

공초점 편광라만분광법을 이용한 유- 무기 고분자소재분석

Analysis of Organic-Inorganic Polymeric Materials Using Confocal Polarized Raman Spectroscopy

정영규 | Young Gyu Jeong

Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering
Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
Email: ygjeong@cnu.ac.kr

1. 서론

라만분광법은 비파괴적이며 원거리분석이 가능하기 때문에 다양한 유-무기 소재의 화학적/물리적 구조분석을 위해 광범위하게 사용되고 있는 진동분광법이다. 1928년 인도의 물리학자인 C. V. Raman은 어떤 분자에 의해 산란된 빛의 일부분이 입사광의 파장과 달라지고, 그 파장의 변화는 산란을 일으키는 분자의 화학적 구조에 의존하는 것을 발견하였고, 그에 대한 체계적인 설명으로 1931년에 노벨 물리학상을 수상하였다.¹ 적외선(흡수) 분광법과는 달리 라만(산란)분광법의 중요한 장점은 물의 방해가 받지 않는다는 것이다. 실제로, 라만분광법은 유리나 석영 용기를 사용하여 수용액 상태에 있는 시료에 대한 구조정보를 제공한다. 이런 장점에도 불구하고 대부분의 경우 라만산란세기는 입사광원세기의 0.001% 정도밖에 안 되기 때문에 라만산란의 검출과 측정이 어려웠다. 따라서, 레이저광원이 출현한 1960년대 전까지는 라만분광법이 물질의 구조연구를 위한 방법으로 널리 사용하지 못하였다. 라만분광법의 일반적 활용에 있어서 두번째 장해는 시료로부터 방출되는 형광이나 또는 시료 내 불순물에 의한 방해 등이 있었지만 그러한 문제는 근적외선 레이저 광원의 사용으로 거의 극복되었다. 결과적으로 레이저광원, CCD 검출기 그리고 적당한 분석기기 가격으로 인해 라만분광법은 접근이 쉽고 유용한 분석법으로 널리 사용되고 있다.

편광라만분광법은 일반적인 라만분광법이 제공하는 다양한 형태의 소재의 구조정보뿐만 아니라 분자수준에서의 결합배향 및 결합진동의 대칭성에 대한 정보를 제공한다. 잘 알려진 바와 같이 라만스펙트럼에서 특정 진동모드가 관찰되기 위해서는 해당 진동모드에서 편극도 변화가 있어야 하며, 이러한 분자결합의 비등방성 편극도는 라만 텐서(Raman tensor)라고 불리는 2차 텐서의 형태로 표현된다. 텐서의 대칭성에 의해, 라만 텐서는 일반적으로 편극도 타원체로 나타낼 수 있다(그림 1a). 라만산란은 편광입사광의 전기장 벡터와 타원체와의 상호작용이므로 시료내의 타원체의 구조정보를 제공한다. 더욱이 시료내의 타원체 모양과 배향에 대한 정보는 편광자(polarizer)와 검광자(analyzer)를 이용하여 이들의 상대적인 배열 및 각도에 따른 라만산란강도의 분포를 정밀하게 측정함으로써 알 수 있다. 편광라만분광측정은 여기된 레이저 광원의 편광방향에 수평 또는 수직으로

Author



정영규

1996 충남대학교 섬유공학과 (학사)
1999 서울대학교 섬유고분자공학과 (석사)
2003 서울대학교 재료공학부 (박사)
2003-2006 University of Massachusetts at Amherst 고분자공학과 (박사후연구원)
2006-2013 금오공과대학교 소재디자인공학과, 조교수/부교수
2013-현재 충남대학교 유기소재·섬유시스템공학과 부교수

배향된 상태에서 스펙트럼을 얻는다. 비등방성 시편에 대해서 입사되는 편광입사광(E)과 편광산란광(I) 사이의 기하학적 배열구조에 따라 일반적으로 90° 산란측정과 180° 산란측정(후방산란)의 2 종류가 있다(그림 1b-c). 전통적인 90° 산란측정 구조에서는 입사광 방향과 측정되는 산란광 방향이 서로 수직인 반면, 180° 산란측정(후방산란) 구조에서는 측정되는 산란광이 레이저 입사광 방향으로 다시 산란된다. 후자의 경우는 최근 공초점(또는 마이크로) 라만분광법에서 폭넓게 사용되는 방법이다.

