



태양광-연료 변환을 위한 3C-SiC 반도체 광전극의 연구 및 향후 전망

글 _ 송준태, 오지훈

KAIST Institute for Nanocentury, Graduate School of EEWS, KAIST

1. 서론

18세기 산업혁명 이후로 신소재, 전기, 연소엔진 등의 새로운 기술들의 발전이 눈부시게 이루어졌다. 이러한 기술들의 발전들에 따라 인류는 편리한 삶을 영위할 수 있게 되었지만 그 결과 급격한 인구의 증가에 따른 에너지의 수요 또한 동시에 급증하여 그 공급에 한계가 오고 있다. 현재 이 수요는 오일, 화석, 천연 가스, 재생 에너지 원 등이 공급원이 되고 있다. 특히 오일 및 화석 에너지 원은 2010년 기준 총 공급량의 60%를 차지하고 있다.¹⁾ 이러한 에너지원은 자원이 한정되어 있어 지속 가능하지 못할 뿐만 아니라 연소에 의한 대기 오염 및 온실 가스를 배출하는 환경 문제가 최근 심각한 실정이다. 그 결과 대기 중 이산화탄소 가스 농도는 지난 50년간 꾸준히 증가해 왔으며 이는 지구의 이상 기후를 불러일으키는 가장 큰 원인 중 하나로 여겨지고 있다. 따라서 지속가능한 클린 에너지 자원의 개발 및 이산화탄소 가스의 농도를 줄이기 위해 교토 프로토콜과 같은 규약 등을 시작으로 하여 신기술의 연구 또한 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다.

여기서 신재생 에너지를 위한 신기술들에 대한 연구는 태양광이 가장 큰 주목을 받고 있다. 태양광 에너지원은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 다른 원자력, 풍력, 지열 등과 같은 재생 에너지원 보다 최소 두 배 이상의 공급 가능한 전력량을 가지고 있어서 급격히 기술 개발이 이루어져왔다. 하지만 태양광 에너지의 근본적인 한계점으로 간헐

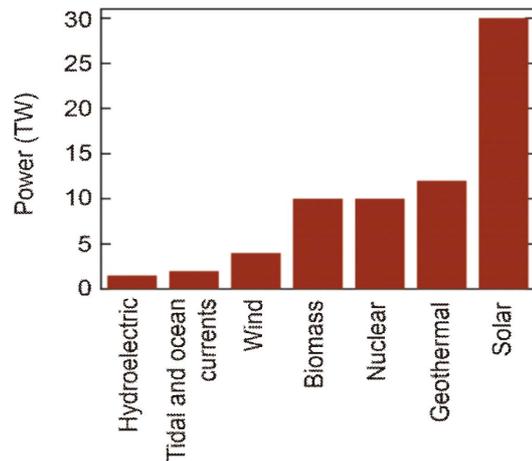


Fig. 1. The capacity to generate power of diverse renewable energy resource.¹⁾

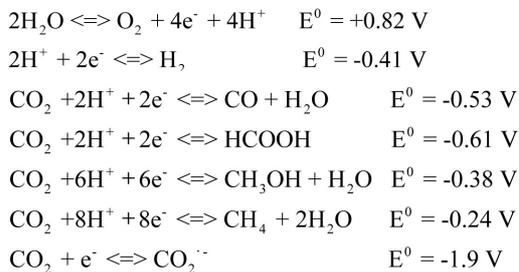
적인 특성이 있으며 이를 해결하기 위해 저장 기술이 이슈가 되어오고 있다. 배터리 등의 저장 기술이 개발되고 있긴 하지만 이들의 에너지 밀도는 굉장히 작아 효율성이 떨어진다. Table 1에 보이는 것처럼 수소가스, 메탄, 알코올 등의 화학 연료들이 상당히 높은 에너지 밀도를 가지는 물질로써 효율적으로 저장할 수 있는 연료로 주목 받고 있다. 그러기 위해 태양광을 이와 같은 연료들로 전환하는 기술이 필요한데 물과 이산화탄소를 에너지원으로 함께 이용하여 광합성과 유사하여 인공광합성이라 불리는 기술의 구현이 가능하다.(Fig. 2) 이 기술은 혼다 후지시마 효과라 불리는 TiO₂ 광전극과 Pt 카운터 전극을 이용한 광전기화학 물 분해가 보고된 이후 연구자들의 관심이 급격하게 증가하였다.²⁾ Fig. 3은 간단한 광



Table 1. Energy Densities of Various Energy Materials

Storage material	Type of energy	Specific energy (MJ/kg)
Hydrogen	Chemical	142
Methane	Chemical	55.5
Ethanol fuel	Chemical	26.4
Wood	Chemical	16.2
Lithium battery	Electrochemical	1.8
Lithium-ion battery	Electrochemical	0.36-0.875
Super capacitor	Electrochemical	0.018

전기화학 셀의 구성 및 원리를 보여준다. n형 반도체인 경우 빛에 의해 반도체 내부에서 생성된 캐리어가 분리되어 양 전극으로 이동하며 반도체 전극 표면에서 물 산화 반응이 일어나고 반대쪽 카운터 전극에서 환원 반응이 일어난다. p형인 경우에는 이와 반대이다. 이 기술은 광전기화학적 물 분해 및 이산화탄소 환원 방법으로써 다음 화학식과 같이 수소를 비롯하여 포름산, 알코올 등의 C1, C2 화합물을 생성할 수 있다.



여기서 표준 전위 (E^0) 는 pH 7일 때 Normal Hydrogen Electrode (NHE)를 기준으로 한 값이다. 더 나아가 이산화탄소는 대기 중 농도를 절감해야 할 필요가 있는 가스이다. 현재 이산화탄소 절감 기술로는 CCU (Carbon dioxide Capture & Utilization)가 산업화 단계에 이르러 플랜트까지 설치되고 있으나 이는 근본적으로 이산화탄소를

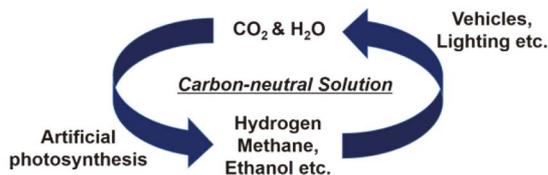


Fig. 2. Cycle of carbon-neutral solution by artificial photosynthesis.

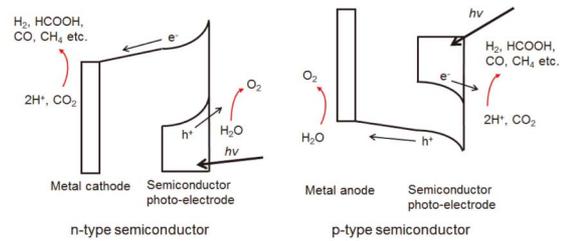


Fig. 3. Schematic of photoelectrochemical cell with semiconductor electrodes for water-splitting and CO2 reduction.

