

트라이볼로지 관점에서의 그래핀 분자시뮬레이션 연구동향

김현준¹ · 정구현^{2*}

¹경북대학교 정밀기계공학과 부교수

²울산대학교 기계공학부 교수

Review on Molecular Simulation of Graphene from a Tribological Perspective

Hyun-Joon Kim¹ and Koo-Hyun Chung^{2*}

¹Associate Professor, Department of Precision Mechanical Engineering, Kyungpook National University

²Professor, School of Mechanical Engineering, University of Ulsan

(Received March 15, 2020 ; Revised April 1, 2020 ; Accepted April 2, 2020)

Abstract – Recently, graphene has attracted considerable attention owing to its unique electrical, optical, thermal, and mechanical properties. The broad spectrum of applications from optics, sensors, and electronics to bio-device have been proposed based on these properties. In particular, graphene has been proposed as a protective coating layer and solid lubricant for microdevices and nanodevices because of its high mechanical strength, chemical inertness, and low friction characteristics. During the past decade, extensive efforts have been made to explore the tribological characteristics of graphene under various conditions and to expand its applicability. In addition to the experimental approaches, the molecular simulations performed provide fundamental insights into the friction and wear characteristics of graphene resulting from molecular interactions. This work is a review of the studies conducted over the past decade on the tribological characteristics of graphene using molecular simulation. These studies demonstrate the principal mechanisms of the superlubricity of graphene and help clarify the influences of surface conditions on tribological behavior. In particular, the investigation of the effects of the number of layers, strength of adhesion to the substrate, surface roughness, and commensurability provides deeper insights into the tribological characteristics of graphene. These fundamental understandings can help elucidate the feasibility of graphene as a protective coating layer and solid lubricant for microdevices and nanodevices.



© Korean Tribology Society 2020. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

Keywords – molecular simulation(분자 시뮬레이션), graphene(그래핀), nano-scale friction(나노스케일 마찰), numerical analysis(수치해석)

1. 서 론

지난 수십년간 반도체 산업을 필두로 나노/마이크로 스

케일의 생산, 제조기술이 급격히 발달해왔다. 기계요소의 크기는 점진적으로 소형화 되어 왔으며, 그에 따라 표면 거칠기 역시 상당히 작은 수준으로 제어되고 있다. 뿐만 아니라 기계시스템의 강도와 내구성, 그리고 전반적 성능 향상을 위해 나노소재를 활용하는 연구가 다양하게 발표 되어 왔다[1,2]. 특히, 최근에는 우수한 재료 물성을 가지는 다양한 이차원 소재가 제시됨에 따라, 이들의 특성을 이해하고, 나노소재로 활용하기 위한 연구가 다양하게 진

*Corresponding author: Koo-Hyun Chung

Tel.: +82-52-259-2744, Fax.: +82-52-259-1680

E-mail: khchung@ulsan.ac.kr

<https://orcid.org/0000-0002-9092-6784>

<https://orcid.org/0000-0002-6817-1004> (Hyun-Joon Kim¹)

행되고 있다[1,3-5]. 이러한 추세와 맞물려 트라이블로지 분야에서도 나노/마이크로 스케일의 접촉, 마찰 및 마모 분석이 빈번하게 이루어지고 있다. 특히, 그래핀 (graphene)은 우수한 기계적 물성과 화학적 안정성과 더불어, 저마찰 특성을 가지는 것으로 보고됨에 따라, 이러한 특성을 실험적으로 이해하고, 응용기술을 도출하기 위한 연구가 활발하게 수행되고 있다 [5,6]. 또한, 원자단위에서 일어나는 현상을 근본적으로 이해하기 위한 원자단위 시뮬레이션 연구도 다양하게 수행되고 있다. 지난 10년간 그래핀의 우수한 저마찰 특성의 메커니즘을 규명하는 한편, 다양한 작동조건 및 환경변수가 마찰거동에 미치는 영향에 대한 분자동역학 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 분자동역학 시뮬레이션은 원자단위의 물리적 거동을 저량적으로 측정 및 시각화 함으로써 그래핀의 트라이블로지적 특성에 대한 본질적 통찰력을 제공할 수 있다는 점에서 의의를 찾을 수 있다. 본 논문에서는 그래핀의 트라이블로지적 특성과 관련된 분자시뮬레이션 연구 방법 및 동향 등을 돌아보고자 한다. 이를 통하여 향후 연구 방향 도출에 기여하고자 한다.

2. 분자동역학 시뮬레이션 개요

2-1. 나노트라이블로지에서 분자동역학 시뮬레이션의 활용

나노스케일의 다양한 표면현상을 효과적으로 측정하기 위한 도구로 원자현미경(Atomic force microscopy)을 들 수 있다. 나노미터 수준의 탐침을 사용하며, nN 수준의 하중 정밀도를 갖는 AFM을 이용한 수많은 연구는 원자수준의 마찰거동에 대한 심도 깊은 통찰력을 제공해 왔다. 그러나 AFM의 우수한 측정능력에도 불구하고 접촉면에서 나타나는 원자수준의 상호작용을 시각화하거나 분석하는 것은 쉽지 않아 연구에 많은 어려움을 겪어 왔다[7]. 이러한 한계를 보완하기 위한 방법으로 최근 원자수준의 시뮬레이션을 활용한 나노스케일의 접촉거동에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

원자 혹은 분자를 다루기 위한 시뮬레이션 기법으로는 흔히 Monte Carlo(MC)와 Molecular Dynamics(MD)를 보편적으로 활용한다. 엄밀하게는, MC 시뮬레이션은 분자의 거동을 다루는 경우에만 국한되지 않으며, 확률기반의 보편적 모델링에 활용될 수 있다[8].

