

< 논문 >

## 탄소나노튜브의 역학적 거동에 관한 온도와 하중부하속도의 의존성

정 병 우\* · 임 장 근\*

(2005년 12월 29일 접수, 2006년 5월 2일 심사완료)

### Temperature and Loading-Rate Dependence on the Mechanical Behavior of Carbon Nanotubes

Byeong Woo Jeong and Jang Keun Lim

**Key Words:** Buckling(좌굴), Compression(압축), Loading-Rate(하중부하속도), Molecular Dynamics Simulation(분자동역학 전산모사), Single-Walled Carbon Nanotubes(단일벽 탄소나노튜브), Temperature(온도), Twisting(비틀림), Yielding(항복)

#### Abstract

The temperature and loading-rate dependence on the mechanical behavior of single-walled carbon nanotubes under axial compression and torsion is examined with classical molecular dynamics simulation. The critical buckling is found to depend on the temperature and loading-rate. The yielding under torsion is also found to depend on the temperature and loading-rate. But it is shown that the compression and torsional stiffness are independent of the varied temperatures and loading-rates.

#### 1. 서 론

1991년에 Iijima<sup>(1)</sup>에 의해서 탄소나노튜브가 발견된 이래 탄소나노튜브의 전기적인, 화학적인 그리고 기계적인 특성에 대한 많은 실험과 이론적인 연구가 이루어져 왔다. 탄소나노튜브의 우수한 물성은 많은 실험과 이론에 의해서 입증되었으며, 이러한 우수한 물성으로 탄소나노튜브는 급속하게 성장하고 있는 나노기술에서 중요한 부분을 차지하게 되었다. 탄소나노튜브는 나노전자기계장치(NEMS), 화학적인 센서 및 나노복합재료(nanocomposite materials) 등에 응용될 수 있는 것으로 제안 되어 왔다.

탄소나노튜브의 응용을 위해서는 탄소나노튜브

의 물성을 이해하는 것이 필요하며, 실험적인 방법으로 나노크기 탄소나노튜브의 물성을 이해하기에는 많은 어려움이 있을 수밖에 없다. 따라서 이론적인 방법으로 탄소나노튜브의 물성을 이해하는 것은 중요하며, 이러한 노력이 몇몇 연구자들에 의해서 수행되어 왔다.<sup>(2-5)</sup> Yakobson<sup>(2,3)</sup>은 분자동역학 전산모사(molecular dynamics simulation) 방법을 이용하여 탄소나노튜브의 역학적인 거동을 분석하였으며, Lu<sup>(4)</sup>는 이론적인 방법에 의하여 탄소나노튜브의 탄성 특성을 분석하였다. 또한, Pantano<sup>(5)</sup>는 연속체역학 이론에 근거한 유한요소 해석 방법으로 탄소나노튜브의 역학적 거동을 분석하였다. 이러한 이론적인 방법 중에서 분자동역학 전산모사 방법은 나노재료<sup>(6)</sup> 및 탄소나노튜브의 역학적 거동을 분석하기 위하여 중요하게 사용되어 왔다. 그러나 분자동역학 전산모사 방법의 시간적인 한계 때문에 빠른 하중부하속도로 전산모사 될 수밖에 없으며, 이러한 하중부하속

† 책임저자, 한양대학교 대학원 기계설계과

E-mail : jbw3350@hanafos.com

TEL : (02)2294-1869 FAX : (02)2294-1869

\* 한양대학교 기계설계과

도가 탄소나노튜브의 역학적인 거동에 미치는 영향을 분석하는 것이 필요하다. 또한, 일반적으로 온도는 시스템의 역학적 거동에 영향을 미치게 되므로 온도가 탄소나노튜브의 역학적인 거동에 어떠한 영향을 미치는지를 분석하는 것이 필요하다. 본 논문의 목적은 하중부하속도와 온도가 탄소나노튜브의 역학적 거동에 미치는 영향을 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotubes)의 압축 변형 해석과 비틀림 변형 해석을 통하여 분석하는 것이다. 그동안의 연구결과는 압축과 인장 변형 시에 변형률부하속도와 온도에 따른 영향을 분석하였으나<sup>(7,8)</sup> 본 논문에서는 외부하중의 부하속도에 따른 영향과 온도의 영향을 압축 변형과 비틀림 변형 시에 분석하였다.

