

탄소나노튜브의 역학적 거동에 관한 전산모사

• 전 석 기 | 한국과학기술원 기계공학과, 초빙교수
e-mail : sjun@imhp.kaist.ac.kr

1991년에 처음 그 존재가 밝혀진 탄소나노튜브는 앞으로 전계 방출소자, 나노전자소자, 수소저장장치, 탐침 및 센서 등을 비롯하여 복합재료에 이르기까지 광범위하게 활용될 수 있을 것이라는 기대를 한 몸에 받으며, 나노시대를 여는 대표적인 물질로 여겨지고 있다. 이미 각종 과학 잡지들의 표지를 여러 번 장식했기 때문에 이제는 비전문가들에게도 친숙한 이름이 되었다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 특히 최근 3, 4년 사이 이 물질에 관한 연구 결과와 특허출원이 급증하고 있는 추세이다 보니[1], 재료역학 분야

의 연구자들을 중심으로 이 물질에 관심을 갖는 기계공학자들이 하나 둘 늘어나고 있으리라 짐작한다. 나노스케일의 이 작은 구조체도 영률이나 포와송비와 같은 기본적인 물성을 규정할 수 있는지, 연성 혹은 취성의 거동을 하는지, 그리고 강도는 어느 정도이며, 측정은 어떤 식으로 하는지 등등, 고체역학의 입장에서 떠올릴 수 있는 여러가지 의문들에 대하여 이미 발표된 문헌들을 중심으로 답을 찾아보고자 한다. 탄소나노튜브에 관한 보다 포괄적이고 상세한 고찰은 본 테마기획의 다른 글(김근수, 이영희)과 참고

문헌으로[2] 대신하고, 여기에서는 이 새로운 재료의 “기계적” 특성에 관하여 먼저 실험 결과를 간단히 알아본 후 전산모사의 결과들에 중점을 두어 살펴보자.

실 험

탄소나노튜브(이하 CNT)의 탄성적 특성에 관한 실험은 진동에 의한 굽힘을 측정하는 방식으로 시작되었다. 1996년과 1998년에 각각 다중벽(Multi-walled)과 단일벽(Single-walled) CNT의 열에 의한 진동을 측정하고, 간단한 실린더 막대의 진동 모델을 적용, 굽힘에 의한 탄성 계수를 추정하였다[3, 4]. 또 전압을 가하면 구부러지는 현상을 이용하여 진동을 유발시키는 방식의 실험도 행해졌다[5]. 모두 CNT의 영률이 E~1TPa 정도라는 결론을 얻었으나, 오차범위가 수십%에 이르기 때문에 대략 흑연의 영률과 비슷한 범위(E = 1.06 TPa)라는 정도의 의미만을 얻을 수 있었다. 진동에 의한 방법이 아닌 직접 측정은 AFM(Atomic Force Microscope)의 Tip으로 CNT를 구부리는 실험이 있었다. Wong et al.[6]은 직경이 26~76nm인 다중벽 CNT들을

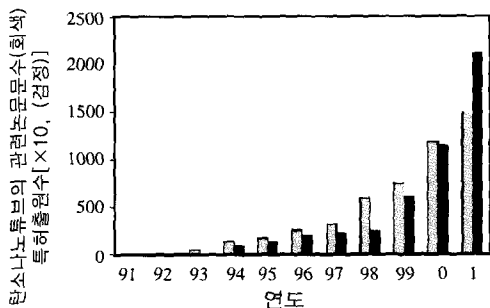


그림 1 탄소나노튜브 관련 논문과 특허 수 [1]

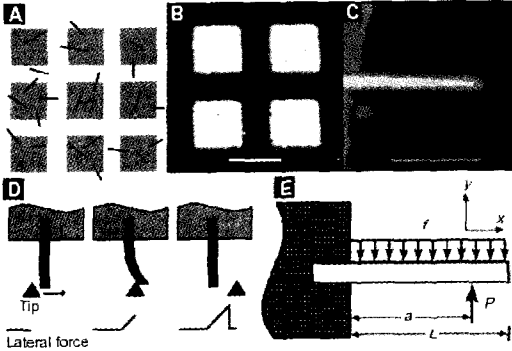


그림 2 AFM을 이용한 다중벽 CNT의 굽힘 실험 [6]

