

MnO₂ 조촉매가 코팅된 GaN 광전극의 광전기화학적 특성

김하성¹ · 배효정¹ · 강성주^{1,†} · 하준석^{1,2,†}

¹전남대학교 화학공학부

²전남대학교 광전자융합기술연구소

MnO₂ co-catalyst effect on Photoelectrochemical Properties of GaN Photoelectrode

Haseong Kim¹, Hyojung Bae¹, Sung-Ju Kang^{1,†} and Jun-Seok Ha^{1,2,†}

¹Department of Advanced Chemicals & Engineering, Chonnam National University, 77 Yong-bong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

²Optoelectronics Convergence Research Center, Chonnam National University, 77 Yong-bong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

(Received December 15, 2016; Corrected December 21, 2016; Accepted December 22, 2016)

초 록: 수소를 생산하는 방법 중 하나로, 광전기화학적(photoelectrochemical; PEC) 물 분해 시스템은 높은 이론적 효율을 가진 친환경적이고 경제적인 방법이다. 광전극으로서 질화갈륨(gallium nitride; GaN)은 내화학적 특성이 좋고 밴드갭이 물의 산화환원준위($V_{\text{redox}} = 1.23$ V vs. SHE)를 포함하여 외부 전압 없이 수소를 생산할 수 있는 시스템을 구축할 수 있다. 그러나 이때 발생하는 높은 산소 발생 과전압은 시스템의 반응 효율을 저하시킨다. 산소 발생 과전압을 줄이기 위한 방법으로 광전극에 조촉매를 이용하는 방법이 많이 알려져 있다. 본 연구에서는 GaN 광전극에 입자 형태의 이산화망간(manganese dioxide; MnO₂)을 조촉매로 도입하여 PEC 시스템의 특성을 분석하고자 한다. MnO₂가 광전극에 잘 형성되었는지를 확인하기 위하여 표면분석을 수행하였고, potentiostat(PARSTAT4000)을 이용해 PEC 특성을 분석해 평가하였다. MnO₂가 코팅됨에 따라 flat-band potential(V_{fb})과 onset voltage(V_{onset})가 각각 음의 방향으로 0.195 V, 0.116 V 이동하는 것이 확인되었다. 광전류밀도 값에 대해서도 MnO₂ 코팅 샘플이 더 높게 나타나며, 시간에 따른 광전류의 저하도 개선되었다. 이로부터 MnO₂이 조촉매로서 효과가 있음을 확인하였고, PEC 시스템 전반에 걸쳐 효율 향상에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract: Recently, hydrogen is regarded as important energy in the future, because it is clean and renewable. The photoelectrochemical (PEC) system, which produce hydrogen using water splitting by solar energy, is one of the most promising energy systems because it has abundant energy sources and good theoretical efficiency. GaN has recently been regarded as suitable photoelectrode that could be used to split water to generate hydrogen without extra bias because its band edge position include water redox potential ($V_{\text{redox}} = 1.23$ vs. SHE). GaN also shows considerable corrosion resistance in aqueous solutions and it is possible to control its properties, such as structure, band gap, and catalyst characteristics, in order to improve solar energy conversion efficiency. But, even if the band edge position of GaN make PEC reaction facilitate without bias, the overpotential of oxygen evolution reaction could reduce the efficiency of system. One of the ways to decrease overpotential is introduction of co-catalyst on photoelectrode. In this paper, we will investigate the effect of manganese dioxide (MnO₂) as a co-catalyst. MnO₂ particles were dispersed on GaN photoelectrode by spincoater and analyzed properties of the PEC system using potentiostat (PARSTAT4000). After coating MnO₂, the flat-band potential (V_{fb}) and the onset voltage (V_{onset}) were moved negatively by 0.195 V and 0.116 V, respectively. The photocurrent density increased on MnO₂ coated sample and time dependence was also improved. These results showed MnO₂ has an effect as a co-catalyst and it would enhance the efficiency of overall PEC system.

