

2021-06-28

## Design and Fabrication of the Electrolytic Cell with Silicon-Based Boron-Doped Diamond Electrode and Its Feasibility for *in-Situ* Nuclear Magnetic Resonance Study

Hao Peng

### Recommended Citation

Hui-Jun Sun, Hao Peng, Zhi-You Zhou, Lin-Fan Shen, Long Huang, Shuo-Hui Cao, Shi-Gang Sun. Design and Fabrication of the Electrolytic Cell with Silicon-Based Boron-Doped Diamond Electrode and Its Feasibility for *in-Situ* Nuclear Magnetic Resonance Study[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27(3): 232-238.

Lin-Fan Shen

DOI: *In-situ* EC-NMR technique can be used to monitor the electrochemical reaction process in real-time and to explore the reaction mechanism at the molecular level, which is a promising and non-destructive online detection technology. This article for the first time reports the design and production of *in-situ* EC-NMR electrolytic cell using silicon-based boron-doped diamond (Si/BDD) as the electrode. The detection zone is small and the thickness of the electrode material is thin, which accounts for the less hindrance to the radio frequency field, and correspondingly the less damage to the uniformity of the magnetic field. The developed EC-NMR electrolytic cell was tested, and a classic electrochemical reaction of electrooxidation from hydroquinone (QH<sub>2</sub>) to benzoquinone (Q) was used as a model system to study the entire dynamic process *in-situ*. After electrolysis of 0.1 mol·L<sup>-1</sup> QH<sub>2</sub> at a constant potential of 1.2 V for 64 min, it is detected that the characteristic peak intensity of QH<sub>2</sub> at 6.58 ppm was gradually decreased, and the characteristic Q peak at 6.83 ppm was gradually generated. The NMR spectrum peak did not split or broaden significantly during the reaction. The results demonstrate that the *in-situ* EC-NMR electrolytic cell designed and prepared in this paper can be effectively used for the qualitative and quantitative analyses of the reactants and products in electrochemical reactions, which thus will play an important role in the subsequent researches on electrochemical *in-situ* NMR spectroscopy.

Shi-Gang Sun  
1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005 Fujian, China.  
sgsun@xmu.edu.cn

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss3/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

[Article]

DOI: 10.13208/j.electrochem.200722

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 基于硅基硼掺金刚石电极的电化学-原位核磁共振波谱电解池的设计、制备与可行性研究

彭浩<sup>1</sup>, 孙惠军<sup>2</sup>, 周志有<sup>1</sup>, 申琳璠<sup>1</sup>, 黄龙<sup>3</sup>, 曹烁晖<sup>2\*</sup>, 孙世刚<sup>1\*</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学电子科学与技术学院, 福建 厦门 361005;

3. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106)

**摘要:** 电化学与核磁共振波谱联用技术(EC-NMR)可以实时监测电化学反应过程,从分子水平阐释反应机理,是一种非常有前景的无损在线检测技术。本文首次报道以硅基硼掺金刚石(Si/BDD)作为工作电极的原位EC-NMR三电极单室电解池的设计和制作。研究表明,由于尺寸 $12.5\text{ mm} \times 1.2\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的Si/BDD电极在核磁检测区的体积较小且电极材料厚度较薄,因此该电极对射频场的阻碍较小,对磁场均匀性破坏也相应较小。运用自制的EC-NMR电解池并以经典的对苯二酚(QH<sub>2</sub>)电氧化生成对苯二醌(Q)作为模型体系,原位研究了该电化学反应的整个动态过程。在1.2 V恒电位下电解 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  QH<sub>2</sub> 64分钟,监测到位于 $6.83\text{ ppm}$ 处的Q特征峰逐渐生成,反应过程中核磁谱峰未发生裂分或明显的展宽。结果表明,应用本文所设计并制备的原位EC-NMR电解池,可有效对电化学反应物和产物进行定性、定量分析,将可在后续的电化学原位核磁波谱研究中发挥重要作用。

**关键词:** 硅基硼掺金刚石;原位电化学核磁波谱联用技术;EC-NMR电解池;电氧化;对苯二酚

## 1 引言

光谱电化学技术可同时提供电化学信息与光谱信息,为研究电化学反应机理,鉴定反应中间体、产物提供十分重要的研究方法。目前,已发展了一系列重要的光谱电化学表征技术,如电化学原位紫外可见反射光谱<sup>[1]</sup>、电化学原位红外光谱<sup>[2]</sup>、电化学原位拉曼光谱<sup>[3]</sup>、电化学原位质谱<sup>[4]</sup>等。液相核磁共振波谱(NMR)作为一种无损检测技术,已在有机分子的鉴定中发挥了重要作用。电化学与核磁共振波谱联用技术(EC-NMR)可以为电化学反应过程分析及反应机理研究提供分子水平信息<sup>[5-6]</sup>,实时、原位监测电化学反应过程中各物质的分布