편광라만분광법과 광학현미경이 결합한 공초점 편광라만분광법(confocal polarized Raman spectroscopy)에서는 산란측정을 위해 레이저광원이 편광자(polarizer)를 통과한 편광입사광이 대물렌즈를 통해 시료의 국부적인 위치에 초점을 맞추어 쏘이게 되고, 시편에서 후방 산란된 빛은 같은 대물렌즈를 통과한 후 검광자(analyzer)에 의해 선택된 방향으로 편광된 산란광만이 분광기에 보내진다(그림 2).² 대물렌즈에 따라 다르지만, 일반적으로 사용하는 광원의 파장보다 작은 해상도로 시편의 특정 위치에서 측정 할 수 있다. 또한 장치에 내장된 CCD 카메라를 통해 시편을 확인하고, 레이저가 쏘이는 위치를 정확하게 볼 수 있게 설계되어 있다. 또한 컴퓨터 제어를 통해 시편을 조금씩 움직이면서 측정을 하면 시료의 각 위치에서는 분광신호로 이루어진 2차원 라만이

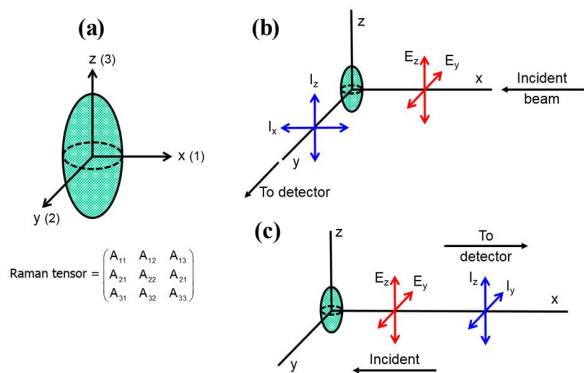


그림 1. (a) 라만 텐서를 표현하기 위한 편광도 타원체 및 편광라만분광법의 측정기하구조: (b) 90° 산란; (c) 180° 산란(후방산란).

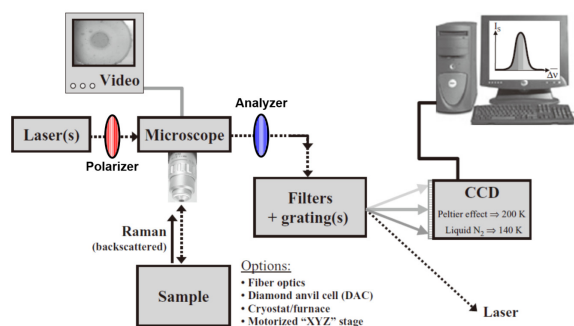


그림 2. 180° 산란(후방산란)을 이용한 공초점 편광라만분광기의 원리.

미지를 얻을 수도 있다.³

본 고에서는 이러한 공초점 편광라만분석법을 이용하여 단일 탄소나노튜브 및 그래핀과 같은 비등방성 탄소나노소재, 결정성 고분자섬유, 탄소나노소재가 도입된 고분자나노복합섬유 및 필름의 미세구조 및 배향도를 분석한 최근 연구 결과들을 소개하고자 한다.

2. 공초점 편광라만분광법의 응용

2.1 탄소나노튜브의 구조 및 배향분석

1993년 처음 발견된 단일벽탄소나노튜브(SWCNT)는 탄소원자로만 구성된 원통형 거대분자로서 그래핀 시트가 말린 구조(키랄성)와 직경에 따라 금속성, 준금속성, 또는 반도체성의 전기적 특성을 나타낸다.⁴ SWCNT는 수소저장, 트랜지스터, 가스센서 및 나노디바이스 등으로의 응용가능성이 높기 때문에 이들의 물성에 영향을 미치는 개별 SWCNT의 구조 및 배향에 대한 분석평가는 매우 중요하다. 이러한 관점에서 라만분광법은 가장 중요한 분석법중의 하나이다. 대부분의 라만분광법은 벌크상태의 SWCNT의 순도, 형태 및 직경분포에 대한 연구가 주된 것이었다. 한편 공초점 편광라만분광법은 개별적인 탄소나노튜브의 배향을 고찰하기에 매우 유용하다. Duesberg 등은 He/Ne 레이저(632.8 nm)와 대물렌즈(100배)를 이용하여 약 ~1 μm의 초점직경 및 ~10⁵ W/cm² 파워밀도를 갖는 공초점 라만분광기를 이용하여 초기 레이저광원과 SWCNT축과 이루는 각도(α)를 변화시키면서 편광라만스펙트럼을 얻었다(그림 3a).⁵ 이때 스펙트럼은 편광자(polarizer)와 검광자(analyzer)가 평행하게 배열(VV 배열)된 상태에서 얻은 것이므로 모든 진동모드는 α=0° 또는 180°에서 최대 라만 강도를 보이는 반면, α=90°일 때 산란강도가 관찰되지 않는다. 특히, RBM(radial breathing