Keywords: MnO₂, Photocatalyst, Overpotential, Water splitting, PEC reaction

[†]Corresponding author

E-mail: sjkang@jnu.ac.kr, jsha@jnu.ac.kr

© 2016, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Introduction

현재 주로 사용되는 화석연료 기반의 에너지 시스템은 지구온난화, 도심 스모그와 같은 환경적 문제들을 야기하고 있다. 이에 따라 다양한 친환경적 에너지가 차세대 에너지원으로서 연구되고 있으며, 수소는 그 가운데 매우 유망한 에너지원으로 널리 연구되고 있다.

수소는 직접 연소함으로써 연료로 사용될 수 있다. 이때 발생하는 부산물은 탄소나 타 유해물질이 없기 때문에 친환경적이다. 또한 연료전지 등에 이용하여 전기와 같은 이차 에너지로도 전환해 사용이 가능하나, 전기에 비해 저장과 이동이 용이하여 적합한 인프라가 구축된다면 높은 효율의 에너지 체계를 창조할 수 있다.^{1,2)}

그러나 수소는 자연환경에서 대부분 화합물 형태로 존재하기 때문에 별도의 생산 시설을 갖춰야 한다. 현재 생산되는 수소의 많은 부분은 화석연료의 추출 과정에서 부생하는 형태로 공급되고 있는데, 이는 화석연료의 문제점을 그대로 수용하고 있기 때문에 문제가 된다. 때문에 다른 경로를 통해 수소를 생산하는 방법이 연구되고 있으며, 이 중 광전기화학적(photoelectrochemical; PEC) 시스템은 경제적·환경적으로 큰 장점을 가진 수소 생산 방법이다. PEC 물 분해 방법은 에너지원과 원료로 태양광과 물을 사용하고 생성물 또한 수소와 산소인데, 이들 모두는 풍부한 자원이며 환경 문제를 유발하지 않는다. 게다가 물 분해 시, 발생하는 수소와 산소가 각각 분리되어 생성되므로 생성물의 분리공정이 필요치 않고, 기계적 구동이 포함되지 않으므로 소음이 발생하지 않는다.³⁻⁵⁾

반도체 광전극이 전해질과 접촉하게 되면, 광전극 내부의 페르미 준위는 물의 산화환원전위($V_{redox} = 1.23 \text{ V vs. SHE}$)와 평형 상태를 유지하려고 한다. 이로 인해 이동한 전하는 반도체-전해질 계면에서 띠 굽힘(band bending)을 발생시킨다. 여기에 광이 조사되면 전자-정공 쌍이 생성되고, 생성된 전자-정공 쌍은 band bending으로 생성된 전기장에 의해 분리되어 서로 반대로 이동하게 된다. 이동한 전자와 정공은 각 전극에서 산화환원반응에 참여하여 수소와 산소를 발생시킨다.^{6,7)}

이러한 PEC 물 분해 반응에 사용하는 광전극으로서 질화갈륨(gallium nitride; GaN)은 적합한 물질 특성을 가지고 있다. 3.4 eV의 밴드 갭 에너지(E_g)를 가지는 GaN은 E_g 의 위치가 물의 산화환원준위를 포함하고 있어 외부 전압을 가하지 않은 상태에서 열역학적으로 자발적인 물 분해가 가능하며, 내화학적 역시 뛰어나다. 또한 GaN은 이미 blue LED 분야에서 상당한 연구가 진행되었기 때문에, 아직 충분히 연구되지 않은 PEC 물 분해 광전극의 연구에 접목 가능성이 크다.⁸⁻¹⁰⁾

PEC 효율 향상 방법으로는 크게 3가지 방법이 있다. 첫 번째는 전자-정공 쌍을 늘리기 위해 광 흡수량을 증가시키는 방법이고, 두 번째는 생성된 전자-정공 쌍의 이동 능력을 향상시켜 재결합이 발생하기 전에 산화환원반응에

참여하게 하는 것이다. 마지막으로 표면적을 늘리거나, 활성화 에너지를 감소시켜 반응 지점을 늘리는 방법이다. 최근 세 번째 방법으로, 다양한 조촉매를 이용한 연구가 이루어지고 있다.¹¹⁻¹⁵⁾

