适合作为工作电极。Prenzler

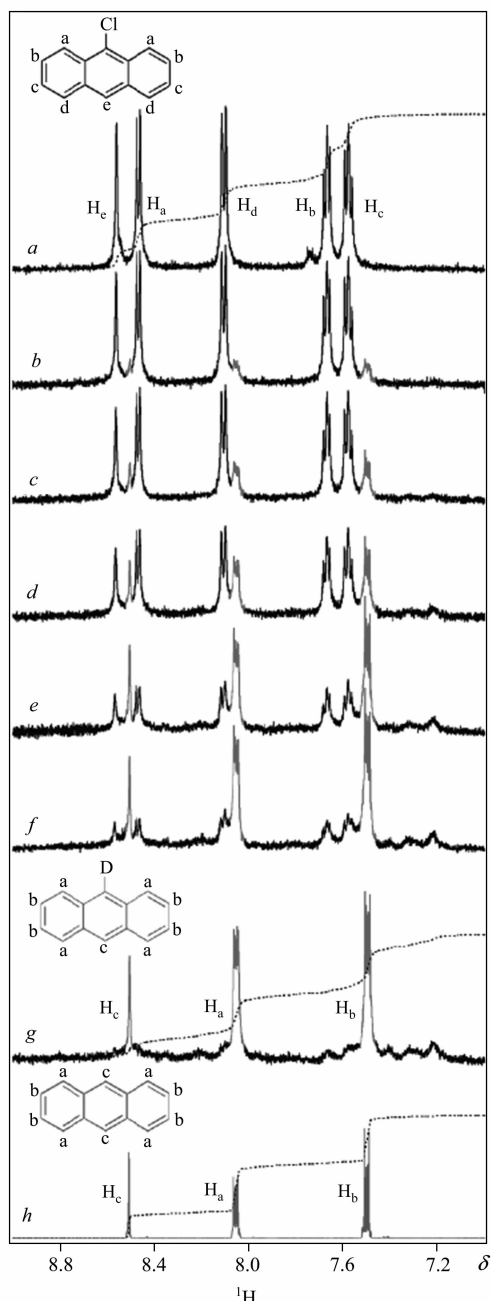


Fig. 2 500 MHz ^1H NMR spectra (a-g) obtained in the in situ electrochemical-NMR cell during the electrochemical reduction of $25\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 9-chloroanthracene in CD_3CN containing $0.25\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Bu_4NPF_6 as the supporting electrolyte

a: Prior to electrolysis; b: 7~12 min; c: 17~22 min; d: 25~30 min; e: 40~45 min; f: 47~52 min; g: 60~65 min; h: $25\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ anthracene in CD_3CN obtained in a 5 mm-o. d. NMR tube^[14]

等^[12]比较了 Pt 工作电极采用线圈、网状和管状薄镀膜电极的核磁信号分辨率,发现采用管状薄镀膜电极谱峰半高宽从 80 Hz 降到 0.9 Hz。此外,在充分匀场的条件下,电极装置的引入对磁场均匀性的影响也将更为减小。

3.2 电解电流对磁场均匀性的影响

在前述文献中已经提到因电解电流的引入会导致静磁场和射频场的不均匀,进而使谱线的分辨率和灵敏度下降。对此, Holz^[19-22]指出,若电解池内的电流垂直于静磁场 H_0 ,可通过外加正交线圈来弥补电流引入造成的磁场不均匀,但由此也会产生显著的热效应。另一种方法是使电解池内工作电极到对电极的电流平行于静磁场 H_0 ,这样该电流产生的磁场方向与静磁场垂直,避免了对谱线宽度有影响的纵向梯度场的产生。

4 不均匀场高分辨谱 NMR 新技术

在通过硬件设备改善磁场不均匀性的同时,人们也在寻求利用各种脉冲序列技术和数据处理方法来从不均匀增宽的谱图中恢复出化学位移等信息,例如参考去卷积、空间编码和相位校正、基于傅里叶合成的算法、化学位移成像、成像去卷积、分子内多量子相干(MQC)、章动回波、分子间核效应和分子间 MQC 等。1950 年 Hahn 首先提出利用脉冲序列 $\{90^\circ - \tau \sim 180^\circ - \tau\}$ 对自旋在不均匀静磁场下散相进行重聚现象^[23],即自旋回波(SE)。上述后四种方法便是基于自旋回波方法来提高分辨率,各有优缺点,适用于不同的体系和情况,是研究现代 NMR 高分辨谱的重要组成部分。

