

碳纤维/聚醚醚酮单向带各向异性导电行为的尺度效应



分享本文

张金纳¹, 王朝阳¹, 朱世杰¹, 杨向涛¹, 吴海宏^{*1,3}, 黄明²

(1. 河南工业大学 碳纤维复合材料国际合作实验室, 郑州 450001; 2. 郑州大学 橡塑模具国家工程中心, 郑州 450003;

3. 郑州仿弦新材料科技有限公司, 郑州 450001)

摘要: 具有导电各向异性的高分子复合材料 (ACPCs) 在场发射装置及传感器设计领域具有重要应用。常规的 ACPCs 很难获得超大导电各向异性系数, 且力学性能有限。本文采用碳纤维 (CF) 宽展、表面浸润与树脂复合一体化超薄热塑性单向带制备方法, 制备厚度为 0.04 mm 和 0.1 mm 的 CF 增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 复合材料单向带, 以 PEEK 纤维为纬线制备 CF/PEEK 复合材料单向编织布, 采用热成型工艺制备 CF/PEEK 复合材料单向层合板。利用数字万用表和霍尔效应系统测试层合板面内及厚度方向的电阻率和面内的电子迁移率; 采用超景深显微镜观察 CF/PEEK 复合材料单向层合板面内和厚度方向的纤维排列形貌。结果表明, 超薄 CF/PEEK 复合材料单向层合板面内 (纤维方向与横向) 导电率之比高达 377, 而面内横向和厚度方向的导电率之比接近 1, 表明 CF/PEEK 复合材料获得了良好的横观各向同性; 超薄化 CF/PEEK 复合材料的面内电子迁移行为同样具有巨大的各向异性, 这一结果为 CF/PEEK 复合材料在场发射器件、传感器设计及其灵敏度调控方面提供了实验基础。

关键词: 碳纤维; 聚醚醚酮; 超薄单向带; 导电各向异性; 尺度效应

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)03-0780-08

Thickness effect of anisotropic conductive behavior of carbon fiber/polyetheretherketone unidirectional tape

ZHANG Jinna¹, WANG Chaoyang¹, ZHU Shijie¹, YANG Xiangtao¹, WU Haihong^{*1,3}, HUANG Ming²

(1. Carbon Fiber Composites International Joint Research Lab in Henan, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou

University, Zhengzhou 450003, China; 3. Zhengzhou Fangstring Advanced Material Science and Technology Company Limited, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The conductive anisotropic polymer composites (ACPC) have important applications like field emission devices and electronic sensors. Conventional ACPC are difficult to obtain large conductive anisotropy coefficients and present limited mechanical properties. In this paper, novel technology integrated carbon fiber (CF) spread, surface modification with stacking thermoplastic film was used to prepare CF reinforced polyetheretherketone (CF/PEEK) composite unidirectional tape with thicknesses of 0.04 mm and 0.1 mm. CF/PEEK composite unidirectional woven cloth was prepared with PEEK fiber was used as a binder weft, and CF/PEEK composite unidirectional laminate was prepared by thermoforming process. The in-plane and the thickness directional resistivities of unidirectional laminate were measured by digital multimeter and in-plane electron mobility was tested by Hall effect system. The fiber arrangement within in-planes along the fiber direction and the thickness direction of CF/PEEK composite unidirectional laminate were observed with an ultra-depth microscope. The results show that the in-

收稿日期: 2020-05-06; 录用日期: 2020-06-16; 网络首发时间: 2020-07-13 15:52:31

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200713.004>

基金项目: 国家自然科学基金委-河南省联合基金重点项目 (U1604253); 国家重点研发计划 (2016YFB0101602)

通信作者: 吴海宏, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为碳纤维复合材料结构-功能一体化 E-mail: hwhu@haut.edu.cn

引用格式: 张金纳, 王朝阳, 朱世杰, 等. 碳纤维/聚醚醚酮单向带各向异性导电行为的尺度效应 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(3): 780-787.