반도체에서 광에 의해 생성된 전자-정공 쌍이 충분한 열역학적 전위를 가지더라도, 표면에서의 반응이 원활하지 못하다면 반응에 참여하지 않고 재결합하게 된다. 이 같은 문제를 해결하기 위해 물의 산화환원반응에 필요한 활성화 에너지를 낮춰야 한다. 게다가 실제 물의 산화 반응은 반응에 필요한 최소 에너지인 표준 자유 에너지(standard free energy, $\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ/mol}$) 뿐만 아니라, 전하의 이동에 관련된 추가적인 과전압이 요구된다. 이는 물의 산화반응을 더 어렵게 만들어 PEC 반응 효율 전체에 영향을 미치게 된다.

조촉매의 도입은 이 같은 산소 발생 과전압 문제에 대한 해결책이 될 수 있다. 물의 산화 반응에 대해 활성화 에너지를 낮추고 반응이 쉽게 일어날 수 있도록 만드는 것이다. 하지만 지금까지 연구된 조촉매 물질인 산화루테튬(RuO_x)이나 산화이리듐(IrO_x) 같은 물질은 높은 성능으로 주목 받았으나, 가격이 비싼 귀금속(noble metal)류이므로 경쟁력이 떨어진다는 문제점을 가지고 있다.¹⁰⁻¹⁶⁾

본 연구에서는 이에 비해 저가이며 풍부한 화합물인 이산화망간(manganese dioxide; MnO_2)을 조촉매로 활용함으로써 효율과 가격경쟁력을 동시에 갖춘 PEC 셀을 제작하고자 한다. 수열합성법으로 합성한 MnO_2 분산액을 스핀 코팅 방식으로 도포하여 GaN 광전극을 제작하였고 표면과 PEC 특성을 분석하여 MnO_2 이 조촉매로서 작용해 효율을 향상시키는지에 대하여 연구를 진행했다.

Experimental

GaN은 metal organic chemical vapor deposition(MOCVD)을 이용하여 사파이어 기판 위에 도핑되지 않은 GaN 2 μm 를 버퍼층(buffer layer)로 성장 시키고 그 위에 Si로 도핑된 n-type GaN을 2 μm 로 성장시켰다. GaN 샘플을 $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 의 직사각형 형태로 잘라 긴 부분의 약 $1 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 가량을 내열테이프를 사용해 덮었다. 이는 MnO_2 입자가 외부회로와의 오믹 접촉(ohmic contact)을 방해하지 않도록 하기 위해서이다. 그 후 스핀코터에 샘플을 올리고 마이크로피펫을 이용하여 20 μl 의 MnO_2 분산액을 도포해 500 rpm로 10초 후, 2000 rpm으로 30초 동안 코팅하였다. 코팅 후 내열테이프를 제거하고 650°C의 질소 분위기에서 10분간 rapid thermal annealing system(RTA)를 사용해 건조시켰다.

제작된 샘플은 인듐 납땀으로 구리 와이어와 ohmic contact하였고, 전해질과 접촉했을 때 분해가 발생하지 않도록 예폭시 수지를 감쌌다. 예폭시 수지가 충분히 굳을 때까지 약 24시간 동안 건조시킨 후 PEC 특성을 분석하였다.

PEC 측정은 potentiostat(PARSTAT4000)을 사용했으며, chronoamperometry 분석은 2전극법으로, 그 외의 분석은 3전극법으로 측정했다. 1 N 농도의 NaOH(pH=13.6)을 전해질로 사용하였고, 기준전극은 Ag/AgCl/NaCl(sodium chloride saturated silver chloride electrode; SSSE, E(AgCl/Ag) = 0.212 V vs. SHE), 상대전극은 0.5 mm 지름의 백금(Pt) 와이어를 사용했다.