情况与其动态变化。目前,电化学与NMR的联用技术还未得到广泛应用,面临的巨大挑战是电极材料与磁场不兼容降低了磁场均匀性,使NMR的灵敏度和分辨率大幅度降低,从而极大地限制了原位EC-NMR的推广和应用<sup>[7]</sup>。已经报道的工作电极材料种类有限,多为碳材料、贵金属Au或Pt等,而且电极材料对磁场造成干扰的问题也未完全解决。硅基硼掺金刚石(Si/BDD)作为电极具有物理化学稳定性高、耐腐蚀性强、背景电流低等特性,被广泛用于电化学领域。对苯二酚/对苯二醌(QH<sub>2</sub>/Q)电化学反应是一个经典的两电子氧化还原反应<sup>[8-10]</sup>,QH<sub>2</sub>和Q都属于抗磁性物质,整个反应

引用格式: Peng H, Sun H J, Zhou Z Y, Shen L F, Huang L, Cao S H, Sun S G. Design and fabrication of the electrolytic cell with silicon-based boron-doped diamond electrode and its feasibility for *in-situ* nuclear magnetic resonance study. *J. Electrochem.*, 2021, 27(3): 332-338.

收稿日期: 2020-07-22, 修订日期: 2020-08-24. \* 通讯作者, Tel: (86-592)2181081, E-mail: shuohuicao@xmu.edu.cn; sgsun@xmu.edu.cn

国家重点研发计划项目(No. 2017YFA0206500)和国家自然科学基金项目(No. 21974117)资助

过程中不会产生影响磁场均匀性的物质,因此该反应经常被用于验证液相原位EC-NMR中电解池的可行性和性能<sup>[1]</sup>。

本文首次将 Si/BDD 电极引入液相原位 EC-NMR 研究,设计并制备出一种基于 Si/BDD 电极的液相原位 EC-NMR 电解池。该电解池将 Si/BDD 工作电极置于核磁检测区,对电极 Pt 丝和参比电极 Ag 丝分别位于工作电极两侧。位于核磁检测区的 Si/BDD 电极单面的表面积为 10 mm<sup>2</sup>,厚度 0.5 mm,这一尺寸可以减小其对射频场的阻碍。研究表明,Si/BDD 电极对磁场均匀性扰乱程度小。通过对苯二酚电氧化反应过程的液相原位 EC-NMR 监测,验证了运用所制备的原位 EC-NMR 电解池可以有利于物质的定性和定量分析。

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)、对苯二酚(QH<sub>2</sub>)、柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O)和无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)均购自于国药集团化学试剂有限公司,优级纯;氘代二甲基亚砜(d<sup>6</sup>-DMSO,99.9%)购自于青岛艾弗斯特科贸有限公司。

常规电化学实验在三电极玻璃电解池中进行,以铂黑为对电极,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极;原位 EC-NMR 实验在自制的液相原位 EC-NMR 电解池中进行。500 MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司)及其控制台(武汉中科牛津波谱技术有限公司);S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司);电化学工作站 CHI660D(上海辰华仪器有限公司)。直径 5 mm 和 10 mm 的核磁管分别购自于 Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司和青岛艾弗斯特科贸有限公司;玻碳电极(GC)购自于

天津艾达恒晟科技发展有限公司;碳纤维电极是从购自日本 TORAY 株式会社的碳纸上抽取的 4 根;Si/BDD 电极材料购自于成都锐新科技有限公司,其尺寸为 50 mm × 25 mm,其中单晶 Si 层厚 2 mm, BDD 层厚 2.5 μm,由于 Si 的厚度远大于 BDD 层的厚度,因此将 Si/BDD 电极的厚度表示为 2 mm。

### 2.2 Si/BDD 电极的加工及表面预处理

Si/BDD 电极的加工:通过 HW1601 型自动砂轮划片机将尺寸为 50 mm × 25 mm × 2 mm 的 Si/BDD 电极切割成 12.5 mm × 3 mm × 2 mm 的小块 Si/BDD 电极,再运用 FD-150 横向剪薄机削减 Si/BDD 电极的单晶 Si 面,剪薄深度 1.5 mm,再切割,经过微加工后的 Si/BDD 电极最终尺寸为 12.5 mm × 1.2 mm × 0.5 mm,如图 1 所示。其中,(a)、(c)、(d)和(g)面为 BDD 面,(e)为单晶 Si 面,(b)和(f)显示 Si/BDD 电极厚度的变化。

