

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.01.009

## 脉冲伏安法测定酸性镀铜液中氯离子

许程轶<sup>1</sup>, 王文昌<sup>1,2</sup>, 陈智栋<sup>1,2\*</sup>

(1. 常州大学 材料科学与工程学院 江苏 常州 213164;

2. 常州大学 石油化工学院 江苏 常州 213164)

**摘要:** 本文以三电极体系为基础,采用脉冲伏安法测定酸性镀铜液中Cl<sup>-</sup>的含量,考察了富集电位、富集时间、电解液中CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O浓度、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度和Cl<sup>-</sup>浓度对溶出峰电流密度的影响。实验结果表明,在酸性光亮镀铜液中,富集电位为0.30 V、富集时间为30 s时,Cl<sup>-</sup>的脉冲伏安法曲线峰形好,峰电流密度高,检测灵敏度高,Cl<sup>-</sup>检测限线性范围为0.1~20 mg/L,线性方程的方差为R<sup>2</sup>=0.9965,检测限为0.047 mg/L。本文所采用的脉冲伏安法测定酸性光亮镀铜液中Cl<sup>-</sup>含量灵敏度高、稳定性好并且抗干扰性强。利用此方法在实际生产过程中无需样品前处理即可对Cl<sup>-</sup>含量进行即时测定。

**关键词:** 脉冲伏安法;氯离子;镀铜液;硫酸铜

中图分类号: O655 文献标识码: A

## Determination of Chloride Ion in Acidic Copper Plating Bath by Pulse Voltammetry

XU Chengyi<sup>1</sup>, WANG Wenchang<sup>1,2</sup>, CHEN Zhidong<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The work aims to provide a no-pretreatment method for fast and accurate determination of chloride in copper plating baths. Based on the three-electrode system, the content of Cl<sup>-</sup> in acid copper plating solution was determined by the pulse voltammetry. The effects of enrichment potential, enrichment time, copper sulfate concentration, sulfuric acid concentration and chloride ion concentration on the pulse voltammetry curve were investigated. The experimental results indicated that the peak of Cl<sup>-</sup> in the pulse voltammetry curve exhibited a good shape when the enrichment potential was 0.30 V and the enrichment time was 30 s. Moreover, the current intensity showed a good correlation to the concentration of Cl<sup>-</sup> in the range of 0.1–20 mg/L and the variance of the linear equation is R<sup>2</sup>=0.9965, with a detection limit of 0.047 mg/L. The pulse voltammetry method developed in this research for detecting Cl<sup>-</sup> content in acid bright copper plating solution possesses a high sensitivity, good stability and strong anti-interference. With this method, the Cl<sup>-</sup> content can be measured immediately in the actual production process.

**Keywords:** pulse voltammetry; chloride ion; copper plating solution; copper sulfate

收稿日期: 2019-08-11

修回日期: 2019-09-19

通信作者: 陈智栋, email: zdchen@cczu.edu.cn

硫酸盐镀铜是当今工业生产中应用最广泛的一种镀液体系,它具有工艺简单、沉积速度快、成本低等优势。 $\text{Cl}^-$ 对于光亮镀铜是必不可少的一部分,镀液中 $\text{Cl}^-$ 浓度不同,所得到的铜镀层的光亮度和应力显著不同<sup>[1-2]</sup>。要获得高平整、高光亮的镀铜层,需严格控制镀液中 $\text{Cl}^-$ 的浓度,适量的 $\text{Cl}^-$ 能够促进阳极极化<sup>[3]</sup>,保证阳极正常溶解,避免出现溶解不均匀而产生铜粉的现象<sup>[4]</sup>,且适量的 $\text{Cl}^-$ 能够释放镀层的内应力<sup>[5]</sup>。 $\text{Cl}^-$ 浓度过高或者过低都会对电镀产生一定的影响,当 $\text{Cl}^-$ 浓度过低时会造成镀片某些区域出现“发黑”现象,当 $\text{Cl}^-$ 浓度过高时会造成镀层粗糙,甚至会产生树枝状条纹<sup>[6]</sup>。因此工业生产中一般将 $\text{Cl}^-$ 的浓度控制在20~80 mg/L<sup>[7]</sup>。

