Tổng hợp Fe_2O_3 bằng phương pháp sol-gel ứng dụng cho pin sắt - khí

Phạm Thị Thủy Triều, Bùi Thị Hằng*

Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 4/5/2018; ngày chuyển phản biện 10/5/2018; ngày nhận phản biện 11/6/2018; ngày chấp nhận đăng 15/6/2018

Tóm tắt:

Để tìm ra vật liệu phù hợp làm điện cực âm cho pin sắt - khí, bột Fe_2O_3 đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ nguyên vật liệu ban đầu $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và axit oxalic $C_2H_2O_4.2H_2O$. Sản phẩm thu được có cấu trúc α-Fe_2O_3 với dạng hạt tự do kích thước nanomet được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và hiển vi điện tử quét (SEM). Vật liệu Fe_2O_3 chế tạo được đã được đo đặc trưng điện hóa để đánh giá khả năng ứng dụng của nó trong pin sắt - khí. Phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) chỉ ra vật liệu Fe_2O_3 chế tạo được có các đỉnh oxy hóa - khử sắc nhọn hơn so với bột nano Fe_2O_3 thương mại, đặc biệt các đỉnh khử của nó được tách biệt khỏi đỉnh sinh khí hyđrô trong quá trình nạp. Acetylene black cácbon (AB) được sử dụng làm chất phụ gia điện cực đã làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa của sắt, dẫn đến tăng cường độ dòng oxy hóa - khử, do vậy cải thiện khả năng chu trình hóa của điện cực Fe_2O_3/AB. Bột nano Fe_2O_3 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel thể hiện đặc trưng điện hóa tốt hơn hẳn bột Fe_2O_3 thương mại.

Từ khóa: **điện cực Fe_2O_3/AB, nano Fe_2O_3, phương pháp sol-gel, pin sắt - khí.**

Chỉ số phân loại: **2.5**

Đặt vấn đề

Pin kim loại/khí sạc lại đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu do chúng có năng lượng lý thuyết cao hơn các loại pin khác [1]. Trong số các loại pin kim loại/khí, pin sắt - khí đã nhận được sự chú ý đáng kể vì dung lượng riêng lý thuyết cao (960 mAh/g), tuổi thọ dài, độ ổn định điện hóa cao, chi phí thấp và thân thiện với môi trường [2-5]. Mặc dù có những lợi thế như vậy, nhưng khả năng ứng dụng vào thực tế của pin sắt - khí vẫn bị giới hạn bởi tính không ổn định nhiệt động lực học của sắt trong môi trường kiềm [6], tốc độ phóng thấp, phản ứng sinh khí hydro xảy ra đồng thời với phản ứng khử sắt trong quá trình nạp, dẫn đến hiệu suất phóng - nạp của pin thấp [7-16]. Nhiều nghiên cứu cho thấy, việc bổ sung một số phụ gia cho điện cực và dung dịch điện ly giúp cải thiện các tồn tại nêu trên của pin sắt - khí [17-26].

Trong pin sắt - khí, điện cực sắt đóng vai trò quan trọng, quyết định dung lượng, hiệu suất của pin. Việc tìm ra phương pháp chế tạo nguyên liệu oxit sắt giá thành thấp, độ sạch cao, chất lượng tốt… là khâu quan trọng giúp sớm thương mại hóa sản phẩm. Vì vậy mục tiêu của nghiên cứu này là sử dụng phương pháp sol-gel để tổng hợp bột Fe_2O_3 có kích thước nanomet từ nguyên vật liệu ban đầu sắt nitrat $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và axit oxalic $C_2H_2O_4.2H_2O$ [27]. Đây là một phương pháp đơn giản, dễ thực hiện, rẻ tiền và có thể tạo ra một lượng lớn oxit sắt trong mỗi lần chế tạo. Bột Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp này sẽ khắc phục những hạn chế của điện cực sắt, giúp giảm chi phí sản xuất pin sắt - khí.