ZHANG Jinna, WANG Chaoyang, ZHU Shijie, et al. Thickness effect of anisotropic conductive behavior of carbon fiber/polyetheretherketone unidirectional tape[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(3): 780-787(in Chinese).

plane (fiber direction to transverse direction) conductivity ratio of ultra-thin CF/PEEK composite unidirectional laminate reaches to 377, while conductive ratio in the transverse direction to the thickness direction is close to 1, indicating that thin CF/PEEK composite unidirectional laminate presents transverse isotropic electric performance. The results of electron migration also indicate in-plane huge anisotropic conductivity. The results are important for CF/PEEK composite to be used in field emission devices and electronic sensors.

Keywords: carbon fiber; polyetheretherketone; ultra-thin unidirectional tape; conductive anisotropy; thickness effect

各向异性导电聚合物复合材料 (ACPC) 在不同方向上具有不同的电导率^[1-6], 在集成电路、传感器件、场发射器件等领域具有非常广阔的应用潜力^[1,7]。Li 等^[8]利用电场诱导取向法制备了螺旋藻状螺旋金属 Ag/聚二甲硅氧烷 (PDMS) 复合材料, 当螺旋藻结构对齐时, 对齐方向的导电率 (0.1 S/cm) 与厚度方向的导电率 (10^{-9} S/cm) 之比为 10^8 , 在高可靠性的电气互连和微型集成电路中具有广阔的应用前景, 但整体导电率有待提高。Wang 等^[9]研究发现, 在多层半导体 GaTe 中, 二维晶体 x 、 y 方向的面内导电率之比在数量级上可以从 10^1 调整到 10^3 , 并利用范德华力集成了浮栅结构的超薄各向异性 GaTe 存储器。从不同方向测量时, 原型存储设备显示出方向敏感的多级输出非易失性存储行为。Guo 等^[10]利用具有各向异性导电箔集成到连续碳纤维增强聚合物 (CFRP) 复合材料层合板中, 通过调控电流传输方向大大提高了抵抗大电流冲击性能。

目前, 制备 ACPC 的方法大致可以分为两类: 一类是溶剂法, 包括电磁场诱导组装法、静电纺丝法、导电填料预取向法; 另一类是基于熔融共混的方法, 如多层共挤、剪切诱导自组装、高速薄壁注塑成型、机械拉伸等方法。这两种方法均是利用成形加工过程中导电填料形成的取向度来获得不同程度的各向异性电学和力学性能^[11]。但溶剂法存在制备工艺复杂、有机溶剂排放造成的环境污染等问题。而熔融共混法虽工艺简单, 但受共混剪切速率的影响, 导电填料特别是纳米导电填料在树脂中不易分散均匀, 使复合材料的渗流阈值较高^[12]。无论是溶液法还是熔融共混法, 由于导电填料的长径比较小, 对树脂的增强效应不显著, 导电复合材料的力学性能不高, 无法满足结构件的强度要求, 且很难获得大的各向异性系数。

连续 CFRP 复合材料具有高比强度、高比模量等优异的力学性能, 被广泛用于航空航天、汽车和能源等行业^[13-14]。但其导电性能并不突出, 特别是在其层合板厚度方向^[15], 从而降低了 CFRP

复合材料的电磁屏蔽性能、耐冲击破坏性和其他电性能^[16-17]。目前, 提高 CFRP 复合材料层合板导电性能的研究主要集中在两方面: 一是对碳纤维 (CF) 进行表面改性, 如在 CF 表面接枝碳纳米管 (CNTs) 或石墨烯^[18]、CF 表面金属化^[19]等; 另一种是在 CFRP 复合材料层间或表面增加导电层, 如导电涂料、导电网等^[20]。Rehbein 等^[21]在 CFRP 复合材料层合板上复合带 Ag 纳米线的尼龙面纱, 横向与厚度方向的导电率之比达到 9.75, 而面内纤维方向与横向导电率之比为 117.6, 导电率各向异性系数有所降低。

随着 CNTs、石墨烯等低维半导体材料的问世, 以 Si、Ge、GaAs 等为代表的常规半导体材料被取代^[22-23]。迁移率是衡量半导体导电性能的重要参数, 其决定半导体材料的导电率, 对半导体器件的工作速度有直接影响^[24]。Cao 等^[25]根据载流子传输通道及其散射机制建立了石墨烯导电率的计算模型, 揭示了石墨烯半导体应用的理论基础。Balci 等^[26]利用石墨烯高迁移率的静电调谐性作为电极, 制备了大面积自适应雷达吸收表面。但 CFRP 复合材料作为半导体材料的研究甚少。

