

광물화된 탄소나노튜브 첨가재의 계면 특성화

박찬욱* · 정지원* · 윤군진*†

Interfacial Characterization of Mineralized Carbon Nanotubes

Chanwook Park*, Jiwon Jung*, Gunjin Yun*†

ABSTRACT: In this paper, we explore interfacial properties of the mineralized CNTs when they are employed as reinforcing fillers in a polymer nanocomposite using molecular dynamics (MD) simulations. Recently, several studies on mineralizing carbon nanotubes (CNTs) with an aid of nitrogen doping to CNTs have been reported. However, there is a lack of studies on the reinforcing effects of the mineralized CNTs when it is employed as a filler of nanocomposites. Silica (SiO₂) is used as a mineral material and poly (methyl metacrylate) (PMMA) is used as a polymer matrix. Pull-out simulations are conducted to obtain the interfacial energy and the interfacial shear stress. It was found that the silica mineralized CNTs have higher interfacial interaction with the polymer matrix. In the future, by examining various thermomechanical properties of the mineralized-CNT-filler/polymer nanocomposites, we will search for potential applications of the novel reinforcing filler.

초 록: 본 연구는 광물화된 탄소나노튜브를 고분자 기지재료의 강화제로 사용할 때, 계면 결합력이 기존 탄소나노튜브 강화제에 비해 어떤 차이를 보이는지 분자동역학 시뮬레이션을 통해 탐구한다. 최근 탄소나노튜브에 질소를 도핑한 후 표면을 광물화 하는 실험 연구가 보고되고 있다. 하지만 복합재료의 강화제로 첨가되었을 때 보일 수 있는 물성 증가 현상에 대한 연구는 아직 부족하다. 광물질로는 실리카(SiO₂)를 사용했고 고분자 기지재료로는 열 가소성 수지인 poly(methyl metacrylate) (PMMA)를 사용했다. 계면 결합력과 계면 전단 응력을 계산하기 위해 강화제를 기지재료로부터 빼내는 pull-out 시뮬레이션이 진행되었다. 계산 결과, 실리카 광물화된 탄소나노튜브가 고분자 기지재료와 향상된 계면 상호작용을 가지는 것으로 조사되었다. 본 연구진은 향후 광물화된 탄소나노튜브 강화제가 첨가된 나노 복합재료의 열 기계적 물성을 분석하여 다양한 분야에서의 활용 가능성을 제시할 계획이다.

Key Words: 광물화된 탄소나노튜브(Mineralized CNTs), 강화제(Reinforcing filler), 강화제/기지재료 복합재료(Filler/matrix nanocomposites), 계면 물성(Interfacial properties), 분자동역학(Molecular dynamics)

1. 서 론

생광물화(Biomineralization)란 생물이 스스로 체내에 광물질을 만들어내는 과정으로, 유기물 형판(organic template) 위에 무기물 결정을 만들어내는 것을 일컫는다. 현재까지 자연상태에서 60종이 넘는 생광물질이 보고되었는데, 포유류의 뼈로 대표되는 척추동물의 인산칼슘 및 탄산염이 대

표적이다[1]. 이러한 광물질들은 높은 열 기계적 물성을 가지기 때문에 그 응용 방안들이 광범위하게 연구되어왔다[2]. 하지만 광물질의 높은 물성을 유기물 형판이 견디지 못한다는 한계가 있어 생광물질을 공학적으로 활용하기가 쉽지 않았다[3].

이러한 유기물 형판의 단점을 극복하기 위한 후보로 질소 도핑된 탄소나노튜브(N-doped CNT, NCNT)가 제안되

Received 31 July 2018, received in revised form 9 October 2018, accepted 13 October 2018

*Department of Mechanical & Aerospace Engineering, Seoul National University

**†Department of Mechanical & Aerospace Engineering, Seoul National University, Corresponding author (E-mail: gunjin.yun@snu.ac.kr)

었다[3]. CNT는 높은 기계적, 열적, 전기적 물성을 가짐에도 불구하고 화학적 반응성이 적고 잘 뭉치는 성질 때문에 그 활용이 상당히 제한적이었다. 이를 극복하기 위해 과학자들은 CNT에 다양한 표면처리를 하여 반응성과 분산성을 높이는 연구를 해왔고[4-7], 그 중 하나가 바로 NCNT다. CNT 표면에 여러 화학 공정을 통해 질소를 도핑할 수 있는데 이렇게 질소가 도핑된 부분은 기존 CNT와는 다른 전기적, 화학적 물성을 가진다[8,9]. 예를 들면, NCNT는 CNT에 비해 표면 반응성이 좋고, 전하 운반자 밀도(charge-carrier density)와 전기전도도가 높다[10]. 특히 질소가 가지고 있는 비공유 전자쌍 덕분에 질소가 도핑된 자리는 높은 반응성을 가지며 광물질 용액에 섞이면 바로 이 자리에서 광물화 반응이 개시되어 NCNT 주위를 광물질이 둘러싸게 된다[3,9].