다른 연속체 역학을 바탕으로 하는 시뮬레이션과 대비되는 요소로는 개별원자, 혹은 분자 사이의 에너지와 힘을 직접적으로 계산함으로써 분자 시스템의 거동을 모사한다는 점을 들 수 있다. 분자동역학 시뮬레이션은 통

계열역학적 원리를 기반으로 하며 수많은 입자로 구성된 시스템에 대한 해석을 수행하고 이 과정에서 거시적 관점에서의 물성을 측정하게 된다. 원자 수준에서는 양자역학적 효과가 대두되어 고전역학이 유효하지 않음이 많은 연구에 의해 밝혀진 바 있으나, 분자동역학은 몇 가지 가정을 도입하여 계산의 단순성 및 편의성을 확보함으로써, 비교적 높은 정확성과 우수한 계산속도를 달성할 수 있도록 하였다[9].

분자동역학 시뮬레이션은 시간의 흐름에 따라 순차적으로 원자 및 분자의 움직임을 계산하고, 거시적 관점에서의 동적인 거동과 물리량을 계산 및 시각화할 수 있어 나노스케일의 트라이블로지 현상에 관한 연구를 수행하기에 적합한 도구이다.

2-2. 그래핀을 모사하기 위한 포텐셜 함수

그래핀의 거동을 모사하기 위해서는 탄소 원자사이의 공유결합을 계산할 수 있는 포텐셜 함수가 요구된다. 공유결합을 다루기 위한 다양한 형태의 모델이 많은 연구자들에 의하여 제안된 바 있는데, 대표적으로는 valence-force field (VFF), Stillinger-Weber(SW), Tersoff, Reactive empirical bond-order(REBO) 포텐셜 함수 및, ab initio 기법 등을 들 수 있다. 이 기법들은 모두 결합길이의 늘어남 (bond stretching)과 결합각도의 휨 (bending), 그리고 결합의 뒤틀림 (twisting)을 다룰 수 있는데, 이 들은 전자궤도 공유에 의해 특정한 방향성을 갖는 공유결합을 모사하는 데 있어서 매우 중요한 요소이다. 이 중에서 뒤틀림 에너지는 상대적으로는 작은 편이어서 결합 길이와 각도를 다루는 것이 상기모델에서 핵심이라고 할 수 있다. 이 중에서 VFF는 선형모델이며, 1980년대 이전에 널리 사용되었고, 계산량이 크지 않아 빠른 속도로 시뮬레이션을 수행할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 그러나 비선형 거동을 다루는 데 있어서 정확성을 보장하기 어렵다는 단점이 있다. Ab initio 기법은 양자역학적 관점에서 해법을 제시하므로 매우 정밀하나 과도한 컴퓨팅 자원을 요구한다는 단점이 있다. 그에 비하여 Tersoff 혹은 REBO 포텐셜 함수는 적절한 수준의 정확성과 계산속도를 지니고 있으며, 공유결합의 형성과 해소(formation and dissociation)를 허용하므로 오늘날 다양한 공유결합 물질을 다루는 경우에 활용되고 있다 [10,11]. 그 중에서도 REBO 포텐셜은 다이아몬드의 화학기상증착(chemical vapor deposition) 공정을 시뮬레이션 하기 위하여 고안되었고, 다이아몬드 외에도 탄소나노튜브, 풀러린(fullerene), 비정질 탄소 등을 다루는 경우에도 보편적으로 활용되고 있다[12-16].

3. 그래핀의 분자동역학 시뮬레이션 동향

3-1. 통계적 동향

그래핀의 트라이볼로지적 특성에 대한 가장 초기의 원자 수준 시뮬레이션 연구는 2009년 Bonelli에 의해 발표된 것으로 Tight-Binding(TB) 기법을 이용하여 그래핀 사이의 기계적 거동의 해석 결과를 도출하였다[17].

이후 약 10여년 간 그래핀에 대한 관심을 바탕으로 트라이볼로지적 관점에서 수많은 분자동역학 시뮬레이션이 진행되었는데, 논문의 저자 소속기관을 기준으로 살펴보면 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 중국이 전체 40% 가량으로 가장 많은 비중을 차지하였고, 다음으로는 미국이 27%, 그 외의 국가는 상대적으로 비중이 작아 대륙별로 구분한 결과 아시아(중국 제외)가 25%, 유럽이 8%로 나타났다. 2017년 한국과학기술기획평가원(KISTEP)에서 발표한 전세계 논문발표 상위 10개국의 통계자료를 살펴보면 미국과 중국의 논문이 전체 35% 가량을 차지하는 것으로 나타난다. 반면, 그래핀의 분자동역학 시뮬레이션 연구의 경우 그에 비해 두 배에 가까운 70% 가량을 중국과 미국에서 발표하고 있어 이 두 국가가 그래핀과 같은 나노소재의 응용을 위해 선제적으로 폭넓은 연구에 투자하고 있음을 알 수 있다.

한편, 지난 10년간 그래핀의 트라이볼로지적 특성에 관한 분자동역학 시뮬레이션 연구의 세부주제를 바탕으로 분류해보면 Fig. 2에서 보여지는 것과 같이, 그래핀의 일반적인 마찰저감, 윤활특성에 대한 보편적 연구가 전체 37%가량을 차지하는 것으로 파악되었다. 여기에는 그래핀의 레이어 개수, 그래핀 격자구조의 정렬상태, 접촉하

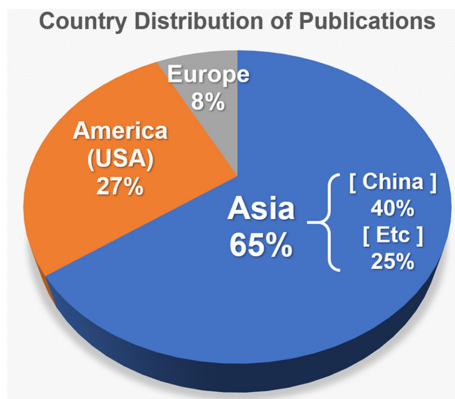


Fig. 1. Country distribution of publications involving with molecular dynamics simulation of graphene tribology for last decade.