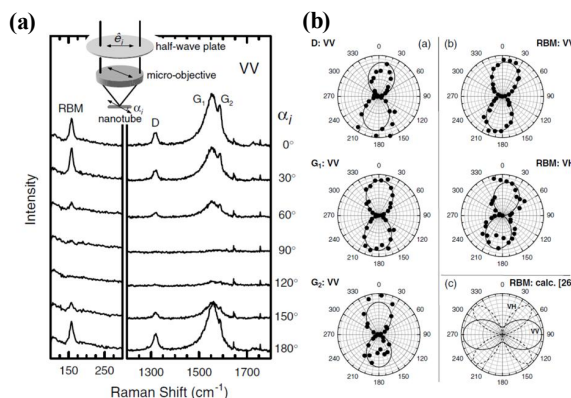


그림 3. (a) 평행(VV)배열에서 얇은 SWCNT 다발과 편광 레이저광원이 이루는 각도(α)의 변화에 따른 편광라만스펙트럼. α가 0° 또는 180°는 입사되는 편광 레이저광원과 SWCNT축과 평행인 것을 의미함. (b) 편광 레이저광원과 SWCNT축과 이루는 이루는 각도(α) 변화에 따른 다양한 SWCNT 진동모드의 라만산란강도 다이어그램.⁵

mode) 밴드와 G 밴드의 상대적인 강도비($I_{\text{RBM}}/I_{\text{G}}$)가 0.1~4로 각도에 따라 크게 변화였다. 입사광과 산란광이 각각 평행(VV)배열과 수직(VH)배열에서 SWCNT의 D 밴드와 G 밴드(G_1 과 G_2 요소)의 각도(α)에 따른 산란강도 $I(\alpha)$ 로 나타내었을 때, 모든 평행 및 수직배열에서의 모든 라만산란강도는 $I(\alpha_i) \propto \cos^2(\alpha_i)$ (굵은 실선)와 같이 동일한 각도 의존성을 보였다(그림 3b). 이는 편광 입사광이 SWCNT 축과 평행일 때 산란강도가 최대이고, 수직일 때 0인 것을 의미한다. 또한 두 가지의 수직배열 VH($\alpha_i=0^\circ$)와 HV($\alpha_i=90^\circ$)에서의 산란강도가 동일하지 않음을 나타낸 것이다. 이러한 결과는 이론적으로 예측된 라만 선택규칙으로부터 벗어난 것으로서 비등방성 탄소나노튜브의 구조로부터 야기되는 탈분극화 및 공명효과에 의한 것이다. 결과적으로 표면증강분광법의 적용 없이 단지 편광라만분광법만으로 다양한 디바이스에 사용되는 개별 SWCNT의 특정구조 및 배향특성을 일반 실내 조건에서 비파괴적으로 규명하는 것이 가능하게 되었다.

2.2 그래핀 가장자리의 구조분석

그래핀은 탁월한 전기적/열적/기계적 특성으로 인해 다양한 전자장치 응용에서 실리콘을 대체할 수 있을 있다는 높은 기대감으로 인해 학계와 산업계의 상당한 관심을 끌고 있다.⁶ 그래핀은 탄소 원자들이 벌집모양의 2차원 판상 격자구조로 배열되기 때문에 zigzag와 armchair의 두 가지 가장자리(edge) 구조를 가지고 있다. 그래핀 시트의 가장자리 또는 경계구조는 결점으로 작용하여 전하수송 특성 및 기계적 물성 등에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.^{7,8} 예를 들어, 그래핀 가장자리의 존재는 π -전자들의 저에너지 스펙트럼에 큰 영향을 미친다. 이러한 측면에서 최근 그래핀 나노리본(graphene nanoribbon, GNR)도 많은 주목을 받고 있다.⁹ 그래핀 나노리본의 가장자리 구조는 전자적 특성을 결정하는 중요한 인자이다. 2차원 구조의 완벽한 그래핀은 밴드갭이 0인 준금속이지만, 그래핀 나노리본의 전자구조는 가장자리 기하구조의 결정학적 배향에 따라 민감하게 변한다. 특정한 가장자리 키랄성을 갖는 그래핀 나노리본은 열린 밴드갭을 가지며 결과적으로 독특한 광학 및 초전도 특성을 보인다.^{10,11} 또한, 가장자리 기하구조는 페르미 에너지수준의 상태밀도에도 큰 영향을 미치기 때문에 나노크기의 그래핀 시트의 전자기적 특성에도 중요한 역할을 한다. 따라서 그래핀의 가장자리 기하구조에 대한 연구는 그 물리적 구조에 대한 근본적인 이해 뿐만 아니라 그래핀의 실제적인 응용 측면에서 중요하다고 볼 수 있다. 이러한 그래핀 가장자리 기하구조의 고찰에 있어서도 편광라만분광법이 매우 유용하다. 라만 스펙트럼의 $1,350 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 D 밴드는 완벽한 그래핀 결정격자에서는 관찰되지 않지만, 결함이 있는 그래핀 격