이렇게 생성된 광물화된 CNT는 그 동안 주로 전기 화학 분야에서 연구되었다[11,12]. TiO_2 로 광물화된 CNT는 기존보다 낮은 띠틈(band gap) 에너지를 가져서 가시광선에 의한 광 촉매제로 활용될 수 있음이 보고되었다[9]. 또한 리튬 이온 배터리의 음극으로 사용되는 Si 입자에 NCNT를 캡슐화하면 Si 입자의 팽창을 막으면서도 높은 방전용량비(rate capability)를 얻을 수 있다고 알려졌다[13].

이에 반해 광물화된 CNT를 구조 분야에서 활용하는 연구는 많이 보고되지 않았다. 하지만 광물질과 CNT 모두 개별적으로 고분자 복합재료의 강화재로 사용되고 있음을 고려하면[14,15], 이 둘이 합쳐진 광물화된 CNT가 고분자 복합재료에 첨가되었을 때 물성에 어떤 영향을 미치는지 연구될 필요가 있다.

나노 복합재료 분야에서 실험으로 확인하기 힘든 나노 스케일의 분자 거동, 상호 결합 에너지 등은 최근 분자동역학 전산모사 시뮬레이션을 통해 광범위하게 연구되고 있다[16]. 분자동역학은 원자간 포텐셜 함수에 따라 원자 하나하나의 역학을 계산하는 시뮬레이션으로, 주로 양자역학 계산결과를 바탕으로 한 포스 필드 안에서 원자들이 움직이기 때문에 실험을 대체할 수 있는 시뮬레이션이라는 평가를 받고 있다.

이번 연구에서는 분자동역학 전산모사를 이용해 실리카(SiO_2) 광물화된 NCNT와 poly(methyl methacrylate) (PMMA)로 구성된 나노 복합재료의 계면 결합력을 분석하였다. 그리고 계면 결합 에너지와 계면 전단 응력(interfacial shear stress, ISS)을 pull-out 시뮬레이션을 통해 계산하였다.

2. 방법론

2.1 광물화 과정

분자동역학 시뮬레이션은 Dassault Systèmes BIOVIA사의 Materials Studio 2017 package를 사용하여 진행되었다[17]. 모든 원자 및 분자의 상호작용은 condensed-phase

optimized molecular potentials for atomistic simulation studies II(COMPASSII) 포텐셜 함수로 묘사되었다. COMPASSII 함수는 ab-initio 계산으로 최적화된 함수로 다양한 고분자/강화재의 분자동역학 모델링에 많이 사용되었다[7,18].

NCNT는 (12,0)의 chiral vector를 가지는 zigzag 단일 벽 CNT로부터 생성되었다. 길이는 약 70 Å이고, 결합이 없는 CNT를 사용하였다. 질소를 도핑하기 위해서 CNT를 이루고 있는 전체 탄소 원자 중 임의로 5%를 질소 원자로 치환했다. 5%라는 수치는 NCNT의 전기적 활용 가능성을 처음으로 보고한 실험논문에서 참고하였다[8].

생성된 NCNT를 SiO_2 로 광물화하기 위해 NCNT가 들어있는 단위 셀 안에 NCNT와의 질량비가 1:2가 되도록 SiO_2 를 채워 넣었다. 이후 동적 가교 시뮬레이션과 유사한 광물화 시뮬레이션이 진행되었다[19]. 간략하게 설명하면, 우선 목적 가교율과 반응기들을 설정한다(본 시뮬레이션에선 목적 가교율을 80%로, Si 원자를 R1, O 원자를 R2라는 이름의 반응기로 설정했다). 이 후 먼저 정의된 절단 반경(초기에는 2.5 Å) 내에 들어오는 R1과 R2 원자를 모두 찾고 공유결합으로 연결한다. 이 때, Si 원자는 4개, O 원자는 2개로 결합 팔의 개수가 제한된다. 이렇게 광물화된 셀은 켈레구배법(conjugate gradient method)을 이용한 구조 최적화와 짧은 등온-등적(NVT) 앙상블 시뮬레이션(300 K, 1 ps)을 통해 안정화된다. 그리고 나서 측정할 가교율이 목적 가교율에 도달하지 않을 경우, 절단반경을 0.5 Å 늘려서 동일한 과정을 반복한다. 이렇게 반복을 하다 목적 가교율에 도달하면 광물화 시뮬레이션이 종료된다. 이렇게 생성된 실리카(SiO_2) 광물화된 NCNT를 앞으로 SC-NCNT라고 부른다.