제거하는 것이 아니므로 임시적인 방법에 불과하다고 생각할 수 있다. 하지만 광전기화학적 변환 기술이 포함될 수 있는 CCS (Carbon dioxide Capture & Storage)는 현재 산업화 단계에 이르는 발전에 이르지 못하고 있다. 광전기화학적 변환방법을 통한 CCS 기술의 상용화를 달성하기 위해서는 높은 광-연료 변환 효율 달성 (현재 이산화탄소 환원의 경우 최대 4% 정도³⁾) 이 필요하며 이를 위해서는 이 기술에 사용되는 반도체 광전극의 특성의 향상 및 전기화학적 반응을 이한 고효율의 촉매가 개발되어야 한다. 특히 태양광을 이용하여 전기화학반응으로 이어 줄 수 있는 핵심부분의 효율적인 반도체 광전극의 개발이 물 분해 또는 이산화탄소 환원의 특성을 결정할 수 있는 중요한 부분이다.

효율적인 반도체 광전극을 위해서는 다음과 같은 조건을 만족하여야 효율적인 태양광-연료 변환에 유리하다. 첫째로 태양광을 스펙트럼의 많은 부분을 효율적으로 흡수할 수 있어야 한다. 태양광 스펙트럼은 가시광 대역이 47%이며 자외선 영역은 단지 2%에 불과하다. 따라서 가시광 대역을 흡수 할 수 있는 밴드갭을 가지는 것이 중요하다. 다음으로 물 분해 및 이산화탄소 환원 반응에 필요한 전위조건을 만족시켜야 한다. 물 분해를 위해서는 반도체의 전도 대역 (conduction band) 및 가전도 대역 (valance band)의 레벨이 각각 수소 발생 준위보다 더욱 네거티브하고 산소 발생 준위보다 포지티브한 곳에 위치해야 한다. 이산화탄소 환원은 생성물의 종류에 따라 전위가 다르나 마찬가지로 반도체 전도대역 레벨은 그 전위보다 더 네거티브한 전위에 위치하여야 이산화탄소 환원 반응이 가능하게 된다. Fig. 4은 몇 가지 대표적인 반

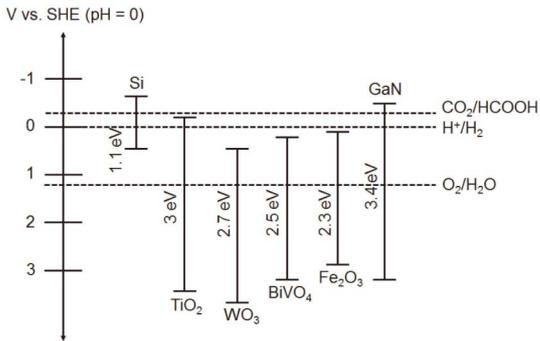


Fig. 4. The band-edge structure of some representative semiconductor materials.

도체 전극 재료들의 전위 레벨을 물 분해 및 이산화탄소 환원을 통한 포름산 생성 전위 (생성물 중 가장 높은 전위) 와 비교하여 나타낸 것이다. Si, GaN와 같은 반도체와 같은 전도대역의 레벨을 가지고 있다면 이산화탄소 환원의 생성물의 종류에 관계없이 전위 조건을 만족하고 있는 것이라 할 수 있다. 하지만 Si은 물 분해를 위한 산소 발생 전위 조건을 충족시키지 못하는 것을 알 수 있다. 또한 몇몇 산화물 반도체 (WO_3 , BiVO_4 , Fe_2O_3) 들도 수소 발생 전위를 만족시키지 못한다. 세 번째로 필요한 것은 생성된 캐리어가 반도체 벌크에서의 재결합 비율이 낮으면서 표면에서의 전기화학반응의 효율이 높아야 한다. 마지막으로 수용액속에서의 산화 및 환원 반응 가운데 광전극의 긴 수명을 위해서는 광전기화학 반응 과정에서 부식작용이 없이 안정해야 한다.

현재 TiO_2 , BiVO_4 , Si, InP, GaP, GaN와 같은 다양한 반도체 전극이 연구되어 오고 있지만 상용화를 위해서는 아직 미비한 실정이다.⁴⁻⁹⁾ 본 논문에서는 대표적으로 널리 연구되어 온 태양광 흡수에 유리한 Si, 와이드 밴드갭 반도체 재료로써 전위 조건을 만족시키는 GaN의 연구 리뷰를 통해 통상적인 반도체 재료가 가지고 있는 한계점을 살펴본 뒤 그러한 한계점에 대응하는 장점을 가지고 있는 3C-SiC 반도체 광전극에 대한 연구의 소개와 향후 방향에 대하여 논의하였다.

2. 대표적인 반도체 전극 재료의 연구 동향

2.1. Si 반도체 광전극

Si은 지구상에 풍부한 재료로써 뛰어난 전기적 특성 등에 의해 태양전지 및 반도체 디바이스의 다양한 분야에서 가장 널리 사용되어온 재료이다. 특히 1.12 eV의 좁은 밴드갭 값을 가져 태양광의 가시광 대역을 모두 흡수할 수 있으며 뛰어난 캐리어 이동도를 가져 반도체 광전극으로의 연구가 다양하게 진행되어 왔다.

Fig. 5는 Si 광전극 특성 향상을 위한 대표적 몇 가지 구조들에 대한 그림이다. 물 분해 전극에 관한 연구로 Fig. 5(a), (b)와 같이 n형 Si을 사용할 경우에는 표면 자체가 산화되는 문제점을 해결하기 위해 표면에 Ni, TiO_2 등의 얇은 막의 보호막을 형성하여 표면 산화를 억제시켜주는 연구가 다양하게 진행되어 왔다. 이와 같은 구조는 표면에 포텐셜을 유도해주어 물의 산화 과정에서의 과전압을 낮출 수도 있었다.¹⁰⁻¹²⁾ (Fig. 5(a)) p형 Si은 수소 발생 전극으로써 연구되어 왔으며 더욱 더 우수한 광특성을 얻기 위해 microarray나 nanoporous black Si 구조 등의 다양한 형태의 전극 구조 연구도 많이 진행되어 왔다.¹³⁻¹⁴⁾

이산화탄소 환원에 응용에서는 물 분해를 억제 시키고 이산화탄소 환원 반응의 촉진을 위해 금속 촉매들을 표

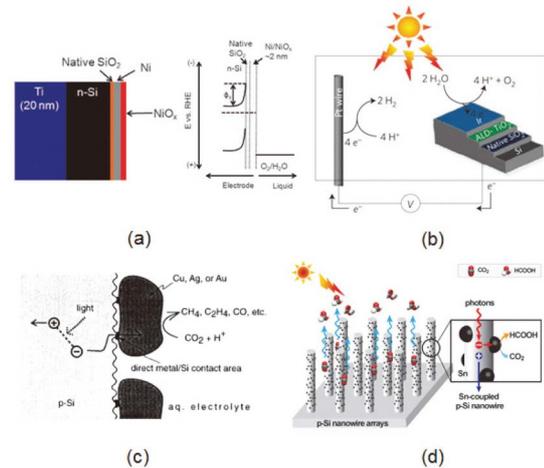


Fig. 5. Previous researches on Si photo-electrode for water-splitting or CO_2 reduction. (a) Si photoanode with ultrathin Ni layer, (b) TiO_2 layer as passivation layer for Si photoanode, (c) p-Si with metal catalyst particles for CO_2 reduction, (d) p-Si nanowires structure combined with Sn particle.