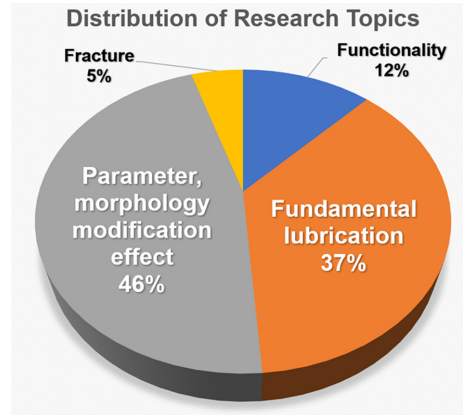


Fig. 2. Distribution of research topics for last decade.

중과 그래핀의 변형정도와 같은 조건이 그래핀의 마찰에 미치는 영향을 규명한 논문이 포함된다.

그리고 전체 논문 중 46%가 포텐셜 함수의 파라미터 및 시스템의 강성(stiffness)와 같은 조건을 인위적으로 조정할 때 그래핀의 거동변화를 관찰하거나, 그래핀의 결함(defect), 경계(edge), 표면거칠기, 결정립계(grain boundary) 등의 존재에 의한 마찰특성을 살펴본 연구에 해당하였다. 그 외에 그래핀을 복합재료로 활용하거나 마모로부터 표면을 보호하기 위한 기능성을 검증하는 경우가 12%, 그래핀의 파단조건에 대한 연구가 5%로 분류되었다.

대부분 그래핀의 트라이볼로지적 특성에 관한 분자동역학 연구는 그래핀의 저마찰 특성의 최적 조건을 찾고, 그 메커니즘을 규명하기 위한 목적으로 수행되었음을 알 수 있다. 다시 말해서, 그래핀의 기계공학적 활용방안으로는 마찰저감을 위한 고체윤활제가 일반적이라고 할 수 있다.

3-2. 연구주제별 동향

그래핀의 트라이볼로지적 거동을 규명하기 위한 분자동역학 시뮬레이션 연구에서는 Fig. 3과 같이 다양한 조건(표면거칠기, 그래핀 레이어 개수, 모재의 강성, 결함 등)을 제어하여 그 영향을 조사하였다. 이 연구에서는 앞서 언급한 세부주제별로 나누어, 각각의 연구가 어떠한 조건을 달리하여 시뮬레이션을 수행하였는지 살펴보고자 한다.

3-2-1. 그래핀의 기본적인 윤활특성에 대한 연구

그래핀을 저마찰 재료로 활용하기 위한 기초연구에서는 그래핀의 레이어 개수가 주된 관심사 중 하나이다. 그래핀 레이어 사이의 상호작용은 반데르발스 힘이며, 레

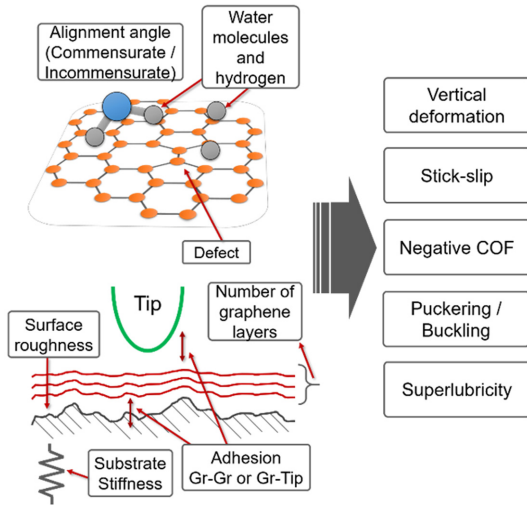


Fig. 3. Various parameters those affect mechanical behavior of graphene.

이 평면 내부(in-plane)의 공유결합과 비교하여 현저하게 낮은 결합강도를 가지므로 레이어 개수가 증가함에 따라 기계적 거동이 필연적으로 달라지게 된다. 따라서, 많은 연구자들이 그래핀 레이어 개수가 마찰에 미치는 영향을 분자동역학 시뮬레이션을 활용하여 조사하였다.

Liu와 Zhang은 1~3개의 그래핀 레이어와 캡이 씌워진 탄소나노튜브 모델 사이에 상대운동을 일으켜 마찰거동을 시뮬레이션 하였다. 나노튜브의 이송방향과 그래핀과 나노튜브 사이의 높이를 달리하여 상대운동을 시킨 결과, 마찰력은 이송방향을 따라 나열된 그래핀 격자의 탄소원자간 거리에 일치하는 주기를 갖고 진동한다는 사실을 발견하였다. 또한 그래핀 레이어 개수가 증가할수록 마찰력이 증가한다는 사실 역시 발견할 수 있었다[18].

Reguzzoni 등은 1~4개의 그래핀 레이어 위에서 그래핀 조각을 상대운동 시켜 나타나는 전단변형과 마찰거동을 규명하였다. 그래핀 레이어의 개수가 증가함에 따라 수직방향(out-of-plane)의 변형과 마찰력이 증가함을 발견하였으며, 수직 및 수평방향의 강성이 감소하여 스틱-슬립 거동이 마찰에 영향을 미침을 제시하였다 [19].

