Appl. Chem. Eng., Vol. 31, No. 1, February 2020, 73-83
https://doi.org/10.14478/ace.2019.1097

Article

탄소재료가 내첨된 열전도성 복합재의 연구 동향

안동해* · 김경훈* · 김지욱* · 이영석*,**,†

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2019년 11월 23일 접수, 2019년 12월 23일 심사, 2020년 1월 8일 채택)

Research Trends in Thermally Conductive Composites Filled with Carbon Materials

Donghae An*, Kyung Hoon Kim*, Ji-Wook Kim*, and Young-Seak Lee*,,†**

*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea
**Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea
(Received November 23, 2019; Revised December 23, 2019; Accepted January 8, 2020)

초 록

전자기기의 고도화 및 소형화에 따라, 기기의 효율 및 수명에 영향을 미치는 발열 문제를 해결하는 것은 가장 큰 해결 난제 중 하나가 되었다. 이를 해결하기 위하여 금속 및 세라믹 기반의 높은 열전도도를 가지는 재료가 많이 사용되어 왔으나, 낮은 기계적 물성 및 높은 중량으로 인해 가벼우면서도 기계적 특성이 좋은 고분자를 기지재로 사용하고 높은 열전도도를 갖는 탄소재료를 필러로 사용한 열전도성 복합재가 주목받고 있다. 열전도성 복합재의 열전도도를 향상시키기 위해서는 효과적인 포논의 이동이 이루어지도록 포논 산란이 억제되야한다. 본 논문에서는 탄소재료/고분자 복합재의 포논 이동 및 산란 억제에 관련된 연구를 분류하고, 열전도도 향상을 위하여 적용된 다양한 방법들에 대하여 논의하였다.

Abstract

As electronic devices become more advanced and smaller, one of the biggest problems to solve is the heat affecting the efficiency and lifetime of instruments. High thermal conductivity materials, in particular, metal or ceramic ones, have been used to reduce the heat generated from devices. However, due to their low mechanical properties and high weight, thermally conductive composites composed with polymers having a light-weight and good mechanical properties as a matrix and carbon materials having high thermal conductivity as a thermally conductive filler have been attracting great attention. To improve the thermal conductivity of the composites, a phonon scattering must be suppressed to move phonon effectively. In this review, we classified researches related to phonon migration and scattering inhibition of carbon/polymer composites, and discussed various methods to improve thermal conductivity.

***Keywords**: Thermally conductive composites, Thermal conductivity, Carbon materials, Phonon*

1. 서 론

전자산업의 발전으로 관련부품들의 소형화, 고성능, 다기능화 및 대용량화가 요구되고 있다. 전자기기는 작은 온도 차이에도 쉽게 품질 저하가 발생할 수 있기 때문에, 기기의 발열을 제어하는 것이 매우 중요하다[1-3]. 특히 조명 및 디스플레이 분야에서는 부품의 전기적, 광학적, 열적 특성이 광효율 향상, 안전성 확보 및 수명연장 등 제품의 품질과 직접적인 연관이 있으며, 현재 국내외에서는 제품의 열제어를 위하여 최대 50 W/mK의 효율을 나타내는 고분자 소재의 방열판이 주로 활용되고 있다[4,5]. 고분자 이외의 열제어 소재로는 열전도성이 높은 금속, 세라믹, 탄소 소재 등이 사용되고 있다. 그러나 금속 소재 및 세라믹 소재는 사용 온도의 한계, 낮은 내산화성, 낮은 기계적 강도 및 높은 중량으로 인해 많이 사용되지 않으며, 이러한 단점을 나타내지 않는 탄소계 필러가 최근 주목받고 있다. 재료의 열전도도는 기지재와 충진재의 경계면에서 발생하는 포논의 산란에 의해 결정되며, 두 재료의 계면에서의 탄성계수의 변화에 따라 포논의 산란 정도가 변화하므로, 열전도도 또한 변화하게 된다. 즉 재료의 열전도도를 증가시키기 위하여서는 기지재와 충진재 간 계면의 균일한 결합 및 분산을 향상시키는 것이 중요하다[6-8].

재료의 열전도도 제어기술은 크게 세 가지 유형으로 분류할 수 있다. 첫 번째는 기지재 내의 충진재 간 열적 네트워크를 구축하는 것으로, 포논이 기지재와 충진재 간의 경계면을 통과하는 횟수를 최소화하는 방법이다. 그러나 고분자 내에 탄소계 충진재를 다량으로 첨가하면, 재료 자체의 점도상승으로 인해 가공성이 저해되므로 충진재의

† Corresponding Author: Chungnam National University, Department of Chemical Eng. And Applied Chemistry, Daejeon 34134, Republic of Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2020 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

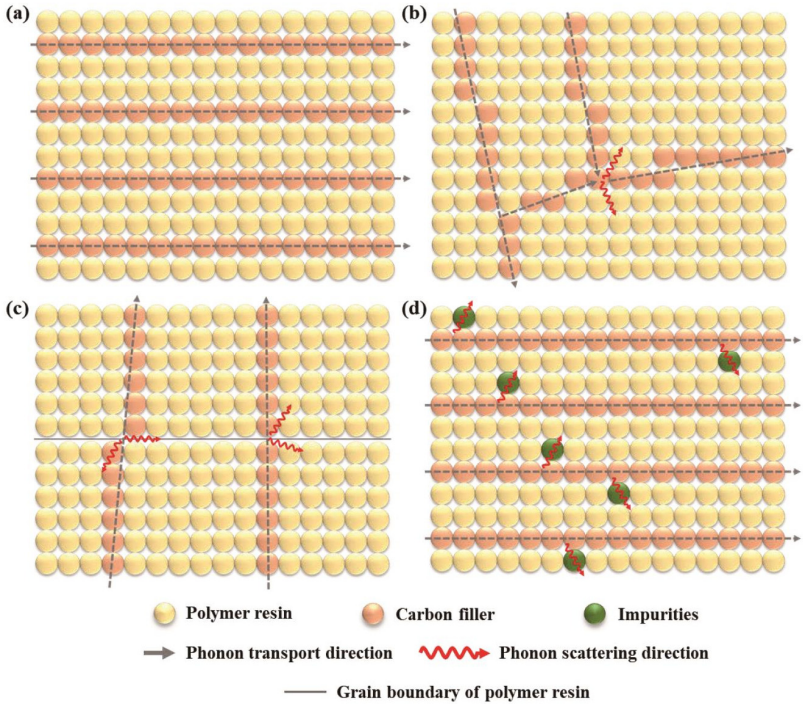

Figure 1. Phonon transport scheme; (a) no scattering occurred, and scattering occurred by (b) phonon-phonon, (c) phonon-boundary, (d) phonon-impurity interaction.

적정 첨가량을 찾는 것이 중요하다[3,8,9,16-32]. 두 번째 방법은 기지재 내에 분포하는 충진재를 규칙적으로 배열하는 것이다. 탄소재료는 육각망면의 결정구조로 이루어져 있기 때문에, 다른 재료에 비해 상대적으로 높은 열전도도를 나타낸다. 이는 규칙적인 격자구조 내에서 포논의 흐름이 방향성을 가져 포논의 산란을 방지하기 때문이다[10,33-45]. 마지막 방법은 기지재와 충진재 간 계면 저항성을 감소시켜, 충진재의 분산성을 향상시키는 것이다. 탄소재료의 계면은 고분자 기지재에 비해 극성을 띄지 않으며, 이에 따라 기지재 내에 탄소계 충진재가 분산되지 않거나 충진재와 기지재 간의 공극이 형성될 우려가 있다. 따라서 충진재를 열처리, 산처리, 마이크로파, 플라즈마, 고분자 합성 등의 다양한 종류의 표면처리 기법을 활용하여 복합재 내에서 탄소계 충진재의 분산성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다[36,46-59].

이처럼 재료 내에서 포논의 이동 및 산란을 제어하여 열전도도를 향상시키는 다양한 방법이 연구되고 있다. 따라서 본 논문에서는 내첨된 탄소계 필러의 종류 및 필러의 표면처리와 다양한 공정변수가 열전도성 복합재의 열전도도에 미치는 영향에 대하여 논의하였으며, 열전도성 복합재 관련 연구를 포논의 이동 및 산란제어 방법에 따라 정리 및 기술하였다.

