

<Reviews>

카본나노튜브를 이용한 고성능 나노복합재료의 개발 동향

이민경 · 배수빈 · 박종규 · 이승걸^{1,†}

국방과학연구소 4본부 3부, ¹부산대학교 유기소재시스템공학과

The Development of High Performance Nano-composites with Carbon Nanotube

Min-Kyung Lee, Soo Bin Bae, Jong Kyoo Park and Seung Geol Lee^{1,†}

The 4th R&D Institute-3, Agency for Defense Development, Daejeon, Korea

¹Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

(Received: May 16, 2014 / Revised: May 30, 2014 / Accepted: May 31, 2014)

Abstract: This review paper is a state of the art report of the development of high performance nano-composites with carbon nanotube. We investigate the research and development (R&D) trends of high performance nano-composites with carbon nanotube by analyzing technical trends in research institutes and industry. We report the R&D and technology trends for the properties and applications of fabrication of hybrid composites with aligned carbon nanotubes, multifunctional fiber/carbon nanotube composites. We discuss the specific topics including unidirectional carbon nanotube, carbon nanotube forests, transfer-printing carbon nanotube technology, deposition of carbon nanotube by electrophoresis, vapor grown carbon fiber (VGCF), cup-stacked carbon nanotube, bucky paper and carbon nanotube yarns in this review paper.

Keywords: composites, carbon nanotube, carbon fiber, nano-composites, high performance

1. 서 론

최근 다양한 분야의 첨단 기술이 발전하고 있어, 그에 따른 새로운 소재에 대한 필요성이 점점 증가하고 있다. 그 중 연료 효율 증대 및 이산화탄소 등과 같은 지구온난화 가스 배출의 절감을 위한 환경보호와 관련된 기술이 나날이 발전하고 있다. 특히 자동차, 철도, 선박, 우주·항공 등의 운송 수단에 사용되는 소재는 철강, 알루미늄 등의 금속 소재가 주를 이루어 왔으나, 최근에는 경량화 및 우수한 기계적 특성, 다양한 기능화 부여 등이 가능한 복합재료가 운송용 소재로 활발하게 적용되고 있다¹⁾. 연료 효율 증대와 지구온난화 가스 배출의 절감은 상기와 같은 운송수단에 적용되는 소재에 따라 크게 영향을 받기 때문에, 복합재료가 기존의 금속 소재를 대체하기 위한 대안으로 제시되고 있다. 복합재료에서 가장 핵심적인 소재가 탄소섬유인데,

탄소섬유는 고강도, 고탄성을 구현하고 동시에 무게가 가볍고, 내열성, 내충격성, 내화학약품성 등이 뛰어나 운송 분야뿐만 아니라 다양한 분야로 사용 범위가 확대되고 있다. 특히 고성능 탄소섬유는 인장강도, 탄성률이 매우 크고, 내마모성, 윤활성, 전도성이 우수하여 우주·항공용 1차 구조 재료로 사용하는 등 고부가가치 산업에 있어 핵심이 되는 소재이므로 기술 유출에 민감하여 자국 외의 수출을 규제하고 있어 우주·항공 산업, 군수산업 등 고부가가치 산업의 발전을 위해 고성능 탄소섬유는 반드시 개발되어야 할 과제이다.

고성능 복합재료의 개발과 더불어 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 등의 나노 소재를 이용한 나노 기술은 전자정보통신, 에너지, 바이오 등의 분야에서 필수적인 기술로 소재 분야뿐만 아니라 다양한 분야에서 응용가능성이 높다²⁾. 최근 고성능 복합재료의 개발에 상기와 같은 나노 소재를 활용하여 기계적 물성 및 열적·전기적 물성 등을 강화하려는 연구가 활발히 진행되고 있고 미국 등 선진

[†]Corresponding author: Seung Geol Lee (seunggeol.lee@pusan.ac.kr)
Tel.: +82-51-510-2412 Fax.: +82-51-512-8175

©2014 KSDF 1229-0033/2014-6/71-78

국에서는 군사적 용도로 제품화 단계까지 개발이 이루어지고 있다. 하지만 현재 국내에서는 우주항공 산업용 및 군사용 목적의 고성능 복합재료의 핵심소재 및 원천기술은 대부분 수입에 의존하고 있어 해외의존도가 매우 높은 실정이다. 이러한 신소재 분야의 원천 기술은 단기간에 개발하기 어렵고 대규모 투자가 필요하며 개발 실패 등의 높은 위험이 따르기 때문에 정부차원의 관심과 지원이 필요하다고 사료된다. 따라서, 본고에서는 고성능 복합재료의 개발을 위한 탄소나노튜브의 응용에 대한 연구 동향을 분석하고자 한다.

