

GaN를 이용한 광전기화학적 물분해

오일환*

금오공과대학교 응용화학과

(2014년 1월 27일 접수 : 2014년 2월 15일 채택)

Photoelectrochemical Water Splitting Using GaN

Ilwhan Oh*

Department of Applied Chemistry, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

(Received January 27, 2013 : Accepted February 15, 2014)

초 록

본 총설은 질화 갈륨(GaN)을 이용한 광전기화학적 물분해 연구에 대해 정리하였다. GaN는 화학적으로 안정하고 에너지 띠간격 조절이 자유롭다는 장점으로 최근 물분해를 위한 새로운 광전극 물질로 연구되고 있다. 다른 화합물 반도체 물질은 강산 혹은 강염기 전해액에 의해 쉽게 부식되기 때문에 광산화전극(photoanode)으로는 사용이 어려운 반면, n형 GaN는 뛰어난 안정성 덕분에 산화 분위기의 산소 발생 전극으로도 활용이 가능하다. 또한, 최근에는 p형 GaN을 환원 전극으로 이용한 광전극에 대한 연구도 보고되었다. GaN 물질이 실제 응용되기 위해 필요한 과제들에 대해 다루었다.

Abstract : This review article summarizes photoelectrochemical water splitting using gallium nitride (GaN). GaN materials have been studied as novel photoelectrode material due to its chemical stability and easy band gap engineering. Unlike other semiconductor materials that are easily corroded in strongly acidic or alkaline electrolyte, n-type GaN is chemically stable enough to be used as photoanode in oxygen evolution reaction. Furthermore, studies on p-type GaN have been recently reported. This review briefly discusses problems that need to be solved before GaN materials find widespread use in solar fuel application.

Keywords : Gallium nitride, Water splitting, Chemical stability

1. 서 론

기존 화석연료에 기반한 에너지 시스템은 지구온난화, 환경오염, 자원고갈 등의 문제를 일으키므로, 그 대안으로 이른바 '수소 경제(hydrogen economy)'가 제안되었다. 수소 경제란 기존 화석연료 대신에 수소 연료를 에너지 수송자(energy carrier)로 사용하는 것으로, 이를 실현하기 위한 가장 원천적이고 핵심적인 문제 중 하나는 수소 연료를 온실가스나 오염 물질을

배출하지 않으면서 경제적으로 생산하는 것이다.¹⁾ 최근 전세계적인 관심과 연구 대상이 되고 있는 광전기화학적 수소 생산법(photoelectrochemical hydrogen production)은 반도체와 전해액 사이 계면에 태양광을 비추어 주어 계면에서 물분해를 수행하는데, 반도체/전해액 계면이 광자를 흡수하여 그 에너지를 화학적 에너지, 즉 수소 연료로 변환시키는 핵심적인 역할을 한다.²⁾ 광전극으로도 불리는 반도체 물질은 Si, GaAs 등 단결정 물질부터 TiO₂ 등 금속 산화물까지 다양한 물질들이 연구되고 있다. 1972년에 Fujishima와 Honda가 TiO₂ 전극에 빛을 쬐어 줄 때 수소 발생이

*E-mail: ioh@kumoh.ac.kr

가능하다는 것을 보인 이후³⁾ 수 많은 연구들이 진행되었으나, 실용적인 소자를 구현하기 위해서는 크게 두 가지 문제점을 해결해야 한다.

첫째로, 광전극의 에너지 변환 효율을 높여야 한다. 태양광을 이용한 광전기화학적 수소 생산에서 에너지 변환 효율은 반도체 물질의 에너지 띠틈격 (energy band gap)과 직결된다. 현재 대부분의 산화 금속 물질 (TiO₂, ZnO 등) 은 에너지 띠틈격이 너무 커서 태양광 스펙트럼 중 자외선 영역 광자만 흡수하고 다른 영역의 빛은 흡수하지 못하므로 이런 광전극들은 상당히 작은 에너지 변환 효율을 나타낸다. 반면, Si, GaAs 등 저에너지에서 중에너지 사이 띠틈격 (low to mid band gap)을 갖는 반도체 물질들은 띠틈격이 1.0~1.5 eV 사이이어서 적외선부터 자외선까지 대부분의 빛을 흡수할 수 있다. 그러나, 외부로부터 전압 공급 없이 물 분해를 일으키기 위해서는 1.5 V 이상의 광전압 (photovoltage)가 필요한데 일반적으로 이러한 광전극들이 나타내는 광전압은 이에 비해 상당히 작다. 즉, 광전극의 에너지 띠틈격 선택에 있어서 딜레마가 발생한다.