2. 열전도 및 포논산란 제어

모든 고체는 입자간 상호작용에 의하여 온도가 높은 곳에서 낮은 곳으로 열이 전도된다. 이 때, 물질 내 자유전자 또는 포논이 주된 매개체로 열전도가 일어난다. 금속의 경우 내부의 자유전자가 주된 열전도 매개체이고, 비금속의 경우 음파에 의하여 일어나는 격자진동인 포논이 주된 열전도 매개체로 탄소 소재의 경우 열의 이동은 주로 포논에 의한 격자 진동으로부터 일어난다. 비금속에서의 열전도는 주로 포논에 의한 격자 이동에 의하여 일어나며, 포논 이동 시 열에너지가 다방면으로 반사되거나 분해되는 현상이 나타는데 이를 포논산란이라고 한다. 포논산란은 주로 포논 간의 충돌, 포논과 계면의 충돌, 포논과 결점/불순물과의 충돌에 의한 열저항으로부터 발생된다. 정상적인 열전도 과정과 세 가지의 포논산란의 유형에 따른 열전도 효율 감소과정을 Figure 1에 정리하였다. 먼저 포논과 포논이 충돌할 경우 정상과정(normal-process) 또는 반전과정(umklapp-process)이 발생한다. 정상과정은 서로 다른 포논이 충돌 후 하나의 포논으로 결합되는 경우와 충돌 후 포논이 산란되어 각기 다른 방향으로 에너지가 나눠지는 현상이며, 반전과정이란 포논의 결합과 분해가 동시에 발생하는 현상으로 예측이 어렵다. 포논과 불순물 간의 충돌이란 결함, 공극 및 전위에서 발생하는 탄성산란을 의미한다. 탄성산란 시 포논의 에너지 손실은 없고 방향만 변경된다. 마지막으로 포논과 계면과의 충돌은 포논의 자유이동거리와 큰 관련이 있다. 포논의 자유이동거리란 한 결정 내에서 기본적으로 산란하지 않고 이동할 수 있는 최대 거리를 의미하며 나노물질에서의 포논 자유이동거리는 물질의 특성을 나타내는 기준이 된다[11-16]. 이러한 포논산란은 포논의 불필요한 이동에 따른 열전도 효율을 감소시키기 효과적인 열전도 위해서 포논산란을 제어하는 것이 매우 중요하다.

3. 포논산란 제어 유형에 따른 복합재의 열전도도 제어

포논의 산란 제어 유형은 크게 충진재 간의 열적 네트워크를 구축하는 방법, 규칙적 배향을 통해 산란 발생 빈도를 줄이는 방법, 그리고 충진재와 기지재 간의 계면 저항을 감소시키는 방법으로 나누어질 수 있다. 각각의 산란 제어 유형에 따라 복합재의 열전도도를 향상시킨 대표적인 연구들을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Representative Researches for Improving Thermal Conductivity

Reference	Thermal conductivity control strategy	Fillers used	Thermal conductivity test method	Thermal conductivity [W/mK]	Remarks
[3]	Formation of thermal network	Carbon fibe, carbon nanotube	Laser flash method	22	Volume contents of carbon fiber and pressure variation on composite preparation
[20]	Formation of thermal network	Carbon fiber, graphene nanoplatelet, expanded graphite	Wind-tunnel calorimeter	6.5	Thermal network by well-dispersed conductive fillers
[21]	Formation of thermal network	Carbon fiber, erythritol	Laser flash method	30	Composite preparation by melt dispersion and hot press method
[24]	Formation of thermal network	Reduced graphene oxide, natural graphite	Laser flash method	4.9	Highest thermal conductivity of 3DGNs by its formation of 3D conductive network
[26]	Formation of thermal network	Carbon nanotube, graphene	Laser flash method	3.08	Oxygen functionalization by acid treatment
[27]	Formation of thermal network	Natural graphite, graphene	Hot disk method	4.01	Comparison of graphene and graphite fillers on thermal conductivity
[28]	Formation of thermal network	Exfoliated graphite	Laser flash method	80	Functionalization by acid treatment and sonication
[30]	Formation of thermal network	Diamond like carbon	3ω method	3.5	sp3 hybridization-based thermal network
[31]	Formation of thermal network	Graphene, polyimide	Laser flash method	802.3	Fill up the defect with the structural growth of polyimide
[32]	Formation of thermal network	Graphite foam	Xenon flash diffusivity	150	Thermal network by graphitic structure of foams
[41]	Regular orientation of fillers	Carbon fiber	Temperature gradient measurement	5.31	Oriented fiber structure
[42]	Regular orientation of fillers	Carbon fiber	Cyrogenic transient electrothermal technique	24	Transformation of GO structure to graphitic structure by annealing
[47]	Reducing the interfacial resistance	Carbon nanotube fiber	3ω method	47.3	Iodine treatment towards DWCNT fiber
[48]	Reducing the interfacial resistance	Carbon nanotube, boron nitride	Laser flash method	7.9	Enhancement of dispersion property by the amine group functionalization
[52]	Reducing the interfacial resistance	Carbon fiber, silicon carbide	Laser flash method	3.87	Enhancement of dispersion property by addition of silicon carbide
[54]	Reducing the interfacial resistance	Carbon nanotube-based copolymer	Hot disk method	1.07	Copolymer synthesis by Friedel-Crafts reaction
[58]	Reducing the interfacial resistance	Graphene oxide, graphite, aluminium nitride	Hot disk method	2.77	Synergistic effect of AlN and EG by the formation of conductive bridges

3.1. 열적 네트워크 구축

Matthiessen's 법칙에 따르면 포논 평균자유행로의 최대값은 3가지 산란 현상에 의하여 계산할 수 있다[16].

$$\frac{1}{L_{eff}} = \frac{1}{L_{ph}} + \frac{1}{L_b} + \frac{1}{L_{im}} \quad (1)$$

식 (1)에서 L_{eff}는 포논 평균자유행로, L_{ph}은 포논 간 충돌에 의한 평균자유행로, L_b는 포논과 경계면의 충돌에 의한 평균자유행로 그리고 L_{im}은 포논과 결점/불순물의 충돌에 의한 평균자유행로를 의미한다. 일반적으로 L_{im}은 L_{ph}와 L_b보다 수치 값이 크기 때문에 포논의 평균자유행로를 향상시키기 위해서는 결정크기를 키우거나 불순물 및 결함을 최소화 해야 한다. 또한, 필러 간 거리가 가까울수록 L_b 값이 커지기 때문에 효과적으로 열을 전달할 수 있어 필러의 첨가량을 최대로 증가시키거나 공정상의 압력을 가해서 필러 간 열적 네트워크를 향상시키는 연구도 진행되고 있다[16,17].

Sung 등은 탄소섬유(carbon fiber, CF)의 부피비(48.5%; 46.3, 33.6, 34.5, 63.6, 66.9, 69.2, 69.5 vol%)에 따른 에폭시 복합재를 제조하고 추가 변수로 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)의 첨가 및 공정상 압력 변화를 통하여 열전도도의 변화를 연구하였다. 예상대로 CF의 부피비와 열전도도는 비례하는 경향을 보였으며 최대 22 W/mK까지 확인되었다. 동시에 공정상 압력이 증가할수록 열적 네트워크 형성에 유리함을 확인하였다[3]. Liang 등은 CF/에폭시 기반 복합재를 제조할 때, 탄소나노섬유(carbon nano fiber, CNF)를 추가하여 복합재의 열전도도를 증가시키고자 하였다. 이 때, CNF를 복합화 하는 방법에 따라 크게 두 가지의 방법을 사용하였다. 첫 번째는 CNF를 에폭시 수지에 초음파를 사용하여 직접 분산시킨 후, CF와 복합화 시키는 방법이며, 두 번째는 CF 직물 위에 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)으로 CNF를 성장시킨 후 에폭시 수지와 복합화 하는 방법이다. CNF가 첨가되지 않은 CF/에폭시 복합재 대비, 첫 번째와 두 번째 방법으로부터 제조된 복합재가 각각 10, 30%의 열전도도 향상을 나타내었다. 이는 에폭시 자체에 CNF가 분포하는 것 보다는, CF 직물에

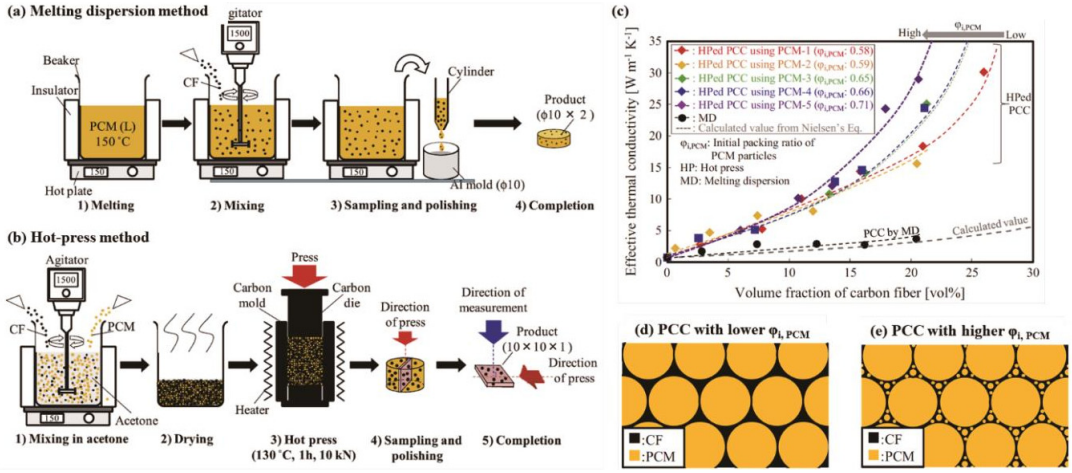

Figure 2. Schematic diagram of producing the PCC composite by (a) the melting dispersion method, (b) the laser-flash method; (c) effective thermal conductivities of the as-prepared PCCs; simplified model of the relationship between the PCM particles as a matrix material and CF as filler: (d) PCC with lower packing ratio and (e) PCC with higher packing ratio of PCM particles[21].