2. 탄소나노튜브 복합재료의 연구개발 동향

Iijima 박사가 1991년에 최초로 발견³⁾한 탄소나노튜브는 뛰어난 기계적, 열적, 전기적 특성을 가지고 있어 복합재료의 이상적인 충전재로서 사용될 수 있다. 초기에는 탄소나노튜브의 분산 및 매트릭스 간 접착의 어려움으로 인해 기계적 물성 향상보다는 전기적·열적 특성 등 기타 물성에 초점을 둔 연구가 진행되었으나, 최근에는 초고강도·초경량 복합재료분야 등에서 탄소나노튜브를 충전재로 사용하여 복합재료의 내열성, 난연성, 내마모성, 내충격성, 내침성 등 다기능성을 향상시키는데 주요 연구를 수행하고 있고, 다양한 응용연구도 활발히 진행 중이다.

탄소나노튜브의 뛰어난 기계적 특성이 복합재료에서 효과적으로 발현되기 위해서는 반드시 고분자 매트릭스 내에서의 탄소나노튜브의 높은 분산도가 확보되어야 한다. 그러나 탄소나노튜브 표면의 결합에너지 때문에 다발형태로 쉽게 응집되어, 이로 인한 복합재료 내부의 응력 집중현상으로 기계적 물성이 저하되는 단점이 있다. 따라서 탄소나노튜브의 복합화를 위한 연구는 대부분 복합재료 내의 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키는 것에 초점이 맞추어져 있으며, 여러 가지 다양한 접근법을 통해 기계적 물성 향상을 위한 연구를 진행하고 있다. 국내의 경우 탄소나노튜브 복합재료 관련 연구는 LG화학, 한화, 효성, 제일모직 등에서 연구되고 있으며, 선진국에 비해 기초연구 및 특성 평가 등에서는 뒤쳐져 있지만 응용제품 개발에서는 유사한 수준까지 발전한 것으로 판단된다^{4,5)}. 국내 연구기관에서는 탄소나노튜브의 분산특성연구^{6,7)}와 슈퍼소재와 관련된 연구^{8,9)}를 활발하게 진행하고 있지만, 탄소나노튜브를 섬유강화복합재료에 적용한 연

구는 국방과학연구소(ADD), 재료연구원(KIMS) 등 몇몇 기관에 국한되어 있고 상용화한 사례도 아직 미미하다. 따라서, 본고에서는 탄소나노튜브를 섬유강화복합재료에 적용한 기술개발 사례를 해외기관 중심으로 살펴보고자 한다.

2.1 섬유/탄소나노튜브의 복합화 기술

2.1.1 섬유상 탄소나노튜브 성장

Ci 연구팀은 탄소나노튜브를 랜덤(random)한 방향으로 수지에 분산하는 기존의 나노 복합재료 제작 방식과 달리, 탄소섬유에 탄소나노튜브를 일정한 방향으로 성장시켜 복합재료에 적용하는 기술을 처음으로 연구하였다¹⁰⁾. 섬유표면에 탄소나노튜브를 수직으로 성장시킨 복합재료는 순수 레진에 비하여 축 방향 강성(Figure 1(a))과 감쇠 성능(Figure 1(b))이 각각 3300%, 2100% 향상되었으며, 동일한 비율의 탄소나노튜브를 수지에 무배향으로 분산시킨 경우와 비교하여 약 3배 이상의 강화효과를 얻었다.

Thostenson 연구팀은 처음으로 화학기상증착법을 이용하여 탄소섬유 표면에 탄소나노튜브를 성장시켰다¹¹⁾. Figure 2에서 보는 바와 같이 Thostenson 연구팀은 탄소나노튜브를 접목한 탄소섬유의 단섬유 파괴 시험에서 섬유와 매트릭스(수지)의 계면 특성을 관찰한 결과, 계면 전단 강도가 약 15% 향상되었다고 보고하였다. 이는 탄소나노튜브와 매트릭스 물질과의 상호작용으로 인해 하중 전달이 증가되었기 때문으로 사료된다. 또한 응력에 따라 생기는 복굴절 패턴으로부터 섬유 표면에 성장된 탄소나노튜브가 계면 접착력을 향상시킴을 관찰할 수 있다. Thostenson 연구팀에서 제시한 방법은 탄소나노튜브와 탄소섬유를 접목한 복합재료의 개발을 한층 더 성장시키는 계기를 마련하였다.

2.1.2 탄소나노튜브 숲 섬유강화 복합재료 적층기술

미국 하와이 대학 N. Ghasemi-Nejhad 연구팀은 탄소나노튜브 숲(carbon nanotube forests)을 이용한 3D 복합재료를 개발하였다¹²⁾.

기본 개념 구조는 Figure 3에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브 숲을 직물 복합재료 층에 수직 방향으로 보강하여 기존의 적층형 직물복합재료의 층간 분리 파손 단점을 보완한 복합재료이다. 탄소나노튜브 숲으로 보강된 복합재료는 기계적 특성이 향상되었으며, 기존의 적층형 직물 복합재료와 비교