实验研究表明^[27], 减小预浸料的厚度对 CFRP 复合材料单向层合板厚度方向的导电性有明显改善作用, 其根本原因在于预浸料厚度的减小使微观尺度上树脂富集区变小, 分布更均匀, 层间效应弱化。在此基础上, 本文以 CF 增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 热塑性复合材料为研究对象, 通过 CF/PEEK 复合材料预浸带超薄化, 研究其导电各向异性行为, 辅助以对电子迁移率的分析测试, 研究其 ACPC 的响应机制, 为 CF/PEEK 复合材料作为新型半导体材料在场发射器件、传感器、可穿戴设备等领域的应用提供基础。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

12K T800S 碳纤维 (CF), 直径为 5 μm , 拉伸强度为 5.6 GPa, 弹性模量为 280 GPa, 电阻率为 $1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 光威复材。聚醚醚酮 (PEEK) 树脂

薄膜，厚度分别为 0.01 mm 和 0.025 mm，体积电阻率为 $2 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ ，熔融温度为 343°C ，玻璃化转变温度为 143°C ，英国 Victrex 公司。

1.2 复合材料制备

CF/PEEK 复合材料预浸带采用自主研发的 CF 宽展-复合一体化装备制备而成。其主要工艺过程为：

- (1) 将 12K CF 束气动宽展调控纤维排列构形状态，获得实验所需厚度；
- (2) PEEK 薄膜通过上下导向辊导入纤维宽展区，并通过加热辊复合在 CF 宽展带的上下表面，加热温度为 $(260 \pm 3)^\circ\text{C}$ ；
- (3) 精整、冷却、收卷，得到厚度均匀、宽度一致的预浸带。

预浸带 CF 体积分数设定为 50vol%。超薄预浸带厚度为 0.04 mm。为比较，采用相同的工艺制备厚度为 0.1 mm、纤维体积分数相同的预浸带。整个制备过程及制备过程中纤维排列构形变化如图 1 所示。

采用 PEEK 纤维将制备好的 CF/PEEK 复合材料单向预浸带编织成单向织物，其面密度分别为 84 g/m^2 和 240 g/m^2 ，经向带宽度为 18 mm，纬线纤维间距为 20 mm，如图 2 所示。

两层编织布进行单向叠合后通过热成型工艺压制成 CF/PEEK 复合材料单向层合片材。热成型加热温度为 390°C ，压力为 15 MPa，保温保压时间为 2 h，开模温度为 130°C ，两种厚度的样品尺

寸分别为 $200 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 0.06 \text{ mm}$ 和 $200 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 0.18 \text{ mm}$ 。

在片材的中心区域利用水切割分别切取 10 个 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 和 $3 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的样品用于电阻率和电子迁移率测试。测试前用 3000# 的砂纸打磨样品的切割表面，消除切割表面缺陷对性能测试的影响。

1.3 测试与表征

1.3.1 电阻测试及其导电率计算

采用数字万用表 (Tektronix 4050, USA) 测量样品沿纤维方向、横向方向和厚度方向的体积电阻，测量方法如图 3 所示。

根据电阻测量结果，电阻率 ρ 计算如下：

$$\rho = \frac{RA}{L} \tag{1}$$

式中， R 、 A 、 L 分别为样品的测量电阻、横截面积和材料长度。

导电率 σ 为

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} \tag{2}$$

1.3.2 各向异性电子迁移率测试

采用霍尔效应测量系统 (美国 Lake Shore 8404)，采用 Hall bar 方法测量样品沿纤维方向和横向的电子迁移率，其测量原理及测试试样如图 4 和图 5 所示。