Si/BDD 电极表面预处理:如图 2 所示,将 4 ~ 5 块 Si/BDD 放入无水乙醇中浸泡一天,除去切割和剪薄加工中遗留下的有机胶,每隔 7 ~ 8 小时更换一次无水乙醇。然后用镊子取出,用 5% ~ 10% 的 HCl 水溶液或 5% ~ 10% 的柠檬酸水溶液浸泡一天活化 Si/BDD 电极,每隔 12 小时取出 Si/BDD 电极,每次取出的电极用超纯水反复冲洗 4 次以上,最后自然晾干备用。

### 2.3 Si/BDD 电极的电化学性能测试

Si/BDD 电极与玻碳电极的电化学性质表征是在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行的,循环伏安电位扫描范围为 -0.6 V ~ 1.25 V,参比电极为 Ag 丝,扫描速率 100 mV·s<sup>-1</sup>。实验前向溶液通 30 分钟左右的 N<sub>2</sub> 以除去溶液中的溶解氧,实验中仍然保持在 N<sub>2</sub> 的环境下进行。

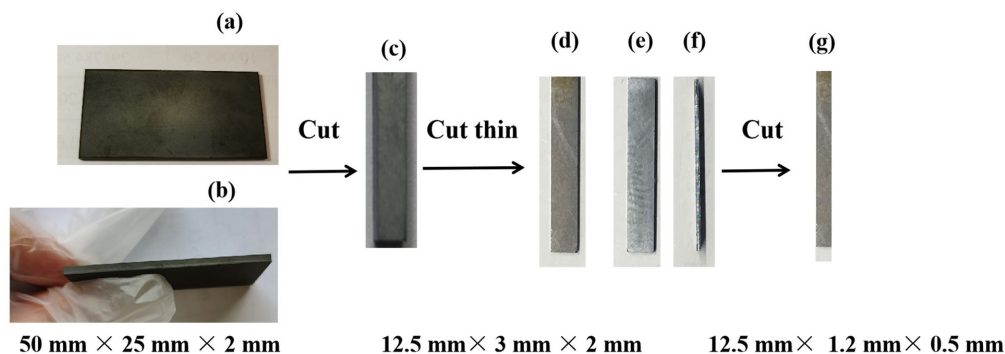


图 1 制备过程中 Si/BDD 电极外观变化(网络版彩图)

Figure 1 Photographs showing the changes of Si/BDD electrode during fabrication (color on line)

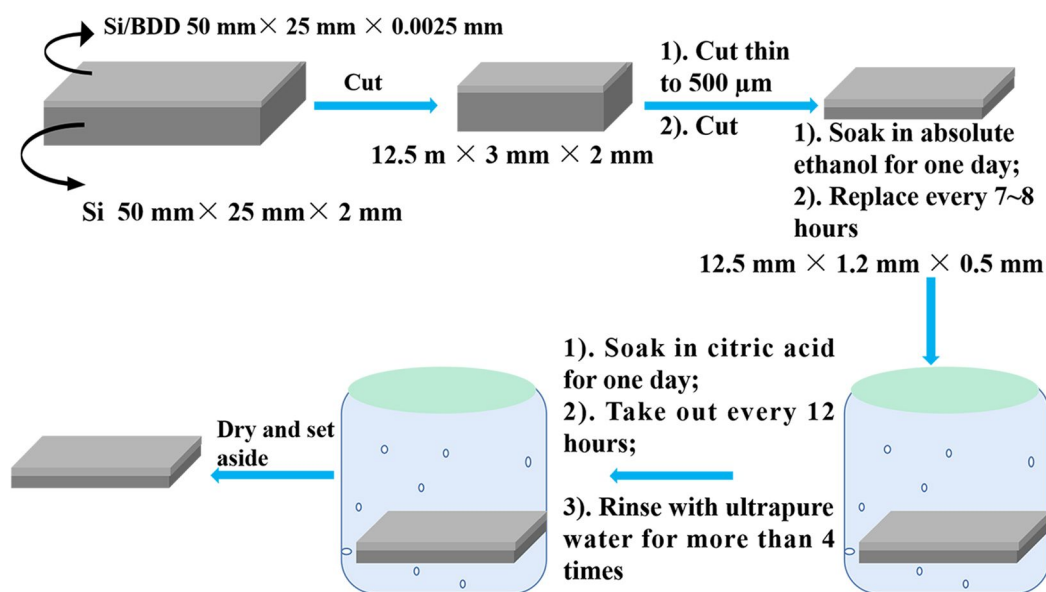


图 2 商用 Si/BDD 电极的加工和表面预处理流程图(网络版彩图)