자에서는 활성화되어 관찰된다. 또한 그래핀 가장자리 기하구조가 armchair일 경우 $1,350 \text{ cm}^{-1}$ 에서 D 밴드가 매우 강하게 관찰되는 반면,¹² zigzag 가장자리 기하구조일 경우에는 D 밴드가 관찰되지 않는다.¹³

최근 잘 배향된 그래핀의 가장자리 기하구조에 대한 초기 연구에서 라만스펙트럼이 입사광과 산란광의 편광방향에 따라 달라지는 것이 발견되었다. Islam 등은 편광라만분광법을 이용하여 원자 수준에서 그래핀의 가장자리 기하구조에 대해서 고찰하였다.¹⁴ SiO_2 기재 위에 놓인 단일 그래핀 시트(그림 4a)에서 인접한 두 가장자리가 서로 90° 인 가장자리 A와 B에 대해서 얻은 편광라만스펙트럼이 현저한 차이를 나타내었다(그림 4b). 특히 D 밴드와 G 밴드에서의 상대적인 강도 차이가 현저하였다. 가장자리 A와 B의 구조적 차이를 확인하기 위해서 가장자리 B와 평행한 방향으로 편광된 입사광에 대해서 라만스펙트럼을 얻은 후 각각 D 밴드와 G 밴드의 강도분포를 이용하여 2차원 라만이미지를 구한 결과, 가장자리 B의 경우 D 밴드 강도가 현저히 강하게 나오는 것이 관찰되었다(그림 4c). 구체적인 가장자리 구조분석을 위해 그래핀 가장자리의 입사광의 편광방향(수평과 수직)에 라만 스펙트럼을 얻기 위해 산란광을 편광입사광과 각각 평행(VV) 또는 수직(VH) 방향에서 각각 D 밴드 강도를 측정한 결과(그림 4d), 가장자리 B의 경우 D 밴드 강도는 입사광의 편광방향에 영향을 받지 않았지만 가장자리 A의 D 밴드 강

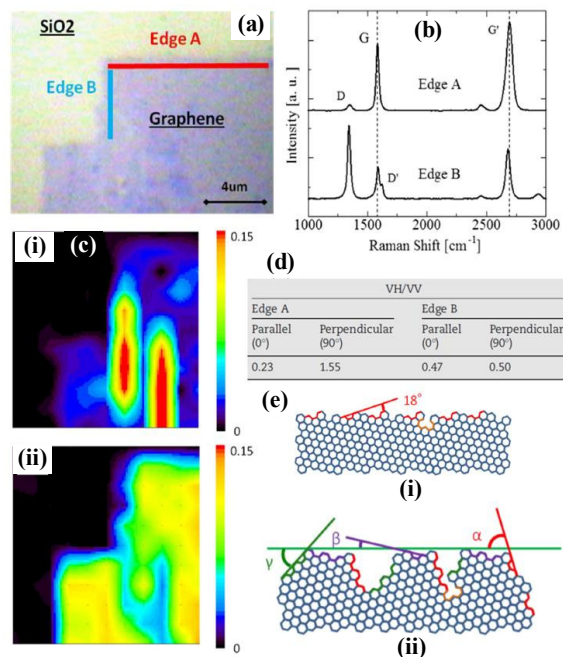


그림 4. (a) SiO_2 기재 위에 놓인 단일 그래핀의 광학이미지, (b) (a)의 그래핀 가장자리 A와 B로부터의 편광라만스펙트럼, (c) (a)의 그래핀에 대한 D 밴드 (i)와 G 밴드(ii)의 강도분포를 나타내는 2차원 라만이미지, (d) 평행(VV) 및 수직(VH)배열에서 가장자리 A와 B의 편광방향에 따른 실험적인 D 밴드 강도비, (e) 그래핀 가장자리 A와 B에 대한 편광라만스펙트럼 결과로부터 예상되는 그래핀 가장자리 구조.¹⁴