본 논문의 구성은 서론에 이어서 2장에서는 탄소나노튜브의 구조와 분자동역학 전산모사 방법에 대하여 기술하고 본 논문에서 적용된 세부적인 분자동역학 전산모사 절차에 대하여 기술하였다. 3장에서는 하중부하속도와 온도가 탄소나노튜브의 압축 변형과 비틀림 변형에 미치는 영향에 대한 본 논문의 연구결과를 기술하였으며, 마지막으로 4장에서는 본 논문의 결론을 수록하였다.

## 2. 전산모사 절차

### 2.1 탄소나노튜브 및 분자동역학 방법

탄소나노튜브는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기의 직경으로 둥글게 말린 상태이며, Fig. 1에서 볼 수 있듯이 Zigzag와 Armchair 라고 알려진 두 개의 대칭구조와 Chiral 구조가 가능하다. 각각의 튜브 구조를 분류하는 간단한 방법은 흑연면 격자위의 두 점을 연결하는 벡터  $Ch$ 로 표시한다. 실린더는 이 벡터의 두 끝점이 만나도록 평면을 말아 올린 것이다. Fig. 2는 Dresselhaus의 표기 방법에 따른 흑연면을 보여주고 있다. Fig. 2에서 정수 쌍( $n, m$ )은 탄소나노튜브가 만들어지는 가능한 구조를 나타낸다. 그러므로  $n$ 과  $m$ 으로 벡터  $Ch$ 를 식 (1)과 같이 표시할 수 있다.

$$Ch = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

여기서  $a_1$ 과  $a_2$ 는 흑연면의 단위세포(unit cell)

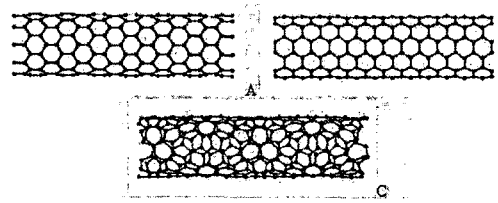


Fig. 1 Side views of various carbon nanotubes. (A) Zigzag (10,0). (B) Armchair (6,6). (C) Chiral (7,4)

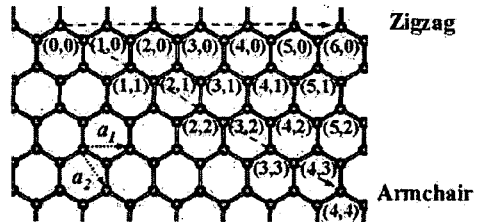


Fig. 2 Flat hexagon lattices of a graphite sheet about zigzag and armchair

기본벡터이며,  $n \geq m$  이다. Zigzag 튜브는  $m=0$  이며, Armchair 튜브는  $n=m$  의 값을 갖는다. 위의 조건과 다른 튜브들은 Chiral 이다.

분자동역학 전산모사 방법은 시간에 따른 원자 입자의 운동을 예측하기 위한 방법으로 입자의 운동은 Newton의 운동방정식에 따른다. 이러한 해석을 위해서는 시간과 시간에 따른 입자의 위치에 대한 관계를 알아야 하며, 이것은 에너지 보존법칙과 포텐셜 에너지와 하중과의 관계에 의해서 구할 수 있다. 다음의 식 (2)는 하중과 포텐셜 에너지의 관계식을 보여주고 있으며,  $r_{ij,k}$ 는  $i$ 와  $j$  입자 사이의 거리의  $k$  성분이며,  $PE$ 는 포텐셜 에너지이다.

$$F_{ij,k} = - \left( \frac{\partial PE}{\partial r_{ij,k}} \right) \quad (2)$$

분자동역학 방법의 일반적인 절차는 Fig. 3과 같다. 입자의 초기 벡터 성분이 정의 되는 초기 시작 단계(initialization)와 초기 상태 시스템의 총 에너지를 계산하는 최소화 단계 후에 수치적분 방법의 Prediction 부분에 의해서 다음 시간 단계에서의 입자의 벡터 성분들이 예측된다. 입자 사이의 포텐셜 에너지와 하중은 예측되는 입자의 벡터에서 계산되며, 온도가 조절되는 시스템에서