Figure 2 Flow chart of micro machining and cleaning of commercial Si/BDD electrode (color on line)

## 2.4 Si/BDD 电极对磁场均匀性的影响

将碳纤维电极和 Si/BDD 电极分别置于装有 QH<sub>2</sub> 待测液的 5 mm 常规核磁管内,并分别测定 QH<sub>2</sub> 的核磁谱峰的半峰宽(FWHM)。测试中有且仅允许电极一端 10 mm 长度伸入核磁检测区,每次换样均重复锁场、调谐、匀场等操作,最后测试 QH<sub>2</sub> 的 FWHM 值,并与无电极时 QH<sub>2</sub> 的 FWHM 值进行比较。

实验选用预饱和和脉冲序列,所有谱图采集次数均为 1 次,预饱和脉冲 2 s,延迟时间为 0.5 s,采集时间为 2 s,90°脉冲所测值设为 8.65 μs。

## 2.5 液相原位 EC-NMR 电解池及其可行性和性能研究

液相原位 EC-NMR 电解池使用 12.5 mm × 1.2 mm × 0.5 mm 尺寸的 Si/BDD 作为工作电极,对电极和参比电极分别是外径 0.5 mm 的 Pt 丝和外径 0.5 mm 的 Ag 丝。原位电解池的池体由两部分组成,由上端 90 mm 长、外径 10 mm 和下端 85 mm 长、外径 5 mm 的两根核磁管烧结而成。其中,原位 EC-NMR 实验下端的核磁管内进行,并且仅允许 Si/BDD 电极约 10 mm 的长度置于核磁检测区。Si/BDD 电极一端(约 2.5 mm)与 Cu 丝依次用双面碳导电胶带、双导电铜箔胶带缠绕一圈,Cu 丝用聚四氟乙烯(PTFE)热缩管包裹,连接处用导电环氧树脂包覆,再用镊子压紧,超纯水冲洗 3 次以

上,晾干备用。利用双面碳导电胶良好的黏附性,将 Cu 丝与 Si/BDD 电极牢固连接。双导电铜箔胶带不仅可以确保 Si/BDD 电极与 Cu 丝连续导电性,还具有电磁屏蔽、防静电功能,即不会对核磁检测区的磁场造成较大的干扰。Ag 丝和 Pt 丝的一端分别通过电焊与两根铜丝的一端连接。

在进行原位实验前,首先在研制的 EC-NMR 电解池中研究 Si/BDD 在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> QH<sub>2</sub> 溶液中的电化学特性。通过循环伏安测试以确定 QH<sub>2</sub> 的氧化电位区间,即确定 *I-t* 测试时电位的选取区域。随后,在研制的 EC-NMR 电解池中进行原位 EC-NMR 测试,记录电化学反应过程中各物质的变化原位 NMR 谱图。

原位 EC-NMR 实验选用预饱和和脉冲序列,所有谱图采集次数均为 64 次,预饱和和脉冲 2 s,延迟时间为 2 s,采集时间为 2 s,90°脉冲所测值设为 8.65 μs。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Si/BDD 电极形貌结构及其电化学性能表征

图 3(A)和(B)分别是 Si/BDD 电极的 BDD 层不同放大倍率的 SEM 图像。从低倍率 SEM 图可以观察到表面较平滑、带有少许缺陷的 Si/BDD 电极薄膜;从高倍率 SEM 图,可以看出 BDD 层是由