在样品的 6 个位置采用钎焊滴钢作为电极。

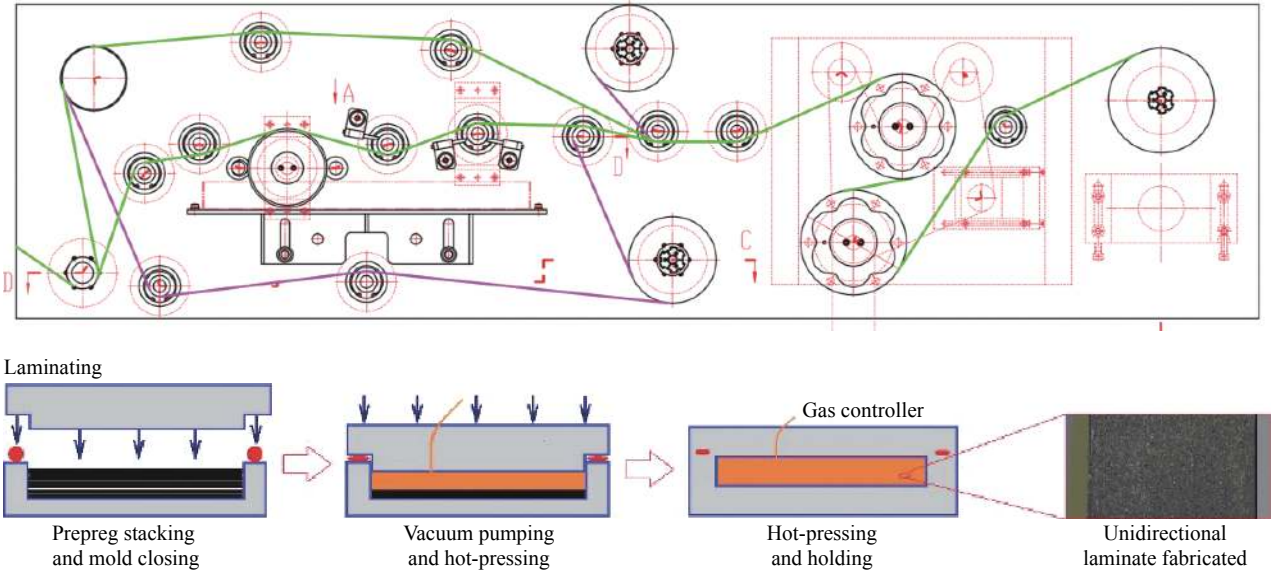


图 1 碳纤维增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 复合材料单向预浸带和片材制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of carbon fiber reinforced polyetheretherketone (CF/PEEK) composite unidirectional prepreg tape and sheet preparation process



图2 CF/PEEK 复合材料单向织物

Fig. 2 CF/PEEK composite unidirectional fabric

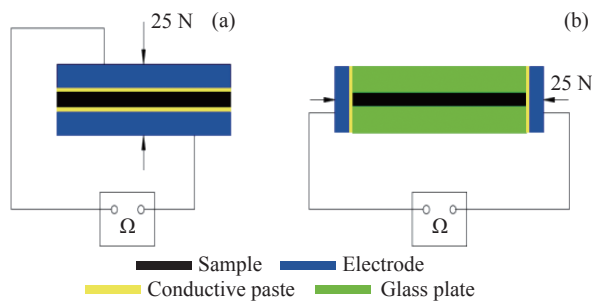


图3 电阻率测试方法示意图

Fig. 3 Schematic diagram of resistivity test method ((a) Thickness direction resistance test; (b) Fiber direction and transverse resistance test))

其中 5、6 是输入电流 I_s 的位置；1、2 是输出 1-2 电压 V_{12} 的位置；3 和 4 是输出 3-4-电压 V_{34} 的位置。将样品贴在霍尔棒上并用导线连接对应的电极点。通过改变电流方向和磁场强度，分别记录输出电压 V_{12} 和 V_{34} 。最后，电子迁移率 μ 计算如下：