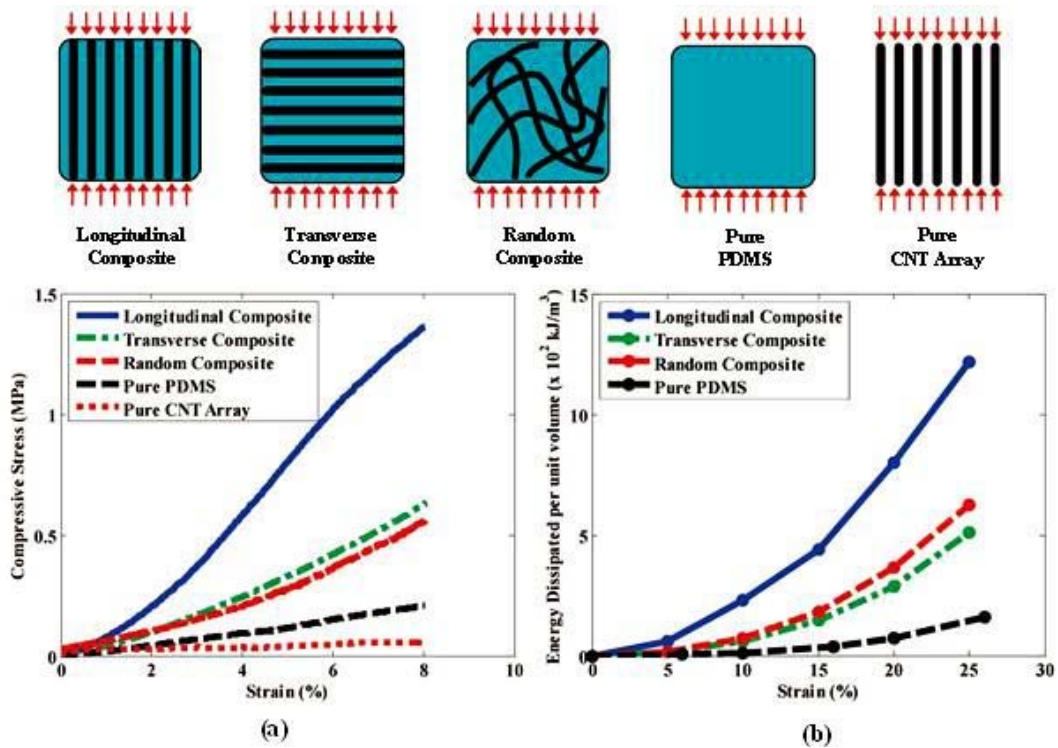


Figure 1. (a) Compressive stress-strain characterization, (b) Dissipated energy per unit volume during compressive cycles¹⁰⁾.

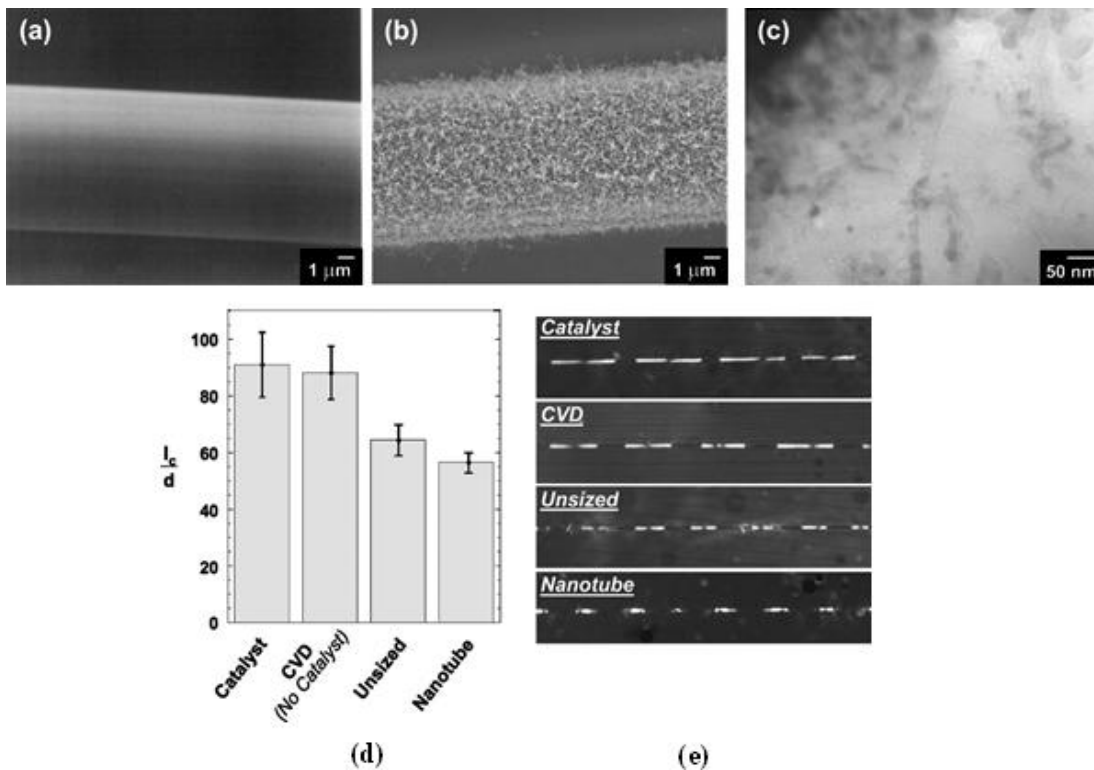


Figure 2. SEM image of carbon fibers (a) before and (b) after nanotube growth, and (c) TEM image of the nanocomposite structure near the fiber/matrix interface. Results of the single-fiber fragmentation tests (d) and birefringence patterns (e)¹¹⁾.