Zhang 등은 흑연 모재위에서 1~5개의 그래핀 조각을 마찰시켜 그래핀 레이어의 개수, 그래핀 조각의 크기, 상대운동 속도가 마찰에 미치는 영향을 조사하였다. 앞선 두 연구와 다르게 단일 레이어의 그래핀 조각으로 상대운동 시킬 때, 마찰력이 가장 높게 측정되었고, 2개 이상의 레이어 개수일 때 마찰이 크게 저감됨을 발견하였다. 이러한 현상의 원인으로 그래핀 단일레이어에 비해

여 멀티레이어가 자유도가 높아 쉽게 열적진동에 의한 이동이 가능하다는 점을 제안하였다[20].

Li 등은 비정질 실리콘 모재위에 그래핀을 1~4개 레이어 적층시키고 반구형의 실리콘 팁을 접촉시켜 이송시킬 때 마찰특성과 그래핀의 기계적 거동에 대해 연구하였다. 실리콘 팁을 압입시켜 0.8 nN의 작은 수직하중을 인가한 뒤, 수평방향으로 이송시키며 팁에 인가되는 마찰력을 측정된 결과 단일레이어 그래핀의 경우 멀티레이어 그래핀보다 puckering이 더 크게 나타나, 접촉면적과 마찰력이 크게 증가하였음을 규명하였다. 또한 접촉면적의 증가비율보다 마찰력의 증가비율이 더 크다는 사실을 발견하였는데, 이는 접촉면의 원자들의 국부적 고정효과와 접촉의 commensurability의 증가가 영향을 미쳤기 때문이라고 주장하였다[21].

이러한 연구들을 바탕으로 살펴보면 그래핀 레이어 개수는 마찰력에 상당한 영향을 끼친다는 사실을 알 수 있으나, 연구에 따라서 그 경향이 크게 다르게 나타나는 문제가 있음을 알 수 있다. 그러나, 이러한 현상은 그래핀의 트라이볼로지적 특성에 대한 실험적 연구에서도 나타나는 것으로, 공중에 띄워진 형태의 그래핀(suspended graphene)의 경우 그래핀 레이어의 개수가 증가함에 따라 마찰이 증가하는 현상이 발견되었으나, 그래핀이 모재와 강하게 결합하는 경우에는 반대로 레이어의 개수와 마찰이 반비례하는 현상이 보고된 바 있다 [6]. 즉, Fig. 4에 나타난 것과 같이 그래핀과 모재사이의 상호작용이 마찰에 결정적인 영향력을 행사한다는 것을 알 수 있으며, 이는 그래핀을 고체윤활제로 활용하기 위해서는 대상이 되는 시스템의 조건이 명확하게 정의되어야 한다는 사실을 시사한다.

Smolyanitsky와 Killgore는 공중에 띄워진 형태의 그래핀을 캡이 씌워진 탄소나노튜브로 마찰시킬 때 접촉하중과 마찰력 사이의 상관관계를 조사하였다. 수직하중이 증가할 때 마찰력이 커지는 자연스러운 현상이 발견된 것에 비하여, 수직하중이 음수가 될 때, 즉 응착력에 의하여 그래핀이 탄소나노튜브에 흡착되어 있는 상황에

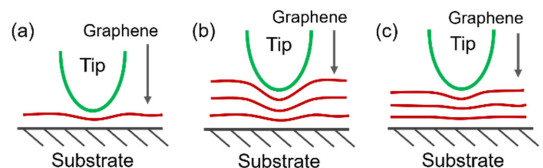


Fig. 4. Vertical deformation of (a) single layer of graphene, (b) multiple layers of graphene with low adhesion to the substrate and (c) multiple layers of graphene with high adhesion to the substrate.

서 수직하중이 감소함과 동시에 마찰력이 증가하는 현상이 나타났다. 이러한 현상은 수직하중과 응착력에 의한 그래핀의 수직방향 변형에 의한 현상임을 규명하였다[22].

Ye와 Martini 또한 모재에 의해 지지되고 있는 그래핀과 공중에 띄워진 형태의 그래핀의 마찰거동에 대한 연구를 수행한 결과, Smolyanitsky와 Killgore의 연구와는 전혀 다른 결과를 획득하였으며, 그 이유로는 기존의 연구에서 그래핀 탄소원자의 상호작용을 다루기 위한 포텐셜 함수로 사용한 Tersoff 모델이 그래핀에 적합하지 않았기 때문이라고 지적하였다. Ye와 Martini는 공중에 띄워진 그래핀의 경우 최대 마찰력이 발생하는 수직하중이 존재하며, 수직하중이 이 값보다 증가하거나 감소할 때, 마찰력이 저감된다고 주장하였다. 실험으로도 입증된 바 있는 이러한 결과[23]에 대해 저자들은 접촉면적과 그래핀의 주름의 높이를 관찰하여 분석하였다[24].

Sinclair 등은 그래핀 조각을 흑연 모재 위에 배치하고 일정한 하중을 인가할 때 나타나는 평행이동 현상을 시뮬레이션 하였다. 그래핀 조각과 흑연 모재가 incommensurate 접촉상태일 때에는 두 물체사이의 포텐셜 에너지가 비교적 일정하게 나타나고 그에 따라 그래핀 조각이 쉽게 미끄러지거나 회전하는 superlubricity 현상이 나타났다. 특히 그래핀 조각이 회전할 때 매 60°각도마다 상호작용 에너지가 요동치는 현상이 나타나는데, 이는 그래핀 조각이 흑연모재와 순간적으로 잘 정렬되어 나타난 현상으로 판단하였다[25].