전극들은 약 5 × 5 × 10 cm³ 사이즈의 직육면체 석영 셀에 설치되며, 500 W의 Xe램프(USHIO)로 광을 조사하였다. 광은 ND필터(190-1700 nm, 0.5 OD 50 mm, 32% transmission)를 사용해 태양광과 유사한 조건을 만들어주었고, 측정된 입사광의 세기는 100 ± 0.3 mW/cm² 였다.

Results and Discussion

GaN 위에 MnO₂의 코팅 정도를 확인하기 위하여 광학 이미지와 secondary electron microscopy(SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX)를 이용해 확인하였다.

Fig. 1(a)는 MnO₂을 코팅하기 전의 GaN 표면 광학 이미지이고, Fig. 1(b)는 MnO₂ 스핀코팅 후의 GaN 표면 광학 이미지이다. MnO₂ 입자들이 스핀코팅으로 충분히 작은 사이즈로 뭉치지 않고 분산돼 있음을 확인할 수 있다. 더 자세히 보기 위하여 SEM 이미지를 통하여 입자들의 세부 형태를 보았다. Fig. 1(c)에 나타난 것처럼 실제 표면에는 2 μm 정도의 매우 작은 입자로도 MnO₂이 분산되

어 있음을 볼 수 있다. 실제로 위 물질들을 확인하기 위하여 EDX 분석을 진행하였고, Fig. 1(d)를 통해서 그래프에서 Ga, N, Mn, O의 위치에서 피크가 나타난 것을 볼 수 있다. 이를 통해서 GaN 표면의 입자들은 MnO₂이며, 스핀코팅을 통하여 MnO₂이 충분히 잘 분산되었음을 확인하였다.

MnO₂ 코팅에 따른 광 흡수 특성을 확인하기 위하여 UV-visible spec-troscopy 분석을 수행하였다(Fig. 2). 370-800 nm의 파장 범위에서 GaN은 90-100%, MnO₂은 90%의 투과율을 보이고 있으며, 370 nm 파장 이하에서는 각각 20%(GaN), 10%(MnO₂) 정도의 투과율 보이고 있다.

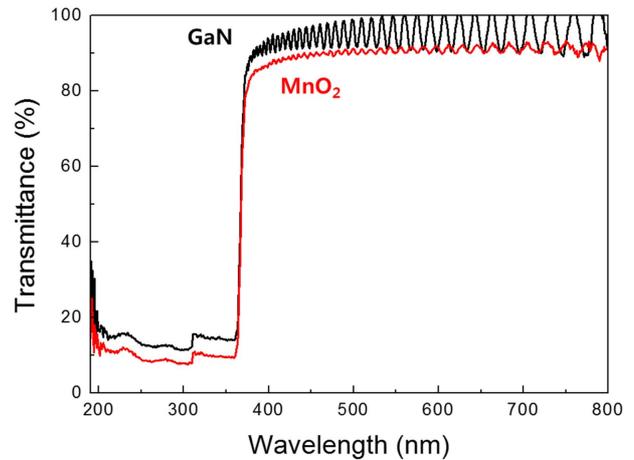


Fig. 2. GaN 샘플(검정)과 MnO₂ 코팅 샘플(빨강)의 투과도.