Thực nghiệm

Bột α-Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel như sau: $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Aldrich), axit oxalic $C_2H_2O_4.2H_2O$ (Aldrich) được hòa tan trong dung môi ethanol. Tiếp đến, dung dịch axit được nhỏ giọt vào dung dịch muối sắt. Hỗn hợp dung dịch sau đó được duy trì ở nhiệt độ 60°C cho đến khi gel được hình thành. Các gel này được lọc rửa sạch, sấy khô ở 60°C và ủ ở nhiệt độ 400°C để thu được bột oxit sắt. Cấu trúc hạt α-Fe_2O_3 sau khi tổng hợp được xác định bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD); hình thái học của chúng được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Để xác định tính chất điện hoá của oxit sắt vừa tổng hợp được, lá điện cực được chế tạo bằng cách nghiền trộn 90% bột α-Fe_2O_3 và 10% chất kết dính polytetraflouroethylene (PTFE; Daikin Co.), sau đó cán mỏng ra với độ dày khoảng 1 mm. Để so sánh tính chất điện hóa của điện cực α-Fe_2O_3 vừa tổng hợp được với sản

*Tác giả liên hệ: Email: hang@itims.edu.vn

Sol-gel synthesised Fe_2O_3 applying for iron - air battery

Thi Thuy Trieu Pham, Thi Hang Bui*

International Training Institute for Material Science, Hanoi University of Science and Technology

Received 4 May 2018; accepted 15 June 2018

Abstract:

To find the suitable materials for Fe-air battery cathode, Fe_2O_3 powder was synthesised by the sol-gel method from the precursors $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ and oxalic acid $C_2H_2O_4.2H_2O$. The obtained product were α-Fe_2O_3 with free shape nanoparticles determined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic scan (SEM). The fabricated Fe_2O_3 powder was gone through the electrochemical measurement to evaluate their applicability in the Fe-air batteries. The Cyclic voltammetry (CV) showed that the prepared Fe_2O_3 had sharper redox peaks than those of commercial Fe_2O_3 products, especially their reduction peaks were separated from hydrogen evolution peaks during charging. Acetylene black carbon (AB) used as an electrode additive enhanced the oxidation reaction rate of iron, leading to increase the redox current, thereby improving the cyclability of the Fe_2O_3/AB electrode. The Fe_2O_3 nanopowder synthesised by sol-gel method presented the better electrochemical properties than commercial products.

Keywords: **Fe_2O_3/AB electrode, Fe_2O_3 nanoparticles, iron-air battery, sol-gel method.**

Classification number: **2.5**

phẩm thương mại, lá điện cực Fe_2O_3 sử dụng bột Fe_2O_3 thương mại kích thước nanomet của hãng Wako cũng được chế tạo theo cách tương tự. Các điện cực Fe_2O_3 được cắt từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn mỏng có đường kính 1 cm. Đĩa điện cực sau đó được ép lên vật liệu dẫn dòng là lưới Titanium với lực ép khoảng 150 kg/cm^2 để gắn chặt điện cực vào lưới Titanium.

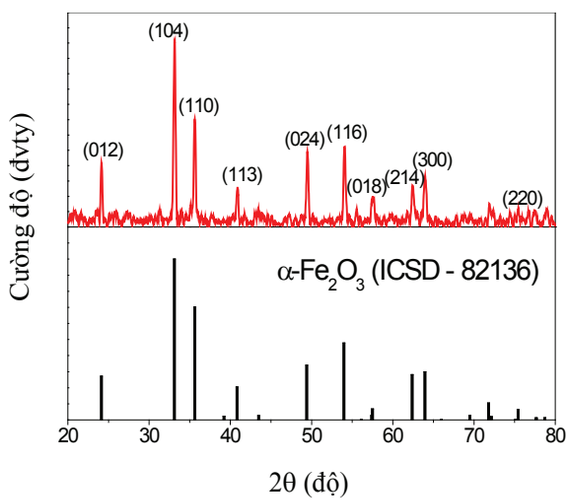
Để nghiên cứu ảnh hưởng của chất phụ gia AB đến đặc trưng điện hóa của của điện cực Fe_2O_3, điện cực Fe_2O_3/AB được chế tạo bằng phương pháp tương tự với tỷ lệ % khối lượng Fe_2O_3:AB:PTFE = 45:45:10. Các điện cực Fe_2O_3/AB này cũng được cắt ra từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn có đường kính 1 cm, sau đó ép lên lưới Titanium với lực ép khoảng 150 kg.