유사하게 그래핀과 흑연모재 사이에서 나타나는 superlubricity에 대한 연구를 Liu 등이 발표한 바 있다. 해당 연구에서도 incommensurate 접촉상태의 그래핀 조각이 superlubricity 를 나타낼 수 있음을 시사하였다[26].

그 외에도 많은 연구자들이 그래핀의 윤희특성에 대한 통찰을 얻기 위하여 유사한 관점에서 다양한 기초적 연구를 발표하였다[27,28].

3-2-2. 그래핀의 결합과 시험 조건이 그래핀의 기계적 거동에 미치는 영향

Deng등은 5개 레이어로 구성된 그래핀의 마찰특성을 규명하기 위해 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였다. 팁으로는 캡이 씌워진 탄소나노튜브를 이용하였고, 그래핀과 나노튜브사이의 반데르발스 상호작용을 Lennard-Jones 포텐셜 함수로 모사하였는데, 이 때 포텐셜 파라미터를 조정하여 팁과 그래핀 사이의 응착력을 인위적으로 제어하였다. 그 결과 높은 응착력이 작용할 때, 하중과 마찰력 사이에 일관적이지 않은 관계가 나타남을

확인하였다. 팁이 그래핀으로부터 들어올려져 응착력에 의해 수직하중이 음수가 되는 구간에서는 수직하중이 감소할 때 마찰력이 증가하여, 결과적으로 음(negative)의 마찰계수가 나타나는 현상을 발견하였다, 이들은 팁과 그래핀 최상층 사이의 응착력으로 인해 그래핀이 들어올려져 수직방향(out-of-plane)으로 변형이 발생하고, 이 때 반데르발스 결합의 생성과 분리, 그래핀 레이어 사이 결합의 반복되는 인장과 수축, 그리고 팁 아래의 변형된 그래핀의 수평방향으로의 이동이 발생하면서 에너지를 소산시켜 그 결과로 마찰력이 증가하였다고 주장하였다[29].

Sun 등의 연구자들도 이와 유사하게 3장의 그래핀 레이어 위에 다이아몬드 팁으로 상대운동을 일으켜 마찰거동을 살펴보았다. 이 때, 팁과 그래핀 사이의 응착력을 제어하기 위하여 Lennard-Jones 포텐셜 함수의 에너지 파라미터를 인위적으로 10배만큼 조정하여 시뮬레이션을 수행하였다. 그 결과 응착력이 작은 경우에는 수직하중이 증가함에 따라 마찰력이 거의 선형적으로 증가하는 결과를 얻었으나, 응착력이 높은 경우에는 수직하중이 음수일 때 마찰력이 최대가 되고, 수직하중이 증가함에 따라 마찰이 감소하는 경향이 나타남을 보였다. 이러한 수직하중과 마찰력의 반비례 관계는 상층의 그래핀 레이어 국부적으로 변형하여 레이어 사이에 박리가 일어나기 때문이라고 밝혔다. 또한 응착력을 달리하였을 때, 팁의 이동거리에 따라 달라지는 포텐셜 에너지를 팁과 그래핀 사이의 상호작용과 그래핀 내부의 상호작용으로 나누어 살펴본 결과 두 성분의 위상(phase)의 차이가 포텐셜 에너지의 총량을 달라지게 만든다는 사실 역시 확인하였다[30].

Zhang 등은 그래핀이 놓인 모재의 강성이 마찰에 미치는 영향을 연구하였다. 이들은 그래핀 하부의 모재를 개별 원자의 집합 대신 스프링으로 근사하여 모델링 하였다. 이 때, 스프링의 강성을 인위적으로 조절함으로써 모재의 기계적 성질을 달리하여 모사하고자 하였다. 그래핀 위에는 육각형의 작은 그래핀 조각을 배치하여 그래핀 평면과 상대운동 하도록 하였다. 그 결과, 스프링의 강성이 증가할 때 마찰력이 지수적으로 저감되었으며, 특히 스프링 강성이 특정 값을 넘어설 때 마찰력은 더 이상 감소하지 않고 일정한 수준으로 유지되는 현상 역시 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 스프링으로 지지되는 그래핀과 그래핀 조각 사이의 정렬상태가 commensurate이거나 incommensurate일 때 모두 나타나, 모재의 강성이 superlubricity에 절대적인 영향을 미치는 요소를 시사하였다[31].

Sun 등은 그래핀에 필연적으로 존재하는 결합이 마찰

거동에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 총 3개 레이어의 그래핀을 모델링하되, 최상층과 중간층의 그래핀에는 Stone-Wales(SW) 결함과 공공(vacancy)결함 중 하나를 생성하고 다이아몬드 팁으로 상대운동 시킬 때, 결함의 조합에 따른 마찰력의 변화를 측정하였다. 그 결과, 최상층의 결함 존재여부가 마찰력에 가장 큰 영향을 미친다는 사실을 발견하였으며, 특히 공공결함이 존재할 때 마찰 증가폭이 SW 결함에 비하여 크다는 사실 역시 확인하였다. 또한 SW 결함이 존재할 경우 작은 수직하중 범위에서 마찰력과의 관계가 비선형으로 나타나는 경우가 있음을 밝혔다. 그러나 비선형 관계의 원인에 대해서는 명확하게 규명하지는 못하였다[32].