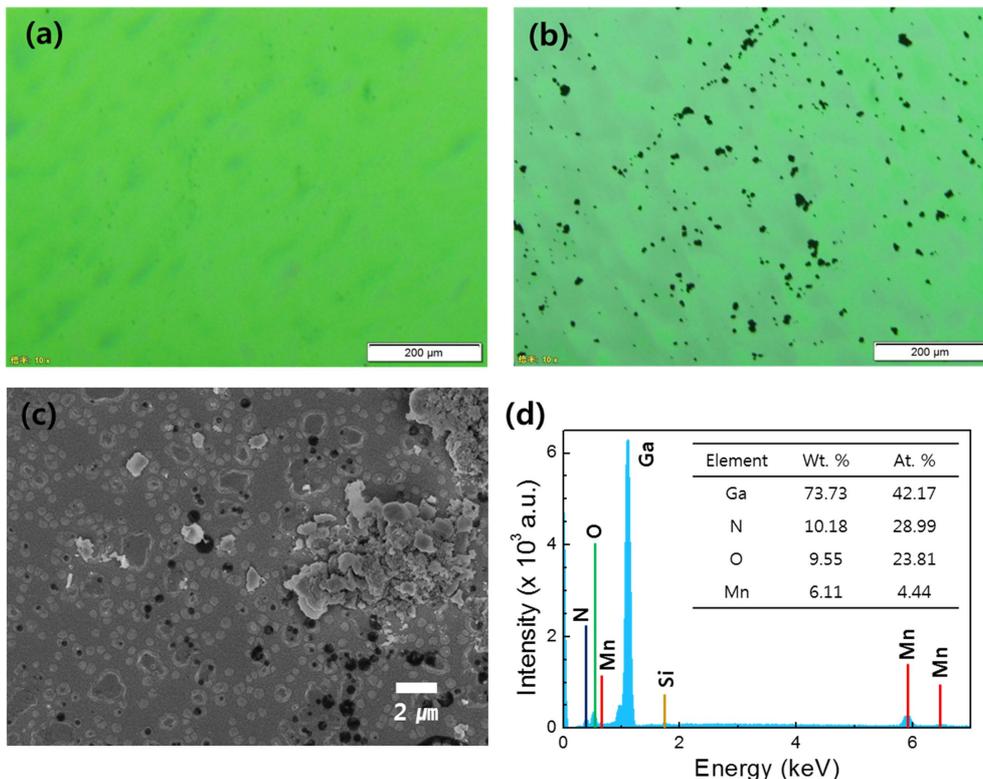


Fig. 1. (a) GaN, (b) MnO₂ 코팅 샘플의 광학 이미지, (c) MnO₂ 코팅 샘플의 SEM 이미지, (d) EDX를 이용한 표면 성분 분석. (내부 표는 정량 분석 결과)

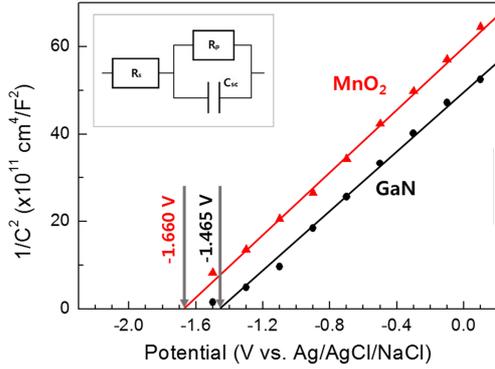


Fig. 3. GaN 샘플(검정)과 MnO₂ 코팅 샘플(빨강)의 Mott-Schottky Plot. (여기서 회색 화살표로 표시는 각각의 flat-band potential을 나타냄)

190-800 nm 범위 전체에 걸쳐 MnO₂ 코팅 샘플이 약 10% 이내의 추가적인 광 흡수가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 알아본 MnO₂의 밴드갭 에너지는 조건에 따라 1.7-2.5 eV 범위에서 나타나는데, 그 값은 GaN 밴드갭 에너지인 3.4 eV에 비해 상당히 작은 값이다. 이를 근거로 투과도 측정에서 나타난 투과도 감소는 MnO₂가 광전극의 광 흡수 측면에서 긍정적인 영향을 미쳤다고 할 수 있다.^{17,18)}

Fig. 3은 potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy 분석에서 측정된 임피던스로부터 정전용량 구해도 시한 Mott-Schottky 곡선이다. 정전용량 값은 그래프 내부에 명시된 등가회로로 피팅해 구하였다. 아래의 식 (1) Mott-Schottky equation에 의하여 그래프에서 추세선을 통해 flat-band potential(V_{fb})를 구할 수 있다.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2kT}{\epsilon\epsilon_0 e^2} \left(\frac{e\Delta\Phi_{sc}}{kT} - 1 \right) = \frac{2(V_{fb} - V)}{e\epsilon_0 \epsilon N} \quad (1)$$