4.1 分子内多量子相干转移回波高分辨方法

分子内 MQC 转移回波高分辨方法中多量子跃迁能级相干的自旋则可被看作在射频脉冲的作用下通过自旋耦合产生 MQC^[24, 25]。产生 MQC 的自旋磁化矢量以其化学位移的线性组合频率进行进动。对于 MQC 转移回波,由于不同量子阶的化学位移进动频率不同,所形成的回波只对磁场不均匀性形成的散相进行重聚,而不对化学位移进行重聚,故能提高分辨率。分子内 MQC 高分辨方法包括全自旋相干转移回波谱^[26]和零量子相干方法^[27]。前者首先通过激发与 J 耦合和化学位移不敏感的全自旋相干,在不均匀场下演化一段时间后,再转化为待研究 MQC 谱,可消除不均匀磁场影响。然而,这种方法无法得到孤立核自旋体系的谱线。虽然分辨率的提高有利于谱线的归属,但信息的损失又限制了该方法的应用。相比其他阶的 MQC,零量子相干对静磁场均匀性和激发脉冲的相位不敏感,通过设计合适的脉冲序列和简单的相位循环方法就可弥补其对 J 耦合和化学位移的依赖性,从而获得自旋耦合体系的高分辨率。

4.2 基于核 Overhauser 效应的高分辨率方法

核 Overhauser 效应(NOE)是指射频脉冲选择性地对体系中某一类自旋进行饱和或翻转使其能级布居数发生变化,而与之产生偶极耦合的自旋体系便受到扰动,在被饱和和自旋通过偶极-偶极交叉弛豫以及其他机理恢复到平衡态过程中,与之产生偶极耦合的自旋体系信号强度得到增强。偶极-偶极相互作用是一种短程的直接相互作用,作用距离远小于磁

场不均匀的空间尺度,因此自旋感受到的局部磁场可视为是均匀的。分子间 NOE 谱适用于相对较小的场不均匀性(通常不均匀场增宽小于相邻谱峰的化学位移差),得到的 NOESY 二维谱交叉峰呈 $\pi/4$ 角度的条纹状谱线,旋转投影后可获得高分辨谱。交叉峰强度与交叉弛豫率有关,交叉弛豫率快的自旋信号具有较高的信噪比;同时,由于信号强度受交叉弛豫率影响,导致难于定量计算谱峰相对面积等参数,而且交叉峰的线形也会受长混合时间导致的扩散效应影响变形,限制了 NOE 方法的应用范围。

4.3 章动回波高分辨方法

当检测对象无法置入磁体时,采用可移动单边(Single-sided 或 Unilateral)磁体检测磁共振信号,这必然带来磁场不均匀性,章动回波高分辨方法便可应用于这种非原位(ex situ)不均匀体系。2001 年, Pines 小组发表了基于章动回波和频闪式采样的 ex situ-NMR 高分辨率方法^[28]。利用射频场空间分布与静磁场不均匀性的线性关系,调整射频脉冲相位,使得原来由于静磁场不均匀引起的失相得以重聚,结合“频闪式”采样方法可直接获得一维章动回波高分辨谱。随后, Wimperis 小组提出了基于二维章动回波的高分辨率方法,该方法需静磁场和射频场空间不均匀性满足单调相关关系^[29]。虽然此时二维谱在两维上的投影都表现为不均匀增宽,但射频场和静磁场不均匀性的单调相关关系使谱峰呈现脊状,如线性关系时为直线,其他则为曲线,不等价自旋之间的化学位移能够清楚分开。由此可见,该方法应避免采用延迟采样方法,而使不均匀展宽只出现在直接检测维。且该方法需要事先知道静磁场在样品空间的分布,再设计与静磁场匹配的射频场,当静磁场不均匀分布比较复杂时,设计射频场比较困难。

4.4 基于分子间多量子相干

在通常情况下,在分子间 MQC 中分子间双量子相干(iDQC)和分子间零量子相干(iZQC)产生的信号最强。与分子内情况相似,iZQC 信号由一对方向相反的自旋产生,其所感受的磁场不均匀度相互抵消,从而在相干距离内磁场的局部均匀性也使间接检测维上的信号对磁场不均匀性不敏感。1996 年, Warren 小组首先提出了基于二维 iZQC 实验的 HOMOGENIZED 序列^[30],应用于丙酮与甲乙酮的混合液,其线宽从 85 Hz 减少到 4.5 Hz,从而可恢复出多重峰的裂分模式[图 3(a)]。后来, Lin 等设计出可用于阻抗型磁体谱仪以消除磁场不均匀性及随时间漂移造成影响的 CPMG-HOMOGENIZED 序列^[31],可使线宽从 3 kHz 减少到 30 Hz。Chen 等提出了基于选择性脉冲的 HOMOGENIZED 序列^[32-34]用以克服 iZQC 高分辨谱出现的很强 t_1 噪声和其他的干扰信号。在不均匀磁场下,甲乙酮与环己烷混合液的氢谱如图 3(b)所示。将谱沿水平方向投影,可以得到高分辨的 1D 谱[图 3(e)],其线宽约为 2 Hz,与常规谱图[图 3(d)]相比峰的多重裂分明显。