유사하게 그래핀의 결함에 대한 연구를 2020년 Cao 등이 발표한 바 있다. 이들은 중심부에 SW 결함이 생성된 그래핀 단일층을 다이아몬드 모재위에 배치하고 Si 팁으로 결함 위치를 포함하는 경로를 지나가도록 하여 그래핀의 마찰거동에 결함이 미치는 영향을 규명하고자 하였다. SW 결함을 포함한 그래핀의 경우, 팁이 결함에서 거리가 멀 경우에는 결함이 없는 그래핀과 크게 다르지 않은 마찰거동을 나타내었으나 결함에 근접한 위치에서는 확연히 큰 마찰신호가 검출되었다. 이 때, 팁이 이동하는 방향에 따라 팁과 상호작용하는 SW 결함주변의 격자의 형태가 달라지게 되는데, SW 결함 원자가 y 축을 중심으로 정렬되어 있다고 가정하면, x 축 방향으로 팁이 이송할 경우 7각형 (heptagon)의 격자를 지나가게 되고, y 축 방향으로 팁이 이송할 경우에는 5각형 (pentagon)의 격자를 지나가게 된다. 이 때, 7각형의 포텐셜 에너지 우물의 깊이가 5각형의 것보다 더 깊어 결함근처를 지나가는 팁의 원자에 고정효과 (pinning effect)를 일으키고, 그로 인해 마찰력이 증가한다고 분석하였다[33].

3-2-3. 표면거칠기가 그래핀의 마찰에 미치는 영향

표면거칠기가 그래핀의 마찰특성에 미치는 영향 또한 많은 연구자들의 관심을 받은 주제이다. Dong 등은 그래핀 표면에 수소원자를 결합시킴으로써 표면 거칠기를 증가시켰을 때 마찰력의 변화를 시뮬레이션을 통해 규명하였다. 그 결과, 수소원자의 결합에 의한 표면거칠기의 증가는 순수한 그래핀에 비하여 비약적인 마찰력의 상승을 야기하였고, 특히 최대의 마찰력을 발생시키는 수소의 결합비율이 존재함을 밝혔다. 수소원자의 결합비율이 크게 증가할 경우에는 오히려 팁과 표면 사이의 거리가 증가하여 걸림현상 (interlocking)이 악화되어 마찰력이 감소하는 현상이 나타난다는 것을 밝혔다 [34]. 2014년 Dong은 후속연구로 그래핀을 거친 표면을 갖도록 모

델링 된 모재에 부착하여 마찰특성을 분석하였다. 그 결과, 표면거칠기가 증가할수록 그래핀의 마찰력이 증가하는 현상이 확인되었고, 그래핀 레이어의 개수가 증가할 경우 표면의 거칠기가 감소하는 한편, 마찰력 역시 저감됨을 알 수 있었다. 이러한 현상은 기존에 알려진 매우 평탄한 모재위의 그래핀의 거동과는 다른 현상이라고 할 수 있는데, 평탄한 그래핀의 경우 puckering이 나타날 수 있는 조건(낮은 응착력)이 오히려 거친 표면위의 그래핀의 경우 거칠기에 의한 효과를 상쇄시켜줄 수 있는 요인으로 작용하기 때문이라고 주장하였다[35].

비슷한 연구가 Ye 등에 의해 실험과 시뮬레이션을 활용하여 진행되었다. 표면거칠기와 그래핀 레이어의 개수를 달리하여 마찰을 측정하였을 때, 거칠기가 매우 낮은 조건에서는 그래핀 레이어 개수의 증가에 따라 마찰이 증가하는 현상을 보고하였다. 반면, 거칠기가 일정 수준 이상일 경우에는 그래핀 레이어 개수가 증가할 때 마찰력이 감소하는 경향이 나타남을 확인하였다. 이러한 현상은 그래핀 레이어의 증가로 인한 수직방향(out-of-plane)의 변형에 의한 영향과 표면거칠기 저감 효과가 서로 상충하기 때문이며, 두가지 현상 중, 조건에 따라 주된 메커니즘으로 작용하는 요소가 영향을 미치는 것이라고 주장하였다[36].

3-2-4. 그 외의 연구

그래핀 박막은 형성조건에 따라 국부적으로 레이어 개수의 차이에 의한 단차가 존재할 가능성이 있다. 그래핀은 원자수준의 얇은 박막이므로 단차의 존재가 마찰거동에 영향을 미칠 수 있으며, 이에 관한 연구를 많은 연구자들이 발표한 바 있다. Dong 등, Egberts 등, Ye와 Martini, Yin 등의 연구에서 단차가 있는 2개 레이어 이상의 그래핀을 모델링 하여 단차를 거슬러 오르거나, 단차에서 내려오는 과정에서 나타나는 마찰력의 변화를 규명하였다[37-40].

이들의 연구를 통해 그래핀의 단차는 버클링(buckling)을 유발하여 마찰을 증가시키는 요인이 될 수 있으며, 특히 표면에 수분의 존재가 이러한 현상을 촉진하는 요인이 될 수 있다는 점이 확인되었다. 또한 그래핀과 접촉하는 팁의 반경이 증가할수록 마찰은 감소하며 단차가 노출된 경우보다 단차가 또다른 그래핀 레이어로 뒤덮인 경우가 마찰이 낮을 수 있다는 사실이 규명되었다.

그래핀을 복합재로 활용하기 위한 연구도 일부 발표되었다. Chawla와 Sharma의 연구와 Weng 등의 연구에서 각각 폴리머(Styrene-butadiene rubber)와 금속(Cu)을 기지재료로 하여 그래핀과 복합재를 형성할 때 기계적

강도와 내구성의 변화를 규명하였다[41,42]. 두 연구 모두 그래핀을 활용한 복합재가 탄성계수 및 전단강도와 같은 기계적 강도를 비약적으로 향상시키는 한편 마찰계수와 마모를 효과적으로 저감할 수 있음을 보였다.

그 외에도 그래핀을 나노스케일 스피어에 코팅하였을 때 얻어지는 윤활효과에 대한 연구[43,44], 그래핀을 강성제어를 위한 구조물로 활용한 연구 [16,45], 수분이 그래핀의 마찰특성에 미치는 영향에 대한 연구[46] 등이 발표된 바 있다.