酸性镀铜液中 $\text{Cl}^-$ 常用的检测方法有沉淀滴定法<sup>[8]</sup>、莫尔法<sup>[9]</sup>、色谱法<sup>[10]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[11]</sup>、离子选择电极法<sup>[12]</sup>、脉冲安培法<sup>[13]</sup>、比浊法<sup>[14]</sup>等。然而,这些方法都具有一定的局限性,比如时效性低、操作繁琐、不能在线检测等。李成虹<sup>[14]</sup>在酸性镀液中加入 $\text{AgNO}_3$ ,与 $\text{Cl}^-$ 结合产生沉淀,通过比浊法来测定 $\text{Cl}^-$ 含量,这种方法是通过肉眼观察溶液浑浊度来确定 $\text{Cl}^-$ 含量,此种方法主观因素强,存在较大人为误差;步华等<sup>[6]</sup>人利用赫尔槽试片法进行电镀,并通过镀层颜色判断镀液中 $\text{Cl}^-$ 浓度的高低,这种方法同样存在人为判断的误差,且不能准确地给出 $\text{Cl}^-$ 浓度;胡荣宗等<sup>[15]</sup>采用离子色谱法快速准确测定酸性镀铜液中的氯离子浓度,但该方法必须进行相应的前处理来除去 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 从而避免 $\text{Cu}^{2+}$ 对阴离子色谱柱的毒害作用以及镀液中大量 $\text{SO}_4^{2-}$ 对后续检测 $\text{Cl}^-$ 的干扰,操作十分繁琐。因此,迫切需要一种简便快捷且准确可靠的检测镀液中 $\text{Cl}^-$ 方法。

利用脉冲伏安法测定镀液中 $\text{Cl}^-$ 含量的文献报道较少,本文利用电化学法操作简单,检测灵敏度高优点,建立了脉冲伏安法测定酸性镀铜液中 $\text{Cl}^-$ 含量的新方法。该法不仅能够快速准确地测定镀液中 $\text{Cl}^-$ 的含量,而且无需前处理即可进行测定,操作过程十分简便,为实际生产提供了一种不需前处理的在线快速测定镀液中氯离子含量的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI760E 双通道电化学工作站(上海辰华有限

公司);五水硫酸铜、硫酸、氯化钾、六水合硝酸镍(国药集团);七水合硫酸锌(上海凌峰化学试剂);硫酸铁(上海新宝精细化工厂);无水硫酸钠(江苏强盛功能化学股份有限公司)。所用试剂均为分析纯级,实验所用水为去离子水。

### 1.2 实验方法

采用三电极体系,以银电极为工作电极(WE),铂片电极为辅助电极(CE), $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 电极为参比电极(RE)。将三电极体系置于含有一定浓度 $\text{Cl}^-$ 的硫酸铜和硫酸的电解液中进行富集,富集完成后将电极用去离子水洗净,然后将该三电极体系置于10 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的溶出液中进行脉冲伏安法扫描。脉冲伏安扫描条件为:初始电位0.30 V,终止电位-0.30 V,电位增量4.0 mV,脉冲宽度60.0 ms,采样宽度20.0 ms,脉冲周期0.2 s。记录-0.30~0.30 V电压范围内的 $\text{Cl}^-$ 脉冲伏安法曲线,根据 $\text{Cl}^-$ 的溶出峰电流密度计算 $\text{Cl}^-$ 浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氯离子的检测机理