Các phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện trong cell 3 điện cực với Fe_2O_3 hoặc Fe_2O_3/AB là điện cực làm việc (WE), Pt là điện cực đối (CE) và Hg/HgO là điện cực so sánh (RE). Dung dịch điện ly là KOH 8M. Các phép đo CV được thực hiện với tốc độ quét 5 mV/s và thế quét trong khoảng từ -1,3 đến -0,1 V.

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc tinh thể và hình thái học vật liệu

Để xác định cấu trúc vật liệu oxit sắt tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel, phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện, kết quả được thể hiện trên hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện ở các góc 2θ= 24,13°; 33,11°; 35,61°; 40,83°; 49,41°; 53,99°; 57,49°; 62,38° và 63,96° thể hiện cho các mặt (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) và (300) tương ứng. So sánh với dữ liệu chuẩn, các đỉnh này đặc trưng cho cấu trúc α-Fe_2O_3 theo ICSD - 82136. Ngoài các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc α-Fe_2O_3 không có bất kỳ đỉnh lạ nào xuất hiện trong phổ nhiễu xạ XRD, chứng tỏ bột α-Fe_2O_3 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel và có độ sạch cao.

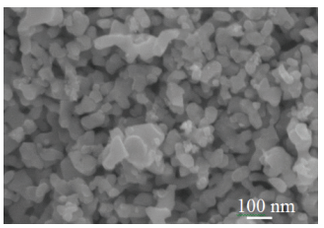


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu α-Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel.

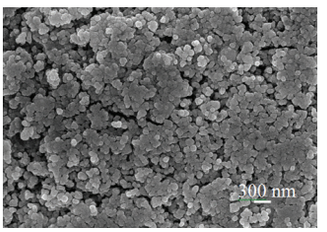
Để quan sát được hình dạng, kích thước của các hạt α-Fe_2O_3 chế tạo bằng phương pháp sol-gel, phép đo SEM của mẫu α-Fe_2O_3 đã được thực hiện và kết quả được biểu diễn trên hình 2. Từ ảnh SEM ta quan sát thấy hạt α-Fe_2O_3 có dạng tự do, không đồng đều, kích thước từ vài chục đến vài trăm nanomet.

Để đánh giá được khả năng ứng dụng của vật liệu α-Fe_2O_3 chế tạo, các phép đo đạc với bột Fe_2O_3 thương mại cũng được thực hiện để so sánh với mẫu chế tạo. Ảnh SEM

của sản phẩm Fe_2O_3 thương mại được biểu diễn trên hình 3. Khác với α-Fe_2O_3 chế tạo được, các hạt Fe_2O_3 thương mại có dạng hình tròn, kích thước khoảng 100 nm, các hạt tương đối đồng đều. Kích thước và hình dạng khác nhau của mẫu α-Fe_2O_3 chế tạo được và Fe_2O_3 thương mại sẽ ảnh hưởng khác nhau đến tính chất điện hóa của điện cực Fe_2O_3.



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel.



Hình 3. Ảnh SEM của mẫu Fe_2O_3 thương mại.