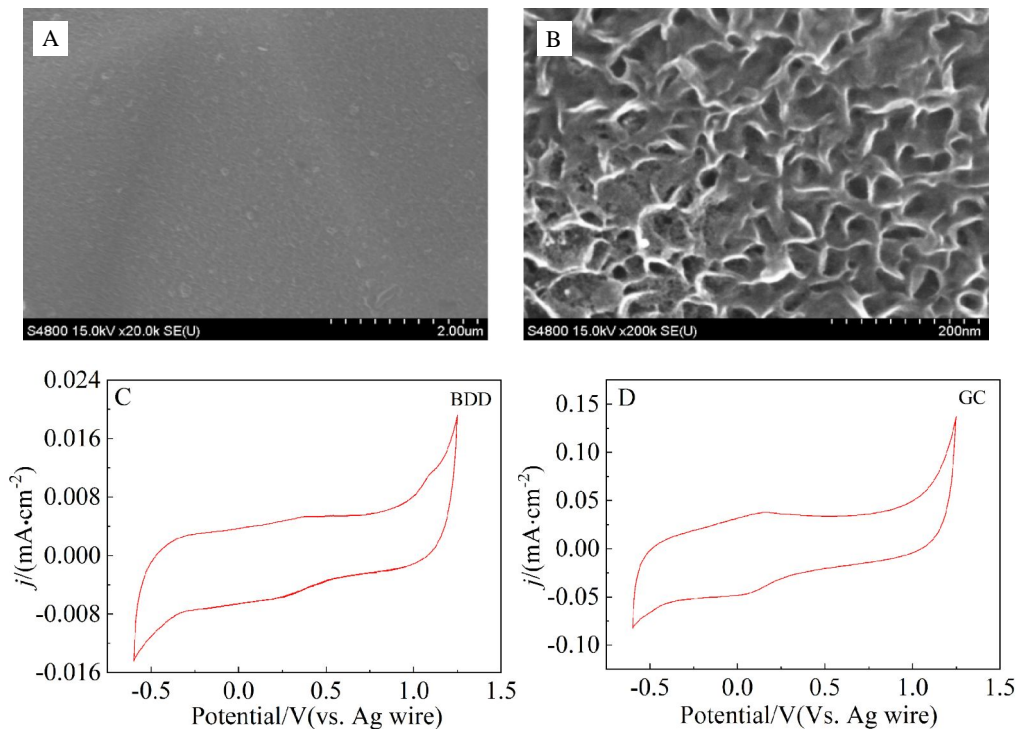


图 3 (A,B)Si/BDD 电极表面 SEM 图像,(C)Si/BDD 电极和(D)GC 电极在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线,电位扫描速率  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

Figure 3 (A, B) SEM images of Si/BDD electrode surface after micromachining and cleaning treatments; cyclic voltammograms of Si/BDD electrode (C) and GC electrode (D) in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solution, at a scan rate of  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

片状结构构成。图 3(C)、(D)分别是 Si/BDD 电极和 GC 电极在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  中的 CV 曲线,可以观察到 Si/BDD 电极的双电层结构形状与玻碳电极相似。

### 3.2 Si/BDD 电极材料对核磁信号的影响

核磁谱峰的半峰宽(FWHM)可以作为衡量电极材料对磁场均匀性影响的程度。待测物质的 FWHM 值越小,可视为其对磁场干扰越小。如图 4 所示, $\text{QH}_2$  的核磁谱峰为一个单峰,化学位移为  $6.58 \text{ ppm}$ 。比较不同电极材料位于核磁检测区时  $\text{QH}_2$  的 FWHM 值,由图 4 可知 Si/BDD 电极位于核磁检测区时,其对 NMR 谱线宽度影响小于碳纤维电极,表明 Si/BDD 电极对磁场均匀性的影响更小。另一方面,由于核磁谱峰的峰面积与位于核磁检测区的所测物质粒子数相关,对于同种浓度且同种待测物质,电极材料及其装置占核磁检测区的体积越小,位于核磁检测区待测物质的体积就越大,则待测物质的粒子数越多,核磁信号越强。相比于碳纤维电极,Si/BDD 电极占用核磁间区空间比碳纤维电极小,因此当 Si/BDD 电极位于核磁

检测区时, $\text{QH}_2$  的核磁信号较强。采用 Si/BDD 电极设计原位电解池,由于其体积较小、电极材料较薄,对核磁信号影响较小,从而不易发生谱峰重叠,对复杂物种的原位监测十分有利。

### 3.3 液相原位 EC-NMR 电解池及其可行性验证

三电极 EC-NMR 电解池实物图如图 5 所示(为了方便观察核磁管内部的结构,我们在原位核磁管内注入  $1 \text{ mL}$  的超纯  $\text{H}_2\text{O}$ ),对电极采用外径  $0.5 \text{ mm}$  的 Pt,外径  $0.5 \text{ mm}$  的 Ag 丝作参比电极,工作电极 Si/BDD 位于核磁检测区,Pt 丝和 Ag 丝分别位于核磁检测区上方且并排于 Si/BDD 电极两侧。