Table 2. The Comparison of Current Efficiency for Products According to Electrode Type

Electrode	Potential (V vs. SCE)	Current Efficiency (%)					j ^a (mA/cm ²)	Q ^b (C/cm ²)
		H ₂	CO	HCOOH	CH ₄	C ₂ H ₄		
p-Si	-1.27	73.5	12.0	4.3	0.44	0.0	2.4	1.2
Ag	-1.49	14.1	75.9	2.1	0.0	0.0	1.69	10.0
Ag/p-Si	-1.05	38.4	50.9	0.8	0.0	0.0	2.29	10.0
Au	-1.21	3.7	82.2	0.24	0.0	0.0	2.13	1.6
Au/p-Si	-0.74	9.0	62.2	0.0	0.0	0.0	1.87	10.0

면에 증착하는 구조가 주로 연구되었다.¹⁵⁾ Fig. 5(c)는 금속을 파티클로 형성 시켰으며 생성물의 결과는 Table 2에 정리되었다. 여기서 금속 촉매 구조가 없을 경우 수소 발생이 전체의 73.5%, 이산화탄소 환원반응에 의한 생성물이 약 17%로 물 분해 반응이 대부분 발생하게 되는 것을 알 수 있다. 그에 반해 CO를 생성시키는 이산화탄소 환원 촉매인 Ag, Au를 Si 표면에 20-200 nm 사이즈의 파티클 형태로 형성 시켜준 전극을 통하여 CO의 발생이 50~60% 까지 증가하는 것을 알 수 있다. Ag, Cu, Au 금속 전극은 이산화탄소 환원의 onset 전위가 -1 V (vs SCE) 보다 더 컸으나 p형 Si상에 파티클로 형성 시킨 전극의 경우 빛 에너지에 의해 생성된 반도체 내부의 전압에 의해 -0.5~0.7 V 사이의 onset 전위를 가지는 것을 알 수 있다. Fig. 5(d)와 같이 물 분해 전극 구조와 비슷하게 Si의 광 특성 향상 및 캐리어 재결합의 감소를 위해 nanowire array로 제작한 뒤 Sn 금속촉매를 결합하여 최적화 된 구조에서 Formate 생성이 88%의 Faradaic efficiency를 보여 주었다.¹⁶⁾ 이처럼 이산화탄소 환원의 경우 금속 촉매의 종류에 따라 생성물의 선택성이 달라지는 것을 볼 수 있다.

2.2. GaN 반도체 광전극

Fig. 4에서 보았듯이 이산화탄소 환원에서 가장 높은 전위를 요구하는 포름산의 전위보다 높은 전도대역 레벨을 가진 반도체 물질은 흔하지 않다. GaN는 그 조건을 만족시켜주는 반도체 중 하나로써 특징으로는 Si과는 달리 물 분해를 빛 에너지의 조사만으로 가능할 수 있는 반도체 재료이다. (물 분해에 필요한 에너지 : 1.23 eV) 3.4 eV의 비교적 넓은 밴드갭 값에 의해 태양광의 가시광 대역을 전혀 흡수하지 못하는 단점이 있지만 캐리어의 직

접 전이의 장점을 가진 반도체로써 연구가 진행되고 있다. GaN의 광전극은 현재 주로 panasonic사와 도쿄이과 대학의 Ohkawa 그룹에서 공동으로 연구 개발 중인 재료이다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 선행적으로 n형 GaN 전극과 Pt 전극을 이용하여 0 V 전극에서도 전류가 흐르게 되는 것이 확인되었다.⁹⁾ 하지만 GaN 또한 물 산화 반응과 동시에 전극 자체가 산화되는 문제가 있으며 이를 위해 NiO 조효소를 이용하여 이를 억제함과 동시에 물 산화 반응을 더욱 촉진하였다. 이는 이산화탄소 환원 또한 UV 광 조사만으로 발생시켰다. Fig. 6(a)과 같이 n형 GaN 반도체 전극과 Cu cathode를 이용하여 광전기화학 시스템을 설계하여 anode와 cathode쪽의 수용액을 각각 NaOH, KHCO₃로 사용하여 전기적으로 전압을 인가하진 않았으나 chemical 전위차를 만들어주었다. 생성물은 수소가 약 88% 정도였으며 CO, CH₄, HCOOH가 생성 되었으며 HCOOH가 약 3% 정도로 가장 많았다. (Fig. 6(b))

더 나아가 이산화탄소 환원 생성물 선택성의 컨트롤을 위해 조사 시켜주는 광의 파워를 증가시키면서 그 변화를 보았다. Fig. 6(c)를 보면 광의 파워가 증가함에 따라 cathode의 전위가 증가하면서 전체 전류량도 증가하게 된다. 결과적으로 cathode의 전위가 증가함에 따라 이산화탄소 환원이 더욱 선택적으로 발생하는 것을 알 수 있다.

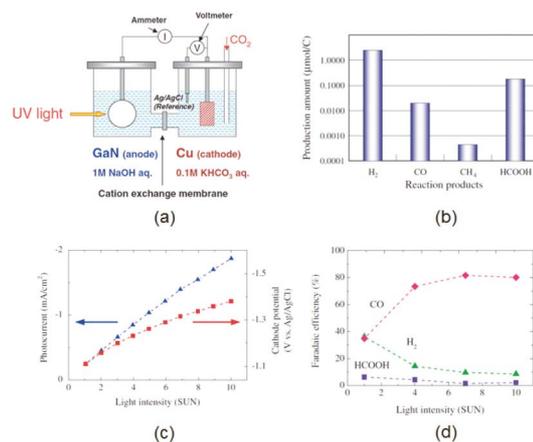


Fig. 6. Researches on GaN photoelectrode, (a) Photoelectrochemical cell with GaN photoanode for CO₂ reduction, (b) The comparison of production amount, (c) Photocurrent and Cathodic potential vs light intensity, (d) Faradaic efficiency change with light intensity.



(Fig. 6(d)) 또한 Au를 cathode를 사용하였을 때는 CO가 약 80%의 Faradaic efficiency를 가지나 In을 이용할 경우 포름산이 75%로 증가하여 선택성이 달라진다. 이와 같이 Si 전극과 유사하게 이산화탄소 환원의 선택성은 환원이 일어나는 쪽의 금속 촉매 종류가 중요한 것을 알 수 있다.