2.2 나노 복합재료 모델링

나노 복합재료는 앞서 생성한 SC-NCNT 강화재에 10개의 단량체로 이루어진 PMMA 사슬을 packing하여 생성했다. 이 때 SC-NCNT의 질량 분율은 18.8%로 하였다. 이는 일반적인 실험 논문에서 CNT 계열 강화재의 질량 분율(혹은 부피 분율)을 3% 미만으로 설정하는 것을 고려하면 매우 큰 수치다[20]. 하지만 본 연구에서는 강화재와 고분자 사이의 계면 결합을 분석하기 때문에 고분자의 분율이 높을 필요가 없고, 또 고분자 사슬이 많이 들어갈수록 계산 시간이 길어지기 때문에 위와 같은 질량 분율을 선택했다. 이렇게 생성된 나노 복합재료를 앞으로 SC-NCNT/PMMA라고 부른다. 대조군으로는 SC-NCNT에 들어있는 NCNT와 동일한 형상을 가지는 CNT가 들어있는 PMMA 복합재료를 생성했고, 앞으로 CNT/PMMA라 부른다. CNT/PMMA에서 CNT의 질량 분율은 5.3%이다.

초기 생성된 SC-NCNT/PMMA와 CNT/PMMA는 켈레구배법을 통해 구조를 최적화했다. 그리고 600 K에서 0.5 ns 동안 NVT 앙상블 시뮬레이션을, 이어서 300 K, 1 atm에서 0.5 ns동안 등온-등압(NPT) 앙상블 시뮬레이션을 진행하여

Table 1. Details of the cell construction. All properties are obtained after series of ensemble simulations

	SC-NCNT/PMMA	CNT/PMMA
Weight percentage of filler (%)	18.8	5.3
Lattice parameters - x, y, z length (Å)	53.3, 53.3, 68.49	59.1, 59.1, 70.2
Number of atoms	18157	20730
Cell density (g/cm ³)	1.28	1.08

평형화하였다. 여기서 앙상블 시뮬레이션이 고온에서 진행된 후 상온에서 다시 한 번 진행된 이유는 고온에서 먼저 충분한 에너지를 가해 분자들이 로컬 최적 점을 벗어나게 하고 최종적으로 상온에서 글로벌 최적 점을 찾게 하기 위함이다. 평형화된 SC-NCNT/PMMA와 CNT/PMMA에 대한 자세한 설명은 Table 1에 나타냈다.

2.3 Pull-out 시뮬레이션

SC-NCNT와 PMMA 기지재료의 계면결합력을 알아보기 위해 pull-out 시뮬레이션을 진행하였다. Pull-out 시뮬레이션은 여타의 논문들에서 사용된 방법을 따랐고 개략적인 그림은 Fig. 1에 나타내었다[21-23]. 우선, 2.2절에서 만들어