두 번째로, 광전극의 신뢰성 (reliability) 도 중요한 이슈이다. 일반적인 발전소 규모 (utility scale) 태양전지에 요구되는 수명이 15~20년임을 감안하면, 궁극적으로 태양광 수소 생산기의 작동 수명도 이에 견줄 만한 수준이 되어야 한다. 그러나 일반적으로 반도체 전극은 부식되기 쉬운 물질이고, 강산이나 강염기성의 전해액 속에서 지속적으로 태양광을 조사받기 때문에, 요구되는 수명을 달성하기 매우 도전적인 상황이다.

이러한 광전기화학적 수소 생산에 대한 핵심 과제를 해결하기 위해 다양한 광전극 물질들이 개발되고 있다. 본 총설에서는 최근 새로운 광전극 물질로 관심을 받고 있는 질화 갈륨 (Gallium nitride; GaN)에 대한 연구 결과를 정리하였다. GaN은 애초에 푸른 빛을 내는 발광다이오드 (light emitting diode; LED) 를 위해 개발되었다. 에너지 띠틈격이 3.4 eV 로 TiO₂ 수준이지만, 성장과정에서 In 등을 첨가하여 합금을 만들어 줌으로써 띠틈격을 자유롭게 조절할 수 있다. Fig. 1에 나타내었듯이, 수소발생반응 (HER; hydrogen evolution reaction) 과 산소발생반응 (OER; oxygen evolution reaction) 전위가 GaN의 전도띠 (conduction band) 및 결함띠 (valence band) 내에 포함되므로 (straddle), 에너지역학 면에서 외부 전위 없이 물분해를 수행할 수 있다. 또한 Si, GaAs 등 다른 반도체 물질에 비해 화학적 안정성이 매우 뛰어나서 강산, 강염기 환경의 전해질 환경에서 광환원전극 (photocathode)으로 뿐 아니라 광산화전극 (photoanode)으로도 사용될 수 있다. 본 총설에서는 상대적으로 새로운 광전극 물질로

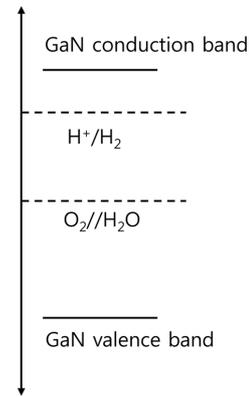
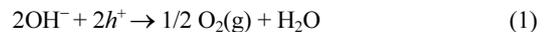


Fig. 1. The band-edge potentials of GaN in aqueous 1 M KOH electrolyte (pH = 14). The potentials of the hydrogen-evolving and the oxygen-evolving half-reaction are also plotted in the graph.

부상하고 있는 GaN를 이용한 물분해 연구에 대해 검토하고 향후 연구 과제들을 살펴 본다.

2. n형 GaN 물질의 산소발생반응을 이용한 광전기화학적 수소 생산

GaN 성장시 불순물 (dopant)로 Si를 첨가해 주면 3족인Ga 자리를 4족인 Si이 치환하면서 자유전자가 전도띠를 채우고 다수 캐리어 (majority carrier)가 되어서 n형 반도체가 된다. n형 GaN을 전해액에 담으면 계면 근처의 다수 캐리어가 고갈 (depletion)되어 쇼트키 장벽 (Schottky barrier)를 형성한다. 이 때 띠틈격 이상의 에너지를 갖는 광자가 들어오면 결함띠 (valence band)에 소수 캐리어 (minority carrier)인 정공 (hole)이 생성되어 결핍층 (depletion layer)의 전기장에 의해 전해질 쪽으로 전달되고 산화반응을 일으킨다. 알칼리 물분해 셀 경우 다음의 산소 발생 반응을 일으킨다.



한편 상대전극에서는 다음의 수소 발생 반응이 일어난다.