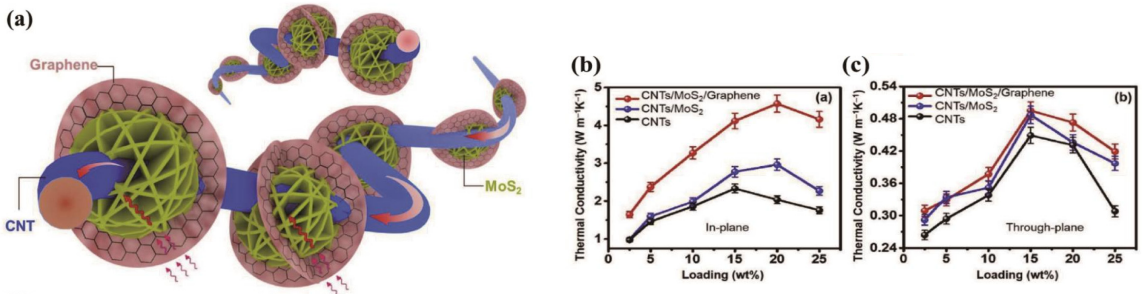

Figure 3. (a) Structural diagram of CNT/MoS_2/graphene nanofiller and heat transfer process in the epoxy resin matrix, (b) in-plane and (c) through-plane thermal conductivities of as prepared composites[22].

무작위 방향으로 배향되어 있는 CNF가 CF 간 열적 네트워크를 형성함에 따라 더욱 높은 열전도도 증가 폭을 나타낸 것으로 사료된다[18]. Kim 등은 CF/페놀 복합재 제조 시 고결정 CNT의 첨가에 따른 열전도도 변화를 확인하였다. CNT를 첨가하여 복합재를 제조할 경우, 기존 복합재의 열전도도인 250 W/mK에서 최대 400 W/mK까지 열전도도가 증가하였다. 이러한 열전도도의 향상은 첨가된 CNT가 복합재 내 CF를 연결해주어 네트워크를 형성하도록 하였으며, 이에 따라 열전도가 용이한 구조로 변화시킨 것으로 고찰하였다[19]. Viana 등은 CF 직물과 에폭시로부터 복합재를 제조하는 과정에서, 열전도도를 향상시키기 위하여 그래핀나노플레이트릿(graphene nanoplatelet, GnP)과 팽창흑연(expanded graphite, EG)을 각각 1 wt%를 첨가하였다. GnP와 EG가 각각 첨가됨에 따라 미첨가 시 대비 열전도도가 각각 39, 25% 향상된 값인 6.1~6.5 W/mK를 나타내었다. 이는 에폭시 수지 내에 고르게 분산되어 있는 탄소 첨가제가 열적 네트워크를 형성하였기 때문인 것으로 사료된다[20]. Nomura 등은 CF를 에리스리톨(erythritol)과 혼합하여 복합재를 제조하는 과정에서, 시편 제조 방법 및 CF의 함량에 따른 열전도도 변화를 파악하였다. 시편 제조를 위하여 Figure 2(a), (b)와 같이 두 가지의 공정을 활용하였는데, 기지재를 가열하여 액상으로 제조 후 CF와 교반하여 몰드에 굳히는 용융분산(melting dispersion, MD)법과 용매에 CF와 기지재를 넣고 교반 및 건조 후 가압성형(hot press, HP)법 두 가지를 활용하였다. Figure 2(c)의 열전도도 측정 결과로부터, HP법이 MD법에 비해 CF의 함량이 증가함에 따라 열전도도의 증가폭이 더욱 높음을 확인할 수 있었으며, HP법으로부터 20 vol%의 CF를 첨가하였을 때 최대 30 W/mK의 열전도도를 나타내었다. HP법으로 제조된 복합재 시편은 성형 압력을 증가시킴에 따라 CF 사이의 간격이 줄어들어 Figure 2(d), (e)와 같이 채우기밀도(packing ratio)가 확연히 증가하였으며, 이에 따라 MD법에 비해 최대 9배의 열전도도를 보임을 확인하였다[21].

Ji 등은 Figure 3(a)의 그림과 같이, CNT의 수열반응을 통해 높은 열전도성을 보유하고 있는 MoS_2와 그래핀 나노시트(graphene nanosheets, GNSs)를 표면에 성장시켜 복합화 하였다. 아민 개질 반응된 MoS_2는 높은 젖음성과 낮은 계면저항성을 보이며, 에폭시와의 화학결합을 형성할 수 있는 특성을 가지게 된다. 또한, CNT/MoS_2/그래핀 복합체는 자체로 열적 네트워크를 형성하고 있다. 이에 따라 에폭시 복합재로부터 발생된 열이 비표면적이 큰 MoS_2와 그래핀으로 전달되며, 전달된 열은 다시 뼈대 역할을 하는 CNT로 전달되어 원활한 방열이 일어나도록 하는 원리로, Figure 3(b), (c)에서 나타낸 바와 같이 높은 열전도도를 가질 수 있게 된다[22]. Li 등은 Figure 4(a)에 나타낸 실험 방법을 이용하여, 보른나이트라이드 나노시트(Boronnitride nanosheets, BNNS)에 직접 CNT를 성장시켜 3차원 나노 구조를 구축하여, 복합재의 열전도도과 기계적 강도를 향상시켰다. 복합재의 수직방향 열전도도는 Figure 4(b)에서 확인할 수 있듯이 CNT의 도입량에 따라 최대 60%까지 향상되어 0.8 W/mK를 나타내었다. 수평 방향의 열전도도는 최대 1.4 W/mK를 나타내었으나, Figure 4(c)에서 나타난 바와

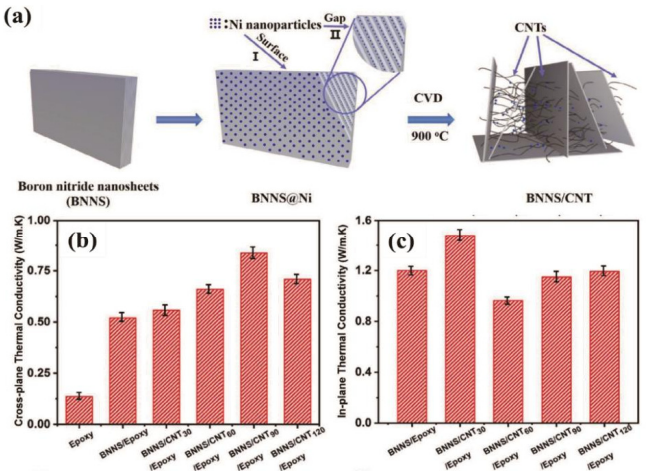

Figure 4. (a) Schematic illustration of the procedure for the preparation of the BNNS/CNT by CVD, (b) cross-plane and (c) in-plane thermal conductivities of as-prepared composites[23].

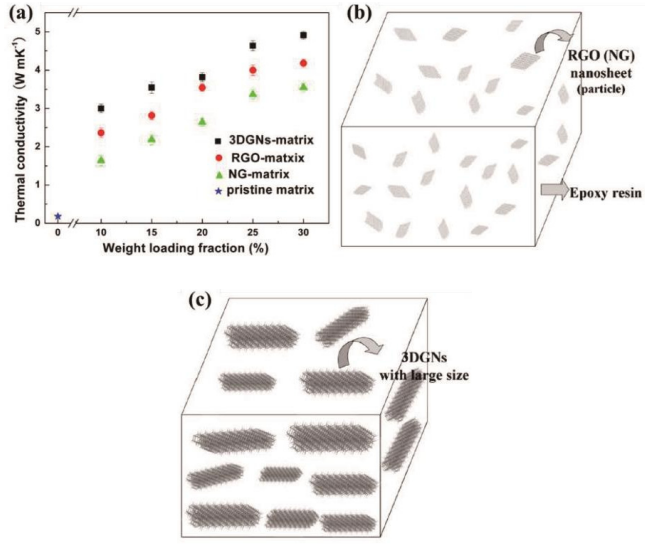

Figure 5. (a) Thermal conductivities of the 3DGNS, RGO and NG modified matrix with varied loading fractions at room temperature; and schematic diagrams for (b) NG and RGO assisted matrix, (c) 3DGNs added matrix[24].

같이 CNT의 도입양이 증가할수록 오히려 감소하는 경향을 보였다. BNNS에의 CNT의 성장은 수직방향으로는 열적 네트워크 형성에 도움이 되지만, BNNS와의 배향성이 다르기 때문에, 수평방향의 열전도도가 감소한 것으로 사료된다[23].