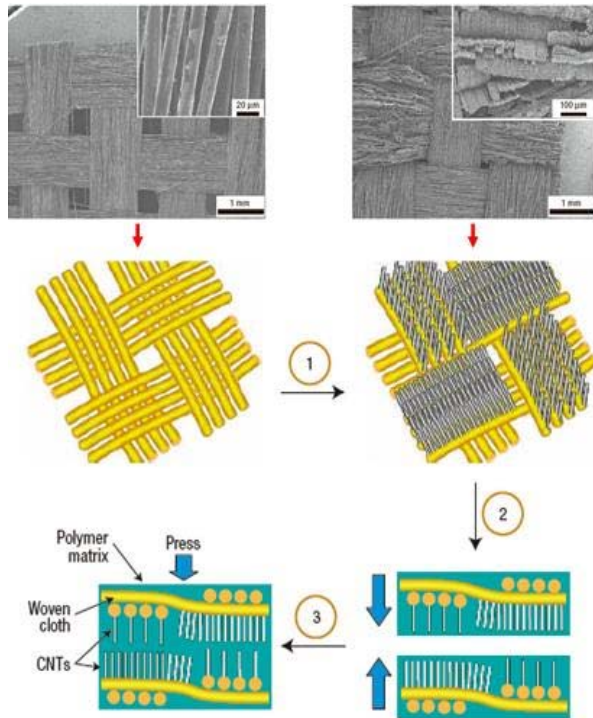


Figure 3. Scheme of the steps for manufacturing of a 3D composite: (1) Aligned nanotubes grown on the fabric, (2) Stacking, (3) Fabrication¹².

하여 층간 인장 파괴 인성값 4.5배, 층간 전단 강도 1.55배, 감쇠능성 6.15배 향상, 두께 방향 열팽창계수 60% 감소 등 기존 직물 복합재료의 층간 분리 문제를 보완하였다.

2.1.3 전사 공정을 이용한 탄소나노튜브 수직배열

MIT의 A. John Hart 연구팀은 고분자 매트릭스 내의 탄소나노튜브 분산의 어려움으로 계면 접착력이 감소하는 것을 방지하기 위하여 화학기상증착법을 이용하여 탄소나노튜브를 수직으로 정렬시키는 방법을 제안하였다¹³.

Figure 4에서 보는 바와 같이 실리콘 기판 위에 수직으로 성장된 탄소나노튜브는 일정한 압력으로 롤러를 통하여 프리프레그 시트로 전사된다. 프리프레그 위에 수직 방향으로 정렬된 탄소나노튜브는 층간 계면 접착력을 증가시키므로 기계적 강도가 향상되며, 탄소나노튜브의 길이를 조절할 수 있으므로 이에 따른 물성 변화도 가능하다. 전사공정은 탄소나노튜브 표면의 개질 없이 매트릭스에 분산이 가능하므로 탄소나노튜브를 손상시키지 않아 고유의 물성을 저하시키지 않는 반면, 공정 시 제작이 어려워 장시간이 소요된다는 단점이 있다.

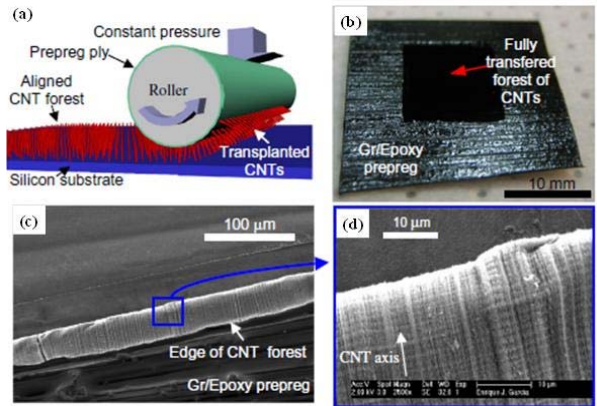


Figure 4. Transfer-printing CNT to prepreg: (a) Scheme of the transfer-printing process, (b) CNT forest on the prepreg ply, (c, d) SEM image of the CNT forest¹³.

2.1.4 전기영동법에 의한 적층기술

R. C. Haddon 연구팀은 전기영동법을 이용하여 탄소섬유에 탄소나노튜브를 적층시키는 방법을 개발하였다(Figure 5)¹⁴. 이는 기존의 화학기상증착법으로 성장된 탄소섬유 표면의 사이징(sizing) 처리 문제를 개선한 방법으로 탄소섬유의 강도 저하의 우려가 없어 관련 산업에 적용이 용이할 것으로 예상된다. 전기영동법을 통하여 제작된 탄소나노튜브 복합재료는 1 wt%의 다중벽 탄소나노튜브 적용 시 기존 복합재료의 물성을 층간 전단 강도와 전기전도도를 각각 27%, 30% 향상시켰다. 면외방향(out-of-plane)에서의 전기전도도는 탄소나노튜브를 적층한 복합재료가 상대적으로 높게 나타났다. 단일벽 탄소나노튜브가 적층된 복합재료의 면외방향 측정값은 0.049 S/cm로 기존의 탄소섬유 복합재료보다 2