GaN을 이용한 수소 생산에 대한 최초 논문은 Fujii 등이 2005년에 출간하였다.⁴⁾ Fig. 2와 같이 광전기화학 셀을 구성하여 n-GaN 광전극에서는 산소가, Pt 상대전극에서는 수소가 발생토록 했다. Fig. 1의 에너지 띠틈 그림을 보면 외부 전압이 없어도 손쉽게 자발적으로

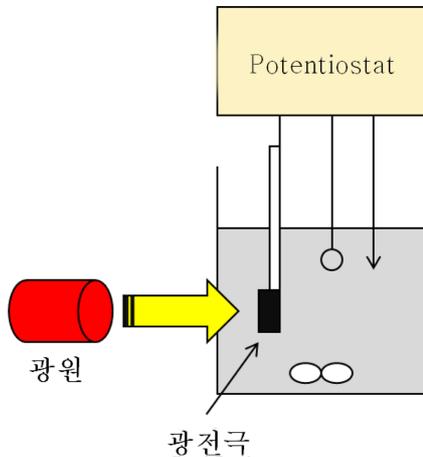
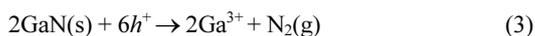


Fig. 2. Schematic diagram of photoelectrochemical cell with working electrode, reference electrode, and counter electrode.

물분해 반응이 진행되어야 한다. 그러나 예상과는 달리 short circuit ($V_{CE} = 0$)에서 광전류가 미미하고 상당한 외부 전압을 가해야 육안으로 수소 기포를 볼 수 있을 정도의 광전류가 흐른다. 이는 GaN 표면에 아무런 촉매 물질이 없어서 산소 발생 반응에 상당한 과전압이 걸리기 때문이다.

한편 GaN가 KOH 등 알칼리 용액에서 식각된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 물분해 실험 전후 GaN 전극의 무게를 측정하여 알칼리 용액에서 n형 GaN가 산화전극으로 사용될 때 다음의 부식 반응이 동시에 일어난다는 것이 밝혀 졌다.



이 반응이 지속되면 GaN 광전극이 식각되어 그 활성이 감소하게 된다. 중성 (NaCl) 이나 산성 (HCl) 전해액에서 물분해 반응을 진행시키면 이러한 부식 반응이 현저히 줄어들어 보고되었다.⁵⁾

서론에서 언급한 바와 같이, GaN의 에너지 띠간격이 3.4eV로 너무 커서 자외선 영역만을 흡수기 때문에 에너지 변환 효율이 근본적으로 낮다. 태양광 스펙트럼을 효율적으로 이용하지 못하는 문제를 해결하기 위해 GaN 결정격자에 In이나 Al등을 넣어 합금을 만들어 띠간격을 줄여 광전류를 높이는 접근이 시도되었다.^{6,7)} Fig. 3에 나타내었듯이, 첨가되는 GaN 결정격자에 첨가되는 In의 양이 증가하면 광전류도 증가되었다. 이는 In이 첨가될 수록 에너지 띠간격이 작아져 더 넓은 에너지 범위의 광자를 흡수해서 광전류가 증가하기 때문이다.

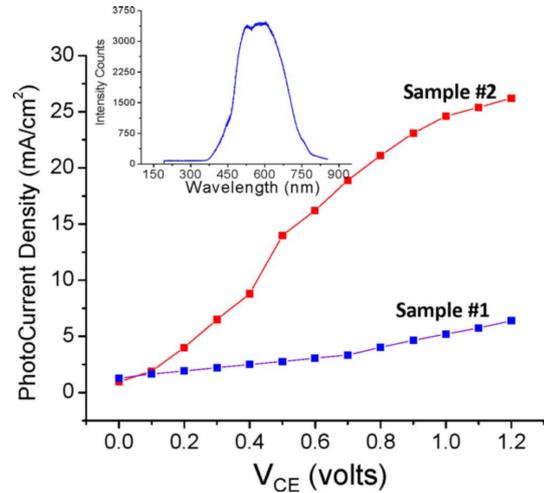


Fig. 3. Photocurrent density vs the bias voltage applied between the working and counter electrodes of InGaN based PEC. The results were obtained in aqueous 1 mol/L HCl under static condition and white light illumination by using 2 different n-In_xGa_{1-x}N epilayers with x = 0.2 and 0.4 as working electrodes. H₂ generation is only visible when using sample 2. The inset shows the emission spectrum of the white light source used for illumination. Reprinted with permission from ref. 7. Copyright 2010, AIP Publishing LLC.