Tang 등은 에폭시와의 복합화를 위하여 reduced graphene oxide (RGO), 천연흑연(natural graphite, NG), 3D graphene networks (3DGNs)의 세 가지 충진재를 사용하였다. Figure 5(a)의 열전도도 측정 결과로부터 확인할 수 있듯이, 3DGNs 30 wt% 첨가 시 최대 4.9 W/mK의 열전도도를 나타내어, 세 충진재 중 가장 높은 열전도도를 보임을 확인할 수 있었으며, 3DGNs 다음으로 RGO, EG 순으로 높은 열전도도를 가짐을 확인하였다. Figure 5(b), (c)의 그림과 같이, 3DGNs는 3D 구조의 특성상 이루어져 있어 모든 방면으로의 열전도 네트워크를 형성할 수 있어, 2D 구조를 가지는 RGO와 EG보다 높은 열전도도를 가지는 것으로 사료된다[24]. Shen 등은 그래핀을 첨가하여 에폭시 수지의 열전도도를 향상시키는 데에 있어 그래핀의 입자크기, 표면 개질 여부 등이 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 일반적으로 탄소 결정 구조의 크기가 작아질수록 순수 그래핀의 이론상의 높은 열전도도를 온전히 활용할 수 없게 된다. 이에 따라 입자 크기가 작은 그래핀은 에폭시와 복합화 할 때, 표면에 다양한 작용기를 부착함으로써 에폭시 수지와의 계면 결합력을 증가시키는 방향으로 열전도도를 향상시키는 연구가 많이 진행되어왔다. 이와 반대로 입자 크기가 충분히 큰 그래핀은 자체적으로 높은 열전도도를 가지고 있기 때문에 표면에의 작용기 도입이 오히려 순수 그래핀의 열적 특성을 저해하는 악영향을 미칠 가능성이 있기 때문에, 충진재로 사용하고자 하는 그래핀의 크기를 먼저 파악하여 그래핀의 표면 기능화의 여부를 고려해보아야 할 것이라 보고하였다[25]. Im 등은 산처리를 통해 젖음성이 향상된 CNT와 산화그래핀(graphene oxide, GO)으로 케이크를 형성한 후, 그 위에 에폭시 수지를 침투시켜 복합재를 제조하였다. GO에 자체적으로 존재하던 산소작용기 및 산처리 후 생성된 -COOH, -OH 등의 작용기는 에폭시 수지와의 젖음성이 좋기 때문에, 복합화 하였을 때 열전도도가 향상되는 결과를 얻었다. CNT에 50wt%의 GO가 첨가되었을 시 열전도도는 최대 3.08 W/mK를 나타내었으며, 그 이상의 GO가 첨가되면 오히려 열전도도가 감소하였다. 이는 GO가 반데르발스 힘에 의해 에폭시 수지 내에서 서로 뭉치게 되어, 기공을 대량으로 형성시켰기 때문인 것으로 고찰하였다[26].

Fu 등은 그래핀 및 NG에 에폭시와 경화제를 각각 첨가하여 시트 형태로 복합화하였다. 그래핀을 넣어 제조한 시트의 열전도도가 NG를 넣고 제조한 시트에 비해 230% 높은 4.01 W/mK을 나타내었다. 이에 따라, 흑연보다는 이를 박리하여 제조한 그래핀 시트의 첨가가 에폭시 수지의 열전도도 향상이 더욱 큰 기여를 하는 것을 확인하였다[27]. Veca 등은 박리흑연과 에폭시 수지를 복합화하여 나노시트를 제조하는 과정에서, 박리흑연과 에폭시 간 젖음성을 향상시키기 위하여 산처리 및 초음파처리를 통해 산소 작용기를 부여하였다. 표면처리된 박리흑연을 35 vol% 첨가하였을 때 80 W/mK 열전도도를 얻을 수 있었으며, 유연성을 보유한 30~80 μm 두께의 박막이 제조되었다[28]. Wei는 고열전도도 그래핀의 면방향으로 힘을 가하여 시트와 나노리본(graphene nanoribbon, GNR) 형태의 그래핀을 제조한 후, 그래핀의 형태 및 응력 하에서의 열전도 변화에 대하여 고찰하였다. 그래핀 시트는 변형률이 클수록 열전도도가 점차적으로 감소하였으나, 가해주는 힘의 방향에 따라 열전도도 감소폭에 차이가 있었다. GNR은 2π까지 회전 시 열전도도 값이 크게 감소하지 않았으나 3π부터는 확연하게 감소하는 결과를 보였으며, GNR이 높은 정도의 전단응력 하에서도 열전도도를 유지하는 것을 확인하였다. 이에 따라, GNR은 소재의 유연성(flexibility)를 요구하는 다양한 전재소재의 방열 부품으로서 적용 가능할 것으로 판단된다[29]. Shamsa는 다양한 종류의 diamond-like carbon (DLC) 필름인 polymer-like carbon (PLC), hydrogenated tetrahedral amorphous carbon (H:ta-C), graphite-like carbon의 열전도도를 비교하였다. DLC 필름은 sp^3 혼성결합을 기반으로 한 3차원 구조를 가지고 있다. 육각망면 내에서의 열전도도는 높으나 반데르발스 상호작용을 하고 있는 망면 간에의 열전도도는 높지 않은 sp^2 혼성결합으로 구성되어 있는 재료에 비해, 필러 간 열적 네트워크가 잘 형성되도록 하는 sp^3 혼성결합의 함량이 많을수록 재료의 열전도도가 증가하는 경향을 나타낸다. 이에 따라 수소 함량이 적고 sp^3의 구성비가 많은 ta-C가 3.5 W/mK로 가장 높은 열전도도를 나타내었다[30]. Li는 흑연화 시 결정성이 뛰어난 폴리이미드(polyimide, PI)를 활용하여 방

열시트인 그래핀의 결함을 보완하고자 하였다. SEM 분석 결과, 그래핀의 기공 및 층간 결함이 PI에 의해 보완되었으며, 이에 따라 그래핀이 연결되어 매끄러운 단면이 형성되었다. 상온에서 단층 그래핀의 열전도도가 651 W/mK로 측정되었으나, 이후 PI 1wt%를 첨가하였을 때 802.3 W/mK으로 확연히 증가하였다[31]. Klett은 두 가지의 서로 다른 구조를 가지는 메조페이스 피치(mesophase pitch, MP)로부터 흑연폼을 제조하여 열전도도를 비교 평가하였다. 사용된 MP의 구조에 따라 생성되는 흑연폼의 밀도, 세공 크기 등의 특성이 차이를 보였으나, 흑연화에 따라 형성된 흑연 구조 간 네트워크가 형성된다면 원료에 큰 관계없이 150 W/mK의 유사한 열전도도를 나타내었다[32].

3.2. 규칙적 배향 구축

단고분자의 사슬구조와 고분자 나노섬유는 벌크한 구조에 비해 매우 높은 열전도도를 보유하고 있다. 이는 방향성을 지닌 구조를 형성함으로 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리아닐린(polyaniline, PA), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride, PVC), 테플론(Teflon) 등의 단고분자도 높은 열전도도를 지닐 수 있는 가능성을 보여주었다. 고분자는 일반적으로 가교결합을 통하여 서로 엉키고 불규칙적으로 배열되어 있기 때문에 포논의 산란으로 인해 열전도도가 상대적으로 낮다. 직선형으로 배열되어 있는 고분자라도 계면에 곁사슬이 많을 시 포논이 산란될 확률이 높다[33-36].

대부분 재료의 결정 구조는 결정질 구조와 비정질 구조가 혼합되어 있으며, 두 구조의 혼합 비율이 재료의 열전도도에 큰 영향을 미친다. Maxwell Garnett 이론에 의하면 두 가지의 구조 중 결정질 구조를 가지는 성분의 함량이 증가할수록 원자 간 평균 결합력이 강해지고, 밀도가 높아짐을 확인하였다[37,38]. 또한 결정립 간의 공유결합이 형성되어, 열적 네트워크가 구축되면 열전도도가 향상되는 것으로 알려져 있다. 비정질 구조는 균일한 조성을 가지고 있으나 적층면 간의 대칭성이 적고, 원자배열이 불규칙적인 격자상으로 구성되어 있기 때문에, 결정질 구조에 비해 열전전도가 낮아지게 된다[37]. 이외에도 자기장, 압력, 전기화학적인 처리기법을 통하여 고분자 내에 필러의 배열성을 향상시켜, 결정 구조 간 공유결합이 형성되도록 하는 연구가 진행되고 있다[38-40].