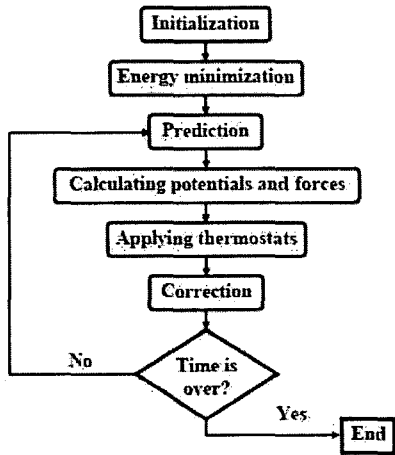


Fig. 3 General flow chart for classical MD (Molecular Dynamics) simulation

는 Langevin Thermostat같은 방법에 의해서 입자의 속도와 가속도 성분이 조절된다. 하중으로부터 계산되는 가속도 성분은 Prediction 으로부터 예측되는 가속도 성분과는 다르므로 Correction 알고리즘에 의해서 입자의 벡터 성분들이 수정된다.

## 2.2 세부 전산모사 방법

본 논문에서 시간에 따른 탄소 원자의 움직임을 확인하기 위하여 Newton의 운동방정식은 3차 Nordsieck Predictor-corrector 알고리즘을 사용하여 수치적분 되었다. 수치적분에 사용된 시간 간격(time step)은 0.2 fs를 사용하였다. 분자동역학 전산모사를 정확히 수행하기 위해서는 적절한 포텐셜 함수의 선택이 중요하다. 본 논문에서는 Brenner's Reactive Empirical Bond-order (REBO) 포텐셜을 사용하여 분자동역학 전산모사를 수행하였다. REBO 포텐셜은 실제적으로 탄소나노튜브의 공유 결합(covalent bonding)을 잘 묘사하여 주는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> REBO 포텐셜의 정의는 식 (3)과 같으며,  $V^R(r)$ 은 반발력(repulsive force)에 대한 항이고  $V^A(r)$ 은 인력(attractive force)에 대한 항이다.  $b_{ij}$ 는 원자 사이의 Reactive Empirical Bond Order 이다.

$$E_{ij}^{REBO} = V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij}) \quad (3)$$

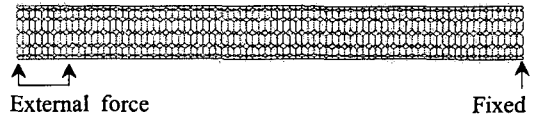


Fig. 4 Schematic illustration of the simulation systems

본 논문의 전산모사에서는 단일벽 탄소나노튜브를 사용하였으며, 압축 변형 해석을 위해서는 102 Å 길이의 (6,6)를 사용하였고, 비틀림 변형 해석을 위해서는 102 Å 길이의 (11,11)와 (6,6)를 사용하였다. 탄소나노튜브의 평형(equilibration) 상태 구조는 온도의 영향을 평가하기 위하여 100K, 300K, 600K 및 1200K에서 Langevin Thermostat 방법을 사용하여 1,000,000 시간간격 동안 전산모사를 수행하여 얻었다.<sup>10)</sup> 그리고 이렇게 얻은 평형상태의 탄소나노튜브에 1000 시간간격마다 일정하게 증가하는 압축 및 비틀림 하중을 부과하여 압축 및 비틀림 변형해석을 수행하였으며, 이때 1000 시간간격마다 하중이 증가된 후에는 1000 시간간격 동안 하중을 일정하게 유지하여 증가된 하중이 탄소나노튜브 전체에 영향을 줄 수 있도록 하였다.<sup>10)</sup> 이렇게 하중이 부과되는 실제 전산모사 과정에서는 Velocity-rescaling 방법을 사용하여 온도를 일정하게 유지하였다. 이러한 Velocity-rescaling 방법은 탄소나노튜브의 역학적 거동에 영향을 주지 않으면서 온도를 일정하게 유지시켜 줄 수 있는 방법으로 알려져 있다.<sup>11)</sup>