이로부터 구해진 V_{fb}는 각각 GaN 샘플(이하 GaN)은 -1.465 V, MnO₂ 입자가 코팅된 샘플(이하 MnO₂)은 -1.660 V로, MnO₂의 코팅 이후 약 -0.2 V 정도 V_{fb}가 이동한 것을 확인할 수 있었다. Flat-band potential은 반도체-전해질 계면에서 전위차에 의해 발생한 band bending이 제거되는 전위 값에 해당한다. PEC 반응에서 band bending은 생성된 전자-정공 쌍이 각 전극으로 이동하게 하는 구동력(driving force)에 대한 척도로 볼 수 있다. 때문에 flat-band potential이 음의 방향에 위치한다는 것은 PEC 반응이 더 잘 일어난다는 의미이다. 이를 통해 MnO₂ 코팅된 샘플이 PEC 반응이 더 잘 일어날 수 있다는 것을 예상할 수 있다.

실제로 PEC 반응 특성을 알아보기 위하여 Cyclic Voltammetry법을 수행하였다. Fig. 4(a), (b)는 가해진 전압에 따른 광전류밀도를 측정한 그래프이다. 광전류밀도가 음의 값을 갖는다는 것은 전극에서 환원이 발생한다는 의미이다. 반대로, 이 값이 양의 값으로 전환됨은 전극에서의 반응이 산화로 바뀌었음을 의미한다. 내부에 삽입된 암전류(dark current) 그래프를 통해 전극에 빛이 조사되지 않으면 산화 전류가 발생하지 않는 것을 확인할

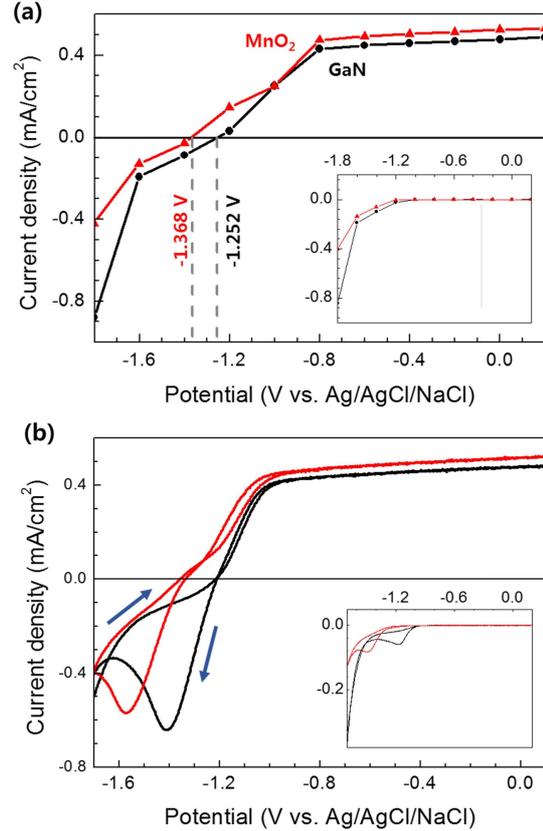


Fig. 4. GaN 샘플(검정)과 MnO₂ 코팅 샘플(빨강)의 (a) linear sweep voltammetry(Scan rate: 0.2 V/s)와 (b) cyclic voltammetry(Scan rate: 0.02 V/s) graph. (여기서 회색 화살표로 표시는 각각의 onset voltage를, 내부 그래프는 dark current를 나타냄)

수 있다. 그래프에서 빛을 받아 광전류가 발생하기 시작하는 지점을 onset voltage(V_{onset})라고 했을 때, 두 샘플의 V_{onset}을 비교해보면 그 값은 각각 -1.252 V(GaN), -1.368 V(MnO₂)으로, MnO₂ 샘플에서 더 음의 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 측정된 flat-band potential과 일치하는 결과이다.