如图 6(A)所示,Si/BDD 电极在  $\text{QH}_2$  溶液中的 CV 曲线中给出明显的氧化、还原电流。在  $0.53 \text{ V}$  以上电位区间,随着电极电位升高, $\text{QH}_2$  的两个羟基去质子化并失去两个电子氧化生成 Q;在  $0.53 \text{ V}$  以下电位区间,随着电极电位降低,Q 与  $\text{H}_2\text{O}$  中氢键发生质子化相互作用,并得到两个电子还原生成  $\text{QH}_2$ 。曲线的氧化和还原电流峰不太明显,归因于在 EC-NMR 电解池中, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的电

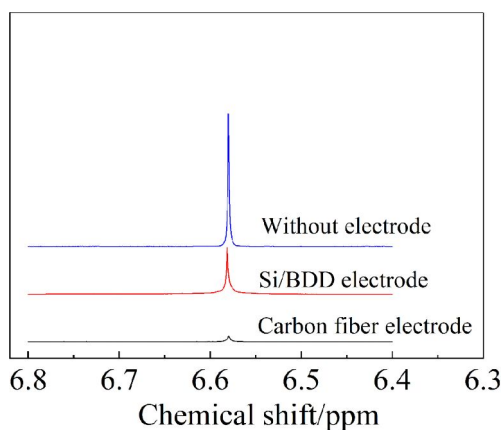


图 4 不同电极材料位于 NMR 检测区时  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{QH}_2$  的  $^1\text{H}$  NMR 波谱,  $\text{QH}_2$  的化学位移为 6.58 ppm。 $\text{QH}_2$  的 FWHM 值分别为: 无电极, 0.76 Hz; Si/BDD 电极, 1.15 Hz; 碳纤维电极, 1.83 Hz。(网络版彩图)

Figure 4  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{QH}_2$  with different electrode materials located in the NMR detection region, where the chemical shift of  $\text{QH}_2$  is 6.58 ppm. The FWHM values of  $\text{QH}_2$  are: without electrode, 0.76 Hz; Si/BDD electrode, 1.15 Hz; carbon fiber electrode, 1.83 Hz. (color on line)

位扫描速度条件下,体系电阻较大所致。选取位于  $\text{QH}_2$  氧化电位区间的 1.2 V 并在该电位下电解  $\text{QH}_2$  约 64 分钟,图 6(B)给出  $\text{QH}_2$  在恒电位 1.2 V 下电氧化反应的原位  $^1\text{H}$  NMR 谱图。随着反应的进行,位于 6.58 ppm 处的  $\text{QH}_2$  的谱峰未发生裂分或明显宽化,并且核磁谱峰化学位移未发生移动;延长氧化反应时间,约 6 分钟~12 分钟,位于 6.83 ppm 的 Q 核磁特征峰逐渐出现且核磁信号逐渐增强。该电解池装置  $^1\text{H}$  NMR 谱的分辨率可以将  $\text{QH}_2$  和 Q 的谱峰实现完全分离,有利于对其进行相应的定量分析。

### 4 结 论

本文设计和制备出基于 Si/BDD 电极的原位 EC-NMR 电解池,并通过实验验证了其可行性和适用性。研究结果显示运用所研制的 EC-NMR 电解池,可以监测  $\text{QH}_2$  氧化和还原反应的动态变化过程,证明基于 Si/BDD 电极的原位 EC-NMR 电解池可以有效对电化学反应过程中的物质进行实时原位定性、定量分析。基于 Si/BDD 电极的原位