4. 결 론

지난 10년간 그래핀에 대한 관심이 급증함에 따라 분자동역학 시뮬레이션을 활용하여 그래핀의 트라이볼로지적 특성을 규명하고자 하는 연구가 다양하게 발표되었다. 이러한 연구는 대체로 중국과 미국에 의하여 선도적으로 진행되어 왔으며, 대부분의 연구는 그래핀의 저마찰 특성의 메커니즘을 규명하고 작동조건 및 환경이 마찰특성에 미치는 영향을 도출하기 위하여 진행되었다. 이러한 연구동향은 그래핀이 우수한 고체윤활제로 여겨져 마찰특성에 관한 연구가 꾸준히 이루어지고 있는 현황에 부합한다고 볼 수 있다.

다양한 연구결과에 따르면 그래핀 레이어 개수, 그래핀과 접촉하는 상대면과의 응착력, 그래핀이 코팅된 표면의 거칠기, 그래핀의 정렬상태 등이 그래핀의 트라이볼로지적 특성에 영향을 미치는 주요 인자로 꼽혔다. 이러한 인자들을 적절하게 제어함으로써 그래핀을 우수한 고체윤활제로 활용할 수 있다는 사실이 여러 연구들을 통하여 규명되었으며, 특히 저마찰 특성을 나타내는 그래핀의 주요 메커니즘이 개별 원자들의 거동을 시각화 및 정량화 함으로써 제시하였다는 것이 분자동역학 연구의 가장 큰 성과라고 할 수 있다.

그러나, 아직까지 트라이볼로지적 관점에서 그래핀에 대한 분자동역학 시뮬레이션은 저마찰 특성의 메커니즘 규명과 몇몇 작동조건의 영향을 알아보기 위한 연구에 집중이 되어 있다. 그래핀을 표면 보호역할을 위한 보호층으로 활용하거나 복합재의 분산상(dispersed phase)으로 이용하기 위해서는 거대한 스케일의 복잡하고 현실적인 모델링을 바탕으로 한 보다 많은 연구들이 앞으로 이루어질 필요가 있다고 판단된다.

Acknowledgements

이 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재

원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2020R1A2C1011630).

References

- [1] Spear, J. C., Ewers, B. W., Batteas, J. D., “2D-nanomaterials for controlling friction and wear at interfaces”, *Nano Today*, Vol. 10, pp. 301-314, 2015.
- [2] Parveen, S., Rana, S., Fanguero, R., “A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites”, *J. Nanomater.*, Vol. 2013, pp. 1-19, 2013.
- [3] Taha-Tijerina, J. et al., “Multifunctional nanofluids with 2D nanosheets for thermal and tribological management”, *Wear*, Vol. 302, pp. 1241-1248, 2013.
- [4] Chen, L., Liu, Z., Shen, Q., “Enhancing tribological performance by anodizing micro-textured surfaces with nano-MoS₂ coatings prepared on aluminum-silicon alloys”, *Tribol. Int.*, Vol. 122, pp. 84-95, 2018.
- [5] Zhai, W., Srikanth, N., Kong, L. B., Zhou, K., “Carbon nanomaterials in tribology”, *Carbon*, Vol. 119, pp. 150-171, 2017.
- [6] Penkov, O., Kim, H.-J., Kim, H.-J., Kim, D.-E., “Tribology of graphene: A review”, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, Vol. 15, pp. 577-585, 2014.
- [7] Kim, H.-J., Kim, D.-E., “Nano-scale friction: A review”, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, Vol. 10, pp. 141-151, 2009.
- [8] Frenkel, D., Smit, B., *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* Vol. 1, Elsevier, 2001.
- [9] Allen, M. P., Tildesley, D. J., *Computer simulation of liquids* Oxford university press, 2017.
- [10] Jiang, J.-W., “Parametrization of Stillinger-Weber potential based on valence force field model: application to single-layer MoS₂ and black phosphorus”, *Nanotechnology*, Vol. 26, pp. 315706, 2015.
- [11] Tersoff, J., “New empirical approach for the structure and energy of covalent systems”, *Phys. Rev. B*, Vol. 37, pp. 6991-7000, 1988.
- [12] Stuart, S. J., Tutein, A. B., Harrison, J. A., “A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, pp. 6472-6486, 2000.
- [13] Brenner, D. W., “Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films”, *Phys. Rev. B*, Vol. 42, pp. 9458, 1990.
- [14] Brenner, D. W. et al., “A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons”, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 14, pp. 783, 2002.