두 가지의 탄소나노튜브는 분자동역학 전산모사를 위하여 3 부분으로 나누어서 시스템을 모델링 하였다. 외부 하중의 부하는 Fig. 4에서와 같이 탄소나노튜브의 한쪽 부분에서 부과되며, 오른쪽의 다른 한쪽은 고정되어진다. 압축 하중은 탄소나노튜브의 축 방향으로 주어지며, 비틀림 하중은 탄소 원자에 접선방향의 하중을 가함으로써 부과된다. 압축 변형률과 비틀림 각도는 분자동역학 전산모사 프로그램으로부터 계산된다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 압축 변형

Fig. 5는 온도에 따른 압축 하중과 압축 변형률의 관계를 보여주고 있으며, 압축 변형률이 약 4.0 %에서 탄소나노튜브에 전체 좌굴이 일어남을 알 수 있다. Fig. 5에서와 같이 임계 좌굴하중은

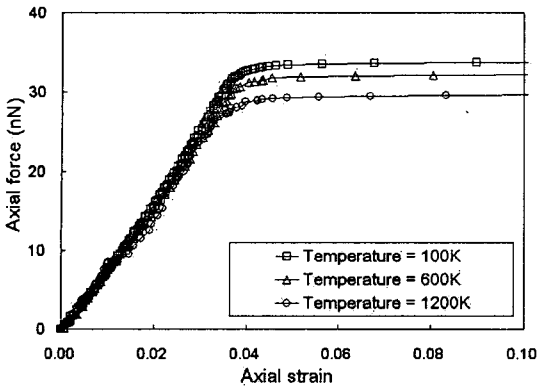


Fig. 5 Axial force versus axial strain curves according to different temperature at Increment factor=0.1

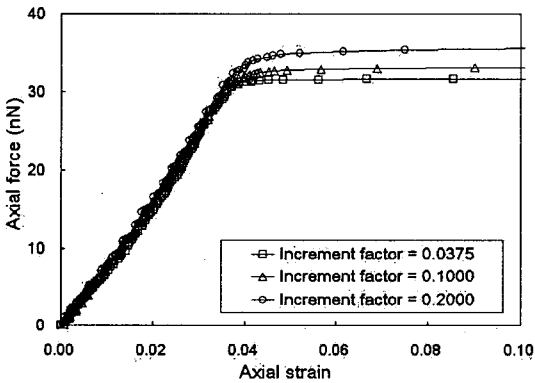


Fig. 6 Axial force versus axial strain curves according to different loading-rate at  $T=300$  K

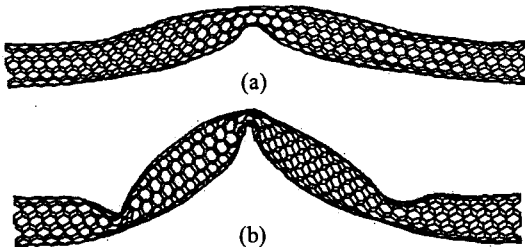


Fig. 7 Snapshots of simulation illustrating buckled carbon nanotubes according to axial strains at  $T=300$  K and Increment factor=0.0375. (a) 0.04844. (b) 0.11252

온도에 따라 영향을 받는 것을 확인할 수 있으

며, 온도가 높은 경우에 보다 작은 임계 좌굴하중을 보여주고 있다. 그러나 압축 강성은 다른 온도에서 유사함을 보여주고 있다. Fig. 6은 하중부하속도에 따른 압축 하중과 압축 변형률의 관계를 보여주고 있다. 임계 좌굴하중은 하중부하속도에 따라 영향을 받는 것을 확인할 수 있으며 하중부하속도가 빠른 경우에 보다 큰 임계 좌굴하중을 보여주고 있다. 그러나 압축 강성은 다른 하중부하속도에서 유사함을 보여주고 있다.

Fig. 5와 6에서와 같이 탄소나노튜브의 압축 강성은 온도와 하중부하속도에 따라 유사함을 보여주고 있는데 탄소나노튜브의 압축 강성은 분자동역학 전산모사를 통하여 유용한 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 동일한 하중부하속도와 온도에서 여러 가지 종류의 탄소나노튜브에 대해 분자동역학 전산모사를 수행한다면 상대적인 임계 좌굴하중의 비교는 가능할 것이다. 이러한 접근방법을 사용하여 다중벽 탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotubes)와 같이 여러 종류의 탄소나노튜브에 대한 역학적 특성을 비교 및 분석한 몇몇 연구 결과들이 있다.<sup>(12)</sup>