采用脉冲伏安法对经过不同方式富集的银电极进行电化学表征。图1中的曲线a为银电极在含有5 mg/L  $\text{Cl}^-$ 的电解液(10 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、10 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )中静置30 s后,在10 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶出液中扫描所得脉冲伏安图。曲线b为银电极以0.30 V在不含 $\text{Cl}^-$ 的电解液(10 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、10 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )中富集30 s后,在10 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的溶出液中扫描所得的脉冲伏安图。曲线c为银电极以0.30 V在含有5 mg/L  $\text{Cl}^-$ 的电解液(10 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、10 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )中富集30 s后,在10 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶出液中扫描所得脉冲伏安图。从图中曲线a,b可以看出在溶出电位范围内没有明显的溶出峰,从图中c曲线可以看出在0.043 V电位处有明显的溶出峰。曲线a、b的结果表明不施加富集电位和富集液中不含 $\text{Cl}^-$ 时,电极表面不会产生 $\text{AgCl}$ ,无法检测到对应的溶出峰。曲线c的结果表明,在富集时施加一定富集电位可使电极表面 $\text{Ag}$ 单质氧化成 $\text{Ag}^+$ ,并与溶液中的 $\text{Cl}^-$ 反应生成不溶物 $\text{AgCl}$ 沉积在电极表面,从而在溶出过程中能够出现较大的 $\text{AgCl}$ 的溶出峰。综上所述,以银电极为工作电极的三电极体系,利用脉冲伏安法检测溶液中的 $\text{Cl}^-$ ,在富集过程中对工

作电极上施加一定的富集电位,有利于提高检测氯离子的能力,为快速准确地检测溶液中的 $\text{Cl}^-$ 提供了有效的保障。

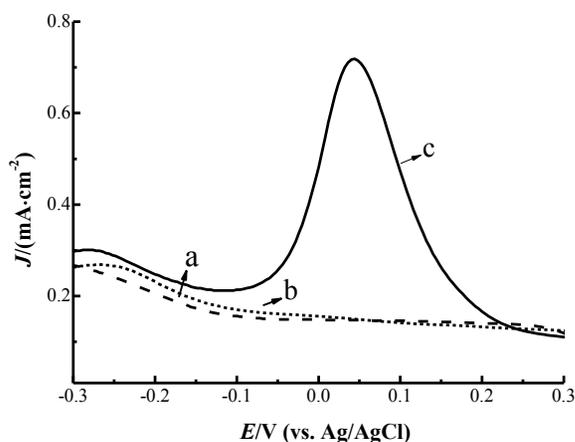


图1 银电极在不同条件下的脉冲伏安曲线

## 2.2 富集电位对溶出峰电流密度的影响

将银电极置于含有 $5\text{ mg/L Cl}^-$ 的 $10\text{ g/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $10\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ 电解液中对不同的富集电位进行了考察。由图2可以看出,富集电位在 $0\sim 0.30\text{ V}$ 范围内,溶出峰值电流密度随着富集电位的增大而增大,这是由于随着富集电位的增大加速了电极表面 $\text{Ag}$ 氧化成 $\text{Ag}^+$ 的速率,从而加速了电极表面 $\text{AgCl}$ 的生成;由图3可看出随着富集电位的增大,溶出峰电流密度呈现先增大后减小的趋势,并且当富集电位为 $0.30\text{ V}$ 时取得最大值。从溶出峰的电位可以看出,随着富集电位的增大,溶出峰呈现左移趋势,这种现象的出现主要是由于随着富集电位的增大,电极表面生成的 $\text{AgCl}$ 变多, $\text{AgCl}$ 在电极表面的还原反应受其沉积量的控制。当富集电位在 $0.30\sim 0.45\text{ V}$ 时,溶出峰的电流密度随着富集电位的增大而减小,并且溶出峰位置呈现右移趋势,这是由于在富集过程中过大的电位会将电极表面部分 $\text{Ag}$ 氧化生成 $\text{Ag}_2\text{O}$ ,减少了电极表面 $\text{AgCl}$ 的生成。综上所述,本实验选取 $0.30\text{ V}$ 为最佳富集电位。

## 2.3 富集时间对溶出峰电流密度的影响

将银电极置于含有 $5\text{ mg/L Cl}^-$ 的 $10\text{ g/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $10\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ 电解液中对不同富集时间进行了考察。由图4、5可以看出,在富集过程中,随着富集时间的延长,溶出峰电流呈现急剧上升的趋势,当富集时间超过 $30\text{ s}$ 后峰电流值几乎保持不变,这可能是在富集过程中电极表面生成的 $\text{AgCl}$