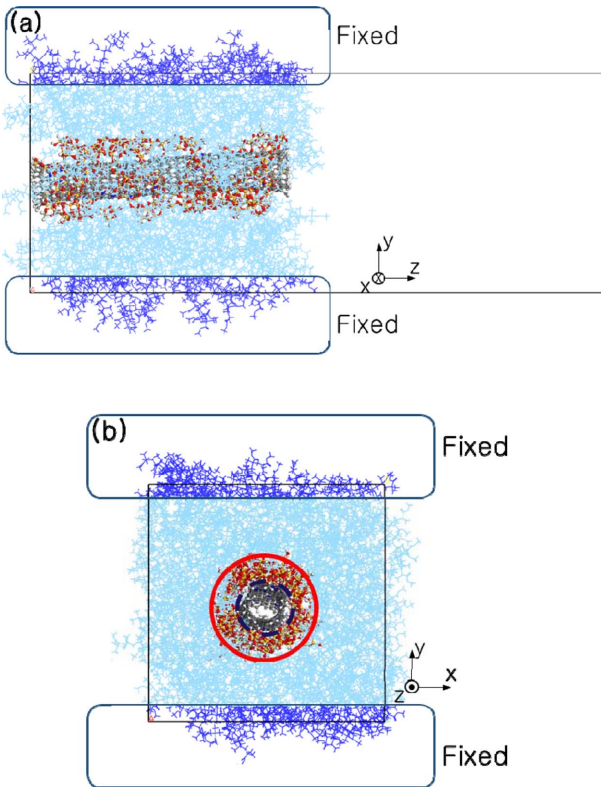


Fig. 1. SC-NCNT/PMMA system ready for the pull-out simulation. (a) Longitudinal view, and (b) axial view. The red circle is the SC-NCNT interface, and the dark blue dotted circle is the NCNT-SC interface

진 셀에서 z방향 길이를 82.5 Å만큼 늘린다. 여기서 82.5 Å라는 수치는 셀의 z방향 길이 70 Å에 비결합 포텐셜 에너지의 절단 반경인 12.5 Å를 더해서 얻은 값으로, pull-out 시뮬레이션이 진행됨에 따라 강화재가 고분자 기지재료로부터 완전히 분리되도록 하기 위해 pull-out 하는 z방향으로 빈 공간을 추가한 것이다[21]. 그리고 Fig. 1 상자 부분에 나와있듯이 PMMA 기지재료의 맨 위와 맨 아래 일부를 고정한다. 이는 pull-out이 진행됨에 따라 전체 기지재료가 떨어져 움직이지 않게 하기 위함이다[21-23]. 이렇게 준비가 되면 pull-out 시뮬레이션을 진행한다. 빼내려는 강화재를 한번에 2 Å 만큼 z축 방향으로 빼 다음 구조 최적화를 시킨다. 이렇게 강화재가 PMMA 기지재료로부터 완전히 분리될 때까지 빼냄과 최적화를 반복한다. Pull-out이 진행되는 과정은 Fig. 2, 3에 나타내었다. 그리고 매 단계마다 전체 에너지(E_{tot}), 빼내는 강화재의 에너지(E_{filler}), 그리고 강화재를 제외한 기지재료의 에너지(E_{matrix})를 계산한다. 이후 계산된 에너지 값들로부터 계면 에너지(E_{int})를 식 (1)에 따라 구한다.

$$E_{int} = E_{tot} - E_{filler} + E_{matrix} \quad (1)$$

SC-NCNT/PMMA의 분자동역학 모델은 두 개의 계면이 있는데, 실리카-기지재료(SC-PMMA) 계면(Fig. 1(b)의 빨간색 실선)과 NCNT-SC 계면(Fig. 1(b)의 남색 점선)이 그것이

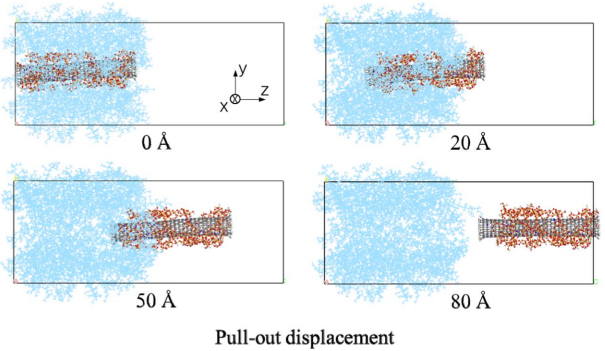


Fig. 2. Pull-out simulation scheme for SC-PMMA interface at pull-out displacement of 0, 20, 50, 80 Å

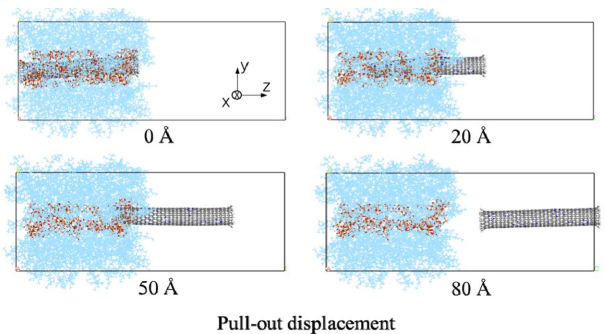


Fig. 3. Pull-out simulation scheme for NCNT-SC interface at pull-out displacement of 0, 20, 50, 80 Å