Đặc trưng điện hóa

Để thu được đặc trưng điện hóa của vật liệu α-Fe_2O_3 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện cho năm chu kỳ đầu, kết quả được biểu diễn trên hình 4. Khi quét thế theo chiều thuận từ -1,3 đến -0,1 V đường CV có hai đỉnh oxy hóa xuất hiện ở thế khoảng -0,85 V (a_1) và -6,5 V (a_2) và 2 đỉnh khử tương ứng ở khoảng -0,95 V (c_1) và -1,1 V (c_2) theo chiều quét ngược lại. Ngoài ra, còn có đỉnh oxy hóa a_0 xuất hiện ở thế -1,0 V và đỉnh sinh khí hyđro c_3 ở thế khoảng -1,2 V.

Cặp đỉnh oxy hóa - khử a_1/c_2 tương ứng với cặp oxy hóa - khử Fe/Fe(II) theo phương trình (1):

$$Fe + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2e \quad (1)$$

(E^0 = -0,978 V vs. Hg/HgO)

Đỉnh a_0 xuất hiện ở thế tương đối thấp, khoảng -1,2 V được cho là sự oxy hóa của Fe thành Fe(I) do sự hấp phụ của nhóm OH^- tạo thành $Fe(OH)_{ad}$ theo phương trình (2) trước khi $Fe(OH)_2$ được hình thành theo phương trình (3). Như vậy phương trình (1) gồm hai bước riêng biệt (2) và (3) do sự hấp phụ của ion OH^-:

$$Fe + OH^- \rightleftharpoons [Fe(OH)]_{ad} + e \quad (2)$$

$$[Fe(OH)]_{ad} + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + e \quad (3)$$

Cặp đỉnh a_2/c_1 tương ứng với cặp phản ứng oxy hóa - khử của Fe(II)/Fe(III) theo phương trình phản ứng (4) và/hoặc (5):

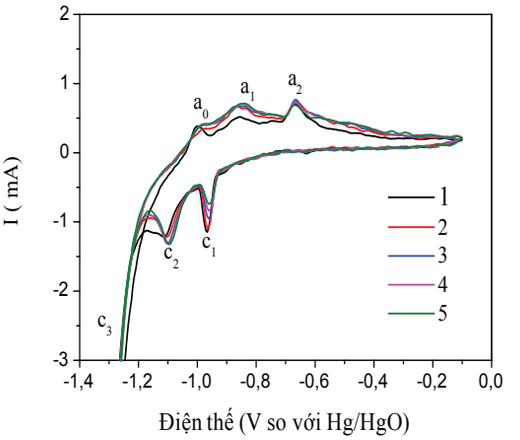
$$Fe(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons FeOOH + H_2O + e \quad (4)$$

(E^0 = - 0,658 V vs. Hg/HgO)

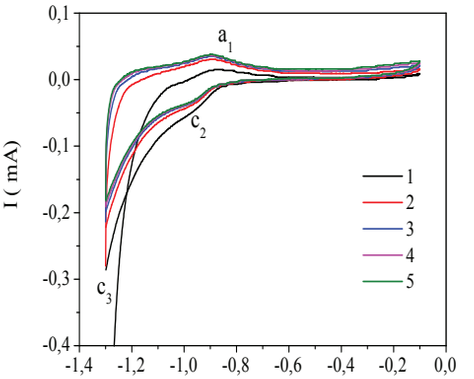
$$3Fe(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Fe_3O_4.4H_2O + 2e \quad (5)$$

(E^0 = - 0,758 V vs Hg/HgO)

Như vậy, các đỉnh khử c_1 của Fe(III)/Fe(II) và c_2 của Fe(II)/Fe đều tách biệt hoàn toàn khỏi đỉnh sinh khí hydro (c_3). Đây là đặc trưng có lợi đối với quá trình chu trình hóa của điện cực sắt.



