酸素発生反応および酸素還元反応に対する (Ca_{0.5}Sr_{0.5})RuO₃ 二元機能触媒粒子と カーボン粒子の凝集制御による触媒活性への影響

大野 智也^{1*}, 平井 慈人¹, 植村 蓮¹, 古中 晶也¹, 丸山 堯弘¹,
岩瀬 琴乃¹, 渡邊 真次¹, 松田 剛¹, 鈴木 久男²

Effect of the Agglomeration Control of the Carbon and (Ca_{0.5}Sr_{0.5})RuO₃ Bi-functional Catalyst for Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reactions Particles on the Catalytic Activity

Tomoya Ohno^{1*}, Shigeto Hirai¹, Ren Uemura¹, Masaya Furunaka¹, Takahiro Maruyama¹,
Kotono Iwase¹, Shinji Watanabe¹, Takeshi Matsuda¹ and Hisao Suzuki²

Received 16 January 2019; Accepted 22 March 2019

This paper shows the effect of the agglomeration control on the catalytic activity for oxygen evolution reaction (OER). In this study, (Ca_{0.5}Sr_{0.5})RuO₃ (CSRO) catalyst was selected as the bi-functional catalyst for OER and oxygen reduction reaction (ORR). The sol-gel derived CSRO particle was mixed with the carbon nano-particle in the tetrahydrofuran (THF) based solution under the various pH condition to prepare the ink for the air electrode of rechargeable metal-air battery. The microstructure of the air electrode was designed by controlling the electrostatic repulsion force of the CSRO catalyst particles in the ink. As a result, the surface area of the air electrode increased with increasing the electrostatic repulsion force of the CSRO catalyst particle, resulting in the enhancement of the OER activity. From these results, we concluded that the agglomeration control of the catalyst particle in the ink is one of the key factors to enhance the catalytic activities of the electrocatalysts.

Keywords: Oxygen evolution reaction, Rechargeable metal-air battery, Agglomeration control, Electrostatic repulsion force, Bi-functional catalyst, Electrocatalysts.

1. 緒 言

近年エネルギー貯蔵の観点から、リチウムイオン電池をはじめとする、大容量の二次電池の開発が盛んに行われている[1,2]。そしてその一環として、理論エネルギー密度がリチウムイオン電池の10倍以上とされている金属空気二次電池が、次世代の二次電池として注目されている。しかし一次電池としての金属空気電池はすでに実用化されているものの、充電可能な二次電池としての応用にはさまざまな課題が存在する。**Fig. 1**に一般的な金属空気電池の概略図を示す。金属空気電池では、正極活物

質は空気中の酸素であり、触媒担持膜およびメッシュ金属からなる空気極（正極）と金属負極によって構成される。そして金属空気電池の充放電メカニズムは、空気極における放電に対応する酸素還元反応（ORR）(Eq. (1))と、充電に対応する酸素発生反応（OER）(Eq. (2))によって説明されるが、それぞれの反応は多段階の電子移動から成り立っており、これらの反応に対応する高性能触媒が空気極側に必要不可欠である。とくにOERについては反応中に発生する酸素による空気極の劣化を防ぐために高性能触媒を必要としており、またORRについてもEq. (1)で示す四電子反応以外に二電子反応も進行するため、四電子反応の割合を増やすための高性能触媒を必要としている。

ここで放電反応に対応するORRに対してはPtなど高機能触媒がすでに提案されているが[3]、OERに高活性な触

¹ 北見工業大学工学部

(〒090-8507 北海道北見市公園町 165)

Faculty of Engineering, Kitami Institute of Technology

(165 Kouen-cho, Kitami, Hokkaido 090-8507, Japan)

² 静岡大学電子工学研究所

(〒432-8011 静岡県浜松市中区城北 3-5-1)

Research Institute of Electronics, Shizuoka University

(3-5-1 Johoku Naka-ku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8011, Japan)

* Corresponding Author ohno@mail.kitami-it.ac.jp

Fig. 1 Schematic image of the metal-air battery cell

媒材料についてはさまざまな研究グループによって現在も検討中であり、OER および ORR 双方に対して高活性な二元機能触媒の開発が達成されなければ、二次電池としての空気電池は実用化できない。