CF는 축방향의 배향성을 지닌 탄소재료이다. 그러므로 복합재 내에서 섬유의 배열 방향 및 구조에 따라 열전달의 거동이 크게 변화하게 된다. Fukai 등은 복합재 내에서 섬유의 배향상태에 따른 열전도도 변화를 파악하였다. 이를 위해, 섬유를 동일한 축으로부터 뻗어 나오는 구조를 가지는 붓 형태로 제조하여 축에 수직한 방향으로 배향성을 가지는 복합재와, 섬유를 무작위로 첨가한 무배향의 복합재를 제조하였다. 섬유의 배향성이 있을 때가 없을 때에 비해 약 3배 이상 열전도도가 향상되었으며 최대 5.31 W/mK의 열전도도를 보여주었다[41]. Liu 등은 리그닌(lignin) 기반 섬유를 제조한 후 어닐링(annealing) 과정을 통하여 CF 내에 존재하던 GO와 유사한 구조를 균일한 흑연 구조로 변화시켰다. 어닐링 공정이 추가됨에 따라, 기존 CF 대비 열전도도가 10배 상승하여 24 W/mK까지 향상되었다. 이러한 결과는 흑연구조가 더욱 많아짐에 따라 포논이 이동할 수 있는 자유이동거리가 증가하기 때문인 것으로 사료된다[42]. Nan 등은 고분자 수지에 CNT를 복합화 하였을 때, 열전도도에 미치는 영향을 파악하였다. CNT의 지름, 함량비보다, CNT와 고분자 기지재 간 계면 저항성이 열전도도에 더욱 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. CNT 자체로는 SWCNT의 열전도도가 MWCNT에 비해 높았으나 고분자와 복합화 하였을 때에는 MWCNT를 첨가하였을 때 열전도도가 더욱 높았다. 이는 MWCNT가

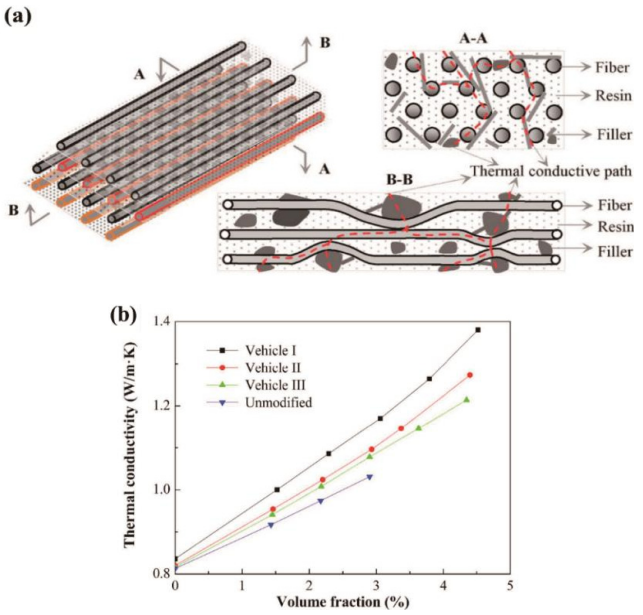

Figure 6. (a) Schematic illustration of potential through-thickness thermally conductive paths, and (b) through-thickness thermal conductivity of composites modified by the different vehicle solvents[46].

흑연과 유사한 구조를 가지며, 나노튜브 자체의 결함이 적을 확률이 높아, 포논의 산란이 적게 일어났기 때문인 것으로 사료된다[43]. Gspann은 CNT를 기상으로부터 직접 방사하여 섬유를 만들고, 이를 필름의 형태로 제조하여, CNT의 원료 및 배향 형태가 재료의 열전도도에 미치는 영향에 대하여 확인하였다. 여러 조건으로부터 제조된 시편의 열전도도를 비교하였을 때, 원료특성 내지 섬유 방사 조건보다는, 섬유의 배향 상태 및 시편의 밀도가 열전도도에 더욱 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다[44]. Hu는 CNT 시트에 GO 수용액을 분사한 후 경화시켜 그래핀과 CNT가 복합화된 시트를 제조하였다. 제조된 시트는 I_D/I_G가 감소하여 표면의 결함이 매우 적음을 확인하였으며, 규칙적이고 배향성이 향상됨에 따라 열전도도가 향상되었다[45].

3.3. 기지재와 충진재 간 계면저항 감소

고분자 내에 열전달 과정은 크게 세 가지로 분류할 수 있다. 먼저 분자가 열 에너지를 흡수하여 진동하고, 이후 진동을 통해 포논은 직접적으로 공유 결합한 주변 분자로 이동한다. 마지막으로 간접적으로 반데르발스로 인한 상호작용을 통하여 전달을 한다. 이때 공유결합은 포논이 전달될 수 있는 가장 효율적인 통로역할을 해주기에 단 고분자의 사슬은 열전도도가 매우 높다. 일반적으로 탄소계 필러는 표면이 무극성이므로, 극성인 고분자와 결합력 및 분산력이 좋지 않기 때문에, 열처리, 마이크로파, 플라즈마 조사, 산처리, 고분자합성법 등의 표면처리 기법을 통해 다양한 작용기를 도입하고자 하는 연구들이 진행되고 있다. 이러한 표면처리 기법은 기지재와 충진재 간의 계면 결합력을 향상시켜줄 뿐 아니라 탄소계 필러의 응집을 완화시켜 고분자 내에 필러가 고르게 분산될 수 있도록 도와준다[36].

Zhang 등은 Figure 6(a)에 나타낸 그림과 같이 마이크로-나노 질화붕소(boron nitride, BN)를 탄소섬유강화플라스틱에 복합화 하여 열전도도의 향상을 도모하였다. Figure 6(b)에 나타낸 열전도도의 측정 결과로부터, BN이 첨가됨에 따라 복합재의 열전도도 자체는 증가하였으나, 기계적 강도의 측면에서는 불이익이 될 수 있으므로 최적 함량

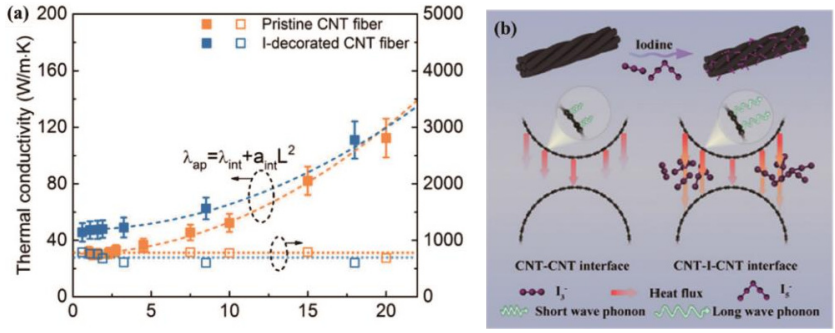

Figure 7. (a) Length dependence of apparent thermal conductivity of the pristine and I-decorated CNT fibers, and (b) schematic illustration of thermal conductivity enhancement of I-decorated CNT fibers com- pared to the pristine CNT fibers[47].

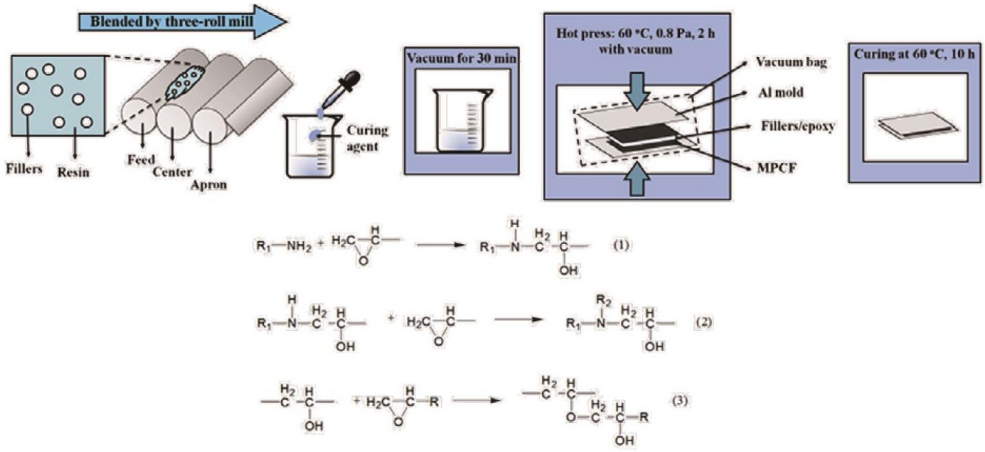

Figure 8. Schematic diagram for the process of the composite preparation and the chemical reaction for the epoxy matrix[48].