已达到饱和,故在溶出过程中溶出峰值电流密度几乎不变。故本实验选取 $30\text{ s}$ 为最佳富集时间。

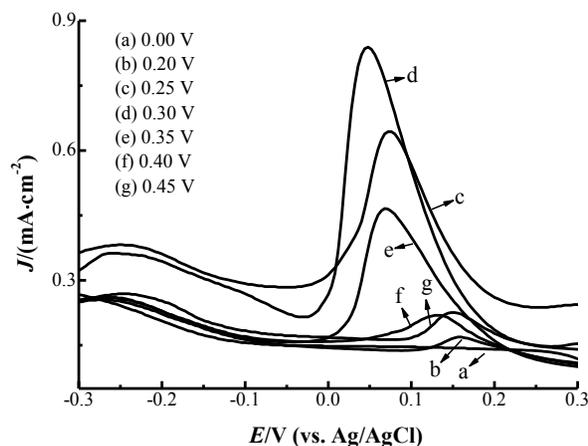


图2 不同富集电位下银电极的脉冲伏安曲线

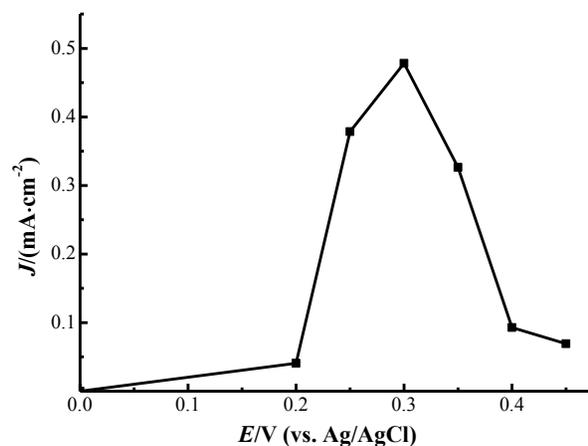


图3 富集电位对溶出峰电流密度的影响图

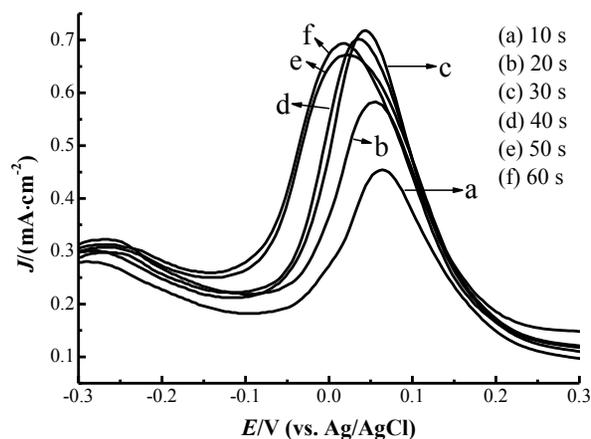


图4 不同富集时间下银电极的脉冲伏安曲线

## 2.4 硫酸铜浓度对溶出峰电流密度的影响

将银电极置于不同硫酸铜浓度的电解液中,该溶液中 $\text{Cl}^-$ 浓度为 $5\text{ mg/L}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度为 $10\text{ g/L}$ ,以