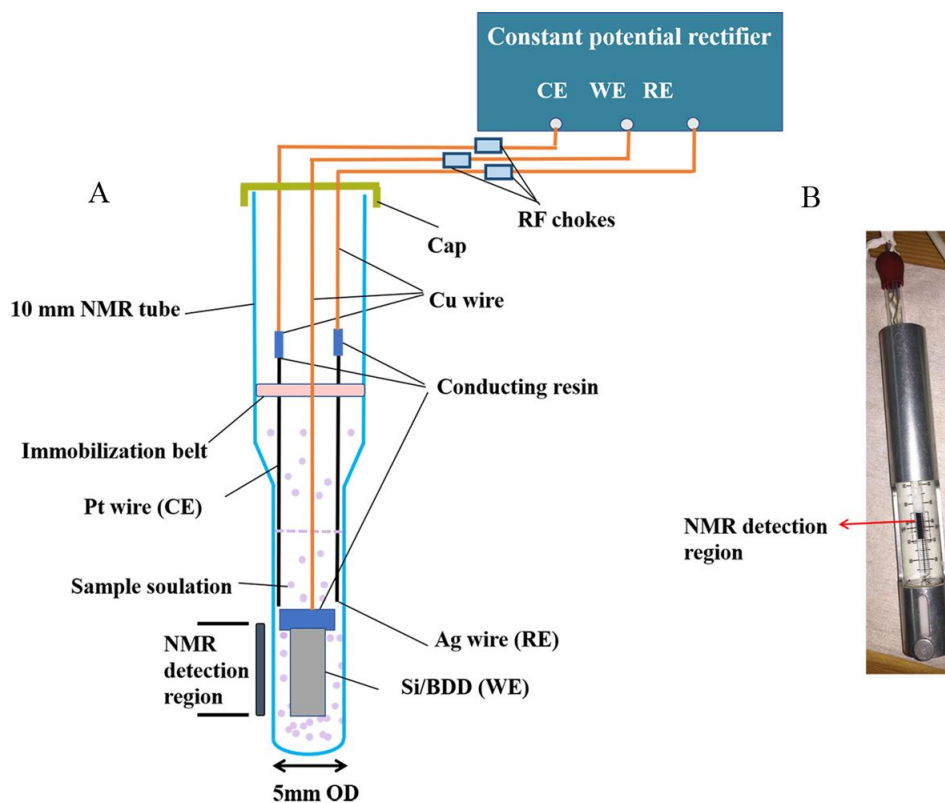


图 5 (A)基于 Si/BDD 电极的液相原位 EC-NMR 电解池示意图和(B)实物照片(网络版彩图)

Figure 5 (A) Schematic diagram of a liquid-phase *in-situ* EC-NMR electrolytic cell based on Si/BDD electrode as a working electrode and (B) the picture of the electrolytic cell device (color on line)

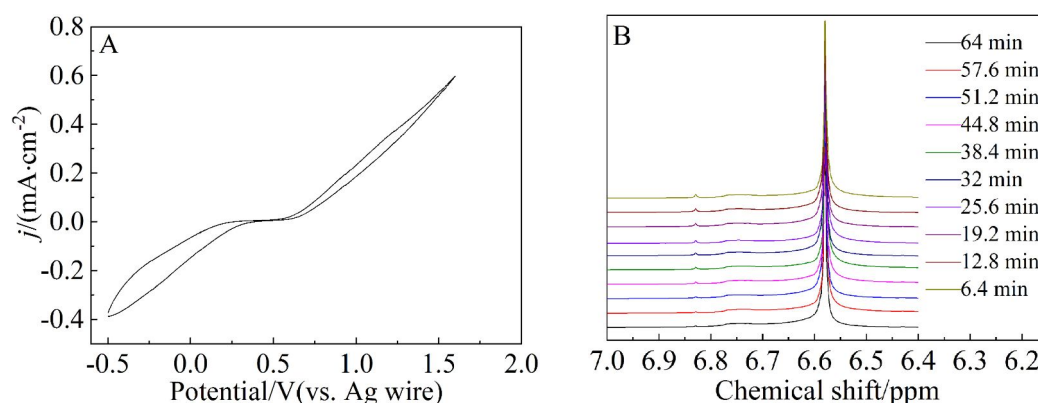


图6 在研制 EC-NMR 电解池中, (A) Si/BDD 电极在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{QH}_2$  含  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{d}^6\text{-DMSO}$  混合溶( $V_1:V_2 = 1:9$ )中的循环伏安图,扫描速度为  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (B)  $1.2 \text{ V}$  电解  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{QH}_2$  的原位  $^1\text{H}$  NMR 波谱。

**Figure 6** (A) CV curve of Si/BDD electrode in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{QH}_2$  containing  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{d}^6\text{-DMSO}$  mixed solution ( $V_1:V_2 = 1:9$ ), at a scanning rate of  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (B) The *in-situ*  $^1\text{H}$  NMR spectra recorded during the electrolysis of  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{QH}_2$  at a constant potential of  $1.2 \text{ V}$ . (color on line)

EC-NMR 电解池对磁场影响较小, 电解池结构和制作工艺简单, 便于推广应用。本论文的工作为原位 EC-NMR 技术提供了一种对磁场影响较小的 Si/BDD 电极材料, 所设计制备的原位 EC-NMR 电解池在分子水平研究电化学反应机理具有重要价值。可以预期, 应用该电解池可以对一些复杂的电化学反应进行原位监测, 例如复杂醇的电氧化反应、药物的氧化/还原反应机理等。