GaN 는 그 특성상 부도체인 sapphire 기판 위에 성장시킨다. 따라서, 광전극 제조할 때 반도체와 금속 간 오믹 접촉 (ohmic contact)을 만들기 위해서 통상적인 방법과 같이 후면(back side) 전기 접촉이 불가하고 전면(front side) 전기 접촉을 해야 하는데, 이때 높은 저항에 의한 전류 과밀 (current crowding)이 발생할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Liu 등은⁸⁾ ITO 전극을 격자모양으로 GaN 표면에 패터닝하여 광전극 전면적에 촘촘하게 오믹 접촉을 만들어서 광전류가 향상됨을 관찰하였다. 유사한 개념으로, Nakamura 그룹은 평평한 GaN 표면 위에 금속선 배열을 형성한 후 선택 영역 성장 (selective area growth)을 통해 GaN 을 부분적으로 성장시켰다.⁹⁾ (Fig. 4) 이러한 방식으로 평평한 GaN 광전극에 비해 광전류가 상당히 증가함을 보였다. 또한 동일 논문에서 재성장 (regrowth)에 의해 GaN의 표면적을 크게 하여 광전류가 커지는 것을 관찰하였다. 그러나 GaN의 표면적이 증가한다고 반드시 광전류가 향상되는 것은 아니다. Liu 등은 성장과정에서 자연적으로 거칠어진 (naturally textured) GaN 경우 오히려 광전류가 줄어든다고 보고하였다.¹⁰⁾ 이는 표면 결함이 증가하여 표면에서 캐리어 재결합이 증가하기 때문으로 해석되었다.

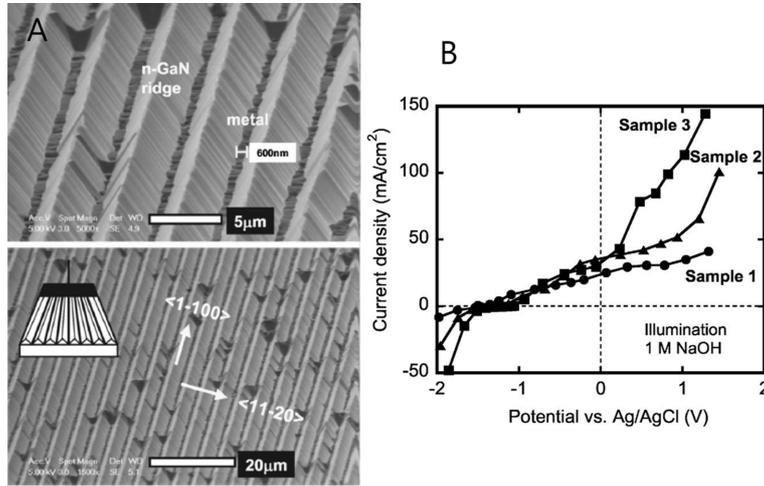


Fig. 4. (A) SEM images of sample before use, for which both metal stripes and n-GaN ridges were patterned. The stripes and ridges are aligned along $\langle 1-100 \rangle$. The inset schematically illustrates the sample with an Ohmic contact electrode and a metal wire (B) Current-potential curves of plain n-GaN sample 1, n-GaN with metal stripes sample 2, and n-GaN with metal stripes and n-GaN ridges sample 3 under illumination. 1 M NaOH was used as an electrolyte. Reprinted with permission from ref. 9. Copyright 2007, AIP Publishing LLC.

한편 GaN 나노 구조를 이용한 물분해 실험도 보고 되었다. Mi 등은¹⁰⁾ Si 기판 위에 GaN 나노선을 성장 하였고 도핑을 조절하여 광전류가 변화됨을 관찰하였다. 광자 파장 350 nm에서 undoped GaN의 최대 양자효율이 15%인 반면, Si-doped GaN의 최대 양자효율은 18%로 증가하였다. 이것은 도핑으로 인해 결핍층의 두께가 줄어들기 때문으로 보았다. 이러한 GaN 나노선 광전극의 경우 별도의 물분해 촉매를 증착하지 않았음에도 불구하고 단락 (short-circuit) 상태 (외부전압 0)에서 상당한 광전류가 측정되었고, 이는 나노선 광전극의 전기화학적 표면적이 커서 과전압을 낮추는 효과가 있기 때문으로 보인다.