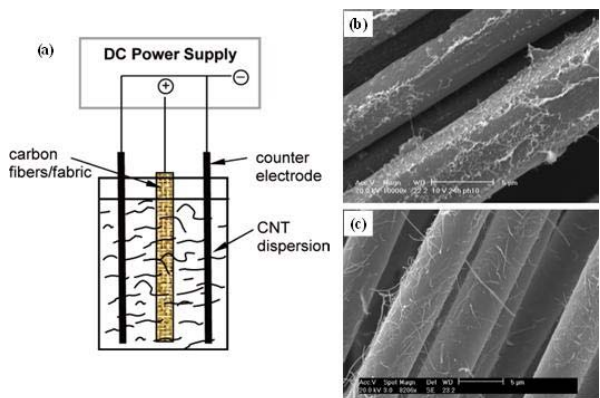


Figure 5. (a) Scheme of deposition of CNTs on a carbon fiber surface by electrophoresis, (b, c) SEM image of carbon fibers with CNTs¹⁴.

배 향상된 반면 면내방향(in-plane)으로 측정된 전기 전도도는 뚜렷한 영향이 없는 것으로 나타났다.

2.2 섬유/탄소나노튜브의 기능화 응용 기술

2.2.1 분말법을 이용한 기상 성장 탄소섬유/에폭시 복합재료

기상 성장 탄소섬유분말(vapor grown carbon fiber, VGCF)은 상대적으로 가격이 낮아 대량 생산이 가능할 뿐만 아니라 공정 과정이 간단하여 기대되는 충전재 중의 하나이다. Fukunaga 연구팀은 탄소섬유분말을 작은 체를 이용하여 분산시킨 후 상부 프리프레그에 탄소 섬유 분말을 작은 체를 이용하여 분산시킨 후 상부 프리프레그를 적층시켜 복합재료를 제조하였다(Figure 6)¹⁵⁾. 이 때 분산된 탄소섬유분말 밀도를 10, 20, 30 g/m³으로 각각 변화시키면서 기계적 물성을 측정하였다. Mode I 파괴인성 결과는 탄소섬유분말 밀도가 20 g/m³인 경우에 가장 좋게 나타났으며 탄소섬유분말 밀도가 30 g/m³인 경우는 분말을 첨가하지 않는 프리프레그보다 오히려 더 낮은 값을 나타내었다. 이는 중간층 삽입 시 기계적 물성 향상에 대한 분말의 최적 혼합비가 존재하기 때문인 것으로 사료된다.

2.2.2 컵케익 탄소나노튜브

일본의 Enomoto 연구팀은 탄소나노튜브가 컵의 형상으로 적층되어 섬유상이 되는 특이한 형태를 이용하면 복합재료의 강도 및 강성이 향상되는 것을 발견하였다¹⁶⁾.

Figure 7에서 보는 바와 같이 컵적층 형태의 탄소

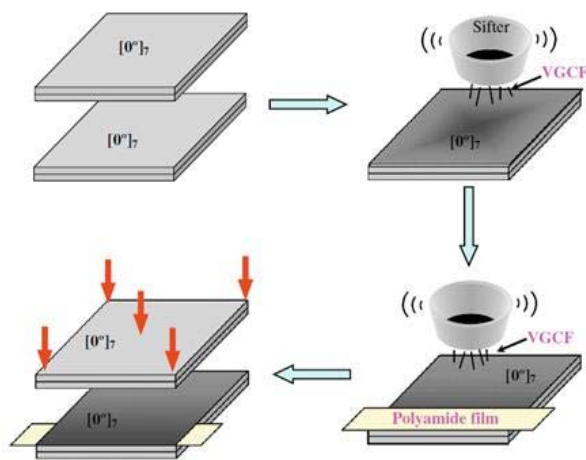


Figure 6. Scheme of powder method for dispersing VGCF on CFRP prepreg¹⁵⁾.

나노튜브는 탄소나노튜브 표면에 노출된 edge site로 불리는 활성점에 의해 고분자 매트릭스와의 결합력이 향상된다. 파괴인성 실험 결과에 의하면 컵케익 탄소나노튜브를 5 wt% 첨가한 복합재료는 미첨가 복합재료에 비해 파괴인성이 Mode I에서 약 2배, Mode II에서 약 1.3배 향상되었다.