도는 입사광의 편광방향에 강한 의존성을 보였다. 결과적으로 D밴드 강도는 평행(VV)배열에서의 $\cos^4\theta$ 에 비례하고, 수직(VH)배열에서는 $\cos^2\theta \sin^2\theta$ 에 비례하였다(여기서 θ 는 입사광의 편광방향과 그래핀 가장자리 방향 사이의 각도임). 이상의 편광라만스펙트럼 결과를 이용하여 그래핀 가장자리 기하구조를 정량적인 분석해 볼 때 그래핀 가장자리 A는 12%의 다른 결과와 더불어 armchair와 zigzag 가장자리가 선형적으로 혼합되어 있는 반면(그림 4e(i)), 가장자리 B는 12%의 다른 결과와 더불어 동일한 비율로 3가지 다른 방향성을 보이는 armchair 구조로 이루어져 있음을 알 수 있었다(그림 4e(ii)). 결과적으로 편광라만분광법은 그래핀 나노다이아몬드의 물리적 특성에 영향을 미치는 단일 그래핀 가장자리 기하구조를 원자 수준에서 이해할 수 있는 매우 유용한 구조적 정보를 제공한다는 것을 알 수 있다.

2.3 고분자섬유의 구조 및 배향분석

다양한 고분자재료를 필름, 섬유, 플라스틱 등으로 성형하는 공정에서 고분자는 결정화 및 사슬배향을 통해 복합적인 미세구조발현을 수반한다. 고분자재료의 미세구조는 그들의 거시적인 물성과 밀접하게 연관되어 있다. 특히 결정성고분자의 경우, 결정영역과 비결정영역의 비율 및 각 영역에서의 분자사슬배향에 대한 정보는 고분자재료의 물성을 최적화하고 구조-물성 상관관계를 이해하는데 필수적이다. 이러한 측면에서 편광라만분광법은 비등방성 고분자재료의 미세구조 및 사슬배향분포 분석하기 위해 광범위하게 사용되었다.¹⁵⁻¹⁸ 폴리에스터, 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 천연섬유(누에실크, 거미실크, 모)뿐만 아니라 polybenzoxazole(PBO)과 같은 고성능 고분자섬유의 응용 중에서 외부 인장 또는 압축 응력에 따른 미세구조 변화에 대한 고찰에도 편광라만분광법이 유용하게 활용되고 있다.¹⁹ 고분자섬유 강도는 섬유보강복합재료의 궁극적인 파단물성 예측에 필수적이기 때문에 복합재료 강도에 있어서 가장 중요한 인자이다. 또한 피로파괴 역시 복합재료에의 많은 응용에서 중요한 인자이다. 실제 한 가닥의 고분자섬유는 나노/마이크로 스케일의 복합적인 구조를 가지고 있으므로 그 자체가 복합재료라고 볼 수 있다. 이러한 나노스케일의 미세구조를 갖는 재료에 대한 분석방법은 라만 및 적외선분광법으로 제한되어 있다고 볼 수 있다. 진동스펙트럼에 영향을 미치는 것은 크게 다음의 2가지 인자이다. 1) 원자량, 결합강도 또는 집합체 기하구조와 같이 진동역학에 작용하는 요소들은 피크 파수(wavenumber)로 설정되며, 2) 전하이동에 작용하는 것들은 피크 강도를 설정한다. 라만밴드 폭은 국부적인 구조특성(보다 구체적으로는 1차 및 2차 원자결합에서의 단거리 배열특성)과 관련된다. 그러므로 라만분광법은 재료의 결정영역과 비결정영역의 구체적인 구조분석을 가능하게 한다. 더욱이 화학결합의 비조화

성을 바탕으로, 어떠한 응력에 의해 야기된 원자간 거리변화는 원자진동 파수를 변화시키고 나노스케일에서의 변형과 역학에 대한 정보를 제공한다. 따라서, 편광라만분광법을 이용하여 고분자섬유의 미세구조와 기계적 거동에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. Colomban 등은 나노스케일에서의 화학결합 변화를 고찰할 수 있는 편광라만분광법을 이용하여 한 가닥의 PET 고분자섬유에 대해서 연신에 따른 응력 변화와 나노구조변화 거동을 분석하였다(그림 5).¹⁹ 인장변형과정에 있는 고분자섬유에 대한 편광라만스펙트럼을 분석하여 고분자사슬 형태 및 배향의 변화, 고분자사슬내/사슬간 거리의 변화, 화학결합의 신장-응력 변화에 대한 정보를 알 수 있었다(그림 5a-c). 특히 만능인장시험기를 이용한 거시적인 신장-응력 곡선에서 PET 고분자섬유 미세구조의 실시간 변형기구에 대한 중요한 단계들을 확인할 수 있었다(그림 5d). 또한 파단과정에서 외부응력이 비결정영역의 고분자사슬에 크게 집중됨을 발견하였다. 이와 같이 편광라만분광법은 각각 결정성 및 비결정성 영역에서의 고분자 사슬구조 및 형태를 독립적으로 분석이 가능하기 때문에 공유결합으로 연결되어 있는 고분자섬유의 나노스케일에서의 미세구조 변화, 피로현상 및 파단거동에 대한 구체적인 정보를 제공한다. 최근 공초점 편광라만분광법은 전기방사법에 의해 제조된 한 가닥의 나노섬유에 대한 미세구조 및 배향성 분석뿐만 아니라,²⁰ 누에고치가 실크샘 내부에서 생성된 단백질고분자를 토사(방사)하여 얻어진 최종 실크섬유의 아미노산 조성, 1차 사슬분자구조, 2차 단백질구조 및 분자배향에 대한 구체적인 구조분석에도 활용되고 있다.¹⁸