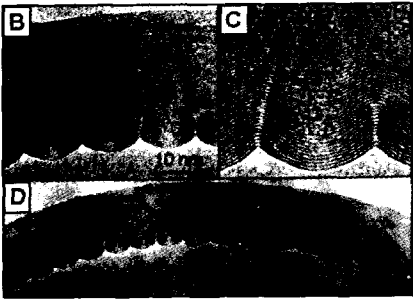


그림 3 다중벽 CNT의 굽힘과 잔물결현상 [5]

그림 2와 같은 방식으로 AFM tip을 이용하여 구부리고 그 때의 힘을 측정하는 방식으로 $E = 1.28 \pm 0.59 \text{TPa}$ 인 평균값을 얻었고, 이 값은 직경의 크기에 의존하지 않는다는 결론을 얻었다. 단일벽 CNT는 개별적으로 다루기가 어렵기 때문에 그들이 다발을 이루고 있는 구조에 대한 굽힘 현상 실험들이 있었다. Salvetat et al.[7]은 여러가지 단일벽 CNT 다발을 AFM으로 구부리고 비등방적 보 모델을 적용하여 마찬가지로 $E \sim 1 \text{TPa}$ 인 결과를 얻었다.

다양한 굽힘 실험에서 특징적인 사실은 탄성영역이 매우 크다는 것이다. 그 이유는 잔물결

(Ripple) 모양의 국소적 탄성 좌굴 때문인데 하중을 제거하면 이 잔물결 모양들은 사라진다. Pon-charal et al.[5]은 다중벽 CNT의 직경이 10nm 이상일 경우에는 $E \sim 100 \text{GPa}$ 로 작아지는 현상을 관측하였는데

그 이유 또한 그림 3과 같이 작은 잔물결들이 생기면서 탄성에너지를 낮추기 때문인 것으로 설명하였다. 또한 Wong et al.[6]은 다중벽 CNT와 SiC를 비교하였는데 그림 4에서와 같이 SiC는 부러지지만 CNT는 상당한 정도까지 휘어지고 원상 복구되는 현상을 관찰하였다.

인장실험은 다중벽 CNT와 단일벽 CNT 다발에 대한 Yu et al.[8,9]의 결과들이 있다. 그림 5와 같이 마주보는 두 개의 AFM Tip을 CNT로 연결하여 잡아 당기면서 CNT가 끊어지는 것을 관찰하였다. 최초로 끊어짐이 발생하기까지 대략 변형률은 12%이고 강도는 20~60GPa의 결과를 얻었는데 이 인장강도 값은 다중벽 CNT의 직경과는 무관함을 관찰하였다. 이 때 함께 측정된 영률은 270~950GPa로서 앞의 굽힘 실험들의 결과보다 약간 작은 경향을 보였다. 인장 강도 값에 있어서 이와 같이 편차가 큰 이유는 다중벽 CNT의 각 층들이 동시에 일괄적으로 끊어지는 것이

아니라 안 쪽의 층이 충분히 잡아 당겨지기 전에 바깥 쪽 층이 먼저 끊어지는 등 Sliding과 Pull-out의 다소 복잡한 메커니즘을 보이기 때문인 것으로 설명하였다. 이런 현상은 AFM의 Tip에 부착된 CNT의 모든 층들이 고르게 힘을 받도록 완벽히 부착시키는 데 한계가 있기 때문인 것으로 추측하였다. 단일벽 CNT 다발의 인장 시험에서 얻은 인장강도도 다발 전체의 직경과는 무관한 것으로 보고하고 있다.

이상 몇 가지 실험 예를 통해 간단히 살펴본 바에 의하면 CNT의 기계적 특성에 관한 실험은 아직 충분히 정교한 수준이라고 결코 말할 수 없다. 대체적인 실험 값의 스케일은 일치하지만 상세한 수치에는 서로 많은 차이를 보이고 있다. 더구나 단일벽 CNT에 관하여는 다중벽 CNT나 다발의 측정치로부터의 간접적인 추론만이 가능한데 이 때 사용하는 모델이 기초 강도해석의 간단한 공식을 원용하는 경우가 대부분이다. 그리고 원자결합의 양자화학적 관점에서 본다면 다중벽 CNT의 한 층의 두께를 얼마로 잡아야 하는지에 관해서도 논란이 있을 수 있다. 따라서 Chirality나 결합 등이 기계적 특성에 미치는 영향 같은 것은 말할 것도 없이 기본적인 역학적 물성조차도 실험적으로 정확하게 규명하기는 아직 어려운 단계다. 따라서 현 단계에서는 전산모사 방법에 의한 이론적 예측에 많이 의존하고 있는 실정이며, 특히 단일벽 CNT에 대하여는 더욱