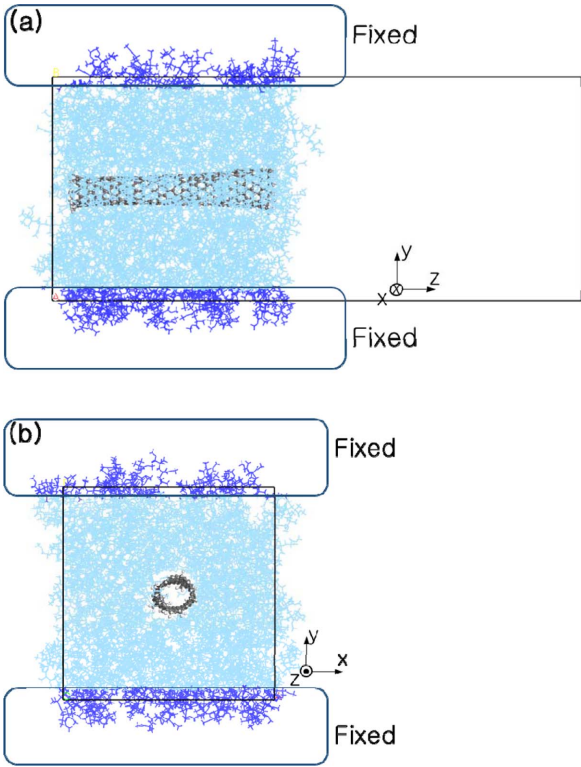


Fig. 4. CNT/PMMA system ready for the pull-out simulation. (a) Longitudinal view, and (b) axial view

다. Pull-out 시뮬레이션은 각각의 계면에 대하여 따로 시행되었다. SC-PMMA 계면에 대해서는 SC-NCNT를 통째로 빼내는 시뮬레이션이(Fig. 2), NCNT-SC 계면에 대해서는 NCNT만 빼내는 시뮬레이션이(Fig. 3) 진행되었다. 대조군으로 선정된 CNT/PMMA에 대해서도 CNT를 빼내는 pull-out simulation이 진행되었고 Fig. 4에 나타내었다.

3. 결과 및 토의

3.1 계면 에너지

Fig. 5는 pull-out displacement에 따른 E_{int} 값을 각 계면에 따라 나타낸 것이다. 빨간색 실선은 SC-PMMA 계면을, 남색 굵은 점선은 NCNT-SC 계면을, 그리고 검정색 얇은 점선은 CNT-PMMA 계면을 나타낸다. 계산된 E_{int} 는 모두 음수다. 이는 계면에 비결합 상호작용(non-bond interaction)이 존재한다는 것을 의미한다. 그리고 그 절대값이 클수록 상호작용이 더 크다는 것을, 즉 결합력이 더 크다는 것을 의미한다. 또한 E_{int} 는 pull-out displacement가 증가할수록 점점 0으로 향해가는데, 이 값이 된다는 것은 강화재가 지지 재료로부터 완전히 debonding이 되어 더 이상의 상호작용이 존재하지 않는다는 것을 뜻한다. 초기 결합력은 pull-out displacement가 0일 때의 E_{int} 값으로 비교할 수 있다. 따라서 대조군인 CNT-PMMA 계면과 비교했을 때, SC-PMMA 와