2.2.3 버키페이퍼

홍콩 대학의 연구팀은 Figure 8에서 보는 바와 같이 탄소섬유 복합재료에 에폭시 수지를 침투시킨 탄소섬유 버키페이퍼(bucky paper)를 삽입층으로 사용하여 이를 통해 계면 전단 응력 31%, Mode II 파괴인성을 104% 향상시켰다¹⁷⁾. 기계적 물성을 높이기 위하여 탄소나노튜브 등의 충전재를 혼합하게 되면 수지의 점도가 높아져 분산성이 떨어지므로 이 연구팀에서 제안한 시트(sheet) 형태의 삽입층 기술은 많은 응용 연구가 가능할 것으로 예상된다. 연구팀은 탄소섬유 시트에 에폭시 수지를 침투시키기 위한 방법으로 소킹(soaking), 열압축 성형(hot compression molding), 진공 침투(vacuum infiltration) 방법을 사용하여 복합재료를 제작하였다. 소킹법으로 제조된 복합재료는 매트릭스에 빈 공간(void)이 많아 상대적으로 탄성율이 적게 나타났으며 진공침투법으로 제작한 복합재료의 탄성율이 가장 좋게 나타났다.

또한 버키페이퍼 삽입층을 적용한 경우 계면전단강도와 Mode II 파괴인성 값이 증가하였는데, 층간파괴시험에서 버키페이퍼를 삽입한 복합재료의 층간 파괴형태를 관찰한 결과, 지그재그(zig-zag)로 균열이 진행된 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 형태의 균열은 일직선으로 생성되는 균열에 비하여 상대적으로 표면적이 넓어 균열 전파에 더 많은 구동력을 요구하게 되므로 파괴 인성이 증가된다.

이와 같이 버키페이퍼 삽입층 기술은 많은 양의 카본나노튜브를 포함할 수 있어 층간 계면 특성의

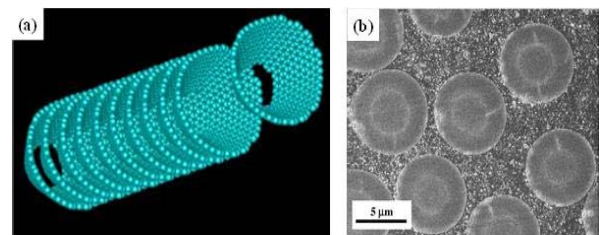


Figure 7. (a) Scheme of cup-stacked carbon nanotube, (b) SEM image of cup-stacked carbon nanotube¹⁶⁾.

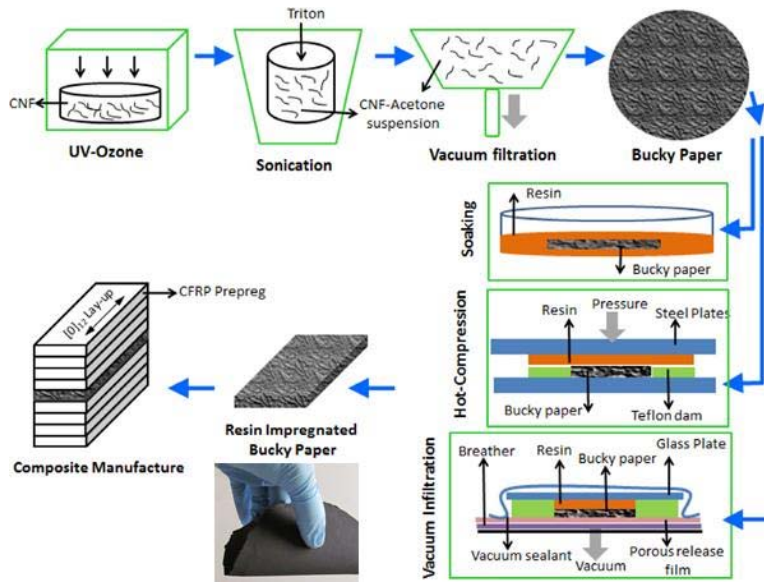


Figure 8. Scheme of a fabrication of CNF bucky papers¹⁷⁾.

향상을 가져올 뿐만 아니라 나노입자 분산의 문제점을 해결 할 수 있어 상용화의 가능성이 높다.

Figure 9에서 보는 바와 같이 실제로 미국의 Nanocomp Technologies사에서 대면적 버키페이퍼를 제조하여 차세대 전자파 차폐, 대전방지용 항공기 및 방탄소재로 활용하고 있다.

2.3 탄소나노튜브 섬유

중국 칭화대학의 Shoushan Fan 연구팀은 Figure 10에서 보는 바와 같이 건식공정에 의해 제조된 탄소나노튜브 섬유를 개발하였다¹⁹⁾. 탄소나노튜브가 지니는 반데르발스 힘을 이용하여 탄소나노튜브가 자발적으로 섬유상을 형성하도록 하여 약 수십 cm 길이를 갖는 탄소나노튜브 섬유를 제조하였다.

같은 시기에 미국 텍사스 대학의 Baughman 연구팀은 탄소나노튜브 숲으로부터 탄소나노튜브 섬유를 제작하였다²⁰⁾. 또한 Baughman 연구팀은 호주의



Figure 9. Product of large bucky paper by Nanocomp Technologies¹⁸⁾.

산업섬유기술연구소와 공동으로 투명하면서 강도가 우수한 다중벽 탄소나노튜브 부직포형 시트를 제조하였다²¹⁾. 이 시트는 탄소나노튜브 숲으로부터 섬유를 추출하는 방법과 유사하게 시트를 제조할 수 있으며 유연성과 전기전도성 및 내열성이 우수하므로 다양한 분야에 적용이 가능하다²²⁾.