2.3. 이상적인 반도체 광전극 재료의 필요성

대표적인 두 가지 반도체 재료를 간단히 살펴보았다. 효율적인 반도체 전극을 위한 조건을 모두 완벽히 만족시키는 재료는 없다고 할 수 있는 가운데 각 재료별 장점을 극대화하고 단점을 극복하기 위해 나노구조, 조효소와의 결합, 표면 보호막 구조 등이 연구되어 왔다. 위에서 살펴본 Si는 근본적으로 외부 전압을 필수적으로 공급 받아야하는 한계점이 있으며 GaN는 광에너지만으로 과전압이 높은 이산화탄소 환원 반응까지 발생시킬 수 있는 재료이지만 태양광 흡수에 한계가 있어 가장 이상적인 조건 (조사된 광자에 대하여 반도체 전극 내부에서 100% 캐리어가 발생하고 손실 없이 전기화학반응에 기여할 경우) 에서도 태양광-연료 변환효율이 최대 1% 정도에 불과하다. (Fig. 7) 따라서 가시광을 이용할 수 있도록 이보다는 좁은 밴드갭을 가지며 (물 분해 과전압 등을 고려하였을 때 1.9~2.4 eV가 최적의 조건²⁰⁾) 이산화탄소 환원 준위 조건을 만족시키는 재료가 필요하다.

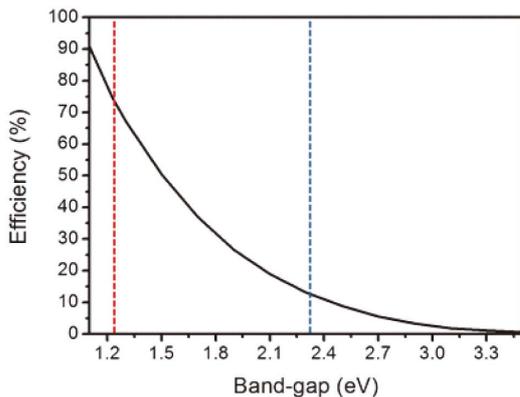


Fig. 7. The relationship between solar-to-fuel conversion efficiency and band-gap value. Red-dotted line indicates minimum band-gap for water-splitting (1.23 eV) Blue dotted line is for the band-gap of 2.3 eV.

Table 3. Physical and Electric Properties of the Representative Polytypes of SiC and Si

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	Si
Stacking order	ABC	ABCB	ABCACB	-
Crystal structure	Cubic	Hexagonal	Hexagonal	Cubic
Large area growth	○ (on Si)	Difficult	Difficult	○
Lattice constant (Å)	4.34	a = 3.073 c=10.053	a = 3.08 c=15.117	5.43
Dielectric constant.	9.72	9.66	9.66	11.7
Band-gap (eV)	2.3	3.3	3.0	1.12
Electron mobility, μ_n ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)(at300K)	1000	850	450	1400
Hole mobility μ_p ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)(at300K)	40	120	100	450
Thermal conductivity ($\text{W cm}^{-1}\text{C}^{-1}$)	3~4	3~4	3~4	1.3
Critical breakdown field strength, E_c (MVcm^{-1})	2	3	3	0.3

3. 3C-SiC 반도체 광전극

3.1. 3C-SiC 이란?

SiC (Silicon Carbide)은 다양한 폴리타입을 가질 수 있으며 이는 결정의 구조에 따라 분류할 수 있다. 대표적으로 많이 연구되는 폴리타입은 3C-, 4H-, 6H-SiC가 있으며 번호는 몇 개의 같은 패턴의 Si와 C의 조합이 반복적인 구조를 가지고 나타나는지에 관한 것을 나타내며 C는 cubic, H는 hexagonal 구조를 의미한다. 이들은 각각 다른 반도체의 전기적 특성을 지니고 있다. Table 3에서 이 세 타입과 Si의 특성을 함께 비교하였다. 특별히 중요한 것은 밴드갭의 값이 다르다는 것이다. Cubic 타입의 SiC만이 2.3 eV로 상대적으로 좁으며 전자의 이동성이 뛰어나다. 이는 광전극의 특성에서도 유리하게 작용할 것으로 생각할 수 있으며 또 cubic 구조이므로 Si상에서 성장이 가능하며 이는 대면적화가 가능하므로 산업화 측면에서는 4H-, 6H-SiC 보다 쉽고 적은 비용으로 제작이 가능할 것이다.

3.2. 물 분해 및 이산화탄소 환원 전극을 위한 3C-SiC의 특성

3C-SiC는 주로 4H-, 6H-SiC보다 빠른 전자의 이동성을 가지고 있지만 비교적 좁은 밴드갭을 가짐으로써 와



이드 밴드갭의 반도체가 필요시 되는 주로 응용되고 있는 파워 디바이스로의 실용도가 떨어졌다. 하지만 반도체 광전극 기술의 측면에서는 위에서도 언급하였듯이 굉장히 적절한 밴드갭을 가지는 물질이다. 따라서 3C-SiC 반도체가 실제로 물 분해 및 이산화탄소 환원 준위의 조건을 만족시키는데 대한 검토가 우선 이루어졌다.^{21,24)}

Fig. 8은 n형 3C-SiC 광전극에 대한 Mott-Schottky plot으로 이는 인가전압 (V) 에 따른 반도체/전해액 접합에서의 캐패시턴스 (C) 와의 관계를 표현한 것으로 다음 식에 의해 x축과의 교점이 플랫 밴드 준위 (V_{FB}) 임을 알 수 있다.

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{q\epsilon_0\epsilon N_D} \right) \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{q} \right)$$

여기서 q 는 전자의 전하량 값이며 ϵ 은 반도체의 유전상수, ϵ_0 는 자유공간에서의 유전율, k 는 볼츠만 상수, T 는 절대온도이다. 여기서 얻은 V_{FB} 값을 가지고 다음 식을 이용하여 반도체의 전도대역의 전위 레벨 (E_c)을 계산할 수 있다.

$$E_c = V_{FB} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_c}{n}\right)$$

여기서 N_c 는 전도대역의 유효상태밀도이며 n 은 전자의 농도이다. 이렇게 얻은 E_c 를 통해 밴드갭 값 (2.3 eV)을 이용하여 가전도대 레벨 (E_v)과 함께 Fig. 9에 표현할

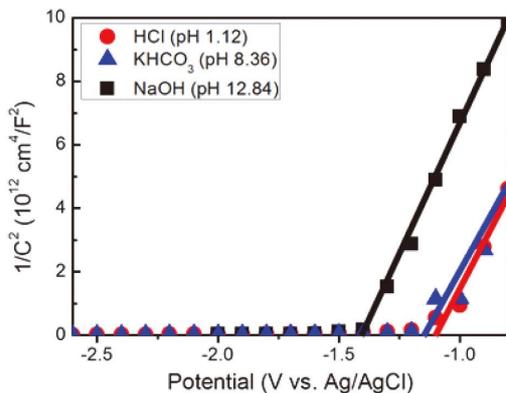


Fig. 8. Mott-Schottky plots for n-type 3C-SiC obtained from impedance measurement in different electrolytes. The linearly fitted line is drawn to calculate flat-band potential (V_{FB}) (intercepts at x-axis).