分子间双量子相干也是由一对方向相反的自旋产生,尽管它对于磁场不均匀性的敏感性是常规单量子信号的两倍,但由于两自旋在偶极相干距离内感受到的是相同的局部不均匀场,因此在 iDQC 二维谱中两维的不均匀增宽具有相关

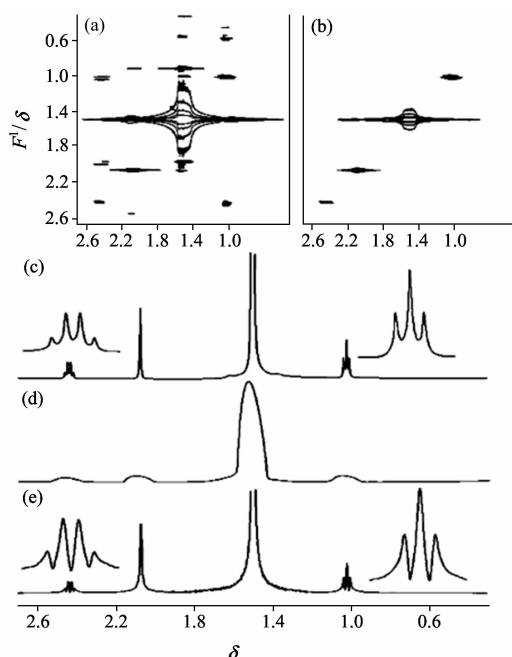


Fig. 3 iZQC spectra of 10% MEK in cyclohexane in an inhomogeneous field (excepting (c))

(a): Using HOMOGENIZED pulse sequence; (b): Using SEL-HOMOGENIZED pulse sequence; (c): Normal 1D spectra in homogeneous field; (d): Normal 1D spectra in inhomogeneous field; (e): Accumulated projection spectra of (b) along F1 axis. The magnified multi-peaks are shown in the insets

性,在谱图中出现的长条谱峰可以通过截面或旋转投影得到一维高分辨谱。Chen 等利用 iZQC 的 IDEAL (intermolecular dipolar-interaction enhanced all lines) 脉冲序列在不均匀场下获得高分辨率 NMR 谱^[35-37]。相对其他通过微观相互作用的高分辨率方法, iMQC 方法具有一个优势,即在投影谱中所有共振峰的相对峰面积几乎与常规一维谱相同。包括化学位移、峰的多重裂分模式、耦合常数、相对峰面积等这些常规一维谱的信息都可以从 iMQC 谱中得到。iMQC 高分辨方法的主要局限性在于其低的信噪比,以及产生高极化体系所需的强磁场,但这一点现代高场强的谱仪可以弥补。

5 结 论

国内外学者利用液相 EC-NMR 联用技术,从分子水平上揭示电化学反应机理做了大量的工作,在理论探索和方法应用上都有很多良好的尝试。虽然电解池电极置于 NMR 谱仪样品区域内会造成静磁场的均匀性降低,电解电流也会使静磁场和射频场均匀性降低,从而引起 NMR 谱的分辨率和灵敏度的下降,但是,通过硬件设备的设计改进,如采用圆周对称的电极,外加补偿线圈等办法可以弥补磁场和射频场的均匀性的降低。更为重要的是,高分辨 NMR 技术中各种脉冲序列技术和数据处理方法的进一步发展,如分子内多量子相干、章动回波、分子间核效应和分子间多量子相干等方法,以及脉冲梯度场技术和选择激发技术的优化,从不均匀增宽的谱图中能更好恢复出化学位移等信息,充分发挥 NMR 技术分辨物质的能力,这使得在与电化学联用研究中具有非常大的吸引力,并将得到更广泛的应用。