これまで上述した二元機能触媒は、おもに電子構造の観点から検討されており、さまざまなペロブスカイト型酸化物やスピネル型酸化物、パイロクロア型酸化物において、特に OER に対して高活性であることが報告されており、二元機能触媒として有望な材料とされている[4-6]。また我々の研究グループはこれまでに、ペロブスカイト型酸化物の中から導電率の高い材料として $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{RuO}_3$ を選択し、良好な二元機能性が得られることを確認した[7]。

このような二元機能触媒粒子の空気電池への実装、すなわち作製した触媒粒子を用いて空気極を作製するには、作製した触媒粒子と電極構造を構成するカーボン粒子を液体中に分散させてインクを合成し、このインクを滴下および塗布する必要がある。しかし、インク中における各粒子の分散・凝集挙動による空気極の微構造への影響、そしてこの微構造の違いによる電気化学反応への影響はこれまでほとんど報告されていない。すなわち、固体物理の観点からの触媒材料探索[6-8]、そして材料化学の観点からの触媒材料の合成[9-11]についての研究成果は数多く報告されているものの、空気電池作製に対する粉体工学的なアプローチによる効果はほとんど報告例がない。そこで本研究では、空気極作製のインクを合成する際の、インク中における触媒粒子およびカーボン粒子の静電反発力の観点から各粒子の凝集・分散制御を実施し[12,13]、この制御による OER 活性への影響を電気化学的に調査した。

2. 実験方法

2.1 触媒粒子の合成

二元機能触媒となる $(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{RuO}_3$ (CSRO) 粒子は液相法により作製した[14]。すなわち金属 Sr とトリニトロシル硝酸ルテニウムを 2-メトキシエタノールとモノメタノールアミンの混合溶媒に溶解させ SrRuO_3 前駆体溶液を調製、そして硝酸カルシウムとトリニトロシル硝酸ルテニウムを 2-メトキシエタノールとモノメタノールアミンの混合溶媒に溶解させ CaRuO_3 前駆体溶

液を調製後、それぞれの前駆体溶液を $\text{Ca}/\text{Sr} = 1.0$ となるように室温で 24 時間混合することで、CSRO 前駆体溶液を調製した。一般的に、CSRO を含むペロブスカイト型酸化物の A サイト成分は焼成時に揮発しやすいため、本研究ではこの影響を考慮して Ca および Sr を化学両論組成から 5% 過剰の条件で前駆体溶液を調製した。その後、作製した CSRO 前駆体溶液を蒸発乾固することで CSRO 前駆体粒子を作製した後、 250°C で 3 時間前熱処理し、 1300°C で 3 時間焼成することで、CSRO 触媒粒子を調製した。得られた粒子の結晶構造を $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折 (XRD: X' Pert-PRO, Philips)、微構造を走査型電子顕微鏡 (SEM: JSM-6701F, JEOL)、ゼータ電位の pH 依存性を電気泳動法 (ELSZ-100ZA, 大塚電子) により評価した。また本研究で使用したアセチレンブラック (カーボン粒子) は、水中への分散が難しいため、分散に必要な最低限の親水性を表面に付与するため、10 分間の紫外線照射を実施し、親水化処理を行った。

2.2 空気極作製のインク調製

作製した導電性 CSRO 触媒粒子を、導電助剤であるアセチレンブラック (カーボン粒子)、ナフィオン、非プロトン性極性溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) と混合することで、空気電池の空気極を想定した電極作製のインクを調製した。本研究では触媒粒子自体が良好な導電性を示すが、他研究報告との比較が可能となるように条件を揃えるため、導電助剤としてアセチレンブラックを添加している。またナフィオンは触媒膜形成用にバインダーとして、THF は触媒に対して安定な有機溶媒として使用した。ここでインク調製は、5 mass% のナフィオン懸濁液 (Sigma-Aldrich Co.) と KOH (0.1 M) 水溶液を混合し、3.33 mass% のナフィオン懸濁液を 1.5 mL 調製する。そしてこの懸濁液に THF (Sigma-Aldrich Co.) を添加し 5 mL の溶液を調製した。さらにこの溶液に対して、触媒粒子を 25 mg、アセチレンブラック (Stem Chemicals Inc Co.) を 5 mg 分散させてインクを調製した。作製したインクの pH は、インク調製後に KOH の添加により調整し、pH メーター (HI1271, Hanna Instruments) により最終的なインクの pH を決定した。そして、各 pH 条件で作製したインクを回転リングディスク電極 (RRDE) 上に滴下し室温において蒸発乾固させることで、空気極を想定した構造体を作製した。