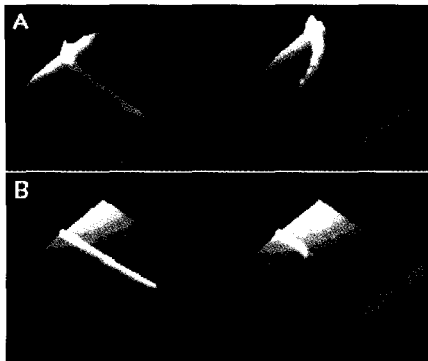


그림 4 (A) 다중벽 CNT와 (B) SiC의 굽힘에 대한 반응 [6]

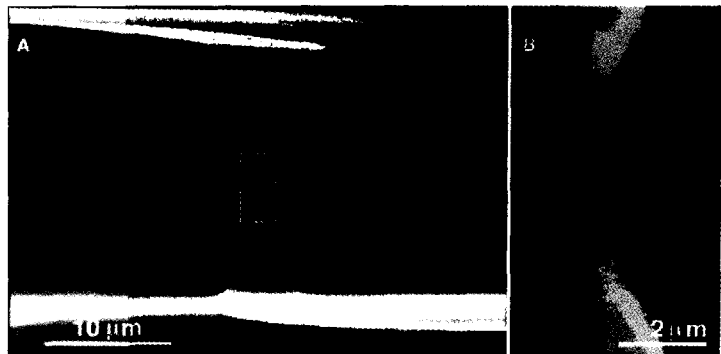


그림 5 AFM Tip을 이용한 다중벽 CNT의 인장 실험 [8]

그러하다.

전 산 모 사

CNT의 전산모사에는 주로 원자적 수준의 해석 기법이 많이 쓰인다. 초기에는 CNT의 안정적인 원자 구조에 관한 전산모사가 주로 이루어졌다. 주로 Tersoff-Brenner 포텐셜을 사용하여 평평한 흑연구조의 판으로부터 실린더 모양의 말린 구조로 바뀌었을 때의 변형률에너지를 계산하였는데 그 값이 실린더의 반지름의 제곱에 반비례하는 결과를 얻었다. 이 결과는 이후에 행해진 제일원리적 계산과 연속체적 근사 계산과도 잘 일치하고 있다.

다양한 CNT 구조의 영률에 대한 포괄적인 컴퓨터 계산은 1997년 Lu[10]에 의하여 수행되었다. 그는 Empirical Force-constant Model 방법을 사용하여 다양한 크기의 단일벽 CNT, 다중벽 CNT, 그리고 단일벽 CNT 다발에 대하여 영률을 계산하였다. 단일벽과 다중벽 CNT의 경우, 영률은 직경이나 나선성(Helicity)

에 상관없이 일정하게 $E \sim 1\text{TPa}$ 부근의 값을 얻었고, 단일벽 CNT다발의 경우는 직경이 커짐에 따라 영률이 작아짐을 보였다. 1998년 Hernandez et al.[11]은 Tight-binding method를 사용하여 단일벽 CNT의 영률을 계산하였는데 대부분의 구조에서는 그 값이 약 1.2TPa 로 일정하였으나, 직경이 1nm 이하로 작아질 때는 영률도 급격히 작아짐을 보였다. 또 Sanchez-Pothal et al.[12]은 밀도 범함수 이론에 의한 제일원리적 방법으로 대략 $0.8 \sim 1.0$ 부근의 영률 값을 얻었다. 이렇듯 전산모사에 의한 영률의 계산에도 편차를 보인다. 심지어 초기의 연구 결과들까지 본다면 $E = 1 \sim 5\text{TPa}$ 에 이를 정도로 차이가 많이 난다. 그러나 이런 편차는 앞서서도 언급하였듯이 주로 단일벽 CNT 실린더의 두께 값을 무엇으로 하느냐에 기인한다. 어떤 이는 탄소원자의 크기인 $\sim 0.74 \text{ \AA}$ 을 사용하기도 하고 다른 이는 다중벽에서 층간의 거리인 $\sim 3.4 \text{ \AA}$ 을 영률 계산 과정에 필요한 단일벽 CNT의 두께로 입력