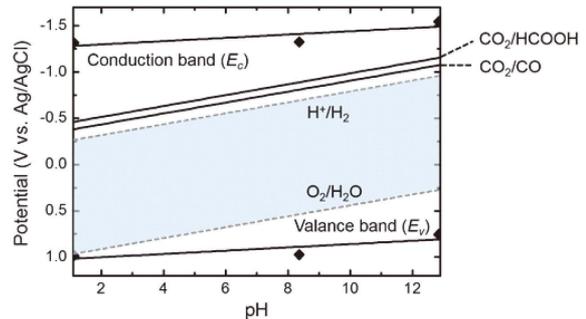


Fig. 9. n-type 3C-SiC band-edge position as a function of pH.

수 있다. 여기서 3C-SiC의 전도대역과 가전도대역이 수소 및 산소 발생 준위보다 높은 레벨에 위치하고 있는 것을 알 수 있으며 이산화탄소 환원을 통한 포름산 생성 준위보다 전도대역이 높은 것을 알 수 있다. 이 결과로써 3C-SiC 반도체 또한 태양광만을 이용하여 물 분해 및 이산화탄소 환원이 가능한 조건을 갖추고 있음을 알 수 있다.

3.3. 물 분해 전극으로의 응용

선행적으로 나고야 공업대학의 Kato 연구 그룹은 3C-SiC를 포함하여 4H-, 6H-SiC를 광전극으로 하여 Pt 카운터 전극과 함께 외부 인가전압 없이 광전류를 측정하였다.²³⁾ 4H, 6H-SiC 또한 물 분해 전위조건을 만족시키는 반도체로써 n형과 p형에 대하여 측정하였는데 모두 광전류의 흐름을 확인하였다. 특별히 p형 4H-SiC 같은 경우 다음 식에 의해 광-수소 변환 효율 (η) 을 광전류 (I) 값을 통하여 추정 계산 할 수 있다.

$$\eta(\%) = \frac{I \times 1.23}{L} \times 100$$

여기서 L 은 조사된 광 전력이며 1.23 (V)은 물 분해에 필요한 전압 값이다. 그 결과로는 0.1%의 값을 보였는데 이는 이전 대부분의 다른 반도체 재료를 이용한 전극들이 인가전압을 도모하여 1% 이하의 효율을 보이는 것과 비교할 때 고무적인 수치이다. 하지만 여기서 3C-SiC는 n형의 특성만을 보였는데 5 uA/cm² 이하의 매우 낮은 전류 레벨이 흐름을 확인하였고 n형 반도체를 사용하였을 경우에는 SiC의 표면 산화에 의해 전류가 시간이 흐



름에 따라 감소한다. 즉, 3C-SiC 또한 효율적인 광전극으로 사용되기 위해 광전류 특성 및 안정성 향상의 과제를 가지고 있다. 본 저자와 도쿄 공업대학 Hatano 그룹에서는 Si상에 LPCVD (Low-pressure chemical vapor deposition) 로 3C-SiC를 200 μm 성장시킨 뒤 Si과 분리시킨 n형 3C-SiC을 이용하여 수소 생성을 위한 물 산화 전극으로의 연구를 진행하였다. 인가전압이 없을 때 낮은 전류 레벨의 표면적인 원인으로써 1.1~1.3 V의 큰 과전압이 걸리는 것을 확인하였다.¹⁾ 과전압 극복을 위해 3C-SiC와 Pt 간의 일함수 차이가 (3C-SiC : 4 eV, Pt : 5.6 eV) 큰 것을 이용하여 표면에 Pt 금속 파티클을 형성 시켜줌으로써 표면 포텐셜을 유도해주었다. 결과적으로 Pt 파티클 형성을 통해 onset 전위를 0.4 V 정도 감소시켰다. (Fig. 10) 또한 광전기화학 반응 과정에서 3C-SiC

표면보다 Pt 파티클을 통한 우선적인 캐리어의 이동에 의해 시간에 따른 전류의 감소율도 향상되는 것을 확인하였다.²⁾ Pt 파티클에 의한 향상 효과는 열처리 온도에 대하여서 변화를 보였는데 500°C에서 가장 좋은 특성 (최소 onset 전위 : 약 1.1 V (vs RHE))을 보였다. Fig. 11(a)의 XPS 표면 분석에 결과에 따르면 Pt₂Si의 형성이 특성 향상에 가장 큰 영향을 끼쳤으며 이는 Pt와 3C-SiC간의 장벽이 커지는 효과를 주며 표면 빌트인 포텐셜이 커지게 되어 효율적인 캐리어의 이동을 도모하게 된다. 더 높은 온도 (700°C 이상) 에서는 carbon 화합물이 형성되어 (Raman 스펙트럼에서의 D, G, 2D 피크 (Graphite 피크)의 형성) 캐리어의 이동을 방해하며 결

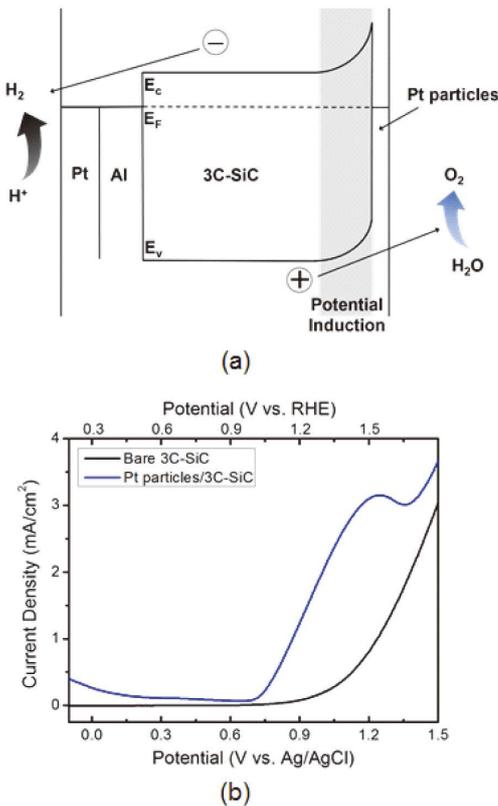


Fig. 10. (a) Schematic illustration of excited charge carrier separation in the Pt particle/3C-SiC photo-electrode through the induced potential, (b) Photocurrent density vs potential for comparing bare 3C-SiC and Pt particle/3C-SiC.