### 参考文献(References):

- [1] Li J T, Chen Q S, Sun S G. *In situ* microscope FTIR studies of methanol adsorption and oxidation on an individually addressable array of nanostructured Pt microelectrodes [J]. *Electrochim. Acta*, 2006, 52(18): 5725-5732.
- [2] Kanamura K, Toriyama S, Shiraishi S, Takehara Z. Studies on electrochemical oxidation of nonaqueous electrolytes using *in situ* FTIR spectroscopy. 1: The effect of type of electrode on on-set potential for electrochemical oxidation of propylene carbonate containing  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4$  [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142(5): 1383-1389.
- [3] Jeanmaire D L, Duynes R P V. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1977, 84(1): 1-20.
- [4] Diehl G, Karst U. On-line electrochemistry-MS and related techniques [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 373(6): 390-398.
- [5] Sun S G, Christensen P A, Wieckowski A. *In-situ* spectroscopic studies of adsorption at the electrode and electrocatalysis [M]. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [6] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (2nd ed) [M]. New York: John Wiley & Sons, 2001, 60(1): 669-676.
- [7] Tong Y J. *In situ* electrochemical nuclear magnetic resonance spectroscopy for electrocatalysis: Challenges and prospects [J]. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2017, 4(1): 60-68.
- [8] Hui Y H, Chng E L K, Chng C Y L, Poh H L, Webster R D. Hydrogen-bonding interactions between water and the one- and two-electron-reduced forms of vitamin K1: Applying quinone electrochemistry to determine the moisture content of non-aqueous solvents [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(4): 1523-1534.
- [9] Kim Y O, Jung Y M, Kim S B, Park S M. Two-dimensional correlation analysis of spectroelectrochemical data for p-benzoquinone reduction in acetonitrile [J]. *Anal. Chem.*, 2004, 76(17): 5236-5240.
- [10] Eggins B R. Interpretation of electrochemical reduction and oxidation waves of quinone-hydroquinone system in acetonitrile [J]. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1969, 21(21): 1267-1268.
- [11] Albert K, Dreher E L, Straub H, Rieker A. Monitoring electrochemical reactions by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy [J]. *Magn. Reson. Chem.*, 1987, 25(10): 919-922.

# Design and Fabrication of the Electrolytic Cell with Silicon-Based Boron-Doped Diamond Electrode and Its Feasibility for *in-Situ* Nuclear Magnetic Resonance Study

Hao Peng<sup>1</sup>, Hui-Jun Sun<sup>2</sup>, Zhi-You Zhou<sup>1</sup>, Lin-Fan Shen<sup>1</sup>,

Long Huang<sup>3</sup>, Shuo-Hui Cao<sup>2\*</sup>, Shi-Gang Sun<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University Xiamen 361005 Fujian, China;

2. School of Electronic Science and Engineering, Xiamen University Xiamen 361005, Fujian;

3. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, Yunnan, China)

**Abstract:** *In-situ* EC-NMR technique can be used to monitor the electrochemical reaction process in real-time and to explain the reaction mechanism at the molecular level, which is a promising and non-destructive online detection technology. This article for the first time reports the design and production of *in-situ* EC-NMR three-electrode single-chamber electrolytic cell using silicon-based boron-doped diamond (Si/BDD) as the working electrode. Research shows that the geometric size of Si/BDD electrode being 12.5 mm 1.2 mm 0.5 mm in the NMR detection zone is small and the thickness of the electrode material is thin, which accounts for the less hindrance to the radio frequency field, and correspondingly the less damage to the uniformity of the magnetic field. The developed EC-NMR electrolytic cell was tested, and a classic electrochemical reaction of electrooxidation from hydroquinone (QH<sub>2</sub>) to benzoquinone (Q) was used as a model system to study the entire dynamic process *in-situ*. After electrolysis of 0.1 mol·L<sup>-1</sup> QH<sub>2</sub> at a constant potential of 1.2 V for 64 min, it is detected that the characteristic peak intensity of QH<sub>2</sub> at 6.58 ppm was gradually decreased, and the characteristic Q peak at 6.83 ppm was gradually generated. The NMR spectrum peak did not split or broaden significantly during the reaction. The results demonstrate that the *in-situ* EC-NMR electrolytic cell designed and prepared in this paper can be effectively used for the qualitative and quantitative analyses of the reactants and products in electrochemical reactions, which thus will play an important role in the subsequent researches on electrochemical *in-situ* NMR spectroscopy.

**Key words:** Bi/BDD electrode; *in-situ* EC-NMR; EC-NMR electrolytic cell; electrooxidation; hydroquinone