하기도 한다. 이 차이에서 오는 편차가 주된 원인이다. 두께를 3.4 \AA , 즉 층간 거리로 하는 경우가 가장 많은데 층 수가 많은 다중벽 CNT 경우에는 가장 타당한 것으로 보인다. 한편 일부 문헌에서는 두께를 사용하지 않고 실린더 상태에서의 변형률에너지를 2차 미분 값만으로 CNT의 탄성적 특성을 규정하는 것이 타당하다고 주장한다[13]. 분명한 것은 CNT의 탄성계수에 관한 계산 방법은 아직도 "Open Question"이라는 것이다. 흑연의 영률은 $E = 1.06\text{TPa}$ 로 잘 알려져 있지만 CNT의 영률은 $E \sim 1.0\text{TPa}$ 부근이고 불확정도도 매우 크다. 바꾸어 말하면 흑연 층을 맡아서 실린더 형태의 CNT를 구성할 때 강성이 커지는 것인가 작아지는 것인가에 대한 확실한 답도 아직 모르고 있는 셈이다.

다양한 형태의 변형과 그에 따른 CNT의 반응에 관한 본격적인 전산모사 결과는 1996년부터 보고되기 시작하였다. Iijima et al.[14]은 Tersoff-Brenner 포텐셜을 사용하여 단일벽과 다중벽

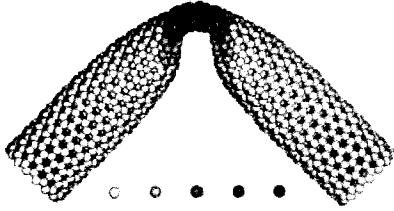


그림 6 단일벽 CNT의 굽힘에 대한 전산모사 [14]

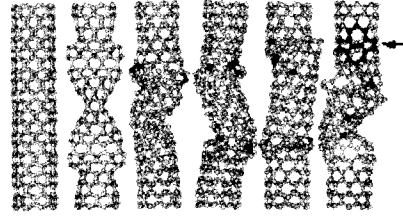


그림 7 단일벽 CNT의 온도에 따른 좌굴 거동의 차이 [16]

CNT에 대하여 굽힘을 전산해석 하였다. 상당한 각도까지도 탄성 변형함을 보였고 굽어지는 부분에 꼬임(Kink)이 생기는 실험적 사실도 재연하였다(그림 6). Yakobson et al.[15]도 동일한 방법으로 단일벽 CNT의 압축, 굽힘, 비틀림을 해석하였다. 원자결합이 끊어지거나 재배열되는 현상 없이도 심한 변형을 하고 다시 원래 모습으로 돌아오는 탄성적 특성을 확인하였다. 위의 방법들은 모두 에너지의 최소값에 해당하는 원자배열을 찾는 방법의 분자역학 전산모사로서 온도효과는 고려하지 않았다.

온도의 효과를 가장 잘 보여주는 예는 그림 7에서와 같이 주축 방향으로 압축할 때의 좌굴 거동이다[16]. 이 결과는 정준앙상블(NVT)에서 유한 온도를 고려한 고전적 분자동역학에 의한 것으로서 가장 왼쪽은 초기 모양이다. 나머지는 0K에서 1,600K 사이 다섯 가지 온도의 경우에 등온을 유지하며 12%까지 변형을 증가시킨 결과이다. 온도에 따라 좌굴 거동이 달라짐을 보여주고 있을 뿐만 아니라, 고온으로 갈수록 원자결합 구조가 sp² 결합에서 sp³의 다이아몬드 결합으로 국소적 변환이 쉽게 발생함을 보

여주고 있다. 이 결과는 그전에 수행되었던 양자역학 효과를 고려한 Generalized Tight-binding 분자동역학의 결과와도 잘 일치한다[17].