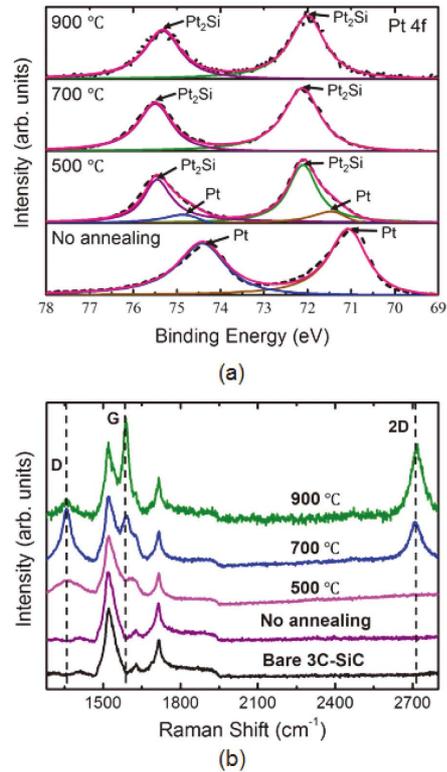


Fig. 11. (a) Pt 4f XPS spectra with fitting analysis from the samples annealed at different temperatures. The black dotted lines are the original plots from the XPS measurement and the pink lines denote the convolution of fitting curves. (Pt components: brown and blue line, Pt₂Si components: green and purple line), (b) Raman spectra of bare 3C-SiC, Pt/3C-SiC (no annealing), and Pt/3C-SiC prepared at different annealing temperatures.



과적으로 광전기화학 특성이 나빠지게 된다. (Fig. 11(b)) 이와 같이 n형 3C-SiC 전극 또한 반도체 재료로서 낮은 촉매기능 때문에 co-catalyst와의 결합이 필요하다고 볼 수 있다. 또한 최근 Kato 연구 그룹은 6H-SiC 기판에 에피택셜 성장시킨 p형 3C-SiC와 Ni 카운터 전극을 이용하여 인가전압 없이 실험을 하였는데 이 경우에는 0.38%의 향상된 광-수소 변환 효율을 보인다고 보고하였다.²⁵⁾ 하지만 이 전극 샘플의 경우 표면의 20% 정도의 면적만 3C-SiC로 성장한 것으로 나머지는 6H-SiC이다. 3C-SiC를 전면에 성장할 수 있게 된다면 가시광 효율 특성 향상으로 더욱 좋은 효율을 보일 것을 기대한다.

3.4. 이산화탄소 전극으로의 응용

Fig. 9에서처럼 3C-SiC가 이산화탄소 환원 전극 준위를 만족시킴에 따라 실제 이산화탄소 환원반응에 따른 생성물의 분석이 진행되었다.²⁴⁾ Fig. 12와 같이 광전기화학셀을 구성하였고 n형 3C-SiC 반도체 광전극과 Pt와 Ag를 카운터 전극으로 이용하여 3C-SiC 광전극 표면에 Xe램프를 통해 빛을 조사하여 마이크로 가스크로마토그래피를 통한 생성 가스를 분석하였다. 외부 인가전압이 없을 경우에 광반응을 보였지만 실제 수 μA 단위의 레벨의 전류가 흐름에 따라 생성물의 분석이 어려워 양 전극간에 1 V의 전위차를 만들어주어 광전기화학 반응을 진행하였다. 그 결과는 Fig. 13에 나와 있으며 물 분해와 이산화탄소 환원 반응이 동시에 발생하여 수소 및 CO가스가 동시에 검출되었다. 반응 시간이 증가함에 따라 생성물의 양은 증가하였다. 여기서 Pt 전극을 사용하였을 경우에는 Ag 전극보다 수소 가스가 4배 빠르게 생성되었으며 반대로 CO가스는 Ag 전극에서 2배 빠르게 생성

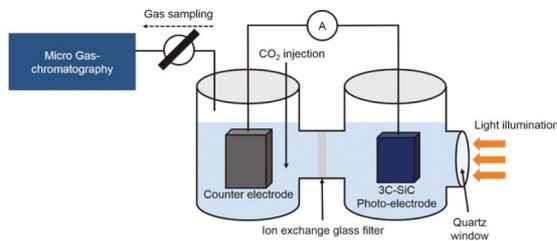
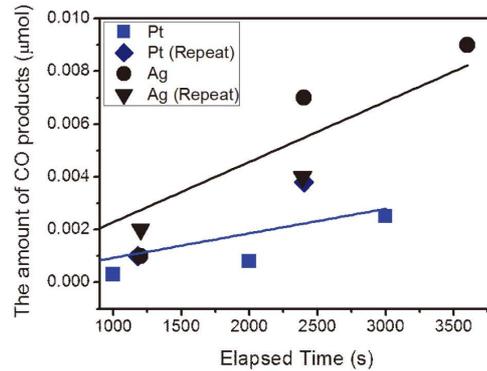
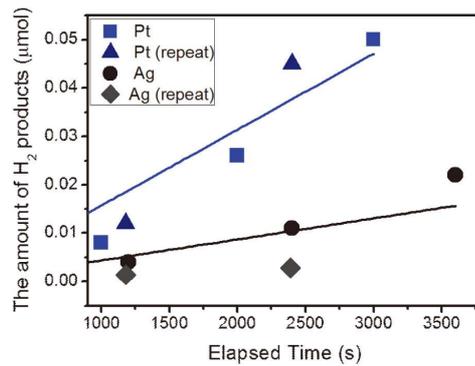


Fig. 12. The configuration of PEC cell for CO₂ reduction.



(a) CO



(b) H₂

Fig. 13. The evolution of products (CO and H₂) with elapsed reaction time depending on the type of counter electrode (Pt and Ag). The marks with 'Repeat' indicates the plots from the experiment of reproducibility.

되었다. CO와 H₂의 생성량의 비 (CO/H₂)를 통하여 카운터 전극의 영향을 확인할 수 있는데 이는 Ag 전극의 값이

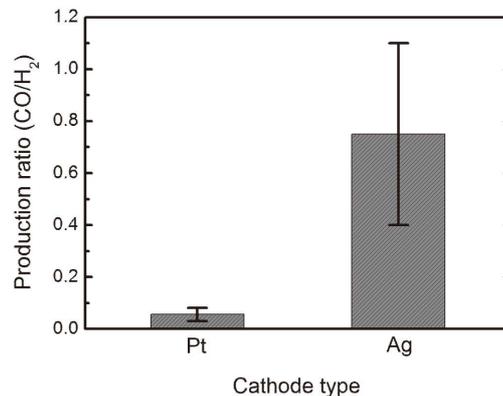


Fig. 14. The comparison of the ratio of CO to H₂ gas products.