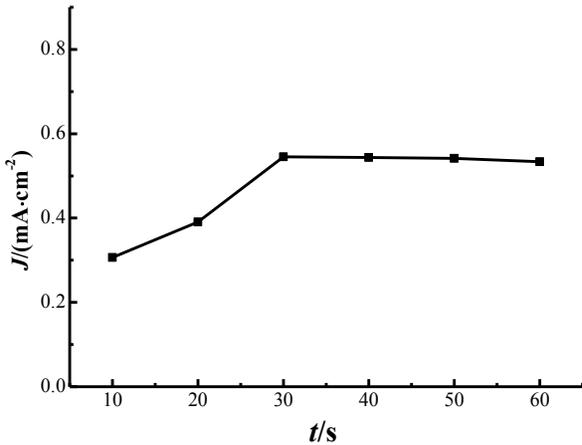


图5 富集时间对溶出峰电流密度的影响图

0.30 V 的电位进行富集,富集时间为30 s,然后在溶出液(10 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)中进行脉冲伏安法扫描,测得结果。

由图6、7可看出,在硫酸铜浓度为0~50 g/L时,溶出峰电流密度几乎不受硫酸铜浓度改变的影响,但进一步增大其浓度,溶出峰电流密度呈现下降趋势,这可能是由于当溶液中Cu<sup>2+</sup>浓度提高时,Cu<sup>2+</sup>会与溶液中的Cl<sup>-</sup>络合形成了稳定的配合物CuCl<sup>+</sup>,使得能够与Ag<sup>+</sup>反应生成AgCl的游离Cl<sup>-</sup>减少<sup>[16]</sup>,最终影响电极表面AgCl的生成,导致检测出的溶出峰电流密度降低。从该实验结果可知,50 g/L以下的硫酸铜浓度,对氯离子的测定不产生影响。由于实际生产中硫酸铜镀液中硫酸铜的浓度一般均低于250 g/L,所以如果将硫酸铜镀液稀释10倍,则硫酸铜浓度不会影响氯离子的测定。

### 2.5 硫酸浓度对溶出峰电流密度的影响

将银电极置于不同H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度的硫酸铜电解液中,溶液中Cl<sup>-</sup>浓度为5 mg/L,CuSO<sub>4</sub>浓度为10 g/L,以0.30 V的电位进行富集,富集时间为30 s,然后在溶出液(10 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)中进行脉冲伏安法扫描,测得结果。

从图8、9中可以看出,随着H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度的增加,溶出峰的电流密度虽略有增加但变化幅度不大(变化幅度小于5%),这说明硫酸铜电解液中H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度的变化,不影响富集过程中电极表面AgCl的生成,因而不影响Cl<sup>-</sup>离子的测定。

### 2.6 线性范围和检测限

在含10 g/L CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O和10 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的底液中添加KCl,配制出Cl<sup>-</sup>浓度分别为0、0.1、2.0、4.0、