원자결합의 구조가 완전히 바뀌는 결합 중 대표적인 것이 Stone-Wales 변환으로서 그림 8과 같이 인접한 네 개의 6각형 구조가 외력에 의해 5각형과 7각형들로 바뀌기 때문에 (5-7-7-5) 결합으로도 불린다[18]. 그림 7의 화살표에서도 이 결합이 생성되었음을 나타내고 있다

Nardelli et al.[19]은 역시 정준앙상블 조건 하에서, 양자역학적 상태함수를 분자동역학적 기법으로 계산하는 제일원리적 분자동역학(First-principles Molecular Dynamics)을 이용, 그림 9와 같이 SW 결합이 생성

되는 과정을 보여주었다. Nardelli et al.[20]은 계속해서 1999년에 SW 결합이 둘로 나뉘어 이동하는 소성 과정을 전산모사 하였다(그림 10). 또, 낮은 온도일 때는 결합이 이동하기보다는 원

래의 위치에서 더 큰 구멍의 형태로 열리면서 균열로 이어지는 취성 과정이 전개되는 것을 보였다. 유사한 논의는 Yakobson[21]의 그림 11과 같은 도식에서도 찾을 수 있다. 이외에도 SW 결합으로부터 생성된 균열이 전파되는 과정을 직접 보여준 전산모사 결과가 있다[22]. 한편, Zhang et al.[23]도 소성이 처음 생기기 시작하는 탄성 한도가 단일벽 CNT의 Chirality에 의존함을 Tight-binding 분자동역학 전산모사를 이용하여 보였다. 이는 탄성적 특성이 나선 각도에 무관하다는 사실과 대조를 이루는 결과인데 그 이유는 고도로 유지되던 대칭성이 깨지기 때문인 것으로 설명한다. 이들이 계산한 탄성한계는 대략 100~150GPa인 것으로 나타내는데 이는 Lourie et al.[24]의

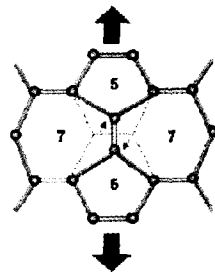


그림 8 Stone-Wales Transformation [18]

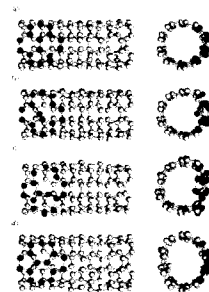


그림 9 1800 K에서 SW (5-7-7-5) 결합 생성의 제일원리적 분자동역학 전산모사 [19]

실험 결과인 100~170GPa과 일치하는 것이다. 대체적으로 원자 결합 상의 구조적 결합의 생성은 온도나 Chirality에 많이 의존한다는 데는 일치된 결과를 보여준다. 이러한 결합의 형성(Formation)에너지를 계산하면 변형률이 5~6%에서 최소인 값을 얻으므로 에너지론의 관점에서는 이 때가 결합이 발생하기 수월한 상태라고 볼 수 있으나, 정작 결합을 Activation 시키려면 실제로 이보다 훨씬 큰 에너지 장벽을 넘어야 한다. 따라서 CNT는 탄성적으로 상당히 유연한 동시에 결합의 관점에서 볼 때도 지구상에서 가장 견고한 물질이라는 평가는 여전히 유효하다[25].

현재까지의 전산모사는 제일원리적 분자동역학에서부터 고전적 분자동역학까지 주로 분자동역학 기법에 의한 계산이 주를 이루고, 경우에 따라 제일원리적 계산으로 보완하거나 확인하는 식으로 진행되는 것이 일반적인 경향이다. 그러나 어떤 경우든지 계산량

에는 한계를 보이고 있으므로 해석 모델이 큰 경우, 특히 다중벽 CNT의 계산 결과는 많이 보고되지 않고 있다. 그러므로 연속체적 계산과의 멀티스케일 해석 기법 확립이 CNT의 전산모사를 위해서도 중요한 과제가 되고 있다. 현재까지 진행된 연속체 모델 기초로 한 연구들은 다음과 같이 열거할 수 있다. 먼저 Ru[26]는 다중벽 CNT를 모델링할 때 중요한, 층 사이의 van der Waals 상호작용을 고려하는 Multiple Cylindrical Shell Model을 고안하여, 다중벽 CNT와 CNT 다발, 그리고 간단한 형태의 CNT 복합 재료에 대한 좌굴 현상을 해석하였다. 또 Zhang et al.[27]은 Tersoff-Brenner 포텐셜을 구성 방정식에 포함하는 방식의 연속체 모델로 단일벽 CNT의 영율을 계산하였다. 그밖에 Cauchy-Born Rule을 단원자 층 두께의 막 구조물에 적합하도록 수정하여 단일벽 CNT의 굽힘을 전산 해석한 결과 등이 있다[28]. 그러