건식공정을 이용해 순수 탄소나노튜브 섬유를 제조하는 연구가 활발해짐에 미국 로스알라모스 국립연구소의 Yuntian Zhu 연구팀은 더욱 개선된 방법으로 초고강도 섬유를 제조하였고, 이 섬유는 약 50GPa 정도의 강도를 지니며 같은 무게의 강철에 비해 약 100배 정도 높은 강도 값을 보인다고 보고

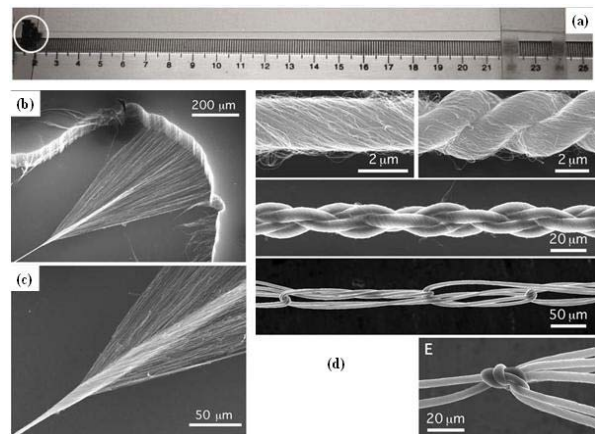


Figure 10. (a) Carbon nanotube yarns, (b, c) SEM images of carbon nanotube yarns, (d) SEM images of various types of carbon nanotube yarns^{19,20)}.



Figure 11. Product of carbon nanotube yarns by Nanocomp Technologies¹⁸⁾.

하였다²³⁾. 제조된 섬유는 이중벽 탄소나노튜브를 이용한 경량의 초고강도 소재이기 때문에 향후 우주항공 분야, 수송기기, 방탄복, 스포츠 분야 등 다양한 분야에서 적용이 가능할 것이라고 예상된다.

최근에는 Figure 11에서 보는 바와 같이 미국의 Nanocomp Technologies사에서 연속상의 탄소나노튜브 섬유를 상업적으로 생산할 수 있는 기술을 개발하였으며, 이 섬유는 강도가 강철보다 약 100배 정도 높고 전기전도성과 내열성이 우수하여 향후 고성능 경량섬유로 각광받을 것으로 기대된다.

3. 결 론

본 연구조사에서는 최근 논문 및 기술 동향 분석을 통하여 나노소재를 이용한 나노 복합재료의 연구 동향 및 개발 방향을 해외기관 중심으로 분석하였다. 탄소나노튜브는 기계적, 열적, 전기적 성질이 뛰어나 새로운 형태의 복합재료용 충전재로서 응용될 수 있는 가능성이 높다. 탄소나노튜브를 이용한 나노복합재료는 미국 등 선진국에서 특수 목적으로 개발되고 있으며, 자동차뿐만 아니라 항공 우주, 국방 분야의 고강도 다기능 소재 등에 활용될 수 있어 방대한 시장 형성이 예상된다. 그러나 탄소나노튜브의 가격과 분산 문제로 인해 충전재로 첨가할 수 있는 양의 한계가 있어 그 사용이 제한적이며, 탄소나노튜브의 분산기술은 상업화의 초기 시장에서 기술이전 등이 쉽지 않다는 문제도 있다. 그리고 탄소나노튜브 및 다른 나노입자, 고분자 등 관련된 재료의 데이터베이스화도 필요한 것으로 사료된다. 따라서 이를 해결하기 위한 여러 가지 방법들이 동원되고 있으며, 실용화를 위한 연구를 진

행 중이다.

탄소나노튜브 시장은 복합재료를 중심으로 성장이 예상되나 가격(kg 당 \$100 수준), 생산성 등의 문제로 상업화가 더디게 진행되고 있고, 그 규모도 소규모이다. 하지만, 뛰어난 물성으로 인해 고부가가치 소재로 활용이 가능하며 미래형 소재로서 관심이 지속되고 있다. 따라서 중장기적으로 가격 및 단일소재로서의 적용성 등의 한계를 극복하는 것이 관건이다. 또한 상업적으로 효용성이 있는 대량생산공정기술, 개질 및 분산 기술, 복합재료의 가공기술 등의 연구가 함께 필요한 것으로 사료되어 탄소나노튜브의 성장은 화학, 소재산업의 관점에서 장기적 설계와 안목이 필요하다.