3. p형 GaN 물질의 수소발생반응을 이용한 광전기화학적 수소 생산

일반적으로 반도체 전극을 이용한 광전기화학적 물 분해에서 p형 반도체 물질이 n형 반도체 물질에 비해 더 많이 사용된다. 그 이유는 p형 반도체는 수소환원 반응이 일어나는 광환원전극(photo-cathode)으로서 환원성 분위기에서 동작하는 반면 n형 반도체는 물 산화반응이 일어나는 광산화전극(photoanode)이어서 산화분위기에서 상대적으로 부식이 일어나기 쉽기 때문이다. 그러나 GaN 물질의 경우 p형 GaN을 이용한 물 분해 연구는 상대적으로 적다. 그 이유는 p형 GaN 물질의 비저항(resistivity)이 너무 크기 때문이다. n형 GaN의 최대 불순물 농도가 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 수준임에 비해,

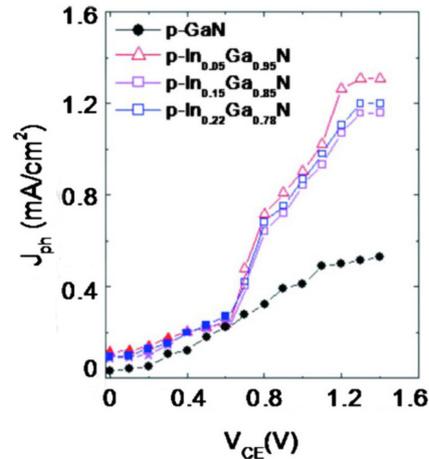


Fig. 5. Photocurrent densities J_{ph} as a function of V_{CE} , the voltage applied between working and counter electrodes under white light illumination using a standard AM1.5 solar simulator. The light intensity at the sample surface was about 132 mW/cm^2 . Open symbols indicate generation of H_2 gas, while solid symbols indicate no H_2 gas generation. Reprinted with permission from ref. 12. Copyright 2010, AIP Publishing LLC.

p형 GaN은 $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이어서 전도도가 작다. 이는 큰 비저항으로 나타나고 일반적으로 전극 크기가 0.1~1 cm 임을 고려할 때 이는 광전극 가장자리에서만 전류가 흐르는 전류 밀집 (current crowding) 문제를 일으킨다.

전류 밀집 문제를 완화하기 위해, Sheu 등¹¹⁾은 격

자 모양의 ITO 오믹 전극을 GaN 표면 상에 제작하였다. 앞서 소개한 n형 GaN 위 격자 오믹 전극과 유사한 개념인데, 이러한 구조로 bare p-GaN 전극에 비해 광전류가 증가함을 보고하였다.

p형 GaN의 도핑 한계 문제를 극복하고 p형 GaN을 광전극으로 활용할 수 있다면, 화학적 안정성이 우수한 GaN 물질이 환원전극으로 더욱 안정화되어 부식에 강한 광전극이 될 것이다. Jiang 등¹²⁾은 GaN 결정 격자에 In을 첨가한 p형 InGaN 물질을 이용한 물분해 실험을 성공적으로 수행하였다. p형 GaN의 최대 도핑 농도가 $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 수준이지만 In을 넣어진 $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ 경우 최대 도핑 농도가 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 까지 증가한다. 또한 In 첨가로 에너지 띠간격이 줄어들어 광전류도 상당히 증가함을 보였다. (Fig. 5) 이는 현재까지 GaN 물질을 이용한 물분해 연구 중 가장 높은 광전류 수준이지만, 이전 논문들과 마찬가지로 물분해 촉매 없이 bare GaN을 사용하기 때문에 과전압이 상당히 크고 추가적인 외부 전압이 있어야 물분해 반응이 진행된다.