$$V_H = \frac{V_{12} + V_{34}}{2} \tag{3}$$

$$n = \frac{I_s B}{etV_H} \tag{4}$$

$$\mu = \frac{1}{\rho en} \tag{5}$$

式中： e 为 1.6×10^{-19} C； n 和 t 分别为载流子浓度和试样厚度。

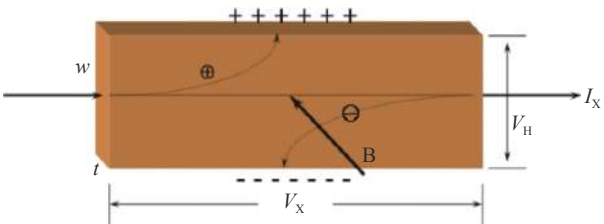


图4 霍尔效应原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of Hall effect

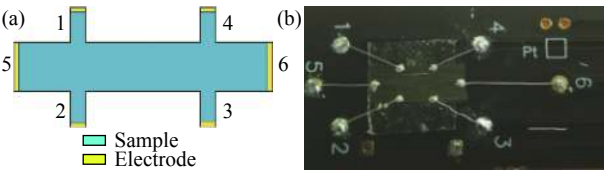


图5 电子迁移率测试样品示意图

Fig. 5 Schematic diagram of electron mobility test sample ((a) Schematic diagram of Hall rod sample; (b) Measured sample))

1.3.3 微观形貌

采用超景深显微镜 (日本 Keyence, VHX-5000) 观察 CF/PEEK 复合材料单向带表面纤维排列状态，用相同的方法观察 CF/PEEK 复合材料层合片材厚度方向纤维的排列状态。

2 结果与讨论

2.1 CF/PEEK 复合材料的导电率

图 6 为 CF/PEEK 复合材料在沿纤维方向、横向方向和厚度方向上的导电率。可知，超薄 CF/PEEK 复合材料单向带的横向和厚度方向导电率平均值均为 0.05 S/cm，横向的导电率与厚度方向的导电率之比为 1，而面内各向异性 (纤维方向与横向) 的导电率之比为 377。而厚度为 0.1 mm 的 CF/PEEK 复合材料的面内导电各向异性比为 357，与超薄 CF/PEEK 复合材料单向带的面向各向异性比接近，但其横向的导电率与厚度方向的导电率之比为 3.8，较超薄 CF/PEEK 复合材料高 3.8 倍，表现出正交各向异性的导电行为。与 Zhao 等^[28] 和 Li 等^[8] 制备的 ACPC 相比，厚度方向的导电率显著提高，其横观各向同性电性能加强。

从图 6 还可以看出，两种 CF/PEEK 复合材料在纤维方向的导电率测试结果偏差范围分别为 ± 1.878 S/cm 和 ± 1.936 S/cm，横向的导电率测试结果偏差范围分别为 ± 0.0079 S/cm 和 ± 0.0081 S/cm，这是由于其 CF 的体积分数相同，而 CF 纤维方向和横向的导电率主要取决于 CF 的体积分数。在厚度方向上，厚度为 0.1 mm 的 CF/PEEK 复合材料