나 연속체 기반 모델링 기법들은 아직까지 새로운 물리적 사실을 발견하는 정도에는 이르지 못하고 원자적 해석 결과나 실험 결과들과 일치함을 보여주는 선에 그치고 있다. 아직까지 나노스케일의 역학적 문제들을 연속체 모델로 해석하는 것에 대한 타당성 검증도 계속되고 있는 실정이다[29-31].

그러나 보다 실용적인 결과를 얻기 위해서는 연속체 모델에 기초한 멀티스케일 해석 기법의 개발은 반드시 필요하다고 말할 수 있을 것이다. 특히 CNT 해석을 위한 멀티스케일 방식은, 균열 진전 문제와는 달리 연속체 모델 자체에 원자 스케일 모델링을 Embedding 시키는 방식이어야 한다. 균열 진전과 같은 예제를 멀티스케일로 해석할 때는 균열 선단과 같은 국소부위는 분자동역학으로, 그외 다른 영역은 유한요소법으로 풀어서 각 영역을 적절한 결합기법으로 연결하는 방식이 대부분 시도되고 있다. 물론 CNT 해석에 있어서도 편의상 이런 영역별 커플링을 필요로 하는 경우가 있을 것이다. 그러나 CNT의 일반적인 역학적 거동을 해석하거나 기본적 물성을 계산할 때는 CNT의 연속체 모델 영역 전체에 원자적 수준의 모델링을 포함시켜야 하므로, 구성방정식에서 원자 간 상호작용의 포텐셜을 고려하는 것과 같이, 영역별 결합과는 다른 방식의 멀티스케일 기법들이 시도되고 있는 것이다.

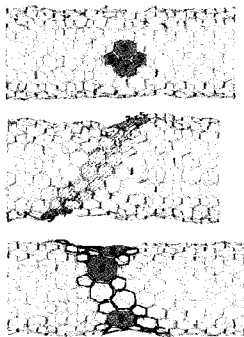


그림 10 단일벽 CNT의 인장 실험 전산모사. (위) 2000K, 10% 변형에서 형성된 SW결합. (가운데) 소성 - 3000K, 3% 변형에서 (5-7) 전위의 이동. (아래) 취성 - 1300K, 15% 변형에서 대형 링 구조 생성 [20]

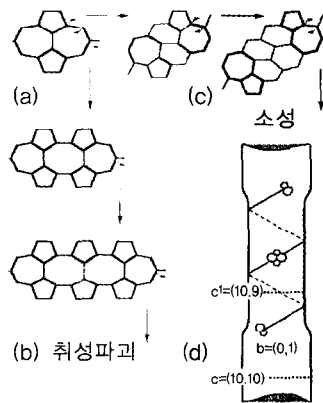


그림 11 CNT의 소성 및 취성 과정 비교 [21]

맺음말

지금까지 CNT의 기계적 특성만을 개략적으로 살펴보았다. 이외에도 변형에 의해 도체적 성질의 CNT가 반도체 CNT로(혹은 그 반대로) 전기적 성질이 바뀌는 것과 같이, 기계적 특성과 다른 물성과의 상관관계에 관한 흥미로운 결과들도 많이 알려져 있다[32]. 또 기계적 변형을 이용한 메모리 소자의 시현도 있었다[33]. 그러므로 CNT에 관한 다양한 학제간 연구를 통해서 앞으로 기계공학자들의 참여가 많이 늘어날 것으로 기대할 수 있을 것이다. 또한 현재까지의 연구 결과들로부터 알 수 있듯이, 단일벽 CNT에 대해서는 만족할 만한 정교한 수준의 실험이 곤란한 반면 다중벽 CNT나 CNT 다발의 경우에는 계산량의 한계 때문에 실용적인 전산모사 결과를 얻기가 어려운 형편이다. 그러므로 이론과 실험이 서로 상호 보완하면서 조화를 이루어 나아가는 것이 무엇보다도 중요하다 하겠다.