Fig. 7은 전체 좌굴 후 압축 변형률이 약 4.8%와 11.2%에서 탄소나노튜브의 변형된 형상을 보여주고 있다. Fig. 7에서와 같이 탄소나노튜브의 가운데에서 횡방향의 변형이 일어나면서 좌굴이 나타나고 있음을 볼 수 있는데 본 논문에서 사용된 (6,6) 탄소나노튜브는 직경에 비해서 길이가 많이 길기 때문에 큰 횡방향의 변형이 일어나면서 좌굴이 일어나지만 직경이 크고 길이가 짧은 탄소나노튜브의 경우에는 다른 형태의 좌굴 형상을 보여 줄 것이다.<sup>(8)</sup>

### 3.2 비틀림 변형

실험적인 방법의 어려움 때문에 탄소나노튜브의 비틀림 특성에 대한 실험적인 결과는 아직까지 보고되고 있지 않다. 따라서 이론적인 방법에 의한 전산모사 방법으로 탄소나노튜브의 비틀림 특성을 규명하고자 하는 노력이 필요하다. 또한, 대부분의 탄소나노튜브의 역학적 특성 분석에서는 압축, 인장 및 굽힘 변형에 대해서 온도 및 변형률 부하속도에 따른 영향을 분석하고 있으므로<sup>(7,8)</sup> 비틀림 변형 시에 온도 및 하중부하속도에 따른 영향에 대한 분석은 탄소나노튜브의 역학적 특성을 이해하는데 유용할 것이다.

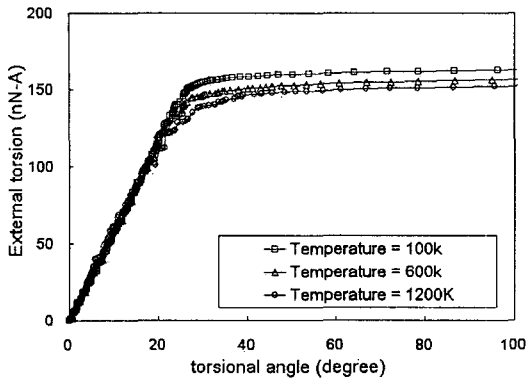


Fig. 8 External torsion versus torsional angle curves of (11,11) carbon nanotubes according to different temperature at *Increment factor*=0.4

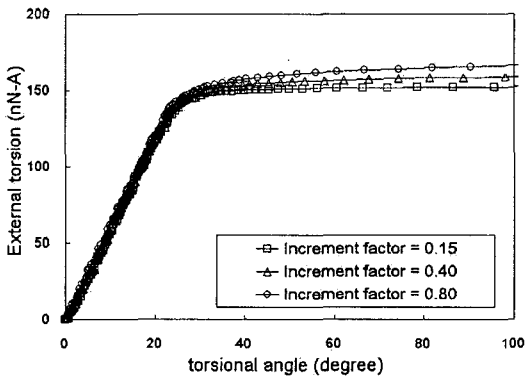


Fig. 9 External torsion versus torsional angle curves of (11,11) carbon nanotubes according to the different loading-rate at  $T=300$  K

Fig. 8은 온도에 따른 비틀림 하중과 비틀림 각도의 관계를 보여주고 있으며, 비틀림 각도가 약  $30^\circ$ 에서 탄소나노튜브에 전체 비틀림 좌굴이 일어남을 알 수 있다. 임계 좌굴하중은 온도에 따라 영향을 받는 것을 확인할 수 있으며, 온도가 높은 경우에 보다 작은 임계 좌굴하중을 보여주고 있다. 그러나 비틀림 강성은 다른 온도에서 유사함을 보여주고 있다. Fig. 9는 하중부하속도에 따른 비틀림 하중과 비틀림 각도의 관계를 보여주고 있다. Fig. 9에서와 같이 임계 좌굴하중은 하중부하속도에 따라 영향을 받는 것을 확인할 수 있으며, 하중부하속도가 빠른 경우에 보다 큰 임계 좌굴하중을 보여주고 있다. 그러나 비틀림 강성은 다른 하중 부하속도에서 유사함을 보여주