References

1. K. S. Kim, K. M. Bae, S. Y. Oh, and M. K. Seo, Trend of Carbon Fiber-reinforced Composites for Lightweight Vehicles, *Elastomers and Composites*, **47**(1), 65(2012).
2. S. C. Lyu, J. H. Sok, and J. H. Han, Technical Trends of Carbon Nanotubes Growth Method, *KIC News*, **12**(4), 1(2009).
3. S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, **354**(6348), 56(1991).
4. B. G. Min, R&D Trend of CNT/Polymer Nanocomposites, *Polymer Science and Technology*, **16**(2), 176(2005).
5. D. S. So, I. Kang, K. H. Kim, B. K. Choi, and H. Ham, Application of Carbon Nanotube, *Korean Industrial Chemistry News*, **12**(4), 28(2009).
6. J. H. Kim, H. Y. Ma, S. Y. Yang, and S. J. Kim, Analysis of Electrical and Physical Property of the PU/MWNT Film and Dispersion Characteristics of MWNT According to the Solvent, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(1), 69(2012).
7. H. Y. Ma, S. Y. Yang, and S. J. Kim, Analysis on ESD Properties of the PANI added PU/MWNT Films, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(1), 37(2013).
8. S. M. Park, I. J. Kwon, J. H. Sim, J. H. Lee, S. S. Kim, M. C. Lee, and J. S. Choi, Improving the Photo-stability of p-aramid Fiber by TiO₂

- Nanosol, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(2), 126(2013).
9. Y. I. Lee, M. H. Jung, and M. C. Lee, Improvement of Photo-stability for p-aramid Fibers by SiO₂/TiO₂ Sol-Gel Method, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(3), 172(2013).
 10. L. Ci, J. Suhr, V. Pushparaj, X. Zhang, and P. M. Ajayan, Continuous Carbon Nanotube Reinforced Composites, *Nano Letters*, **8**(9), 2762(2008).
 11. E. T. Thostenson, W. Z. Li, D. Z. Wang, Z. F. Ren, and T. W. Chou, Carbon Nanotube/carbon Fiber Hybrid Multiscale Composites, *J. of Applied Physics*, **91**(9), 6034(2002).
 12. V. P. Veedu, A. Y. Cao, X. S. Li, K. G. Ma, C. Soldano, S. Kar, P. M. Ajayan, and M. N. G. Nejjad, Multifunctional Composites using Reinforced Laminae with Carbon-nanotube Forests, *Nature Materials*, **5**(6), 457(2006).
 13. E. J. Garcia, B. L. Wardle, and A. J. Hart, Joining Prepreg Composite Interfaces with Aligned Carbon Nanotubes, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, **39**(6), 1065(2008).
 14. E. Bekyarova, E. T. Thostenson, A. Yu, H. Kim, J. Gao, J. Tang, H. T. Hahn, T. W. Chou, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, Multiscale Carbon Nanotube-carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites, *Langmuir*, **23**(7), 3970(2007).
 15. Y. Li, N. Hori, M. Arai, N. Hu, Y. L. Liu, and H. Fukunaga, Improvement of Interlaminar Mechanical Properties of CFRP Laminates using VGCF, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, **40**(12), 2004(2009).
 16. T. Yokozeki, Y. Iwahori, S. Ishiwata, and K. Enomoto, Mechanical Properties of CFRP Laminates Manufactured from Unidirectional Prepregs using CSCNT-dispersed Epoxy, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, **38**(10), 2121(2007).
 17. S. U. Khan and J. K. Kim, Improved Interlaminar Shear Properties of Multiscale Carbon Fiber Composites with Bucky Paper Interleaves made from Carbon Nanofibers, *Carbon*, **50**(14), 5265(2012).
 18. Q. W. Li, Y. Li, X. F. Zhang, S. B. Chikkannanavar, Y. H. Zhao, A. M. Dangelewicz, L. X. Zheng, S. K. Doorn, Q. X. Jia, D. E. Peterson, P. N. Arendt, and Y. T. Zhu, Structure-dependent Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers, *Adv. Mater.*, **19**(20), 3358(2007).
 19. K. L. Jiang, Q. Q. Li, and S. S. Fan, Nanotechnology: Spinning Continuous Carbon Nanotube Yarns -Carbon Nanotubes Weave their Way into a Range of Imaginative Macroscopic Applications, *Nature*, **419**(6909), 801(2002).
 20. M. Zhang, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman, Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology, *Science*, **306**(5700), 1358(2004).
 21. M. D. Lima, S. L. Fang, X. Lepro, C. Lewis, R. O. Robles, J. C. Gonzalez, E. C. Martinez, M. E. Kozlov, J. Y. Oh, N. Rawat, C. S. Haines, M. H. Haque, V. Aare, S. Stoughton, A. A. Zakhidov, and R. H. Baughman, Biscrolling Nanotube Sheets and Functional Guests into Yarns, *Science*, **331**(6013), 51(2011).
 22. K. R. Atkinson, S. C. Hawkins, C. Huynh, C. Skourtis, J. Dai, M. Zhang, S. L. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, and R. H. Baughman, Multifunctional Carbon Nanotube Yarns and Transparent Sheets: Fabrication, Properties, and Applications, *Physica B*, **394**(2), 339(2007).
 23. X. F. Zhang, Q. W. Li, T. G. Holesinger, P. N. Arendt, J. Y. Huang, P. D. Kirven, T. G. Clapp, R. F. DePaula, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, L. X. Zheng, D. E. Peterson, and Y. T. Zhu, Ultrastrong, Stiff, and Lightweight Carbon-nanotube Fibers, *Adv. Mater.*, **19**(23), 4198(2007).