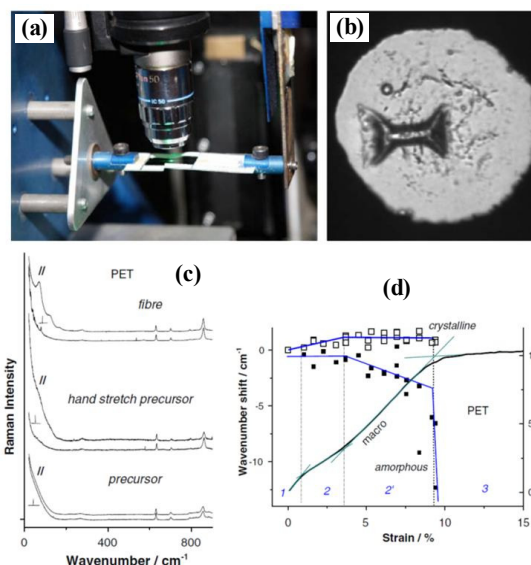


그림 5. (a) 조절된 인장응력 하에서의 PET 고분자섬유의 편광라만분광실험 도식, (b) 광학현미경을 통해 관찰된 한 가닥의 PET 고분자섬유, (c) 비결정성 섬유에서 고결정성 배향 PET 섬유로의 미세구조변화 분석을 위한 편광라만스펙트럼, (d) 연신에 따른 PET 섬유의 거시적 신장-응력거동과 미세구조 변형거동 분석.¹⁹

2.4 탄소나노소재/고분자 나노복합섬유 및 필름의 구조분석

비등방성 탄소나노소재(탄소나노튜브, 그래핀 및 그들의 유도체)를 기능성 보강재로 사용하여 제조된 고분자 나노복합소재의 열적, 전기적, 기계적 물성은 탄소나노소재의 조성 뿐만 아니라 분산성, 배향성 및 계면특성에 의해 크게 영향을 받는다. 이러한 측면에서 편광라만분광법은 고분자매트릭스 내에서 탄소나노입자의 배향성과 고분자매트릭스와의 계면 상호작용특성을 고찰하는데 유용하게 활용되고 있다.^{21,22} Jee 등은 습식방사법으로 제조된 다중벽탄소나노튜브/Poly(vinyl alcohol) (MWCNT/PVA) 복합섬유에 대해서 연신에 따른 MWCNT 배향성과 계면강도특성과 더불어 그에 따른 기계적, 전기적 특성을 고찰하였다.²¹ 먼저 제조된 미연신 나노복합섬유 내에서 MWCNT의 배향성을 고찰하기 위해 섬유축과 편광입사광이 서로 평행($\alpha=0^\circ$) 및 수직($\alpha=90^\circ$)인 상태에서 편광라만스펙트럼을 얻었으며(그림 6a), 습식방사법으로 제조된 나노복합섬유에 대해서 후연신비(post-drawing ratio)가 증가함에 따라 $\alpha=0^\circ$ 에서의 라만산란강도가 증가함을 발견하였으며(그림 6b), 연신에 따른 나노복합섬유의 MWCNT의 상대적인 배향도(A)를 $A=1-(I_{\alpha=90}/I_{\alpha=0})$ 을 통해 비교하였다. 여기서, $I_{\alpha=0}$ 와 $I_{\alpha=90}$ 는 각각 $\alpha=0^\circ$ 와 90° 에서의 G 밴드의 라만산도강도를 의미한다. 따라서, 나노복합섬유 내의 MWCNT가 섬유축과 완벽하게 배향되어 있다면 A는 1이 되며, 무질서하게 배열되어 있다면 0이 된다. 연신비가 증가할수록 나노복합섬유 내에서의 MWCNT 배향도가 효과적으로 증가함을 발견되었다(그림 4c). 한편 나노복합섬유 내에서 MWCNT와 PVA사이의 계면강도를 연신에 따른 라만스펙트럼을 이용하여 측정할 수 있다(그림 4d). 만약 MWCNT와 PVA 매트릭스 사이에 강한 계면상호작용이 있