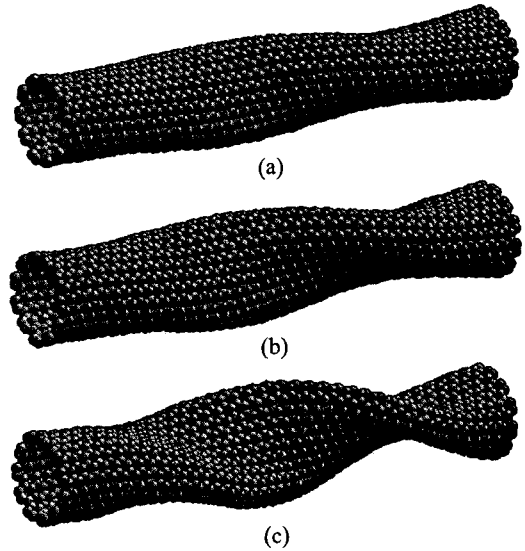


Fig. 10 Snapshots of simulation illustrating buckled (11,11) carbon nanotubes according to different torsional angles at  $T=300$  K and *Increment factor*=0.15. (a)  $31.4^\circ$ , (b)  $45.4^\circ$ , (c)  $123.4^\circ$

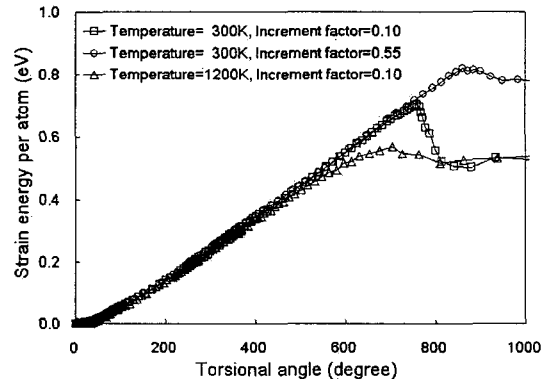


Fig. 11 External torsion versus strain energy curves of (6,6) carbon nanotubes according to the different temperature and loading-rate

고 있다.

Fig. 8과 9에서와 같이 탄소나노튜브의 비틀림 강성은 온도와 하중부하속도에 따라 유사함을 보여주고 있는데 탄소나노튜브의 비틀림 강성은 분자동역학 전산모사를 통하여 유용한 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 동일한 하중부하속도와 온도에서 여러 가지 종류의 탄소나노튜브에 대해 분자동역학 전산모사를 수행한다면 상대

적인 임계 좌굴하중의 비교는 가능할 것이다.

Fig. 10은 전체 좌굴 후 비틀림 각도가 약  $31^\circ$ 와  $45^\circ$ , 그리고  $123^\circ$ 에서 탄소나노튜브의 변형된 형상을 보여주고 있다. 전체 탄소나노튜브의 형상은 비틀림 각도가 약  $30^\circ$ 를 넘어 가면서 튜브 구조의 좌굴이 일어남을 알 수 있다. 이 때 비틀림 각도는 비틀림 하중이 증가함에 따라 급격히 증가하게 된다.

Fig. 11은 (6,6) 탄소나노튜브의 전체 좌굴 후 파손이 일어날 때까지 전산모사했을 때 변형률 에너지의 변화를 보여주고 있다. 여기에서 탄소나노튜브의 항복이나 파손은 좌굴과 같이 단순히 하중지지능력이 떨어지는 것을 의미하는 것이 아니라 탄소나노튜브의 공유결합(covalent bonding)이 끊어지면서 파손이 일어나는 시점을 의미한다. Fig. 11에서 변형률 에너지의 급격한 감소는 탄소나노튜브에 항복이나 파손이 일어나기 시작하는 것을 의미한다.<sup>(7)</sup> 탄소나노튜브의 항복이 일어나는 시점도 온도와 하중부하속도의 영향을 받고 있는 것을 알 수 있다. 본 논문에서 사용된 102 A 길이의 (6,6) 탄소나노튜브의 경우에는 길이가 길기 때문에 항복이 일어나기 전에 전체 좌굴이 일어났지만 직경이 크고 길이가 짧은 탄소나노튜브에 대한 비틀림 변형 해석을 수행한다면 좌굴 전에 항복이 일어나게 될 것이며, 이때 항복이 일어나는 시점도 온도와 하중부하속도의 영향을 받게 될 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 분자동역학 전산모사 방법을 사용하여 (6,6)와 (11,11) 구조의 단일벽 탄소나노튜브의 압축 변형과 비틀림 변형에 대한 온도와 하중부하속도의 영향을 분석하였다. 온도와 하중부하속도에 따라 압축 임계 좌굴하중과 비틀림 임계 좌굴하중이 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 비틀림 변형 해석에서는 탄소나노튜브의 항복이 일어나는 시점도 온도와 하중부하속도의 영향을 받고 있는 것을 확인할 수 있었다. 온도가 높은 경우에 보다 작은 임계 좌굴하중과 항복강도를 보여주고 있었으며, 하중부하속도가 빠른 경우에 보다 큰 임계 좌굴하중과 항복강도를 보여주고 있는 것을 확인할 수 있었다.