2.3 電気化学測定

分散状態を制御したインクを用いて調製した空気極の OER 活性は、電気化学測定により評価した。本研究では、回転リングディスク電極 (RRDE) 装置を用いて電気化学測定を実施しており、作用電極を RRDE、参照電極に Hg/HgO (内部液: 0.1 M KOH)、対極を Pt として、酸素飽和させた 0.1 M KOH 水溶液中でバイポテンシオスタットにより電流密度を測定した。そして電荷移動律速および電極に気泡がつくことを防ぐため、RRDE は 1600 rpm で回転させて測定を実施した。OER 活性は、 Hg/HgO 参照電極基準で 0.3~0.9 V (可逆水素電極 (RHE) 基準で 1.226~1.826 V) の範囲を 10 mV/s で掃引

Fig. 2 (a) XRD pattern of the obtained $(\text{Ca}_{0.5},\text{Sr}_{0.5})\text{RuO}_3$ particle, (b) SEM image of the obtained $(\text{Ca}_{0.5},\text{Sr}_{0.5})\text{RuO}_3$ particle

してサイクリックボルタンメトリーの測定により評価した。また RHE 基準で 1.226 V における溶液抵抗 $R_s = 42 \Omega$ を用いて、測定電位に iR 補正を行った。さらにサイクリックボルタンメトリーのキャパシタンス成分を除去するため、アノードスイープとカソードスイープの平均で OER 活性を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 $(\text{Ca}_{0.5},\text{Sr}_{0.5})\text{RuO}_3$ 触媒粒子の粉体特性

Fig. 2 に液相法により作製した CSRO 粒子の XRD パターンおよび SEM 観察像を示す。XRD パターンより、得られた触媒粒子は想定どおりペロブスカイト単相となっていることが確認できた。また SEM 観察結果から、得られた粒子は粒径が $1.2 \mu\text{m}$ 程度の結晶構造を反映した形状をしており、高温焼成により非常に結晶性のよい触媒粒子が得られたと考えられ、ナノ粒子触媒などで課題となる表面領域のアモルファス層の存在による触媒活性低下の影響を本研究では無視でき、触媒材料本来の触媒活性が議論できると結論づけた。さらに EDS の結果から、得られた触媒材料の Ca/Sr 比はほぼ等しく、仕込み組成が反映された触媒粒子が得られたことを確認した。Fig. 3 に CSRO 粒子および導電助剤となるアセチレンブラックのゼータ電位の pH 依存性を示す。Fig. 3 より

Fig. 3 Change in the zeta potential of $(\text{Ca}_{0.5},\text{Sr}_{0.5})\text{RuO}_3$ and acetylene black particles with pH

CSRO 粒子およびアセチレンブラックの等電点はそれぞれ $\text{pH} = 6.5$ および 8.0 であることを確認した。

3.2 作製した空気極の微構造

空気電池の空気極を想定した電極構造を作製するため、実験項に記載した手法により pH 調整を行ったインクを作製した。また実際の空気極は触媒膜形成用のバインダーとしてナフィオンを添加するため、ナフィオン内部の粒子層の構造を確認することができない。そこでナフィオンを除いた空気極作製用のインクを別に作製し、このインクを用いて電極を作製し SEM 観察を行うことで、空気極を構成する粒子層の構造について調査した。Fig. 4 にナフィオンを除いて作製した pH の異なるインクによる空気極の微構造の違いを示す。またそれぞれの粒子が触媒粒子かアセチレンブラックかを判別するため、合わせて EDS による Ru および C の元素マッピングの結果を示す。Fig. 4 より、 $\text{pH} = 6.5$ および $\text{pH} = 7.5$ で調製したインクを用いた場合、CSRO 触媒粒子が電極構造中で偏析しており、 $\text{pH} = 9.0$ と塩基側にインクの pH がシフトすることで、CSRO 粒子の偏析度合いが改善している様子が確認できた。これは Fig. 3 に示した CSRO 粒子のゼータ電位の等電点が $\text{pH} = 6.5$ であったため、触媒粒子の等電点付近で調製したインク中では CSRO 粒子が二次凝集粒子を形成してしまい、乾燥工程を経て空気極を作製した後もこの二次凝集粒子が維持されたことで、空気極内で CSRO 触媒粒子の偏析が発生したと考えられる。また $\text{pH} = 9.0$ のものでは、インク中で CSRO 粒子の静電反発力が増すことで CSRO 触媒粒子が一次粒子に近い状態で存在しており、乾燥時の毛管凝集力発生段階において、CSRO 触媒粒子間にアセチレンブラック粒子を取り込む形で凝集体（空気極）を形成したことで、CSRO 粒子の偏析を抑制できたと考えた。これに対して、アセチレンブラックの空気極中での偏析具合はほぼ変化が見られなかった。これはアセチレンブラックの粒径は CSRO 粒子に比べて非常に小さいため（平均粒径：約 20 nm ）、アセチレンブラックのインク内の凝集状態にかかわらず、CSRO 粒子により骨格が形成され、その隙間をアセチレンブラックが占めているため、アセチレンブラックのイ