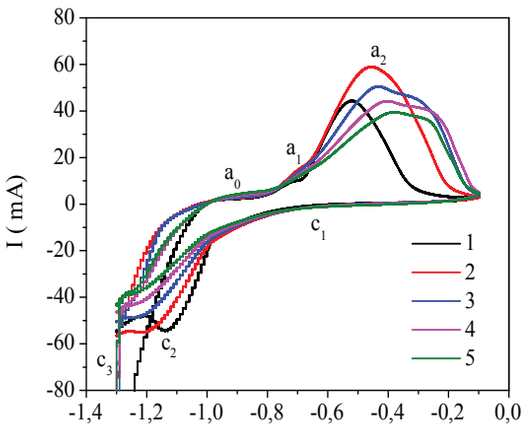
Hình 4. Đặc trưng CV của điện cực Fe_2O_3 sử dụng α-Fe_2O_3 chế tạo bằng phương pháp sol-gel.



Hình 5. Đặc trưng CV của điện cực Fe_2O_3 sử dụng Fe_2O_3 thương mại.

Để đánh giá đặc trưng điện hóa của mẫu α-Fe_2O_3 chế tạo được, phép đo CV của mẫu thương mại cũng được thực hiện cho năm chu kỳ đầu nhằm so sánh với mẫu chế tạo, kết quả biểu diễn trên hình 5. Khác với mẫu chế tạo được, CV của mẫu Fe_2O_3 thương mại chỉ có 1 cặp đỉnh a_1, c_2 của Fe/Fe(II) xuất hiện ở thế khoảng -0,85 V (a_1) và -0,9 V (c_2). Cặp đỉnh oxy hóa khử này của mẫu thương mại thấp hơn mẫu α-Fe_2O_3 tổng hợp được. Cặp đỉnh oxy hóa - khử a_2/c_2 tương ứng với cặp phản ứng oxy hóa - khử Fe(II)/Fe(III) không quan sát được. Đó có thể do lớp thụ động $Fe(OH)_2$ hình thành tại đỉnh a_1 làm cản trở phản ứng oxy hóa của lớp sắt bên trong và giảm tốc độ phản ứng oxy hóa Fe(II) thành Fe(III) tại a_2. So sánh CV của mẫu Fe_2O_3 tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel và Fe_2O_3 thương mại ta dễ dàng nhận thấy đường CV của điện cực Fe_2O_3 chế tạo (hình 4) có

các đỉnh oxy hóa - khử xuất hiện rõ ràng hơn, cao hơn, đặc biệt các đỉnh khử tách biệt khỏi đỉnh sinh khí hyđro so với điện cực Fe_2O_3 thương mại (hình 5). Kết quả này chứng tỏ khả năng chu trình hóa của α-Fe_2O_3 chế tạo được tốt hơn mẫu thương mại. Như vậy, hình dạng, kích thước hạt Fe_2O_3 có ảnh hưởng đáng kể đến đặc trưng điện hóa của điện cực Fe_2O_3.



Hình 6. Đặc trưng CV của điện cực Fe_2O_3/AB sử dụng α-Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel.