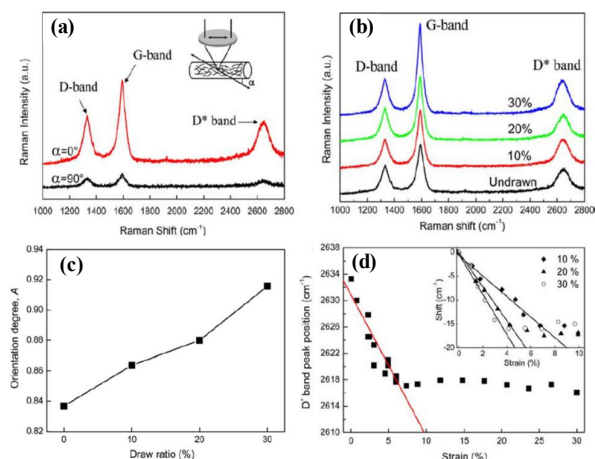


그림 6. (a) 미연신 MWCNT/PVA 나노복합섬유축과 편광입사광이 각각 평행($\alpha=0^\circ$) 및 수직($\alpha=90^\circ$)배열된 상태에서의 라만스펙트럼. (b) 수평배열($\alpha=0^\circ$)에서 연신비에 따른 나노복합섬유의 라만스펙트럼. (c) 연신비 따른 복합섬유내의 MWCNT의 배향도. (d) PVA와 MWCNT의 계면상호작용 정도를 의미하는 연신에 따른 D*밴드의 라만이동.²¹

다면 연신에 따라 MWCNT의 특성 밴드가 이동할 것이며, 그 밴드 이동 정도는 계면강도가 강할수록 클 것이다. 결과적으로 높은 후연신비로 제조된 나노복합섬유일수록 연신에 따른 라만 밴드의 이동 정도가 높았으며, 이는 MWCNT와 매트릭스 PVA사슬의 계면상호작용 세기가 더 강하다는 것을 의미한다.

Li 등은 산화그래핀(graphene oxide, GO)과 PVA 고분자의 용액혼합 및 캐스팅법으로 제조한 GO/PVA 나노복합 필름에 대해서 편광라만분광법을 이용하여 PVA 매트릭스 내에서의 GO 배향성과 계면보강특성을 고찰하였다.²² 이때 GO 보강재의 배향도 분석을 위한 편광라만스펙트럼을 얻기 위해 나노복합필름 표면에 각각 평행(x축) 또는 수직(z축) 방향으로 편광레이저광원을 조사하였다(그림 7b). 또한 GO의 정량적인 배향성 분석을 위해 편광자(polarizer)와 검광자(analyzer)를 모두 수직(VV)으로 배열한 상태에서 z축 또는 x축으로 평행하게 입사되는 레이저광원에 대해서 필름을 회전시키면서 편광라만스펙트럼을 얻는다. 이때 관찰되는 G 밴드 강도를 상대적으로 계산하여 라만산란강도 다이어그램으로 표시함으로써 GO의 배향성을 정량적으로 분석하였다(그림 7c-d). 결과적으로 판상구조의 GO 표면이 나노복합필