Fig. 4 SEM image and EDS elemental mapping of the obtained air electrode using ink with different pH (a) pH = 6.5, (b) pH = 7.5 and (c) pH = 9.0

ンク中での静電反発力が、空気極の微構造にあまり影響を与えなかったと考えられる。

次にナフイオンを添加したインクを用いて空気極を作製し、電気化学測定により電気二重層の容量 (C_{dl}) を測定することで、 C_{dl} に比例する電気化学的に有効な空気極の表面積を評価した。すなわち Fig. 4 におけるナフイオンを含まない場合における触媒粒子の構造が、ナフイオンを含む空気極内においても同様の構造を有しているかを定量的に評価するため、空気極内部における CSRO 粒子部分の表面積を、電気化学的に評価した。測定結果および解析により評価した C_{dl} を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a)～(c) に各 pH に調整したインクを用いて作製した空気極を使用し、スキャン速度を変化させた際の電流密度の印加電圧による変化を示す。また Fig. 5 (d) に RHE 基準で 1.15 V 時の各スキャン速度での電流密度をプロットし、その傾きより C_{dl} を求めた結果を示す。Fig. 5 (d) より、Fig. 4 において CSRO 触媒粒子がもっとも偏析していた pH = 6.5 の条件では C_{dl} がもっとも小さく、また SEM+EDS の解像度の問題から、Fig. 4 であまり変化が見られなかった pH = 7.5 の条件でも、pH = 6.5 の場合と比較すると C_{dl} が多少増加しているものの、やはり低い値が示された。これに対して、触媒粒子の偏析が大幅に改善された pH = 9.0 のインクを用いると、 C_{dl} は大幅に増加した。すなわち電気化学的に有効な表面積が pH = 9.0 の条件で大幅に増加していることが確認でき、Fig. 4 で得られた SEM 観察結果を支持する結果が電気化学的評価か

らも得られた。またインク調製時の pH をさらに変化させて各粒子の静電反発力を制御し、空気極を想定した電極を作製したところ、CSRO 触媒粒子の等電点から離れる pH = 5.0, 9.5, 10.5 において、pH = 9.0 の場合と同様に C_{dl} が増加しており、空気極の構造制御に対して、インク中での触媒粒子の静電反発力が重要な因子となることが確認できた。

3.3 微構造の違いによる酸素発生反応への影響

Fig. 6 に、それぞれの pH で作製したインクを用いて調製した空気極の OER 活性を示す。微構造の違いに影響を受けず、どのタイプの空気極を用いても、OER の開始電位は RHE 基準で 1.47 V となっており、その過電圧は CSRO 触媒自体の電子構造に由来していると考えられる。これに対して電流密度の増加率は、電気化学的に有効な表面積に大きく影響を受けた。すなわち Fig. 5 で示した電気化学的に有効な表面積の大きな pH = 9.0 のインクで調製した電極では、非常に大きな電流密度を示していることに対して、電気化学的に有効な表面積が小さかった pH = 6.5 および 7.5 のインクで調製した電極では、過電圧は同じでも電流密度が小さくなった。この結果から、同じ触媒材料を用いても、インク内の静電反発力を制御し適切な電極構造を作製しなければ、空気極において触媒材料が本来持つ高い触媒活性を示すことができないと結論づけた。すなわち、OER 活性は触媒粒子の表面状態だけではなくバルクの電子構造が活性に寄与するとされているため[6,9,15]、高い OER 活性を得るためには微構