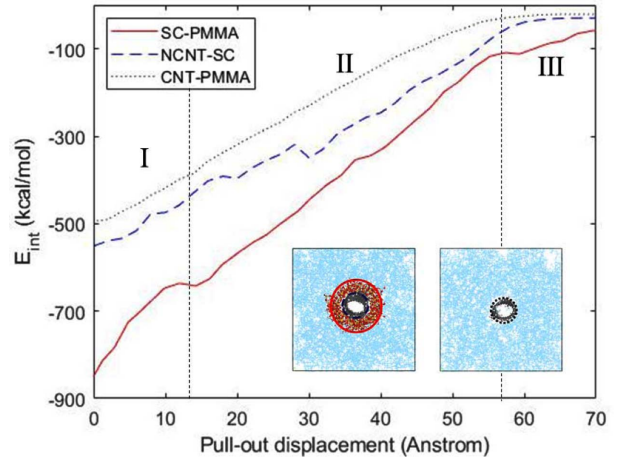


Fig. 5. Interfacial energy along the pull-out displacement

NCNT-SC 계면 모두 결합력이 CNT-PMMA보다 크다. 그리고 SC-NCNT/PMMA 안에서는 SC-PMMA 결합력이 NCNT-SC보다 크다. 하지만 단순히 초기 E_{int} 값 만으로 계면 결합력을 비교하기는 힘들다. 왜냐하면 계면의 표면적이 다르기 때문이다. Fig. 5의 작은 그림들을 보면, NCNT-SC와 CNT-PMMA 계면의 표면적은 같다고 볼 수 있지만 (NCNT와 CNT의 형상이 같기 때문) SC-PMMA 계면의 표면적은 확실히 다른 둘 보다 크다. 따라서 위의 값들은 표준화 된 상태에서 비교될 필요가 있다. 이런 이유로 본 연구에서는 세기 성질(intensive property)인 계면 전단 응력(interfacial shear stress, ISS)을 계산하였다.

3.2 빼냄 힘(pull-out force, F_{pull})

계면 전단 응력을 계산하기 위해서는 먼저 F_{pull} 을 계산해야 한다. F_{pull} 은 식 (2)로 정의되고, E_{int} - pull-out displacement 그래프에서 기울기를 의미한다. Fig. 5를 보면 그래프를 세 구간으로 나눠서 볼 수 있는데, 양 끝 구간(I, III)을 제외한 구간 II에서 세 계면 모두 E_{int} 가 선형적으로 증가한다. E_{int} 의 이러한 경향은 다른 논문들에서도 공통적으로 관찰되는데 양 끝 구간 길이가 시뮬레이션의 비결합 절단반경과 비슷한 것도 동일하다[21,24]. 이번 시뮬레이션에서 비결합 절단반경이 12.5 Å이므로 I, III 구간의 길이를 모두 12.5 Å으로 하였다. 그리고 F_{pull} 은 선형 구간인 구간 II의 기울기로 정의할 수 있다. 계산된 F_{pull} 은 Table 2에서 확인할 수 있다.

$$F_{pull} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E_{int}}{\Delta x} \quad (2)$$

Table 2. F_{pull} and ISS of the interfaces

	SC-PMMA	NCNT-SC	CNT-PMMA
F_{pull} (nN)	0.89	0.62	0.63
ISS (MPa)	65.59	54.50	54.71

3.3 계면 전단 응력 (ISS)

기존의 ISS를 구하는 방법에서는 F_{pull} 을 계면의 면적으로 나눠서 ISS를 계산한다[25]. 하지만 계면이 화학적 결합이 아닌 반데르발스 힘에 의해서만 결합돼있는 경우, ISS가 계면 전체에 고루 분포하는 것이 아니라 양 끝단에 집중되어 분포한다고 알려져 있다[24,26]. 그리고 양 끝단의 길이는 원자단위 시뮬레이션에서 반데르발스 힘의 절단반경으로 대체하는 논문이 보고되었다[21]. 따라서 본 논문에서는 Li et al.[21]에 의해 제안된 식 (3)을 따라 ISS를 계산했고 Table 2에 나타내었다. 여기서 D는 강화재의 직경이고 a는 반데르발스 절단반경이다.

$$ISS = \frac{F_{pull}}{2\pi Da} \quad (3)$$

NCNT-SC와 CNT-PMMA 계면의 ISS는 거의 차이가 없는 것으로 계산되었다. 그 이유는 이 둘의 F_{pull} 값이 유사했고 형성된 실린더 모양의 계면의 직경 D도 거의 동일했기 때문이다. 그리고 이 둘의 F_{pull} 값에 차이가 없는 것은 CNT(or NCNT)를 이루고 있는 탄소 원자의 비결합 상호작용이 작고, 이것이 계면의 비결합 상호작용을 지배하기 때문이다.

이와는 달리 SC-PMMA 계면은 ISS가 65.59 MPa로 CNT-PMMA 계면보다 약 20% 향상되었다. 이를 통해 SC-PMMA 계면이 CNT-PMMA 계면보다 반데르발스 상호작용이 더 크다는 것을 알 수 있다. 이 역시 마찬가지로 SC-PMMA 계면에는 비결합 상호작용이 작은 CNT 원자가 더 이상 관여하지 않기 때문에 계면 결합력이 향상된 것으로 설명할 수 있다. 추가로, 본 연구에서는 계면에서의 화학적 결합과 물리적 맞물림(mechanical interlocking)은 고려되지 않았다. 그런데 SC-NCNT의 단면은 매끈한 CNT와는 달리 거칠기 때문에 SC-PMMA 계면에서 물리적 맞물림까지 추가로 고려될 필요가 있다. 따라서 SC-PMMA 계면의 실제 ISS는 시뮬레이션을 통해 얻은 값보다 더 클 것으로 예상된다.