Fig. 4(b)를 통해 광전류밀도 값이 saturation되는 영역을 비교해보았다. 두 샘플 모두 -1.0 V 전후로 saturation 영역에 도달하였고, onset voltage와 마찬가지로 MnO₂ 샘플이 더 음의 전위에서 saturation 되었다. Saturation 영역에서 각각의 전류밀도 값은 약 0.43 mA/cm²(GaN), 0.48 mA/cm²(MnO₂)로 MnO₂이 코팅된 샘플에서 약 0.05 mA/cm² 상승한 것이 확인된다. 이는 물 산화가 PEC 물 분해 반응 전체의 반응 속도를 결정하는 지배적인 반응이기 때문으로, MnO₂이 과전압을 감소시켜 물의 산화반응이 향상되고 그에 따라 전체 반응속도가 상승한 것으로 볼 수 있다. 뿐만 아니라 앞서 언급했던 MnO₂이 광전극의 광 흡수를 보조했기 때문으로 사료된다. 이로부터 MnO₂ 입자들이 GaN의 PEC 반응에서 조촉매로서 역할을 수행하고 있다고 판단하였다.

광전극의 신뢰성을 평가하기 위하여 시간에 따른 광전류밀도 값(chronoamperometry)을 2전극법으로 측정하였

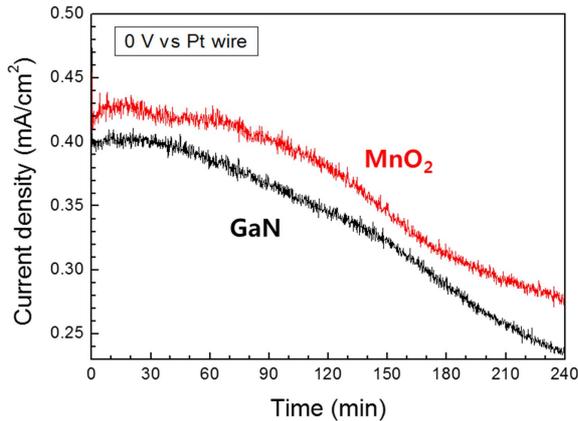


Fig. 5. GaN 샘플(검정)과 MnO₂ 코팅 샘플(빨강)의 시간에 따른 광전류밀도. (인가 전압은 0 V vs. 상대전극)

다. Fig. 5에서 MnO₂에 의해 광전류밀도 값이 증가한 것을 볼 수 있다. 또한 시간에 따른 광전류밀도의 감소가 MnO₂ 샘플에서 개선됨을 볼 수 있는데, 이는 GaN 광전극이 MnO₂ 산화촉매에 의해 광산화로부터 보호되고 있다는 것을 의미한다. 일반적으로 광에 의해 생성된 정공이 반도체의 산화를 일으키는데, 산화 촉매는 정공을 반도체로부터 가져가 제거하기 때문이다.

Conclusion

본 연구에서는 스핀코팅 방식으로 MnO₂ 분산액을 코팅한 GaN 광전극의 PEC 특성을 확인하였다. 임피던스 측정으로부터 구한 V_{fb} 에서는 각각 -1.465 V(GaN), -1.660 V(MnO₂)로, MnO₂의 코팅 이후 음의 방향으로 약 0.2 V 이동하였다. 이후 측정 한 voltammetry에서 역시 onset voltage가 각각 -1.252 V(GaN), -1.368 V(MnO₂)로, MnO₂ 코팅 후, 0.116 V가 음의 방향으로 이동한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 V_{fb} 와 V_{onset} 이동은 조촉매가 도입됨에 따라 나타나는 일반적인 변화와 일치한다. 따라서 MnO₂ 입자들이 산소 발생 과전압을 감소시키는 조촉매로서의 효과가 있다고 판단하였다. 샘플의 신뢰성 평가를 위한 측정에서도 모든 범위에서 MnO₂ 코팅 샘플이 더 높은 광전류밀도 값을 나타내며, 전극의 신뢰성 또한 MnO₂의 코팅 후 개선되는 것을 확인할 수 있다. 이 같은 결과는 MnO₂ 코팅이 과전압을 낮춰 반응성을 높일 뿐만 아니라, 생성된 정공을 반도체로부터 제거함으로써 광산화로부터 광전극을 보호하는 역할까지 수행하는 것으로 사료된다. 앞선 결과들을 통해 MnO₂은 PEC 물 분해 셀의 전반적인 성능 향상을 가져오는 물질임이 확인되었고, 추후 다양한 어플리케이션으로서 PEC 시스템에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