Fig. 5 Change in the current density of the applied voltage with different scan speed (a) pH = 6.5, (b) pH = 7.5 and (c) pH = 9.0. (d) The capacitance of the electric double layer of the air electrode

Fig. 6 The linear sweep voltammogram showing the OER activity for (Ca_{0.5},Sr_{0.5})RuO₃ with different pH in the ink

Fig. 7 The linear sweep voltammogram showing the OER activity for (Ca_{0.5},Sr_{0.5})RuO₃ with pH = 9.0 and pH = 5.0

造制御による触媒粒子部分の表面積（電気化学的に有効な表面積）の向上が効果的であることが確認できた。

また電極の表面積が pH = 9.0 と同様に大きかった pH = 5.0 のインクを用いて作製した空気極の OER 活性を、**Fig. 7** に示す。pH = 5.0 のインクで作製した空気極を用いた場合、pH = 9.0 の場合と比較して過電圧が低下している様子が確認できた。しかし、一般的に過電圧は触媒材料そのものに由来する特性であること、そしてペロブスカイト型 Ru 酸化物の Ru 成分は比較的溶出しやすいこと [16,17] から、ここで示されている電流密度の変化は、OER

活性を評価しておらず、インク調製時になんらかの要因で触媒粒子表面にダメージがあったと考えられる。また pH = 10.0 のインクで調製した電極では、特性評価中に RRDE からの空気極の剥離現象が確認され、OER 活性の評価を行うことができなかった。すなわち実際に空気極を作製する際、上述したインク中での触媒粒子の静電反発力の制御は必要であるが、触媒材料の表面にダメージがおよぶ条件でのインク調製は、結果的に活性低下を招くことが確認でき、このことから OER 活性には触媒材料表面の影響も大きいことが確認できた。

さらに二元機能性のもう一方の特性である酸素還元反応 (ORR) については、電流密度の絶対値が OER に対して圧倒的に小さいため、各電極作製条件による違いはほとんど見られなかった。しかし本研究で使用した CSRO 触媒の ORR における過電圧は、RHE 基準で 0.72 V と Ru 系酸化物特有の非常に低い過電圧が観測された。そして Fig. 6 より、OER における過電圧は RHE 基準で 1.47 V 程度であったため、OER および ORR に対するエネルギー損失 (過電圧の総和) は非常に低く、今回使用した CSRO 触媒が非常に優れた二元機能触媒であることが確認できた。すなわち、本研究で実施したインク内における触媒粒子の静電反発力制御による空気極の微構造制御は、ORR 活性への影響は小さかったが、OER 活性を大幅に改善することができ、触媒材料が本来持っていた高い活性を発揮することが可能となった。このことから、金属空気電池の空気極に使用する二元機能触媒の二元機能性の向上に、粉体工学的なアプローチが有効であると結論づけた。

4. 結 言

これまで金属空気電池の空気極作製に関する研究では、金属空気電池の充電反応に該当する OER に対して高活性な二元機能触媒材料の研究が、おもに電子構造の観点から実施されてきた。しかしここで作製した触媒粒子と電極構造を構成するアセチレンブラック粒子を混合したインクを調製し空気極を作製する際、インク中の触媒粒子の静電反発力を制御することで、電極構造中の触媒粒子の偏析を抑制することが可能であった。そしてこれにより、電気化学的に有効な表面積を向上させることで、特に OER 活性の改善が確認できた。すなわち固体物理および材料化学的な観点から触媒材料を探索する以外に、粒子の凝集・分散制御により触媒材料が本来持つ高い活性を発揮させることも、金属空気二次電池の実用化に重要であることが本研究により確認できた。

[謝辞] 本研究はホソカワ粉体工学振興財団およびマツダ財団の研究助成を受けて実施しました。ここに謝意を表します。

Nomenclature

R_s : Resistivity of the solution	[Ω]	Subscript
C_{dl} : Capacitance of the electrical double layer	[mF/cm ²]	S : solution
		dl : electrical double layer