- [15] Kim, H.-J., Kim, D.-E., “MD simulation of the frictional behavior of CNTs with respect to orientation”, *Tribol. Int.*, Vol. 50, pp. 51-56, 2012.
- [16] Kim, H.-J., Kim, D.-E., “Wear minimization through utilization of atomic-scale functional surface structure”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 103, pp. 151904, 2013.
- [17] Bonelli, F., Manini, N., Cadelano, E., Colombo, L., “Atomistic simulations of the sliding friction of graphene flakes”, *Eur. Phys. J. B*, Vol. 70, pp. 449-459, 2009.
- [18] Liu, P., Zhang, Y., “A theoretical analysis of frictional and defect characteristics of graphene probed by a capped single-walled carbon nanotube”, *Carbon*, Vol. 49, pp. 3687-3697, 2011.
- [19] Reguzzoni, M., Fasolino, A., Molinari, E., Righi, M. C., “Friction by shear deformations in multilayer graphene”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 116, pp. 21104-21108, 2012.
- [20] Maeda, T., Washizu, H., “Mechanism of ultra-low friction of multilayer graphene studied by all atom molecular dynamics”, *Microsyst. Technol.*, Vol. 24, pp. 757-764, 2018.
- [21] Li, S. *et al.*, “The evolving quality of frictional contact with graphene”, *Nature*, Vol. 539, pp. 541-545, 2016.
- [22] Smolyanitsky, A., Killgore, J. P., “Anomalous friction in suspended graphene”, *Phys. Rev. B*, Vol. 86, pp. 125432, 2012.
- [23] Deng, Z. *et al.*, “Nanoscale interfacial friction and adhesion on supported versus suspended monolayer and multilayer graphene”, *Langmuir*, Vol. 29, pp. 235-243, 2013.
- [24] Ye, Z., Martini, A., “Atomistic simulation of the load dependence of nanoscale friction on suspended and supported graphene”, *Langmuir*, Vol. 30, pp. 14707-14711, 2014.
- [25] Sinclair, R. C., Suter, J. L., Coveney, P. V., “Graphene-graphene interactions: friction, superlubricity, and exfoliation”, *Adv. Mater.*, Vol. 30, pp. 1705791, 2018.
- [26] Liu, Y., Grey, F., Zheng, Q., “The high-speed sliding friction of graphene and novel routes to persistent superlubricity”, *Sci. Rep.*, Vol. 4, pp. 4875, 2014.
- [27] Kang, J. W., “Molecular Dynamics Study on Nanoscale Graphene-Flake with Self-Retracting Motion”, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, Vol. 10, pp. 1677-1683, 2013.
- [28] Shen, B. *et al.*, “Elucidating the atomic mechanism of the lubricity of graphene on the diamond substrate”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 504, pp. 144372, 2020.
- [29] Deng, Z., Smolyanitsky, A., Li, Q., Feng, X.-Q., Cannara, R. J., “Adhesion-dependent negative friction coefficient on chemically modified graphite at the nanoscale”, *Nat. Mater.*, Vol. 11, pp. 1032-1037, 2012.
- [30] Sun, X.-Y., Qi, Y.-Z., Ouyang, W., Feng, X.-Q., Li, Q., “Energy corrugation in atomic-scale friction on graphite revisited by molecular dynamics simulations”, *Acta Mech. Sin.*, Vol. 32, pp. 604-610, 2016.
- [31] Zhang, H., Guo, Z., Gao, H., Chang, T., “Stiffness-dependent interlayer friction of graphene”, *Carbon*, Vol. 94, pp. 60-66, 2015.
- [32] Sun, X.-Y., Wu, R., Xia, R., Chu, X.-H., Xu, Y.-J., “Effects of Stone-Wales and vacancy defects in atomic-scale friction on defective graphite”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 104, pp. 183109, 2014.
- [33] Cao, A. *et al.*, “Influence of Stone-Wales defect on graphene friction: Pinning effect and wrinkle modification”, *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 173, pp. 109423, 2020.
- [34] Dong, Y., Wu, X., Martini, A., “Atomic roughness enhanced friction on hydrogenated graphene”, *Nanotechnology*, Vol. 24, pp. 375701, 2013.
- [35] Dong, Y., “Effects of substrate roughness and electron-phonon coupling on thickness-dependent friction of graphene”, *J. Phys. Appl. Phys.*, Vol. 47, pp. 055305, 2014.
- [36] Ye, Z., Balkanci, A., Martini, A., Baykara, M. Z., “Effect of roughness on the layer-dependent friction of few-layer graphene”, *Phys. Rev. B*, Vol. 96, pp. 115401, 2017.
- [37] Dong, Y. *et al.*, “Correlation between probe shape and atomic friction peaks at graphite step edges”, *Tribol. Lett.*, Vol. 50, pp. 49-57, 2013.
- [38] Egberts, P. *et al.*, “Environmental dependence of atomic-scale friction at graphite surface steps”, *Phys. Rev. B*, Vol. 88, pp. 035409, 2013.
- [39] Ye, Z., Martini, A., “Atomic friction at exposed and buried graphite step edges: experiments and simulations”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 106, pp. 231603, 2015.
- [40] Yin, N., Zhang, Z., Zhang, J., “Frictional Contact Between the Diamond Tip and Graphene Step Edges”, *Tribol. Lett.*, Vol. 67, pp. 75, 2019.
- [41] Chawla, R., Sharma, S., “A molecular dynamics study on efficient nanocomposite formation of styrene-butadiene rubber by incorporation of graphene”, *Graphene Technol.*, Vol. 3, pp. 25-33, 2018.
- [42] Weng, S. *et al.*, “Molecular dynamics study of strengthening mechanism of nanolaminated graphene/Cu composites under compression”, *Sci. Rep.*, Vol. 8, pp. 1-10, 2018.
- [43] Berman, D., Deshmukh, S. A., Sankaranarayanan, S. K., Erdemir, A., Sumant, A. V., “Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation”, *Science*, Vol. 348, pp. 1118-1122, 2015.
- [44] Liu, S.-W. *et al.*, “Robust microscale superlubricity under high contact pressure enabled by graphene-coated microsphere”, *Nat. Commun.*, Vol. 8, pp. 1-8, 2017.

[45] Kim, H.-J., Kim, D.-E., “Molecular dynamics simulation of atomic-scale frictional behavior of corrugated nano-structured surfaces”, *Nanoscale*, Vol. 4, pp. 3937, 2012.

[46] Tran-Khac, B.-C., Kim, H.-J., DelRio, F. W.,

Chung, K.-H., “Operational and environmental conditions regulate the frictional behavior of two-dimensional materials”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 483, pp. 34-44, 2019.