Acknowledgement

이 논문은 전남대학교 학술연구비(과제번호: 2014-

2171) 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. D. S. Scott, "Inside fuelcells", *Int. J. Hydrogen Energy*, 29(12), 1203 (2004).
2. S. Eaves and J. Eaves, "A cost comparison of fuel-cell and battery electric vehicles", *J. Power Sources*, 130(1), 208 (2004).
3. S. Singh, S. Jain, P. S. Venkateswaran, A. K. Tiwari, M. R. Nouni, J. K. Pandey and S. Goel, "Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector", *Renew. Sust. Energy Rev.*, 51, 623 (2015).
4. O. S. Joo, "Hydrogen Production Technology", *Korean Chem. Eng. Res.*, 49(6), 688 (2011).
5. N. Z. Muradov and T. N. Veziroğlu, "“Green” path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbon-neutral technologies", *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(23), 6804 (2008).
6. K. S. Ahn, "Photoelectrochemical Water-Splitting Cells for H₂ Production", *J. Korean. Vac. Soc.*, 18(5), 331 (2009).
7. M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells", *Nature*, 414(6861), 338-344 (2001).
8. H. J. Bae, J. B. Park, K. C. Jung, A. Nakamura, K. Fujii, H. J. Park, T. Jeong, H. J. Lee, Y. B. Moon and J. S. Ha, "The Polarity Effect on the Photoelectrochemical Properties of Ga- and N-Face Free-Standing GaN Substrate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52(8S), 08JN26 (2013).
9. A. J. Nozik and R. Memming, "Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces", *J. Phys. Chem.*, 100(31), 13061 (1996).
10. K. Fujii, K. Kusakabe and K. Ohkawa, "Photoelectrochemical properties of InGaN for H₂ generation from aqueous water", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(10R), 7433 (2005).
11. J. Yang, D. Wang, H. Han and C. Li, "Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis", *Acc. Chem. Res.*, 46(8), 1900 (2013).
12. M. M. Najafpour, T. Ehrenberg, M. Wiechen and P. Kurz, "Calcium Manganese (III) Oxides (CaMn₂O₄·x H₂O) as Biomimetic Oxygen-Evolving Catalysts", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49(12), 2233 (2010).
13. R. Abe, "Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation", *J. Photochem. Photobiol. C*, 11(4), 179 (2010).
14. Y. Gorlin and T. F. Jaramillo, "A bifunctional nonprecious metal catalyst for oxygen reduction and water oxidation", *J. Am. Chem. Soc.*, 132(39), 13612 (2010).
15. K. L. Pickrahn, S. W. Park, Y. Gorlin, H. B. R. Lee, T. F. Jaramillo and S. F. Bent, "Active MnOx electrocatalysts prepared by atomic layer deposition for oxygen evolution and oxygen reduction reactions", *Adv. Energy Mater.*, 2(10), 1269 (2012).
16. Y. Okuno, O. Yonemitsu and Y. Chiba, "Manganese dioxide as specific redox catalyst in the photosensitized oxygen generation from water", *Chem. Lett.*, (6), 815 (1983).
17. B. A. Pinaud, Z. Chen, D. N. Abram and T. F. Jaramillo, "Thin films of sodium birnessite-type MnO₂: optical properties, electronic band structure, and solar photoelectrochemistry", *J. Phys. Chem. C*, 115(23), 11830 (2011).
18. P. U. Asogwa, S. C. Ezugwu and F. I. Ezema, "Variation of optical and solid state properties with post deposition annealing in PVA-Capped MnO₂ thin films", *Superficies y vacío*, 23(1), 18 (2010).