그리고 SC-NCNT/PMMA에서는 SC-PMMA 계면보다 NCNT-SC 계면이 더 약한 것으로 조사되었다. 따라서 물리적 힘이 가해질 때 NCNT-SC 계면에서 먼저 debonding이 일어날 것으로 예상된다. 이 결과는 SC-NCNT/고분자 나노 복합재료의 공학적 설계에 유용한 정보가 될 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리카 광물화된 질소 도핑된 탄소나노튜브(SC-NCNT)를 강화재로 사용한 고분자 나노 복합재료의 계면 물성을 측정하고, CNT/고분자 복합재료의 계면 물성과 비교하였다. 고분자 기지재료로는 PMMA가 사용되었다. 제작된 복합재료의 계면 결합력은 SC-PMMA, NCNT-SC, CNT-PMMA 순으로 컸다. 따라서 SC-NCNT 강화재가 일반적인 CNT 강화재보다 계면 결합력이 강하다고 해석

할 수 있다. 추가로 pull-out 시뮬레이션을 통해 F_{pull} 값을 얻었고, 이로부터 세기성질인 ISS를 계산했다. ISS는 SC-PMMA 계면이 가장 컸으며 NCNT-SC와 CNT-PMMA 계면은 크게 차이가 나지 않았다. 이 결과로부터 SC-NCNT 강화재가 PMMA 기지재료와 향상된 계면 결합을 가진다는 결론을 내릴 수 있다. 앞으로의 연구에서는 SC-NCNT 강화재가 첨가된 나노 복합재료의 열 기계적 물성을 분석하여 다양한 분야에서의 활용 가능성을 제시할 계획이다.

후 기

본 연구는 한국연구재단 주관 중견 연구자 지원 사업(2017R1A2B4004996) 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Heuer, A.H., Fink, D., Laraia, V., Arias, J., Calvert, P., Kendall, K., Messing, G., Blackwell, J., Rieke, P., and Thompson, D., "Innovative Materials Processing Strategies: A Biomimetic Approach," *Science*, Vol. 255, No. 5048, 1992, pp. 1098-1105.
2. Mann, S., "Molecular Recognition in Biomineralization," *Nature*, Vol. 332, No. 6160, 1988, pp. 119.
3. Lee, W.J., Lee, D.H., Han, T.H., Lee, S.H., Moon, H.-S., Lee, J.A., and Kim, S.O., "Biomimetic Mineralization of Vertical N-doped Carbon Nanotubes," *Chemical Communications*, Vol. 47, No. 1, 2011, pp. 535-537.
4. Ramasubramaniam, R., Chen, J., and Liu, H., "Homogeneous Carbon Nanotube/polymer Composites for Electrical Applications," *Applied Physics Letters*, Vol. 83, No. 14, 2003, pp. 2928-2930.
5. Rastogi, R., Kaushal, R., Tripathi, S., Sharma, A.L., Kaur, I., and Bharadwaj, L.M., "Comparative Study of Carbon Nanotube Dispersion Using Surfactants," *Journal of colloid and interface science*, Vol. 328, No. 2, 2008, pp. 421-428.
6. Ramanathan, T., Fisher, F., Ruoff, R., and Brinson, L., "Amino-functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems," *Chemistry of Materials*, Vol. 17, No. 6, 2005, pp. 1290-1295.
7. Jung, H., Choi, H.K., Kim, S., Lee, H.-S., Kim, Y., and Yu, J., "The influence of N-doping Types for Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Composites: A Combined Experimental Study and Molecular Dynamics Simulation," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 103, 2017, pp. 17-24.
8. Gong, K., Du, F., Xia, Z., Durstock, M., and Dai, L., "Nitrogen-doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction," *Science*, Vol. 323, No. 5915, 2009, pp. 760-764.
9. Lee, W.J., Lee, J.M., Kochuveedu, S.T., Han, T.H., Jeong, H.Y., Park, M., Yun, J.M., Kwon, J., No, K., and Kim, D.H., "Biomimetalized N-doped CNT/TiO₂ Core/shell Nanowires for Visible Light Photocatalysis," *ACS Nano*, Vol. 6, No. 1, 2011, pp. 935-