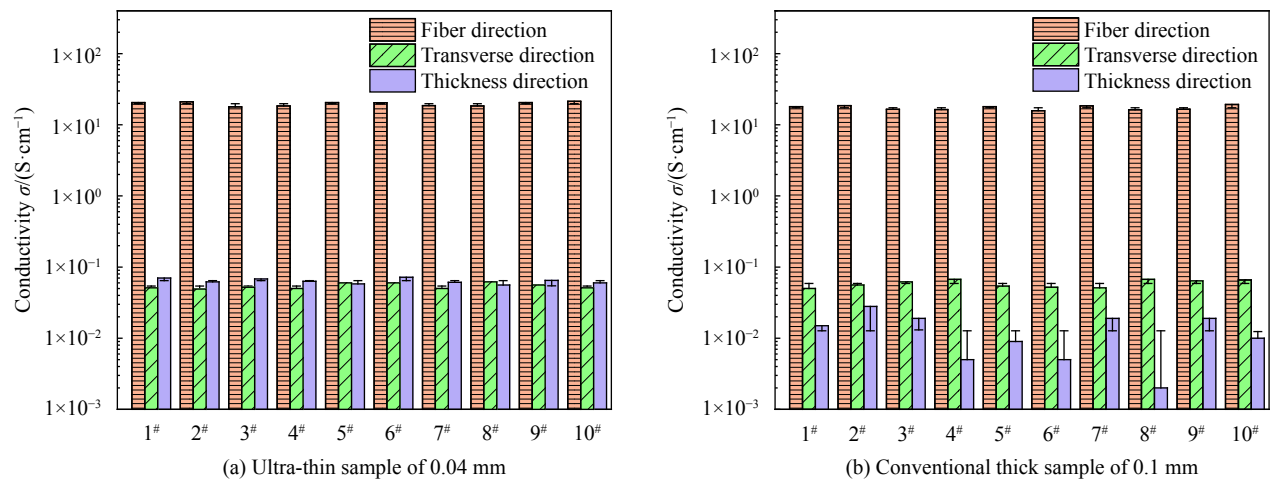


图 6 CF/PEEK 复合材料三个方向的导电率

Fig. 6 Conductivity of CF/PEEK composite along three directions

导电率偏差范围为 $\pm 0.0153 \text{ S/cm}$ ；而厚度为 0.04 mm 的 CF/PEEK 复合材料导电率偏差为 $\pm 0.0105 \text{ S/cm}$ 。两者相比可知，CF/PEEK 复合材料预浸料减薄有利于改善其厚度方向导电性能的均匀性。

2.2 CF/PEEK 复合材料的各向异性电子迁移率

图 7 为 CF/PEEK 复合材料的平均面内载流子迁移率。可知，厚度为 0.04 mm 的 CF/PEEK 复合材料在纤维方向的电子迁移率高达 $1\,412 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，高于本征半导体硅的电子迁移率 ($1\,350 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[29]。计算得出面内电子迁移率的各向异性比值为 8.75×10^4 ，结果表明，利用其沿纤维方向的高电子迁移率及其各向异性，将在高灵敏度传感器元件设计中具有重要应用，这也是本课题组下一步的研究工作之一。

由于纤维本身良好的导电性，在外加电场作用下，大量的电子沿着纤维方向从试样的一端迅

速迁移到另一端，使 CF/PEEK 复合材料片材沿纤维方向获得高的导电率。而在样品的横向方向，CF 之间存在不同大小的树脂相，其导电行为主要取决于 CF 之间的接触导电及电子迁移击穿树脂的隧道效应^[30-32]。当树脂相的尺寸大于隧道效应的尺度，电子迁移的阻碍作用增强，造成其横向电子迁移率远小于纤维方向，如图 7 所示。这一电子迁移行为使 CF/PEEK 复合材料表现出较大的面内各向异性。由于两种厚度的 CF/PEEK 复合材料片材中 CF 的体积分数相同，因此其面内的导电各向异性及电子各向异性迁移率相差不大，与图 6 的导电率测试结果一致。

2.3 CF/PEEK 复合材料的微观形貌

图 8 为 CF/PEEK 复合材料的微观形貌。从图 8(a) 可以看出，厚度为 0.04 mm 的 CF/PEEK 复合材料表面最大波纹度为 $17 \mu\text{m}$ ，说明 CF 在 CF/PEEK 复合材料厚度方向只要产生 0.0017° ($\tan^{-1}17/10\,000$)，即可在片材层间产生接触点，从而在层间形成导电通道，提高厚度方向复合材料的导电率。由图 8(b1) 可以看到，厚度为 0.04 mm 的 CF/PEEK 复合材料层间树脂富集效应较厚度为 0.1 mm 的 CF/PEEK 复合材料有显著改善。而厚度为 0.1 mm 的 CF/PEEK 复合材料面内波纹度为 $121 \mu\text{m}$ ，说明在纤维穿越层间树脂富集区 (如图 8(b2) 所示) 产生接触所需的偏转角远远大于厚度为 0.04 mm 的 CF/PEEK 复合材料。由图 8(b2) 可以看出，厚度为 0.1 mm 的 CF/PEEK 复合材料片材层间存在明显的树脂富集区，由此引起的层间导电通道少是该复合材料厚度方向导电率较低的重要原因。此