4. GaN 광촉매를 이용한 물분해

본 총설은 GaN 기판을 광전극으로 사용하여 광전기화학적으로 물분해를 수행하는 방식에 집중하였으나, 이른바 ‘광촉매(photocatalysis)’라 불리는 물분해 방식도 언급할 만하다. 광촉매 방식에서, 일반적으로 용액에 분산된 (dispersed) TiO_2 등 반도체 입자에 빛을 쬐어주면 개개의 입자가 산화전극과 환원전극으로 작동하여 한 광촉매 입자에서 수소와 산소가 동시에 발생된다. 광전기화학적 물분해 방식과 마찬가지로, 맨 광촉매 입자 (bare photocatalyst)는 일반적으로 수소와 산소 발생 반응 속도가 느리므로 흔히 적당한 물분해 촉매로 입자 표면을 담지한다. 광촉매 방식은 장치 구성이 단순하다는 장점이 있으나 수소와 산소의 혼합기체가 생산되기 때문에 추가적으로 수소를 분리해야 하는 단점이 있다.

Domen 그룹은 GaN 와 ZnO의 고체 용액 (solid solution)을 제조하여 그 입자 표면을 Cr과 Rh으로 담지한 광촉매를 개발하였다.¹³⁻¹⁷⁾ 조성식 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 인 이 광촉매 물질은 광자 파장 420-440 nm에서 약 2.5%의 양자 효율을 보이는데, 이는 기존 광촉매에 비해 약 10배 큰 값이다. 또한 화학적 안정성이 우수하여, 장시간 물분해 반응을 진행시킨 후에도 그 활성이 안정적으로 유지됨을 보였다.

Mi 그룹은^{18,19)} 기판 위에 GaN 나노선을 성장시켜 표면에 고정된 광촉매로 물분해를 일으키는 방식을 택했는데, 이는 광전기화학적 방식과 광촉매 방식의 절충

이라고 볼 수 있다. GaN 나노선 표면에 Rh/Cr 촉매를 증착하여 효율적으로 물분해를 수행할 수 있음을 보였다. 또한, In을 첨가한 InGaN/GaN core/shell 구조를 제작해 양자효율이 27%에 이르는 고효율을 달성했다.

5. 향후 과제

GaN 물질을 이용한 다양한 물분해 연구에도 불구하고 여전히 몇 가지 과제가 남아 있다. 우선, 적절한 전기촉매로 GaN 표면에 증착시키는 연구가 필요하다. 기존 대부분의 연구에서 별도의 물분해 전기촉매가 증착되지 않은 bare GaN을 이용했기 때문에 과전압이 크고 띠 이론적으로 충분히 자발적 물분해가 가능한 상황임에도 실제로 그것을 구현하지 못하고 있다. 전기촉매 증착 방법에 대한 연구뿐 아니라, 다른 전기촉매/반도체에 적용되는 이론 (pinch-off theory 등)이 GaN 경우에도 적용되는지에 대한 연구가 필요하다.^{20,21)}

두 번째로, 새로운 기판에 성장된 GaN을 이용한 연구가 필요하다. 기존 GaN 성장은 주로 사파이어 기판 위에 진행되었는데, 이 기판은 상당히 고가이어서 실용성이 떨어지고 부도체이므로 셀 구성에 어려움이 발생한다. 저렴한 Si이나 스테레스 기판 등에 GaN을 성장시켜 광전극으로 활용할 수 있으면 실용성이 높은 물분해 소자를 제작할 수 있을 것이다. 또한, p형 GaN의 활용성도 높아질 것인데, 앞서 서술한 바와 같이, p형 GaN은 비저항이 높아 전류 밀집 문제가 생기는데 도체 혹은 반도체 기판 위에 p형 GaN이 있으면 이러한 문제가 훨씬 완화될 것이다. 그리고 p형 GaN은 환원 분위기에서 동작하므로 n형 GaN에 비해 수명이 상당히 증가할 것이다.