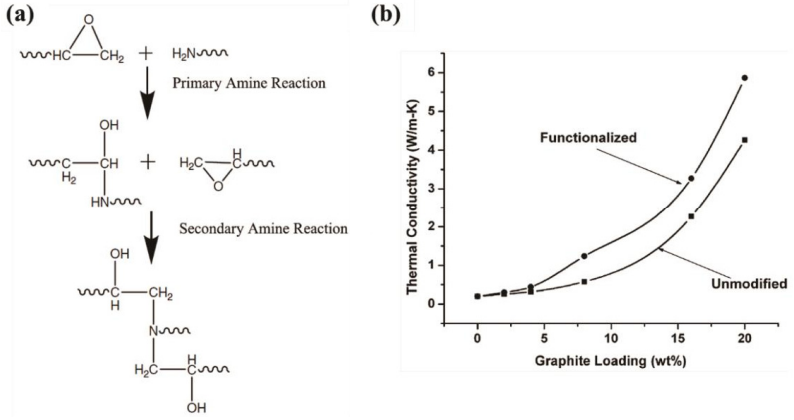

Figure 9. (a) Typical epoxy-amine curing reaction scheme, and (b) thermal conductivity plot for the graphite-epoxy composite[49].

을 찾는 것이 중요하다[46]. Qiu 등은 CVD법으로 제조된 이중벽 탄소나노튜브(double walled carbon nanotube, DWCNT)를 꼬아 섬유 형태로 제조한 후, 요오드 증기에 30 min 간 노출시켜 DWCNT 섬유 표면에 요오드를 도입하였다. 요오드를 도입함에 따라, Figure 7(a)에 나타낸 바와 같이 열전도도는 30.5 W/mK에서 47.3 W/mK까지 향상되었으며, 이는 Figure 7(b)의 그림과 같이 탄소나노튜브 표면상의 요오드가 이웃한 다른 탄소나노튜브와의 열전도 과정에서 포논의 이동이 용이한 구조가 되도록 하였다[47]. Fan 등은 이방성 피치계 탄소섬유/에폭시 복합재의 제조 과정에서 열전도성 화합물인 BN을 첨가하고, 유기계-실란 커플링제를 표면에 도입하였다. Figure 8에서 확인할 수 있듯이, 커플링제의 도입에 따라 에폭시 수지 내에서 BN의 분산성이 높아졌으며, 표면에 도입된 아민기가 에폭시와의 공유결합을 함에 따라 복합재의 열전도도가 최대 7.9 W/mK까지 향상되었다[48]. Ganguli 등은 팽창흑연에 3-amin-opropoxyltriethoxy silane를 첨가하여 아민기($-NH_2$)가 팽창흑연의 표면에 부착되도록 기능화 하였다. 팽창흑연에 도입된 아민기는 Figure 9(a)의 반응과 같이 에폭시와 직접 반응하여 경화된다. 이에 따라 기지재와 충진재 간에 직접적인 공유결합을 형성할 수 있기 때문에, Figure 9(b)의 열전도도 측정 결과로부터 확인할

수 있듯이 미처리된 팽창흑연을 사용하였을 때보다 150% 높은 열전도도를 기록하였다[49].

Wang은 필러의 분산성이 열전도도 성능에 직접적인 영향을 미치므로 팽창흑연의 표면에 실란 커플링제를 도입시켜 에폭시 내의 분산성을 향상시켰다. 상온에서 팽창흑연 4.5 wt%를 동일하게 첨가하였을 때, 표면처리를 한 샘플이 미처리 시보다 17% 향상되어 1 W/mK의 열전도도를 나타내었다[50]. Tsai 등은 충진재와 에폭시와의 계면저항성을 낮추기 위해 BN에 1wt%의 zirconate coupling agent와 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran, THF)을 넣고 가수분해하여 표면에 아민기를 부착하였고 MWCNT는 glycidyl methacrylate (GMA) 단량체와 azobisisobutyronitrile (AIBN)을 각각 6.2 : 1 : 1의 몰비로 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 용매로 하여 교반하며 합성하였다. 표면처리된 MWCNT 0.76 vol%가 첨가되었을 때, 미첨가 시에 비해 열전도도가 135% 향상되었으나, 1.6 vol% 이상을 첨가하였을 때 MWCNT가 에폭시 수지 내에서 응집되기 때문에 열전도도가 오히려 감소하는 경향을 보였다. 에폭시 수지에 30 vol%의 BN과 1 vol%의 MWCNT를 첨가하여 제조된 복합재의 열전도도가 약 2.1 W/mK로, 순수 에폭시에 비해 10.5배 향상되었다[51]. Mun 등은 피치계 탄소섬유에 SiO_2를 코팅한 후 탄화하여 실리콘 카바이드를 표면상에 형성시켰다. 실리콘 카바이드는 에폭시와 결합할 때 분산성이 좋기 때문에, 2.99 W/mK의 열전도도를 가지는 피치계 탄소섬유/에폭시 복합재에 비해 3.87 W/mK의 비교적 높은 열전도도를 가짐을 확인하였다[52]. Fan 등은 탄소섬유를 140 ℃에서 168~1,200 h 동안 공기에 노출시켜 다량의 산소 작용기를 부착시켰다. 탄소섬유 표면에 부착된 산소 작용기는 적정 반응시간까지는 분산성의 향상에 도움이 되었으나, 장시간 산화반응에 의한 결합 절단, 질량감소, 결함 발생 등으로 인하여 열전도도가 오히려 감소하는 경향을 보였다. 산소 작용기의 도입 자체는 탄소섬유의 에폭시 수지 내 분산성을 향상시킬 수 있으나, 탄소섬유 자체에 결함이 발생하지 않는 표면처리 기법을 활용하는 것이 적합할 것으로 사료된다[53]. Yang 등은 프리델-크래프트(Friedel-Crafts) 반응을 이용하여, CNT와 극성 작용기를 포함하고 있는 benzenetricarboxylic acid (BTC)로부터 공중합체를 만들었다. 표면에 극성 작용기 도입 외에 구조상 파괴를 유발하는 기존의 산처리나 산화, 열처리와 달리, 촉매조건 하에서의 공중합체를 형성하는 것은 CNT의 표면에 쉽게 극성 작용기를 형성할 수 있도록 하였다. 이 방법으로 표면처리된 CNT는 에폭시와의 직접적인 공유결합을 형성할 수 있게 되며, 이에 따라 순수한 CNT에 비해 최대 3배가량 높은 열전도도를 나타내었다[54]. Moisala 등은 MWCNT와 SWCNT를 에폭시 복합재 제조 시 각각 첨가하여, 첨가제에 따른 열전도도 변화를 확인하였다. MWCNT는 자체적으로 에폭시 복합재 내에 분산이 잘 되고, 소량만 첨가해도 열전도도가 상승하는 경향을 보이는 반면, SWCNT는 뭉쳐있는 다발형태를 띄어 상대적으로 분산이 어렵다는 특징을 나타내었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 SWCNT에 표면처리를 통하여 분산성을 향상시키려 하였으나, 이 역시 순수 에폭시에 비해 낮은 열전도도를 나타내었다[55]. Yu 등은 다양한 전구체로부터 CVD를 이용하여 CNT에 질소를 도입하였으며, 질소 도핑된 CNT를 에폭시와 복합화하여 열전도도를 비교 평가하였다. CNT에 질소가 도핑됨에 따라 복합재의 열전도도가 최대 60%까지 향상됨을 확인하였다. 그러나 복합재의 열전도도 경향과는 반대로, CNT 자체의 열전도도는 질소 도핑의 정도가 커짐에 따라 확연히 감소하였는데, 이는 CNT 표면에 질소 원자가 치환됨에 따라 형성된 결함이 열전달 과정 간 포논의 산란을 유발하는 주원인으로 작용한 것으로 판단된다[56]. Wang 등은 Fe_3O_4@Ag의 산처리를 통하여 표면에 카복실기(-COOH)를 생성한 Fe_3O_4@Ag-COOH를 합성하고, CNT의 치환반응을 통하여 MWCNT-NH_2를 형성하였다. 이 두 전구체를 반응시켜 최종적으로 MWCNT-Fe_3O_4@Ag 복합체 합성하였으며, 이를 에폭시와 혼합하여 복합재를 제조하였다. 제조된 복합재는 본래 전자파 차폐 특성을 향상시키고자 하였으며, 부수적으로 열전도도 역시 높은 값을 가지도록 하는 것을 목적으로 하였다. 이에 따라, 에폭시 수지에 복합체를 첨가함에 따라 최대 0.46 W/mK의 열전도도를 나타냄을 확인하였다[57]. Yuan은 GO, 흑연, 그리고 aluminum nitride (AlN)을 epoxy에 각각 혹은 함께 첨가하여 복합재를 제조하였으며, 제조된 시편의 열전도도를 Figure 10(a)에 나타내었다. 먼저 세 가지의 충진재 중 한 가지만을 사용하였을 때에는 GO 8 wt% 또는 AlN 70 wt% 첨가하였을 때의 열전도도가 순수 에폭시에 비해 각각 6.42, 11.8배 향상되었으며, 흑연은 가장 낮은 열전도도를 나타내었다. 또한 AlN 50 wt%와 GO 6 wt%를 함께 첨가하였을 때 열전도도가 최대 2.77 W/mK로 순수 에폭시에 비해 14.6배 향상되었다. 단일 충진재를 사용하였을 때보다 AlN과 EG를 함께 사용하였을 때 더 높은 열전도도를 나타낸 이유는 Figure 10(b)에 나타낸 그림과 같이 에폭시 수지 내에 고르게 분포하는 AlN 입자들 주위에서, 판상재료인 GO가 입자 사이를 연결하는 다리 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다[58]. Wang은 흑연필름을 산처리하는 과정에서, 질산/황산의 비율과 산처리 시간을 조절함에 따라 표면에 카복실기(-COOH)와 수산화기(-OH) 등의 산소 작용기를 도입하여 흑연의 에폭시와의 계면저항성을 낮추어 복합재의 열전도도를 향상시키고자 하였다. 황산과 질산의 비율을 3 : 1로 고정하였을 때, 산처리의 시간에 따른 열전도도가 in-plane은 점차적으로 감소하였으며, through-plane은 15 min 처리 시 0.674 W/mK까지 증가하다가 이후 점차 감소하였다. In-plane 방향으로의 열전도도는 질산을 사용하여 15 min 동안 처리하였을 때 열전도도가 212 W/mK로 가장 높게 나타났다. 흑연의 산처리는 흑연 구조 중 edge와 층간에의 작용기 도입에 따라 에폭시와의 계면 저항성을 낮추므로 열전도도를 증가시킬 수 있는 한편, 과하게 처리하였을 경우 흑연구조가 붕괴됨에 따라 열전도도를 오히려 낮출 수 있는 두 가지의 효과를 모두 나타낼 수 있다[59].