압축 강성과 비틀림 강성은 다른 온도와 하중부하속도에서 유사한 것을 확인하였다 따라서 탄소나노튜브의 압축 강성과 비틀림 강성은 분자동역학 전산모사를 통하여 유용한 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 동일한 하중부하속도와 온도에서 여러 가지 종류의 탄소나노튜브에 대해 분자동역학 전산모사를 수행한다면 상대적인 역학적 거동의 비교는 가능할 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 논문은 “2004년 한국학술진흥재단의 해외공동연구사업 (과제번호: KRF-2004-213-10079)”의 연구비 지원으로 이루어 졌으며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다. 아울러 본 논문의 내용과 관련하여 많은 조언과 도움을 주신 University of Florida의 Susan B. Sinnott 교수님과 Seong Jun Heo 님께 감사드립니다.

#### 참고문헌

- (1) Iijima, S., 1991, "Helical Microtubules of Graphite Carbon," *Nature*, Vol. 354, pp. 56~58.
- (2) Yakobson B. I., Brabec C. J., and Bernhole J., 1996, "Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 76, pp. 2511~2514.
- (3) Yakobson B. I., Campbell M. P., Brabec C. J., and Bernhole J., 1997, "High Strain Rate Fracture and C-chain Unraveling in Carbon Nanotubes," *Computer Mater. Science.*, Vol. 8, pp. 341~348.
- (4) Lu, J. P., 1997, "Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, pp. 1297~1300.
- (5) Pantano, A., Boyce, M. C., Parks, D. M., 2004, "Mechanics of Axial Compression of Single and Multi-Wall Carbon Nanotubes," *J. of Engineering Materials and Technology.*, Vol. 126, pp. 279~284.
- (6) Kim, C. I., Yang, S. H., and Kim, Y. S., 2003,

- "Computer Simulation of Nano Material Behavior using Molecular Dynamics," *Kor. Soc. Tech. Plasticity*, Vol. 12-3, pp. 171~183.
- (7) Wei, C., Cho, K., Srivastava, D., 2003, "Tensile Strength of Carbon Nanotubes under Realistic Temperature and Strain Rate," *Phys. Rev. B.*, Vol. 67, pp. 115407~115413.
- (8) Ozaki, T., Iwasa, Y., Mitani, T., 2000, "Stiffness of Single-Walled Carbon Nanotubes under Large Strain," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, No. 8, pp. 1712~1715.
- (9) Brenner, D. W., Shenderova, O. A., Harrison, J. A., Stuart, S. J., Ni, B., Sinnott, S. B., 2002, "A Second-Generation Reactive Empirical Bond Order (REBO) Potential Energy Expression For Hydrocarbons," *J. Phys.: Condens Matter.*, Vol. 14, No. 4, pp. 783~802.
- (10) Mylvaganam K., Zhang L. C., 2004, "Important Issues in Molecular Dynamics Simulation for Characterising the Mechanical Properties of Carbon Nanotubes," *Carbon*, Vol. 42, pp. 2025~2032.
- (11) Heo S. J., Sinnott S. B., 2006, "Effect of Temperature Control on the Mechanical Properties of Carbon Nanotubes," *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, (in press).
- (12) Trotter H., Phillips R., Ni B., Hu Y. H., Sinnott S. B., Mikulski P. T., Harrison J. A., 2005, "Effect of Filling on the Compressibility of Carbon Nanotubes: Predictions from Molecular Dynamics," *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 5, No. 4, pp. 536~541.