References

- [1] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, 2001.
- [2] Sun S G, Christensen P A, Wieckowski A. *In-Situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [3] Li J T, Chen Q S, Sun S G. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 5725.
- [4] Wu Q H, Li N H, Sun S G. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 11383.
- [5] Peintler-Krivan E, Toth P S, Visy C. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11: 1947.
- [6] Delgado J M, Raquel B, Orts J M, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 989.
- [7] Ohta N, Yagi I. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 17603.
- [8] Richards J A, Evans D H. *Analytical Chemistry*, 1975, 47: 964.
- [9] Albert K, Dreher E L, Straub H, et al. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 1987, 25: 919.
- [10] Mincey D W, Popovich M J, Faustino P J. *Analytical Chemistry*, 1990, 62: 1197.
- [11] Sandifer M E, Ming Z, Kim S, et al. *Analytical Chemistry*, 1993, 65: 2093.
- [12] Prenzler P D, Bramley R, Downing S R, et al. *Electrochemistry Communications*, 2000, 2: 516.
- [13] Webster R D. *Analytical Chemistry*, 2004, 76: 1603.
- [14] Klod S, Ziegls F, Dunsch L. *Analytical Chemistry*, 2009, 81: 10262.
- [15] Slichter C P. *Principles of Magnetic Resonance*. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [16] Prasad M A, Sangaranarayanan M V. *Chemical Physics Letters*, 2005, 414: 55.
- [17] Prasad M A, Sangaranarayanan M V. *Tetrahedron*, 2005, 61: 1785.
- [18] YANG Bo, YU Gang, ZHANG Zu-lin (杨波, 余刚, 张祖麟). *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2006, 18: 87.
- [19] Holz M, Muller C. *Journal of Magnetic Resonance*, 1980, 40: 595.
- [20] Holz M, Muller C. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft. Physical Chemistry and Chemical Physics*, 1982, 86: 141.
- [21] Holz M, Lucas O, Muller C. *Journal of Magnetic Resonance*, 1984, 58: 294.

- [22] Holz M, Muller C. *Journal of Magnetic Resonance*, 1986, 69: 108.
- [23] Hahn E L. *Physical Review*, 1950, 80: 580.
- [24] Munowitz M, Pines A. *Science*, 1986, 233: 525.
- [25] Ernst R R, Bodenhausen G, Wokaun A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford: Clarendon Press, 1989.
- [26] Weitekamp D P, Garbow J R, Murdoch J B, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 1981, 103: 3578.
- [27] Graaf R A, Rothman D L, Behar K L. *Journal of Magnetic Resonance*, 2007, 187: 320.
- [28] Meriles C A, Sakellariou D, Pines A, et al. *Science*, 2001, 293: 82.
- [29] Antonijevic S, Wimperis S. *Chemical Physics Letters*, 2003, 381: 634.
- [30] Vathyam S, Lee S, Warren W S. *Science*, 1996, 272: 92.
- [31] Lin Y Y, Ahn S, Murali N, et al. *Physical Review Letters*, 2000, 85: 3732.
- [32] Chen Z, Hou T, Chen Z W, et al. *Chemical Physics Letters*, 2004, 386: 200.
- [33] Chen X, Lin M J, Chen Z, et al. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2007, 9: 6231.
- [34] CHEN Zhong, LIN Mei-jin, CHEN Xi, et al(陈 忠, 林美金, 陈 希, 等). *Science in China Series G(中国科学 G 辑)*, 2008, 38: 1273.
- [35] Chen Z, Chen Z W, Zhong J H. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126: 446.
- [36] Lin Y Q, Chen Z, Cai S H, et al. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63: 585.
- [37] Chen Z, Cai S H, Chen Z W, et al. *Journal of Chemical Physics*, 2009, 130: 084504.

Coupling Liquid Phase Electrochemistry with Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Its Applications

NI Zu-rong¹, CUI Xiao-hong¹, SUN Shi-gang², CHEN Zhong^{1, 2*}

1. Fujian Key Lab Plasma and Magnet Resonance, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China
2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract The combination of liquid nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and electrochemistry (EC) is a new technique with promising prospect which provides novel, exciting, and crucial insights into the processes near or on the electrode surface at a molecular or atomic level. The development of *in situ* EC-NMR spectroscopy with flow or static electrolysis was summarized, the structures of the electrolysis cell and the characteristics of the NMR spectra were analyzed, and the feature of the *in situ* EC-NMR spectroscopy in practice was described in detail. The electrolysis electrode located at radio-frequency detection area of the NMR spectrometer reduced homogeneity of the magnetic field. Furthermore, the electrolysis current results in broadened spectral lines and loss of resolution. The working electrode consisting of a thin metal film and the electrolysis current parallel to the static magnetic field can overcome such shortcomings. Besides, several high-resolution methods in inhomogeneous fields were discussed and compared, such as intramolecular multiple quantum coherences, nutation echos, intermolecular nuclear Overhauser effects, and intermolecular multiple quantum coherences.

Keywords Electrochemistry; Nuclear magnetic resonance; Combination technique; *In situ*; High-resolution

* Corresponding author

(Received Feb. 8, 2010; accepted May 12, 2010)