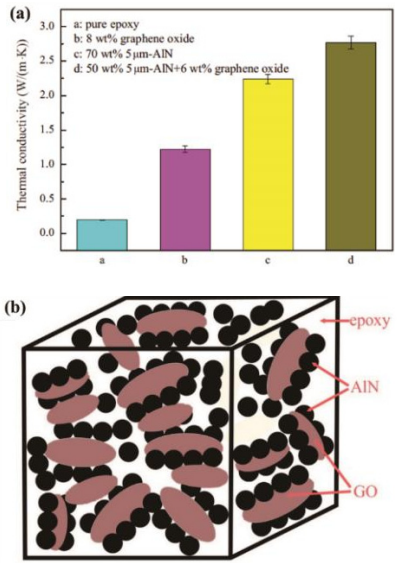

Figure 10. Thermal conductivities of adhesives, and (b) schematic of GO acting as bridge in the matrix filled with AlN particles[58].

4. 결 론

본 논문에서는 탄소재료/고분자 복합재의 열전도도 향상을 위하여 도입된 다양한 전략에 대하여 논의하였다. 탄소재료, 고분자와 같은 비금속 물질은 자유전자가 부족하기 때문에 주로 포논을 통하여 열이 전달된다. 따라서 탄소재료의 결정성 및 구조 제어와 매트릭스 수지 내의 배향성 제어, 열적 네트워크 형성 제어 등을 통하여 복합재 내 포논 이동과 포논의 산란 제어에 대하여 중점적으로 기술하였다. 효과적인 포논 이동을 위해서는 포논산란을 억제하도록 탄소재료의 결정성 향상 및 결점 제어가 1차적으로 중요하며, 거시적인 관점에서 탄소재료의 배열/배향성 및 이에 따른 열적 네트워크 형성을 위한 공정 설계 또한 중요하게 고려해야한다. 최근 이러한 관점에 부합하는 하이브리드 필러 시스템을 적용하여 소량 첨가로부터 높은 열전도도를 갖는 복합재 개발에 관한 연구가 진행되고 있으며, 포논의 이동 및 산란에 대한 시뮬레이션을 통하여 열전도 결과를 예측하여 최적의 재료 및 공정을 설계하는 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 이러한 기술 발전으로부터 열전도성 복합재가 적용될 수 있는 자동차, 항공, 모바일, 디스플레이, 전자부품 산업 등의 다양한 산업분야에 적용될 것으로 예측된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 핵심소재원천기술개발사업(석유계 피치를 활용한 600 W/mK급 방열소재 및 부품 제조기술 개발: 10077710)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. B. Zalba, J. M. Marın, L. F. Cabeza, and H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: Materials, heat transfer analysis and applications, *Appl. Therm. Eng.*, **23**, 251-283 (2003).
2. A. T. Miranda, L. Bolzoni, N. Barekar, Y. Huang, J. Shin, S.-H. Ko, and B. J. McKay, Processing, structure and thermal conductivity correlation in carbon fibre reinforced aluminium metal matrix composites, *Mater. Des.*, **156**, 329-339 (2018).
3. D. H. Sung, M. Kim, and Y.-B. Park, Prediction of thermal conductivities of carbon-containing fiber-reinforced and multiscale hybrid composites, *Compos. B. Eng.*, **133**, 232-239 (2018).
4. J.-H. Kim and Y.-S. Lee, The effects of carbon coating onto graphite filler on the structure and properties of carbon foams, *Carbon Lett.*, **21**, 111-115 (2017).
5. K. M. Lee, M.-J. Kim, H. Jo, S. Y. Yeo, and Y.-S. Lee, The electrical and heating properties of copper-incorporated graphite fibers fabricated using different ultrasonication techniques, *Carbon Lett.*, **24**, 111-114 (2017).
6. M.-S. Park, S. Lee, and Y.-S. Lee, Mechanical properties of epoxy composites reinforced with ammonia-treated graphene oxides, *Carbon Lett.*, **21**, 1-7 (2017).
7. A. Aliyu, A. Abdulkareem, A. Kovo, O. Abubakre, J. Tijani, and I. Kariim, Synthesize multi-walled carbon nanotubes via catalytic chemical vapour deposition method on Fe-Ni bimetallic catalyst supported on kaolin, *Carbon Lett.*, **21**, 33-50 (2017).
8. M. Sajid, I. Hassan, and A. Rahman, An overview of cooling of thermoelectric devices, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **78**, 15-22 (2017).
9. W.-K. Choi, B.-J. Kim, and S.-J. Park, Fiber surface and electrical conductivity of electroless Ni-plated PET ultra-fine fibers, *Carbon Lett.*, **14**, 243-246 (2013).
10. A. E. Fetohi, R. A. Hameed, and K. El-Khatib, Development of electroless Ni-P modified aluminum substrates in a simulated fuel cell environment, *J. Ind. Eng. Chem.*, **30**, 239-248 (2015).
11. F. Tian, H. Li, N. Zhao, and C. He, Catalyst effects of fabrication of carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition, *Mater. Chem. Phys.*, **115**, 493-495 (2009).
12. G.-M. Yoo, S.-G. Lee, and S.-R. Kim, Effect of multi-wall carbon nanotube surface treatment on the interface and thermal conductivity of carbon nanotube-based composites, *Adhesion and Interface*, **11**, 174-180 (2010).
13. Y.-P. Sun, K. Fu, Y. Lin, and W. Huang, Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1096-1104 (2002).
14. J. S. Im, J. G. Kim, S.-H. Lee, and Y.-S. Lee, Enhanced adhesion and dispersion of carbon nanotube in PANI/PEO electrospun fibers for shielding effectiveness of electromagnetic interference, *Colloids Surf. A*, **364**, 151-157 (2010).
15. K. Ji, H. Zhao, J. Zhang, J. Chen, and Z. Dai, Fabrication and electromagnetic interference shielding performance of open-cell foam of a Cu-Ni alloy integrated with CNTs, *Appl. Surf. Sci.*, **311**, 351-356 (2014).
16. H. Deng, L. Lin, M. Ji, S. Zhang, M. Yang, and Q. Fu, Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 627-655 (2014).
17. H. J. Kim, H. Kim, Y. Kim, W. S. Lee, D. H. Yoon, and W. S. Yang, The study of thermal properties of graphene/Cu foam hybrid structures, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **23**, 235-240 (2013).
18. J. Liang, M. C. Saha, and M. C. Altan, Effect of carbon nanofibers on thermal conductivity of carbon fiber reinforced composites, *Procedia Eng.*, **56**, 814-820 (2013).
19. Y. A. Kim, S. Kamio, T. Tajiri, T. Hayashi, S. M. Song, M. Endo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, Enhanced thermal conductivity of carbon fiber/phenolic resin composites by the introduction of carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 093125 (2007).
20. S. T. Viana, V. K. Scariot, A. Provensi, G. M. O. Barra, and J. R. Barbosa, Fabrication and thermal analysis of epoxy resin-carbon fiber fabric composite plate-coil heat exchangers, *Appl. Therm. Eng.*, **127**, 1451-1460 (2017).
21. T. Nomura, K. Tabuchi, C. Zhu, N. Sheng, S. Wang, and T. Akiyama, High thermal conductivity phase change composite with percolating carbon fiber network, *Appl. Energy*, **154**, 678-685 (2015).
22. C. Ji, C. Yan, Y. Wang, S. Xiong, F. Zhou, Y. Li, R. Sun, and C.-P. Wong, Thermal conductivity enhancement of CNT/MoS_2/graphene-epoxy nanocomposites based on structural synergistic effects and interpenetrating network, *Compos. B. Eng.*, **163**, 363-370 (2019).
23. Y. Li, X. Tian, W. Yang, Q. Li, L. Hou, Z. Zhu, Y. Tang, M. Wang, B. Zhang, T. Pan, and Y. Li, Dielectric composite reinforced by *in-situ* growth of carbon nanotubes on boron nitride nanosheets with high thermal conductivity and mechanical strength, *Chem. Eng. J.*, **358**, 718-724 (2019).
24. B. Tang, G. Hu, H. Gao, and L. Hai, Application of graphene as filler to improve thermal transport property of epoxy resin for thermal interface materials, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **85**, 420-429 (2015).