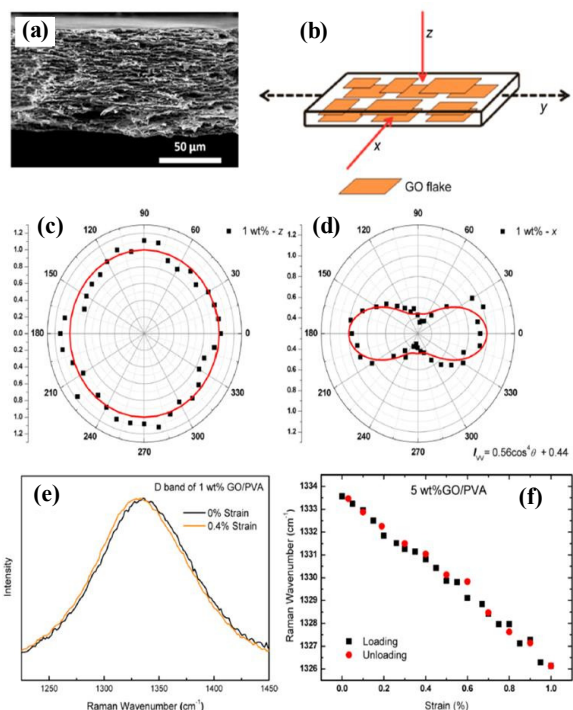


그림 7. (a) GO/PVA 나노복합필름의 SEM 사진. (b) GO/PVA 나노복합필름의 배향분석을 위한 편광라만분광실험 도식(편광된 레이저광원이 나노복합필름의 x축 또는 z축과 평행한 방향으로 입사됨). (c) 레이저광원이 나노복합필름의 z축과 평행하게 입사될 때 평행(VV)배열에서 필름을 z축 중심으로 회전시키면서 얻은 G밴드의 산란강도 다이어그램. (d) 레이저광원이 나노복합필름의 x축과 평행하게 입사될 때 평행(VV)배열에서 필름을 x축 중심으로 회전시키면서 얻은 G밴드의 산란강도 다이어그램. (e) 인장변형 전후의 나노복합필름의 D밴드 스펙트럼. (f) 인장변형 및 회복과정에 있는 나노복합필름의 D밴드 라만이동.²²

름 표면방향과 매우 높은 배향성으로 평행하게 배열되어 있음을 알 수 있었다. 또한 인장변형과 회복 중에 있는 나노복합필름에 대해서 변형에 따른 라만스펙트럼의 특성 밴드의 라만이동 정도를 분석함으로써 GO 보강재와 PVA 매트릭스가 계면에서 효과적인 상호작용함을 분석하였다(그림 7e-f).

3. 결론

향후 유-무기 고분자소재와 관련된 나노기술의 과제는 나노스케일의 미세구조 및 특성에 대한 완벽한 제어를 통해 달성될 것으로 예상된다. 이상의 연구결과와 같이 공초점 편광 라만분광법은 비등방성 단일 탄소나노소재(탄소나노튜브와 그래핀), 고분자섬유, 고분자나노복합섬유 및 필름과 같은 다양한 유-무기 고분자소재에 대해서 미세구조와 배향성을 원자수준에서 정량적인 정보를 제공할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 공초점 편광라만분광법은 다양한 유-무기 고분자소재의 나노스케일에서 제어된 미세구조와 물성과의 상관관계를 이해하는데 매우 유용한 분석법으로 광범위하게 사용되리라 예상된다.

참고문헌

1. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*. 2nd Edition, Academic Press, San Diego, 2002.
2. M. S. Amer, *Raman Spectroscopy for Soft Matter Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
3. Y. G. Jeong, *Polym. Sci. Technol.*, **19**, 444 (2008).
4. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, San Diego, 1996.
5. G. S. Duesberg, I. Loa, M. Burghard, K. Syassen, and S. Roth, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5436 (2000).
6. A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6**, 183 (2007).
7. K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sigrist, *Phys. Rev. B.*, **59**, 8271 (1999).
8. A. Tabarraei, S. Shadalou, and J.-H. Song, *Comput. Mater. Sci.*, **96**, 10 (2015).
9. X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. W. Lee, and H. Dai, *Science*, **29**, 1229 (2008).
10. L. Yang, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nano Lett.*, **7**, 3112 (2007).
11. A. G. Moghaddam, and M. Zareyan, *Appl. Phys. A*, **89**, 579 (2007).
12. L. G. Cancado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, and A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 247401 (2004).
13. B. Krauss, P. Nemes-Incze, V. Skakalova, L. P. Biro, K. v. Klitzing, and J. H. Smet, *Nano Lett.*, **10**, 4544 (2010).
14. M. Islam, D. Tamakawa, S. Tanaka, T. Makino, and A. Hashimoto, *Carbon*, **77**, 1073 (2014).
15. G. Voyiatzis, G. Petekidis, D. Vlassopoulos, E. I. Kamitsos, and A. Bruggeman, *Macromolecules*, **29**, 2244 (1996).
16. S. Yang, and S. Michielsen, *Macromolecules*, **36**, 6484 (2003).
17. M. Tanaka, and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **41**, 963 (2006).
18. T. Lefevre, F. Paquet-Mercier, J.-F. Rioux-Dube, and M. Pezolet, *Biopolymers*, **97**, 322 (2011).
19. P. Colomban, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1437 (2009).
20. L. M. Bellan, and H. G. Craighead, *Polymer*, **49**, 3125 (2008).
21. M. H. Jee, J. U. Choi, S. H. Park, Y. G. Jeong, and D. H. Baik, *Macromol. Res.*, **20**, 650 (2012).
22. Z. Li, R. J. Young, and I. A. Kinloch, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **5**, 456 (2013).