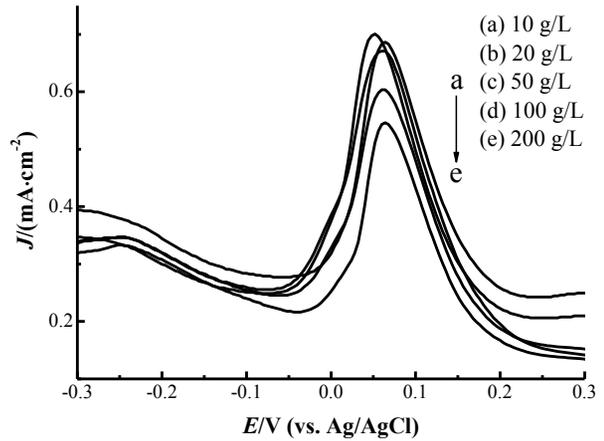


图6 不同硫酸铜浓度下银电极的脉冲伏安曲线

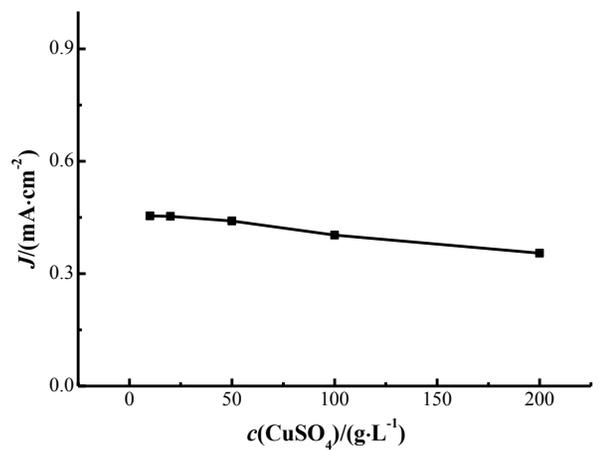


图7 硫酸铜浓度对溶出峰电流密度的影响图

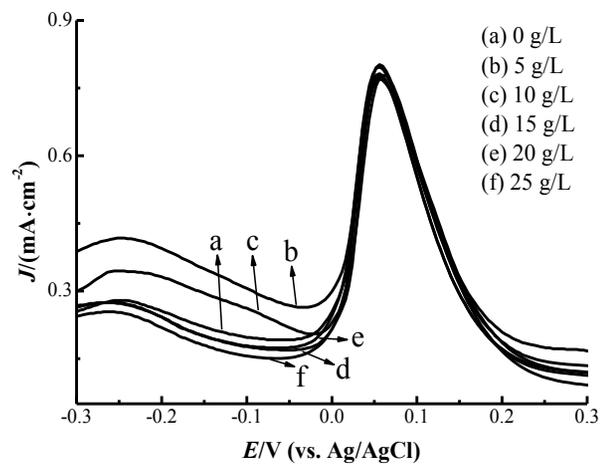


图8 电解液中不同硫酸浓度下银电极的脉冲伏安曲线

6.0、8.0、10.0、15.0、20.0 mg/L的电解液,将银电极置于电解液中,以0.30 V的电位进行富集,富集时间为30 s,在溶出液(10 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)中进行脉冲伏安法扫描,测得结果。

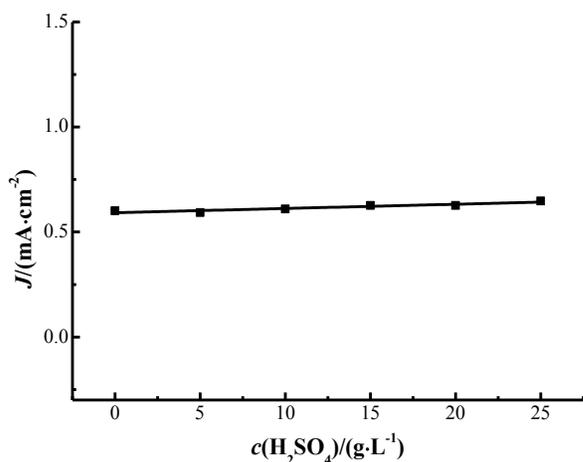


图9 电解液硫酸浓度对溶出峰电流密度的影响图

由图10可看出,当电解液中 $\text{Cl}^-$ 浓度增加时,溶出峰电流密度随着电解液中 $\text{Cl}^-$ 浓度的增大而增大,并由图11可知,电解液中 $\text{Cl}^-$ 浓度在0.1~20 mg/L的范围内与溶出峰电流密度呈一定线性关系,线性方程为: $J(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})=0.01268+0.08511C(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ ,方差为 $R^2=0.9965$ ,该方法检测限为0.047 mg/L。另外,从图10还可看出溶出峰电位随着 $\text{Cl}^-$ 浓度的增大而发生负移,这主要是由于随着 $\text{Cl}^-$ 浓度的增大,电极表面生成的 $\text{AgCl}$ 变多, $\text{AgCl}$ 在电极表面的还原反应受其沉积量的控制。

## 2.7 干扰离子对氯离子测定的影响

在酸性光亮镀铜工业,在电镀液中随着时间的推移,会产生一些杂质离子,如 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 及 $\text{NO}_3^-$ 等,本文采用脉冲伏安法考察了上述四种离子对检测 $\text{Cl}^-$ 的干扰影响。在含有5 mg/L  $\text{Cl}^-$ 的电解液中分别加入200 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$ 、400 mg/L  $\text{Zn}^{2+}$ 、2000 mg/L  $\text{Ni}^{2+}$ 和2000 mg/L  $\text{NO}_3^-$ ,检测结果如表1所示。从检