Để đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu α-Fe_2O_3 chế tạo được, ảnh hưởng của chất phụ gia cácbon AB đến tính chất điện hóa của điện cực α-Fe_2O_3 được khảo sát thông qua phép đo CV, kết quả được thể hiện trên hình 6. Khi quét thế theo chiều thuận, có sự xuất hiện của đỉnh oxy hóa Fe/Fe(II) (a_1) ở thế khoảng -0,7 V và Fe(II)/Fe(III)(a_2) ở thế khoảng -0,5 V. Với chiều quét ngược lại chỉ có một đỉnh khử Fe(III)/Fe(II) (c_2) xuất hiện ở thế khoảng -1,1 V cùng với đỉnh sinh khí hydro c_3. Đỉnh khử Fe(II)/Fe (c_1) không quan sát được do bị che phủ bởi đỉnh sinh khí hyđrô c_3. Dòng oxy hóa tại đỉnh a_2 rất lớn so với dòng oxy hóa tại đỉnh a_1 chứng tỏ đỉnh a_2 bao gồm cả hai phản ứng oxy hóa của Fe/Fe(II) và Fe(II)/Fe(III). Khi có cácbon AB trong điện cực (hình 6), đường CV của mẫu α-Fe_2O_3/AB có các đỉnh oxy hóa cao hơn và cường độ dòng oxy hóa khử lớn hơn đường CV của mẫu α-Fe_2O_3 không có cácbon AB (hình 5). Kết quả này đã khẳng định vai trò quan trọng của AB trong việc cải thiện khả năng chu trình hóa của điện cực Fe_2O_3/AB. Nguyên nhân chính là do AB có độ dẫn điện cao, kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt lớn, khi có mặt trong điện cực Fe_2O_3/AB, một mặt nó làm tăng độ dẫn điện của điện cực, mặt khác làm tăng diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực, dẫn đến tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử và do vậy làm tăng dung lượng, hiệu suất phóng - nạp của Fe_2O_3/AB. Bằng việc sử dụng AB làm chất phụ gia điện cực, khả năng chu trình hóa của α-Fe_2O_3/AB sử dụng α-Fe_2O_3 chế tạo bằng phương pháp sol-gel đã được cải thiện đáng kể. Với việc tối ưu hóa điều kiện chế tạo và cải thiện hơn nữa khả năng chu trình hóa của α-Fe_2O_3, vật liệu α-Fe_2O_3 tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel rất có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm trong pin sắt - khí.

Kết luận

α-Fe_2O_3 kích thước nanomét đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Kích thước, hình thái học của hạt Fe_2O_3 ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của nó. Phép đo CV chứng tỏ rằng Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel có khả năng chu trình hóa tốt hơn mẫu Fe_2O_3 thương mại. Ảnh hưởng của chất phụ gia cácbon AB đến tính chất điện hóa của điện cực α-Fe_2O_3/AB đã được khảo sát. Sự có mặt của AB trong điện cực Fe_2O_3 một mặt làm tăng độ dẫn điện của điện cực, mặt khác cải thiện khả năng chu trình hóa và dung lượng điện cực Fe_2O_3/AB.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] D. Linden, T.B. Reddy (2002), "Iron electrode batteries", *Handbook of Batteries*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, pp.251-253.

[2] S.V. Falk, A.J. Salking (1969), *Alkaline Storage Batteries*, **1**, Wiley, New York.

[3] A. Ito, L. Zhao, S. Okada, J. Yamaki (2011), "Synthesis of nano-Fe_3O_4-loaded tubular carbon nanofibers and their application as negative electrodes for Fe/air batteries", *J. Power Sources*, **196**, pp.8154-8159.

[4] A. Inoishi, T. Sakai, Y. Wan, S. Ida, T. Ishihara (2014), "Improved cycle stability of Fe-air solid state oxide rechargeable battery using $LaGaO_3$-based oxide ion conductor", *J. Power Sources,* **262**, pp 310-315.

[5] Q. Fang, C.M. Berger, N.H. Menzler, M. Bram, L. Blum (2016), "Electrochemical characterization of Fe-air rechargeable oxide battery in planar solid oxide cell stacks", *J. Power Sources,* **336**, pp.91-98.

[6] T.S. Balasubramanian, A.K. Shukla (1993), "Effect of metal-sulfide additives on charge/discharge reactions of the alkaline iron electrode", *J. Power Sources,* **41,** pp.99-105.

[7] L. Öjefors (1976), "Self-discharge of the alkaline iron electrode", *Electrochim. Acta.*, **21**, pp.263-266.

[8] L. Ojefors, L. Carlsson (1977-1978), "An iron - air vehicle battery", *J. Power Sources,* **2,** pp.287-296.

[9] N. Jayalakshmi, V.S. Muralidharan (1990), "Electrochemical behaviour of iron oxide electrodes in alkali solutions", *J. Power Sources,* **32**, pp.277-286.

[10] N. Jayalakshimi, S. Muralidharan (1990), "Developmental studies on porous iron electrodes for the nickel-iron cell", *J. Power Sources*, **32**, pp.341-351.