Pt보다 약 13배 높다. (Fig. 14) 이 결과는 처음으로 3C-SiC 전극을 통하여 이산화탄소 환원반응을 진행한 것으로 그 결과 CO가스 생성을 확인하였다. 이 시스템에서는 n형 GaN와 유사한 시스템으로써 환원 반응이 직접 일어나는 카운터 전극의 종류에 따라 생성물의 선택성이 변하는 같은 경향성도 확인할 수 있었다.

3.5. 3C-SiC 반도체 전극 연구의 고찰 및 향후 방향

3C-SiC 반도체는 2.3 eV의 밴드갭을 가져 가시광 흡수가 가능하며 물 분해 및 이산화탄소 환원 전위 조건을 만족시켜주는 이상적인 특성을 가진다. 실제 연구 결과로 광에너지 이외의 외부 인가전압 없이 물 분해 반응을 광전류가 흐르는 것이 확인되었으며 이산화탄소 환원 전극으로도 응용되어 향후 인공광합성 기술을 위해 매력적인 재료임에 틀림없다. 하지만 n형 3C-SiC를 통한 물 분해 전극 연구 결과들로부터 표면산화, 과전압 등의 문제들이 있었으며 이산화탄소 환원 전극에서도 전압인가 없이는 실험이 어려웠던 점을 통해 보완해야 될 과제들이 남아있는 것을 알 수 있다. 여러 가지 요인이 있겠지만 크게 영향을 미치는 것은 캐리어의 간접 천이 특성과 3C-SiC 성장 시 오는 stacking 결함을 들 수 있다. 간접 천이의 특성에 의해 실제 open circuit 전압의 손실이 커서 그 영향을 무시하기 어려울 것으로 예상된다. Stacking 결함에 의한 영향은 Fig. 15에서 n형 4H-SiC와 3C-SiC의 비교를 통해서 예상 가능하다. Mott-Schottky plot에 의해 플랫폼 밴드 전위를 알 수 있으며 3C는 약 -1.2 V (vs Ag/AgCl) 정도이며 4H는 -1.74 V 정도에서 형성됨을 볼 수 있다. 그런데 실제 광전류의 onset 전위를 비교했을 때 3C는 0 V, 4H는 플랫폼 밴드와 많이 차이가 나지 않는 -1.5 V에서 형성한다. 3.3장에서 언급했던 것처럼 3C의 경우 과전압이 1 V 이상인데 반해 4H의 경우 0.4 V 정도로 굉장히 낮음을 알 수 있다. 4H-SiC의 경우 4H-SiC 기판에 에피택셜 성장한 것으로써 결정 부정합에 의한 stacking 결함이 Si 기판에 성장시킨 3C-SiC보다 현저히 낮을 것으로 생각된다. 또한 전기화학 반응 이후 표면 산화에 의해 전극 표면의 라인에 따른 에칭이 되는 것 같은 현상 또한 stacking 결함 라인에서 우선적인 산화

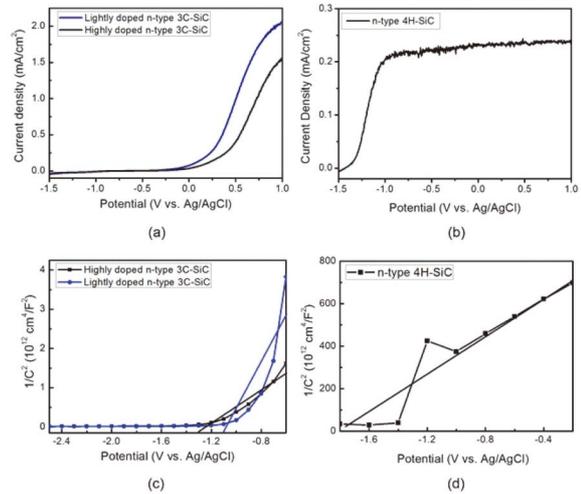


Fig. 15. Photocurrent density vs potential (a) highly and lightly nitrogen-doped 3C-SiC and (b) 4H-SiC, and Mott-Schottky plot for (c) highly and lightly nitrogen-doped 3C-SiC and (d) 4H-SiC. (Refer the specific value in the reference paper).

현상이 발생하는 것으로 생각된다.¹⁾ 따라서 이러한 결함을 최소화 할 수 있는 3C-SiC 성장 기술을 개발해야 할 필요가 있다. 하지만 무엇보다도 여기서 사용된 3C-SiC의 캐리어 수명은 1 μ s 이하로 측정되었으며 이미 Si 반도체 전극 등을 통해 많이 연구되고 검증되어온 나노 구조의 적용을 통해 캐리어를 효율적으로 표면으로 분리시켜 줌으로써 효율을 향상시킬 수 있는 길이 될 수 있을 것으로 예상된다.

또한 마지막으로 p형 3C-SiC의 사용이 될 수 있는데 보고된 내용처럼 산화반응이 일어나지 않아 부식을 억제할 수 있으며 환원 전극으로 직접적으로 사용될 수 있어 이산화탄소 환원을 위해서도 유리할 것이다. 또한 p형 SiC에 대표적으로 사용되는 불순물인 Al의 활성화가 SiC 결정 내에서 어려운 문제가 있어 이를 위한 연구도 필요하다.

4. 결론

태양광-연료 변환 기술 중 광전기화학적 방법을 위한 다양한 물 분해 및 이산화탄소 환원을 위한 반도체 전극



의 연구가 이루어지고 있다. 그 가운데 효율적인 반도체 전극을 위한 모든 조건을 만족시키고 있는 재료가 거의 없는데 최근 3C-SiC 반도체의 광전극으로서의 특성이 보고되었으며 그 특성의 향상을 위한 연구가 진행되었다. 본 논문에서는 이러한 3C-SiC의 물 분해 및 이산화탄소 환원 전극의 응용에 관한 연구 결과들을 정리해보았다. 먼저, 물 분해 및 이산화탄소 환원 반응에 대한 밴드의 준위 조건을 만족시키는 것을 확인할 수 있었다. 이를 바탕으로 실제 빛에너지만으로 외부의 전압 인가 없이 광전류가 흐르게 되는 결과가 보고되었고 이산화탄소 환원을 통한 CO 가스의 생성을 확인하면서 이산화탄소 환원 전극으로도 가능성을 확인하였다. 하지만 n형 3C-SiC의 경우 그 양이 적으며 표면산화의 문제점을 극복해야 할 과제가 남아있다. 이는 간접천이 특성, 반도체 내부의 stacking 결함 등에 영향을 받는 것으로 생각되며 결함을 줄이는 성장 기술 개발도 중요하지만 향후 다양한 반도체 전극들을 통하여 개발되어 왔던 나노 구조체의 제작, p형 3C-SiC의 개발 등이 솔루션이 될 수 있을 것으로 기대 된다.