表1 干扰离子对测定氯离子的影响

| 干扰离子             | 干扰离子浓度/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 初始氯离子浓度/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 氯离子浓度测定值/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 相对标准偏差RSD/<br>%( $n=3$ ) |
|------------------|--|---|--|--------------------------|
| $\text{Fe}^{3+}$ | 200.00                                       | 5.00  | 5.04   | 3.23                     |
| $\text{Zn}^{2+}$ | 400.00                                       | 5.00  | 4.95   | 3.44                     |
| $\text{Ni}^{2+}$ | 2000.00                                      | 5.00  | 5.03   | 1.85                     |
| $\text{NO}_3^-$  | 2000.00                                      | 5.00  | 4.99   | 3.42                     |

## 2.8 实际样品检测

本文采用脉冲伏安法测定了某企业酸性光亮镀铜液中 $\text{Cl}^-$ 的含量,并进行了加标回收实验。实验移取1.00 mL镀铜液至10.00 mL容量瓶中,并用

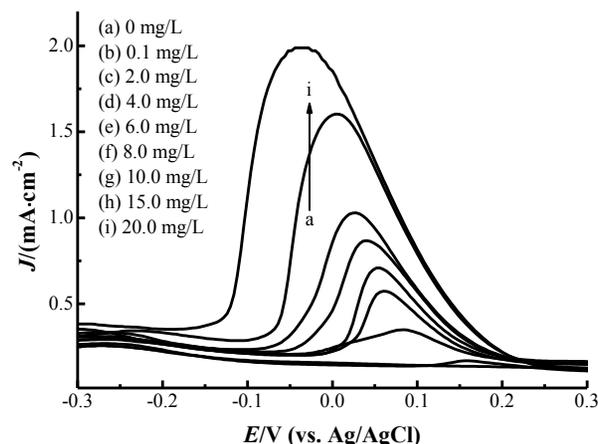


图10 不同氯离子浓度下银电极的脉冲伏安曲线

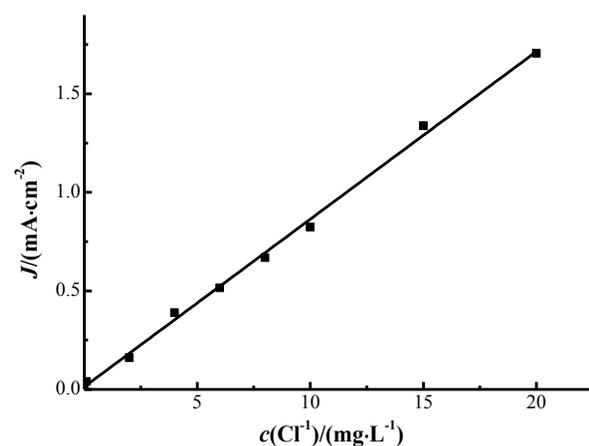


图11 氯离子浓度对溶出峰电流密度的影响图

测结果可知,上述四种共存离子的存在对 $\text{Cl}^-$ 的检测没有影响( $RSD<5\%$ ),而在实际工业生产中酸性光亮镀铜液中这些共存离子的量远小于干扰实验的添加量,这说明本文所开发的测定酸性镀铜液中氯离子含量的方法具有较强的抗干扰能力,可用于酸性光亮镀铜液中氯离子的测定。

去离子水将其稀释至刻度后转移至50.00 mL烧杯中,将三电极体系置于该烧杯中,在0.30 V电位下,富集30 s,然后在溶出液(10 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )中进行脉冲伏安法扫描,测得结果。每组样品平行测定三

次,其加标回收结果如表2所示,Cl<sup>-</sup>的加标回收率为99.17~103.50%。经对该企业酸性光亮镀铜液中Cl<sup>-</sup>的量进行分析,检测结果为50.10 mg/L,符合