- 943.
10. Lee, W.J., Lim, J., and Kim, S.O., "Nitrogen Dopants in Carbon Nanomaterials: Defects or a New Opportunity?," *Small Methods*, Vol. 1, No. 1-2, 2017.
 11. Lin, I.-H., Lu, Y.-H., and Chen, H.-T., "Nitrogen-doped Carbon Nanotube as a Potential Metal-free Catalyst for CO Oxidation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 18, No. 17, 2016, pp. 12093-12100.
 12. Lee, W.J., Maiti, U.N., Lee, J.M., Lim, J., Han, T.H., and Kim, S.O., "Nitrogen-doped Carbon Nanotubes and Graphene Composite Structures for Energy and Catalytic Applications," *Chemical Communications*, Vol. 50, No. 52, 2014, pp. 6818-6830.
 13. Lee, W.J., Hwang, T.H., Hwang, J.O., Kim, H.W., Lim, J., Jeong, H.Y., Shim, J., Han, T.H., Kim, J.Y., and Choi, J.W., "N-doped Graphitic Self-encapsulation for High Performance Silicon Anodes in Lithium-ion Batteries," *Energy & Environmental Science*, Vol. 7, No. 2, 2014, pp. 621-626.
 14. Yu, S., Yang, S., and Cho, M., "Multi-scale Modeling of Cross-linked Epoxy Nanocomposites," *Polymer*, Vol. 50, No. 3, 2009, pp. 945-952.
 15. Arash, B., Park, H.S., and Rabczuk, T., "Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Polymer Nanocomposites: A Coarse-grained Model," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 80, 2015, pp. 92-100.
 16. Khare, K.S., Khabaz, F., and Khare, R., "Effect of Carbon Nanotube Functionalization on Mechanical and Thermal Properties of Cross-linked Epoxy-carbon Nanotube Nanocomposites: Role of Strengthening the Interfacial Interactions," *ACS Appl Mater Interfaces*, Vol. 6, No. 9, 2014, pp. 6098-110.
 17. BIOVIA. *Materials Studio*. 2017; Available from: <http://www.3dsbiovia.com/>.
 18. Arash, B., Wang, Q., and Varadan, V., "Mechanical Properties of Carbon Nanotube/polymer Composites," *Scientific Reports*, Vol. 4, No. 2014, pp. srep06479.
 19. Hadden, C.M., Jensen, B.D., Bandyopadhyay, A., Odegard, G.M., Koo, A., and Liang, R., "Molecular Modeling of EPON-862/graphite Composites: Interfacial Characteristics for Multiple Crosslink Densities," *Composites Science and Technology*, Vol. 76, 2013, pp. 92-99.
 20. Cha, J., Jin, S., Shim, J.H., Park, C.S., Ryu, H.J., and Hong, S.H., "Functionalization of Carbon Nanotubes for Fabrication of CNT/epoxy Nanocomposites," *Materials & Design*, Vol. 95, 2016, pp. 1-8.
 21. Li, Y., Liu, Y., Peng, X., Yan, C., Liu, S., and Hu, N., "Pull-out Simulations on Interfacial Properties of Carbon Nanotube-reinforced Polymer Nanocomposites," *Computational Materials Science*, Vol. 50, No. 6, 2011, pp. 1854-1860.
 22. Jin, Y., Duan, F., and Mu, X., "Functionalization Enhancement on Interfacial Shear Strength between Graphene and Polyethylene," *Applied Surface Science*, Vol. 387, 2016, pp. 1100-1109.
 23. Liu, F., Hu, N., Zhang, J., Atobe, S., Weng, S., Ning, H., Liu, Y., Wu, L., Zhao, Y., and Mo, F., "The Interfacial Mechanical Properties of Functionalized Graphene-polymer Nanocomposites," *RSC Advances*, Vol. 6, No. 71, 2016, pp. 66658-66664.
 24. Park, C. and Yun, G.J., "Characterization of Interfacial Properties of Graphene-Reinforced Polymer Nanocomposites by Molecular Dynamics-Shear Deformation Model," *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 85, No. 9, 2018, pp. 091007.
 25. Zheng, Q., Xia, D., Xue, Q., Yan, K., Gao, X., and Li, Q., "Computational Analysis of Effect of Modification on the Interfacial Characteristics of a Carbon Nanotube-polyethylene Composite System," *Applied Surface Science*, Vol. 255, No. 6, 2009, pp. 3534-3543.
 26. Guo, G. and Zhu, Y., "Cohesive-Shear-Lag Modeling of Interfacial Stress Transfer Between a Monolayer Graphene and a Polymer Substrate," *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 82, No. 3, 2015.