참고문헌

1. J.T. Song, "The Development of SiC Photo-electrodes for Electrochemical Water-splitting and CO₂ Reduction," in Ph.D thesis, Tokyo Institute of Technology, 2015.
2. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, **238** 37-38 (1972).
3. H.S. Jeon, J.H. Koh, S.J. Park, M.S. Jee, D. Ko, Y.J. Hwang, and B.K. Min, "A Monolithic and Standalone Solar-fuel Device Having Comparable Efficiency to Photosynthesis in Nature," *J. Mater. Chem. A*, **3** 5835-42 (2015).
4. J.H. Park, S. Kim, and A.J. Bard, "Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting," *Nano. Lett.*, **6** 24-28 (2006).
5. T.W. Kim and K. Choi. "Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting," *Science*, **343** 990-94 (2014).
6. D.V. Esposito, I. Levin, T.P. Moffat, and A.A. Talin,

"H₂ Evolution at Si-based metal-insulator-semiconductor Photoelectrodes Enhanced by Inversion Channel Charge Collection, and H spillover," *Nat. Mater.*, **12** 562-68 (2013).

7. M.H. Lee, K. Takei, J. Zhang, Y. Chen, J. Nah, T.S. Matthews, Y. Chueh, J.W. Ager, and A. Javey, "p-Type InP Nanopillar Photocathodes for Efficient Solar-Driven Hydrogen Production," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** 10760-64 (2012).
8. E.E. Barton, D.M. Rampulla, and A.B. Bocarsly, "Selective Solar-Driven Reduction of CO₂ to Methanol Using a Catalyzed p-GaP Based Photoelectrochemical Cell," *J. Am. Chem. Soc.*, **130** 6342-44 (2008).
9. K. Fujii and K. Ohkawa, "Hydrogen Generation from Aqueous Water Using n-GaN by Photoassisted Electrolysis," *Phys. Stat. Sol.*, **3** 2270-73 (2006).
10. M.J. Kenney, M. Gong, Y. Li, J.Z. Wu, J. Feng, M. Lanza, and H. Dai, "High-Performance Silicon Photoanodes Passivated with Ultrathin Nickel Films for Water Oxidation," *Science*, **342** 836-39 (2013).
11. Y.W. Chen, J.D. Prange, S. Duhnen, Y. Park, M. Gunji, C.E.D. Chidsey, and P.C. McIntyre, "Atomic Layer-deposited Tunnel Oxide Stabilizes Silicon Photoanodes for Water Oxidation," *Nat. Mater.*, **10** 539-44 (2011).
12. S. Hu, M.R. Shaner, J.A. Beardslee, M. Lichterman, B.S. Brunshwig, and N.S. Lewis, "Amorphous TiO₂ Coatings Stabilize Si, GaAs, and GaP Photoanodes for Efficient Water oxidation," *Science*, **344** 1005-09 (2014).
13. S. W. Boettcher, E. L. Warren, M. C. Putnam, E. A. Santori, D. Turner-Evans, M.D. Kelzenberg, M.G. Walter, J.R. McKone, B.S. Brunshwig, H.A. Atwater, and N.S. Lewis, "Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Using Si Microwire Arrays," *J. Am. Chem. Soc.*, **133** 1216-19 (2011).
14. J. Oh, T.G. Deutsch, H. Yuan, and H.M. Branz, "Nanoporous Black Silicon Photocathode for H₂ Production by Photoelectrochemical Water Splitting," *Energy Environ. Sci.*, **4** 1690-94 (2011).
15. R. Hinogami, Y. Nakamura, S. Yae, and Y. Nakato, "An Approach to Ideal Semiconductor Electrodes for Efficient Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Modification with Small Metal Particles," *J Phys. Chem. B*, **102** 974-80 (1998).
16. S.K. Choi, U. Kang, S. Lee, D.J. Ham, S.M. Ji, and H. Park, "Sn-Coupled p-Si Nanowire Arrays for Solar



- Formate Production from CO₂,” *Adv. Energy Mater.*, **4** 1301614 (2014).
17. S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Zenitani, R. Hinogami, H. Hashiba, Y. Yamada, and K. Ohkawa, “Photo-induced CO₂ Reduction with GaN Electrode in Aqueous System,” *Appl. Phys. Express*, **4** 117101 (2011).
 18. S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Zenitani, R. Hinogami, H. Hashiba, Y. Yamada, and K. Ohkawa, “CO₂ Conversion with Light and Water by GaN Photoelectrode,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** 02BP07 (2012).
 19. H. Hashiba, S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Yamada, and K. Ohkawa, “Selectivity Control of CO₂ Reduction in an Inorganic Artificial Photosynthesis System,” *Appl. Phys. Express*, **6** 097102 (2013).
 20. L.C. Seitz, Z. Chen, A.J. Forman, B.A. Pinaud, J.D. Benck, and T.F. Jaramillo, “Modeling Practical Performance Limits of Photoelectrochemical Water Splitting Based on the Current State of Materials Research,” *ChemSusChem*, **7** 1372-85 (2014).
 21. J.T. Song, H. Mashiko, M. Kamiya, Y. Nakamine, A. Ohtomo, T. Iwasaki, and M. Hatano, “Improved Visible Light Driven Photoelectrochemical Properties of 3C-SiC Semiconductor with Pt Nanoparticles for Hydrogen Generation,” *Appl. Phys. Lett.*, **103** 213901 (2013).
 22. J.T. Song, T. Iwasaki, and M. Hatano, “Pt Co-catalyst Effect on Photoelectrochemical Properties of 3C-SiC Photo-anode,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53** 05FZ04 (2014).
 23. T. Yasuda, M. Kato, M. Ichimura, and T. Hatayama, “SiC Photoelectrodes for a Self-driven Water-splitting Cell,” *Appl. Phys. Lett.*, **101** 053902 (2012).
 24. J.T. Song, T. Iwasaki, and M. Hatano, “Photoelectrochemical CO₂ Reduction on 3C-SiC Photoanode in Aqueous Solution,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54** 04DR05 (2015).
 25. M. Kato, T. Yasuda, K. Miyake, M. Ichimura, and T. Hatayama, “Epitaxial p-type SiC as a Self-driven Photocathode for Water Splitting,” *Int. J. Hydrogen*, **39** 4845-49 (2014).

●● 송준태



- 2006-2010년 경북대학교 전자공학과 학사
- 2010-2012년 경북대학교 전자공학과 석사
- 2012-2015년 Tokyo Institute of Technology 물리전자공학과 박사
- 2015-현재 KAIST 나노융합연구소 박사후 연구원

●● 오지훈



- 1996-2000년 포항공과대학교 재료공학과 학사
- 2000-2002년 서울대학교 재료공학과 석사
- 2002-2004년 한국전자통신연구원 연구원
- 2004-2010년 Massachusetts Institute of Technology 재료공학과 박사
- 2010-2013년 National Renewable Energy Laboratory 박사후 연구원
- 2013-현재 한국과학기술원 (KAIST) EEWS 대학원 조교수