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교학술연구비에 의하여 지원된 논문임

참고문헌

1. J. A. Turner, 'Sustainable Hydrogen Production' *Science*, **305**, 972 (2004).
2. M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, 'Solar Water Splitting Cells' *Chem. Rev.*, **110**, 6446 (2010).
3. A. Fujishima, K. Honda, 'Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode' *Nature*, **238**, 37 (1972).
4. K. Fujii, T. Karasawa, K. Ohkawa, 'Hydrogen gas generation by splitting aqueous water using n-type GaN photoelectrode with anodic oxidation' *Jap. J. Appl. Phys.*,

- 44**, L543 (2005).
5. K. Fujii, K. Ohkawa, 'Hydrogen generation from aqueous water using n-GaN by photoassisted electrolysis' *physica status solidi (c)*, **3**, 2270 (2006).
 6. K. Fujii, M. Ono, T. Ito, Y. Iwaki, A. Hirako, K. Ohkawa, 'Band-edge energies and photoelectrochemical properties of n-type Al(x)Ga(1-x)N and In(y)Ga(1-y)N alloys' *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B175 (2007).
 7. J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, 'Direct hydrogen gas generation by using InGaN epilayers as working electrodes' *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 162107 (2008).
 8. S.-Y. Liu, J. K. Sheu, C.-K. Tseng, J.-C. Ye, K. H. Chang, M. L. Lee, W. C. Lai, 'Improved Hydrogen Gas Generation Rate of n-GaN Photoelectrode with SiO₂ Protection Layer on the Ohmic Contacts from the Electrolyte' *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B266 (2010).
 9. I. Waki, D. Cohen, R. Lal, U. Mishra, S. P. DenBaars, S. Nakamura, 'Direct water photoelectrolysis with patterned n-GaN' *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 193519 (2007).
 10. B. AlOtaibi, M. Harati, S. Fan, S. Zhao, H. P. T. Nguyen, M. G. Kibria, Z. Mi, 'High efficiency photoelectrochemical water splitting and hydrogen generation using GaN nanowire photoelectrode' *Nanotechnology*, **24**, 175401 (2013).
 11. S.-Y. Liu, J. Sheu, M. Lee, Y.-C. Lin, S. Tu, F. Huang, W. Lai, 'Immersed finger-type indium tin oxide ohmic contacts on p-GaN photoelectrodes for photoelectrochemical hydrogen generation' *Optics Express*, **20**, A190 (2012).
 12. K. Aryal, B. N. Pantha, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, 'Hydrogen generation by solar water splitting using p-InGaN photoelectrochemical cells' *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 052110 (2010).
 13. N. Arai, N. Saito, H. Nishiyama, K. Domen, H. Kobayashi, K. Sato, Y. Inoue, 'Effects of divalent metal ion (Mg²⁺, Zn²⁺ and Be²⁺) doping on photocatalytic activity of ruthenium oxide-loaded gallium nitride for water splitting' *Catalysis Today*, **129**, 407 (2007).
 14. N. Arai, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, K. Domen, K. Sato, 'Overall water splitting by RuO₂-dispersed divalent-ion-doped GaN photocatalysts with d(10) electronic configuration' *Chem. Lett.*, **35**, 796 (2006).
 15. K. Maeda, K. Domen, 'Solid Solution of GaN and ZnO as a Stable Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light' *Chem. Mat.*, **22**, 612 (2010).
 16. K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, 'GaN : ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting' *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8286 (2005).
 17. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, 'Photocatalyst releasing hydrogen from water' *Nature*, **440**, 295 (2006).
 18. B. AlOtaibi, H. P. T. Nguyen, S. Zhao, M. G. Kibria, S. Fan, Z. Mi, 'Highly Stable Photoelectrochemical Water Splitting and Hydrogen Generation Using a Double-Band InGaN/GaN Core/Shell Nanowire Photoanode' *Nano Letters*, **13**, 4356 (2013).
 19. D. F. Wang, A. Pierre, M. G. Kibria, K. Cui, X. G. Han, K. H. Bevan, H. Guo, S. Paradis, A. R. Hakima, Z. T. Mi, 'Wafer-Level Photocatalytic Water Splitting on GaN Nanowire Arrays Grown by Molecular Beam Epitaxy' *Nano Letters*, **11**, 2353 (2006).
 20. I. Oh, 'Silicon Nanostructures Fabricated by Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **16**, 1 (2013).
 21. Hyun Sik Kim, Sang Kwon Lee, Soon Hyung Kang, 'Preparation and Photoelectrochemical Behavior of Cu₂O/TiO₂ Inverse Opal Heterojunction Arrays' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **15**, 149 (2012).