[11] C. Chakkaravarthy, P. Perasamy, S. Jegannathan, K.I. Vasu (1991), "The nickel/iron battery", *J. Power Sources,* **35**, pp.21-35.

[12] P. Periasamy, B.R. Babu, and S.V. Iyer (1996), "Cyclic voltammetric studies of porous iron electrodes in alkaline-solutions

used for alkaline batteries", *J. Power Sources,* **58**, pp.35-40.

[13] J. Černý and K. Micka (1989), "Voltammetric study of an iron electrode in alkaline electrolytes", *J. Power Sources,* **25(2)**, pp.111-122.

[14] J. Cerny, J. Jindra, K. Micka (1993), "Comparative study of porous iron electrodes", *J. Power Sources,* **45**, pp.267-279.

[15] K.C. Huang, K.S. Chou (2007), "Microstructure changes to iron nanoparticles during discharge/charge cycles", *Electrochemistry Communications,* **9**, pp.1907-1912.

[16] H. Wang, Y. Liang, M. Gong, Y. Li, W. Chang, T. Meford, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai (2012), "An ultrafast nickel-iron battery from strongly coupled inorganic nanoparticle/nanocarbon hybrid materials", *Nature Communications,* **3**, p.917.

[17] K. Vijayamohanan, T.S. Balasubramanian, A.K. Shukla (1991), "Rechargeable alkaline iron electrodes", *J. Power Sources,* **34**, pp.269-285.

[18] T.S. Balasubramanian, A.K. Shukla (1993), "Effect of metal-sulfide additives on charge/discharge reactions of the alkaline iron electrode", *J. Power Sources,* **41**, pp.99-105.

[19] A.K. Shukla, M.K. Ravikumar, T.S. Baasubramanian (1994), "Nickel iron batteries", *J. Power Sources,* **51**, pp. 29-36.

[20] C.A. Caldas, M.C. Lopes, I.A. Carlos (1998), "The role of FeS and $(NH_4)_2CO_3$ additives on the pressed type Fe electrode", *J. Power Sources,* **74**, pp.108-112.

[21] C.A.C. Souza, I.A. Carlos, M.C. Lopes, G.A. Finazzi, M.R.H. de Almeida (2004), "Self-discharge of Fe-Ni alkaline batteries", *J. Power Sources,* **132**, pp.288-290.

[22] B.T. Hang, M. Egashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, S.H. Yoon, I. Mochida (2005), "The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal-air battery anode", *J. Power Sources,* **143**, pp.256-264.

[23] B.T. Hang, T. Watanabe, M. Egashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki (2006), "The effect of additives on the electrochemical properties of Fe/C composite for Fe/air battery anode", *J. Power Sources,* **155**, pp.461-469.

[24] B.T. Hang, S.H. Yoon, S. Okada, J. Yamaki (2007), "Effect of metal-sulfide additives on electrochemical properties of nano-sized Fe_2O_3-loaded carbon for Fe/air battery anodes", *J. Power Sources,* **168**, pp.522-532.

[25] H. Kitamura, L. Zhao, B.T. Hang, S. Okada, J. Yamaki (2012), "Effect of Charge Current Density on Electrochemical Performance of Fe/C Electrodes in Alkaline Solutions", *J. Electrochemical Society,* **159(6)**, pp.A720-A724.

[26] A. Sundar Rajan, M.K. Ravikumar, K.R. Priolkar, S. Sampath, and A.K. Shukla (2014), "Carbonyl-Iron Electrodes for Rechargeable-Iron Batteries", *Electrochemistry Energy Technology,* **1**, pp.2-9.

[27] M.M. Ba-Abbad, M.S. Takriff, A. Benamor A.W. Mohammad (2017), "Size and shape controlled of α-Fe_2O_3 nanoparticles prepared via sol-gel technique and their photocatalytic activity", *J. Sol-Gel Science and Technology,* **81(3)**, pp.880-893.