电镀生产中对氯离子含量的要求。上述结果说明,本文所开发的方法具有良好的准确性,可用于酸性镀铜液中的氯离子测定。

表2 酸性镀铜液中氯离子测定的加标回收实验结果

| 样品         | 加标值/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 测定值/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 回收率/<br>% | 相对标准偏差 RSD/<br>%(n=3) |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| 稀释10倍酸性镀铜液 | 2.00                          | 2.07                          | 103.50    | 2.96                  |
|            | 4.00                          | 4.03                          | 100.75    | 3.60                  |
|            | 6.00                          | 5.95                          | 99.17     | 3.56                  |
|            | 8.00                          | 8.13                          | 101.63    | 2.03                  |

### 3 结论

本文采用脉冲伏安法,以银电极为工作电极,铂片电极为辅助电极,Ag/AgCl电极为参比电极构成三电极体系,建立了一个快速测定酸性镀铜液中氯离子含量的方法,该方法无需样品前处理即可直接测定氯离子含量。研究表明,当氯离子浓度在0.1~20 mg/L范围内时具有较好的线性关系,方差为 $R^2=0.9965$ ,检测限为0.047 mg/L。与其他检测方法相比该方法稳定性好、抗干扰能力强、灵敏度高、操作简便,并且不需前处理就可直接进行检测。该方法可用于酸性镀铜液中氯离子含量的在线测定,并且具有在其它酸性镀液中应用的巨大潜力。

### 参考文献

- [1] Reid J D, David A P. Impedance behavior of a sulfuric acid-cupric sulfate/copper cathode interface [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1987, 134(6): 1389-1394.
- [2] Farmer J C. Underpotential deposition of copper on gold and the effects of thiourea studied by AC impedance [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(11): 2640-2648.
- [3] 刘烈炜, 吴曲勇, 卢波兰, 等. 氯离子对酸性镀铜电沉积的影响 [J]. 电镀与环保, 2004, 24(5): 7-9.
- [4] Mirkova L. Anodic behaviour of copper during electrorefining using a rotating ring-disc electrode [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1994, 24(5): 420-425.
- [5] 李立清, 安文娟, 王义. MPS 和氯离子在电镀铜盲孔填充工艺中的作用机理 [J]. 表面技术, 2018, 47(5): 122-129.
- [6] 步华, 杭东良. 氯离子在酸性光亮铜镀液中的作用及其浓度控制 [J]. 材料保护, 2003, 36(11): 72-72.
- [7] 黄业, 谢静静, 唐春保. 酸性光亮镀铜溶液降低氯离子浓度的处理方法 [J]. 广东化工, 2017, 44(7): 149-149.
- [8] 张雨青. 电位法测定循环水中的氯离子 [J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1659-1662.
- [9] 佟琦, 高丽华. 莫尔法与自动电位滴定法测定水中氯离子含量的比较 [J]. 工业水处理, 2008, 28(11): 69-71.
- [10] 周游, 叶蔓莉. 离子色谱法测定水中氟和氯 [J]. 广东化工, 2018, 45(18): 176, 167.
- [11] Guarda A, Aramendía M, Andrés I, et al. Determination of chlorine via the CaCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry and direct solid sample analysis [J]. Talanta, 2017, 162: 354-361.
- [12] Bujes-Garrido J, Arcos-Martínez M J. Development of a wearable electrochemical sensor for voltammetric determination of chloride ions [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 240: 224-228.
- [13] Chen X, Chu B, Xi H, et al. Determination of chlorine ions in raw milk by pulsed amperometric detection in a flow injection system [J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(11): 9647-9658.
- [14] 李成虹. 镀铜溶液中硫酸铜, 铁离子及氯离子测定方法的改进 [J]. 电镀与精饰, 2005, 27(1): 41-42.
- [15] 胡荣宗, 吕建平. 离子色谱法测量酸性镀铜液中微量的氯离子 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2000, 39(6): 798-802.
- [16] Sanz L, Palma J, García-Quismondo E, et al. The effect of chloride ion complexation on reversibility and redox potential of the Cu (II)/Cu (I) couple for use in redox flow batteries [J]. Journal of Power Sources, 2013, 224: 278-284.