References

- [1] L. Kong, I. Taniguchi, Synthesis and characterization of sulfur/carbon/porous nanostructured V_2O_5 composite cathodes for lithium sulfur batteries, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 1411–1417.
- [2] J. K. Padarti, T. T. Jupalli, C. Hirayama, M. Senna, T. Kawaguchi, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, Low-temperature processing of Garnet-type ion conductive cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ powder for high performance all solid-type Li-ion batteries, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 90 (2018) 85–91.
- [3] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, C.-J. Liu, A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 1808–1825.
- [4] S. Hirai, S. Yagi, A. Seno, M. Fujioka, T. Ohno, T. Matsuda, Enhancement of the oxygen evolution reaction in Mn^{3+} -based electrocatalysts: Correlation between Jahn-Teller distortion and catalytic activity, *RSC Adv.* 6 (2016) 2019–2023.
- [5] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, Spinel: Controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10121–10211.
- [6] S. Hirai, S. Yagi, W.-T. Chen, F.-C. Chou, N. Okazaki, T. Ohno, H. Suzuki, T. Matsuda, Non-fermi liquids as highly active oxygen evolution reaction catalysts, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1700176.
- [7] S. Hirai, T. Ohno, R. Uemura, T. Maruyama, M. Furunaka, R. Fukunaga, W.-T. Chen, H. Suzuki, T. Matsuda, S. Yagi, $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ Perovskite at the Metal-insulator Boundary as a Highly Active Oxygen Evolution Catalyst, *J. Mater. Chem. A* (2019). DOI: 10.1039/c9ta03789f.
- [8] Y. Mo, S. P. Ong, G. Ceder, First-principles study of the oxygen evolution reaction of lithium peroxide in the lithium-air battery, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 205446.
- [9] S. Hirai, K. Morita, K. Yasuoka, T. Shibuya, Y. Tojo, Y. Kamihara, A. Mira, H. Suzuki, T. Ohno, T. Matsuda, S. Yagi, Oxygen vacancy-originated highly active electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 15102–15109.
- [10] J. G. Lee, J. Hwang, H. J. Hwang, O. S. Jeon, J. Jang, O. Kwon, Y. Lee, B. Han, Y. G. Shul, A new family of perovskite catalysts for oxygen-evolution reaction in alkaline media: $BaNiO_3$ and $BaNi_{0.83}O_{2.5}$, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 3541–3547.
- [11] E. Tsuji, T. Motohashi, H. Noda, D. Kowalski, Y. Aoki, H. Tanida, J. Niikura, Y. Koyama, M. Mori, H. Arai, T. Ioroi, N. Fujiwara, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, H. Habazaki, Brownmillerite-type Ca_2FeCoO_5 as a practicable oxygen evolution reaction catalyst, *Chem. Sus. Chem.* 10 (2017) 2864–2868.
- [12] H. Shinto, T. Fukasawa, Particle characteristics and measurement, electrification and electrokinetics of particles in liquid media, *J. Soc. Powder technol., Japan* 54 (2017) 673–691.
- [13] K. Okuyama, M. Abdullah, I. Wuled Lenggoro, F. Iskandar, Preparation of functional nanostructured particles by spray drying, *Adv. Powder Technol.* 17 (2006) 587–611.
- [14] T. Ohno, K. Fukumitsu, T. Honda, S. Hirai, T. Arai, N.

- Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, T. Matsuda, Orientation control of SrRuO_3 thin film on a Si substrate by chemical solution deposition for an electrode of lead zirconate titanate thin films, *Mater. Lett.* 181 (2016) 74–77.
- [15] S. Yagi, I. Yamada, H. Tsukasaki, A. Seno, M. Murakami, H. Fujii, H. Chen, N. Umezawa, H. Abe, N. Nishiyama, S. Mori, Covalency-reinforced oxygen evolution reaction catalyst, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8249.
- [16] B. J. Kim, D. F. Abbott, X. Cheng, E. Fabbri, M. Nachtegaal, F. Bozza, I. E. Castelli, D. Lebedev, R. Schaublin, C. Coperet, T. Graule, N. Marzari, T. J. Schmidt, Unraveling thermodynamics, stability and oxygen evolution activity of strontium ruthenium perovskite oxide, *ACS Catal.* 7 (2017) 3245–3256.
- [17] A. R. Akbashev, L. Zhang, J. T. Mefford, J. Park, B. Butz, H. Luftman, W. C. Chueh, A. Vojvodic, Activation of ultrathin SrTiO_3 with subsurface SrRuO_3 for the oxygen evolution reaction, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 1762–1769.