탄소나노튜브에 대한 전망이 장미빛인 것만은 아니다. 이 글에서는 다루지 않았지만 기계공학 분야에서 가장 먼저 관심을 보인 CNT 응용분야가 바로 CNT 복합재료인데, Scientific American은 2000년에 CNT를 이용한 초경량/초강도 복합재료의 실현 가능성을 “공상과학소설”의 수준으로 평가하면서 그 주된 이유로 아직까지는 CNT 합성에 너무 많은 비용이 드는 것과 모재와의 견고한 결합이 어렵다는 것을 지적

하고 있다. 과연 앞으로 CNT가 기계공학 분야에서 유용하게 활용될 수 있을지 더욱 호기심을 자극하는 부분이다.

[참고 문헌]

[1] R. H. Baughman et al., Science 297, 787 (2002)
 [2] Y. H. Lee et al., Carbon Science 2 120 (2001) 또는 <http://nanotube.skku.ac.kr/>
 [3] M. M. Treacy et al., Nature (London) 381, 678 (1996)
 [4] A. Krishnan et al., Phys. Rev. B 58, 14031 (1998)
 [5] P. Poncharal et al., Science 283, 1513 (1999)
 [6] E. W. Wong et al., Science 277, 1971 (1997)
 [7] J.-P. Salvetat et al., Phys. Rev. Lett. 82, 944 (1999)
 [8] M.-F. Yu et al., Science 287, 637 (2000)
 [9] M.-F. Yu et al., Phys. Rev. Lett. 85, 1456 (2000)
 [10] J. P. Lu, Phys. Rev. Lett. 79, 1297 (1997)
 [11] E. Hernandez et al., Phys. Rev. Lett. 80, 4502 (1998).
 [12] D. Sanchez-Portal et al., Phys. Rev. B 59, 12678 (1999)
 [13] Z. Xin et al., Phys. Rev. B 62, 13692 (2000)
 [14] S. Iijima et al., J. Chem. Phys. 104, 2089 (1996)
 [15] B. I. Yakobson et al., Phys. Rev. Lett. 76, 2511 (1996)
 [16] C. Wei et al., CMES 3, 255 (2002)
 [17] D. Srivastava et al., Phys. Rev. Lett. 83, 2973 (1999)
 [18] E. T. Thostenson et al., Composites science and Technology 61, 1899 (2001)
 [19] M. B. Nardelli et al., Phys. Rev. B 57, R4277-R4280 (1998)
 [20] M. B. Nardelli et al., Phys. Rev. Lett. 81, 4656 (1998)
 [21] B. I. Yakobson, Appl. Phys. Lett. 72, 918 (1998)
 [22] T. Belytschko et al., Phys. Rev. B 65, 235430 (2002)
 [23] P. Zhang et al., Phys. Rev. Lett. 81, 5346 (1998)
 [24] Lourie et al., Phys. Rev. Lett. 81, 1638 (1998)
 [25] Q. Zhao et al., Phys. Rev. B 65, 144105 (2002)
 [26] C. Q. Ru, Phys. Rev. B 62, 16962 (2000); C. Q. Ru, Phys. Rev. B 62, 10405 (2000); C. Q. Ru, J. Appl. Phys. 89, 3426 (2001); C. Q. Ru, Phys. Rev. B 62, 9973 (2000)
 [27] P. Zhang et al., Int. J. Solids Struct. 39, 3893 (2002)
 [28] M. Arroyo and T. belytschko, J. Mech. Phys. Solids, 50, 1941 (2002)
 [29] V. M. Harik, Comput. Mater. Sci. 24, 328 (2002)
 [30] G. Friesecke and R. D. James, J. Mech. Phys. Solids, 48, 1519 (2000)
 [31] S. Govindjee and J. L. Sackman, Sol. Stat. Comm. 110, 227 (1999)
 [32] Y.-H. Kim et al., Phys. Rev. B 63, 205408 (2001)
 [33] T. Rueckes et al., Science 289, 94 (2002)