25. X. Shen, Z. Wang, Y. Wu, X. Liu, and J.-K. Kim, Effect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites, *Carbon*, **108**, 412-422 (2016).
26. H. Im and J. Kim, Thermal conductivity of a graphene oxide-carbon nanotube hybrid/epoxy composite, *Carbon*, **50**, 5429-5440 (2012).
27. Y.-X. Fu, Z.-X. He, D.-C. Mo, and S.-S. Lu, Thermal conductivity enhancement of epoxy adhesive using graphene sheets as additives, *Int. J. Therm. Sci.*, **86**, 276-283 (2014).
28. L. M. Veca, M. J. Meziani, W. Wang, X. Wang, F. Lu, P. Zhang, Y. Lin, R. Fee, J. W. Connell, and Y.-P. Sun, Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity, *Adv. Mater.*, **21**, 2088-2092 (2009).
29. N. Wei, L. Xu, H. Q. Wang, and J. C. Zheng, Strain engineering of thermal conductivity in graphene sheets and nanoribbons: A demonstration of magic flexibility, *Nanotechnology*, **22**, 105705 (2011).
30. M. Shamsa, W. L. Liu, A. A. Balandin, C. Casiraghi, W. I. Milne, and A. C. Ferrari, Thermal conductivity of diamond-like carbon films, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 161921 (2006).
31. H. Li, S. Dai, J. Miao, X. Wu, N. Chandrasekharan, H. Qiu, and J. Yang, Enhanced thermal conductivity of graphene/polyimide hybrid film via a novel "molecular welding" strategy, *Carbon*, **126**, 319-327 (2018).
32. J. Klett, R. Hardy, E. Romine, C. Walls, and T. Burchell, High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: Effect of precursor on structure and properties, *Carbon*, **38**, 953-973 (2000).
33. S.-S. Park, S.-P. Han, Y.-H. Jeon, J.-Y. Kim, and N.-J. Kim, A comparative study on the characteristics of nanofluids to the shape of graphene and carbon nanotube, *J. Korean Solar Energy Soc.*, **33**, 99-106 (2013).
34. N. Joseph, C. Janardhanan, and M. T. Sebastian, Electromagnetic interference shielding properties of butyl rubber-single walled carbon nanotube composites, *Compos. Sci. Tech.*, **101**, 139-144 (2014).
35. G.-H. Kang, K. Seong, M. Kim, I. G. Kim, I. C. Bang, H. W. Park, and Y.-B. Park, Thermoelectric composites based on carbon nanotubes and micro glass bubbles, *Compos. Res.*, **28**, 70-74 (2015).
36. J. Kim, H. Im, and J. Kim, The effect of surface modification on the disperisibilities and the thermal conductivities of single-walled carbon nanotube (SWCNT)/epoxy composites, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 266-271 (2011).
37. J. H. Lin, Z. I. Lin, Y. J. Pan, C. K. Chen, C. L. Huang, C. H. Huang, and C. W. Lou, Improvement in mechanical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of PVA-based composites: Synergistic effect between graphene nano-sheets and multi-walled carbon nanotubes, *Macromol. Mater. Eng.*, **301**, 199-211 (2016).
38. D. Xing, L. Lu, W. Tang, Y. Xie, and Y. Tang, An ultra-thin multilayer carbon fiber reinforced composite for absorption-dominated EMI shielding application, *Mater. Lett.*, **207**, 165-168 (2017).
39. Z. Chen, C. Xu, C. Ma, W. Ren, and H.M. Cheng, Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding, *Adv. Mater.*, **25**, 1296-1300 (2013).
40. S. Kuester, G. M. Barra, J. C. Ferreira Jr, B. G. Soares, and N. R. Demarquette, Electromagnetic interference shielding and electrical properties of nanocomposites based on poly (styrene-b-ethylene-ran-butylene-b-styrene) and carbon nanotubes, *Eur. Polym. J.*, **77**, 43-53 (2016).
41. J. Fukai, M. Kanou, Y. Kodama, and O. Miyatake, Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers, *Energy Convers. Manage.*, **41**, 1543-1556 (2000).
42. J. Liu, W. Qu, Y. Xie, B. Zhu, T. Wang, X. Bai, and X. Wang, Thermal conductivity and annealing effect on structure of lignin-based microscale carbon fibers, *Carbon*, **121**, 35-47 (2017).
43. C.-W. Nan, G. Liu, Y. Lin, and M. Li, Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3549-3551 (2004).
44. T. S. Gspann, S. M. Juckes, J. F. Niven, M. B. Johnson, J. A. Elliott, M. A. White, and A. H. Windle, High thermal conductivities of carbon nanotube films and micro-fibres and their dependence on morphology, *Carbon*, **114**, 160-168 (2017).
45. D. Hu, W. Gong, J. Di, D. Li, R. Li, W. Lu, B. Gu, B. Sun, and Q. Li, Strong graphene-interlayered carbon nanotube films with high thermal conductivity, *Carbon*, **118**, 659-665 (2017).
46. S. Zhang, L. Gao, J. Han, Z. Li, G. Zu, X. Ran, and Y. Sun, Through-thickness thermal conductivity enhancement and tensile response of carbon fiber-reinforced polymer composites, *Compos. B. Eng.*, **165**, 183-192 (2019).
47. L. Qiu, H. Zou, N. Zhu, Y. Feng, X. Zhang, and X. Zhang, Iodine nanoparticle-enhancing electrical and thermal transport for carbon nanotube fibers, *Appl. Therm. Eng.*, **141**, 913-920 (2018).
48. B. Fan, Y. Liu, D. He, and J. Bai, Enhanced thermal conductivity for mesophase pitch-based carbon fiber/modified boron nitride/epoxy composites, *Polymer*, **122**, 71-76 (2017).
49. S. Ganguli, A. K. Roy, and D. P. Anderson, Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites, *Carbon*, **46**, 806-817 (2008).
50. Z. Wang, R. Qi, J. Wang, and S. Qi, Thermal conductivity improvement of epoxy composite filled with expanded graphite, *Ceram. Int.*, **41**, 13541-13546 (2015).
51. M. H. Tsai, I. H. Tseng, J. C. Chiang, and J. J. Li, Flexible polyimide films hybrid with functionalized boron nitride and graphene oxide simultaneously to improve thermal conduction and dimensional stability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 8639-8645 (2014).
52. S. Y. Mun, H. M. Lim, and D.-J. Lee, Thermal conductivity of a silicon carbide/pitch-based carbon fiber-epoxy composite, *Thermochim. Acta*, **619**, 16-19 (2015).
53. W. Fan, J.-l. Li, Y.-y. Zheng, T.-j. Liu, X. Tian, and R.-j. Sun, Influence of thermo-oxidative aging on the thermal conductivity of carbon fiber fabric reinforced epoxy composites, *Polym. Degrad. Stab.*, **123**, 162-169 (2016).
54. S.-Y. Yang, C.-C.M. Ma, C.-C. Teng, Y.-W. Huang, S.-H. Liao, Y.-L. Huang, H.-W. Tien, T.-M. Lee, and K.-C. Chiou, Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites, *Carbon*, **48**, 592-603 (2010).
55. A. Moisala, Q. Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 1285-1288 (2006).
56. W. Yu, L. Wang, Y. Qi, L. Chen, L. Wang, and H. Xie, The influence of nitrogen doping on thermal conductivity of carbon nanotubes, *Thermochim. Acta*, **617**, 163-168 (2015).
57. L. Wang, H. Qiu, C. Liang, P. Song, Y. Han, Y. Han, J. Gu, J. Kong, D. Pan, and Z. Guo, Electromagnetic interference shielding MWCNT-Fe_3O_4@Ag/epoxy nanocomposites with satisfactory thermal conductivity and high thermal stability, *Carbon*, **141**, 506-514

(2019).
58. W. Yuan, Q. Xiao, L. Li, and T. Xu, Thermal conductivity of epoxy adhesive enhanced by hybrid graphene oxide/AlN particles, *Appl. Therm. Eng.*, **106**, 1067-1074 (2016).
59. H. Wang, S. Wang, W. Lu, M. Li, Y. Gu, Y. Zhang, and Z. Zhang, Through-thickness thermal conductivity enhancement of graphite film/epoxy composite via short duration acidizing modification, *Appl. Surf. Sci.*, **442**, 170-177 (2018).