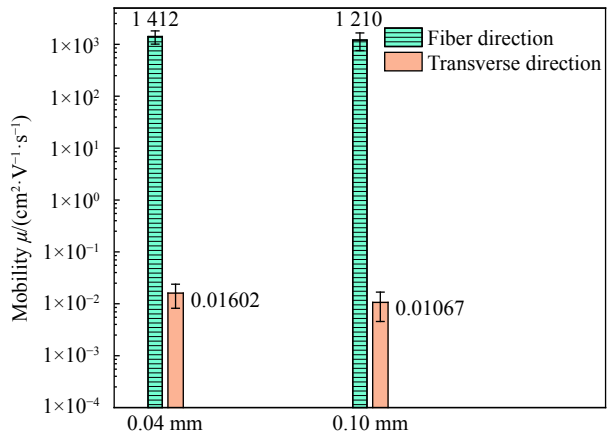


图 7 CF/PEEK 复合材料面内电子的迁移率

Fig. 7 Mobility of electron in plane of CF/PEEK composite

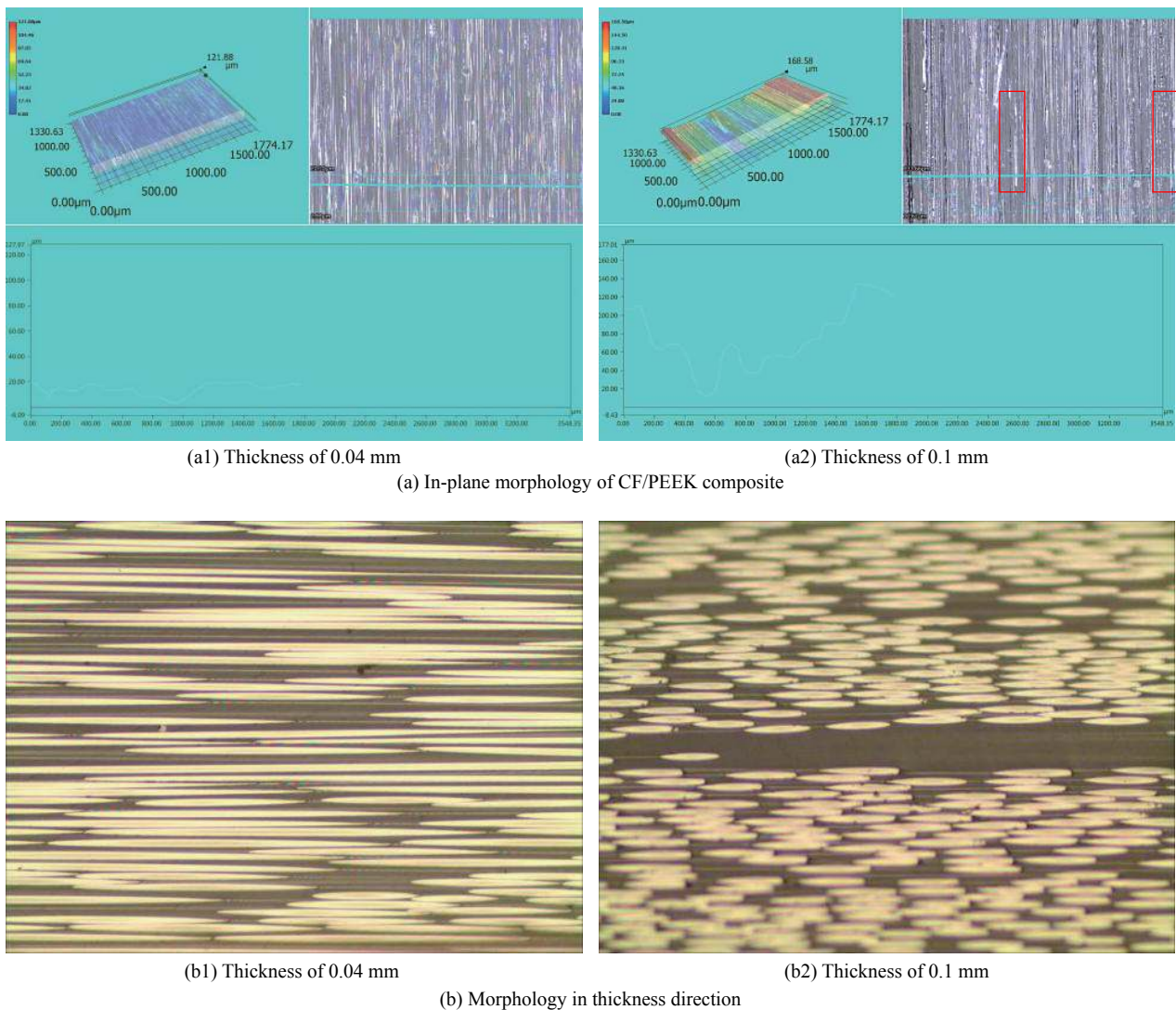


图 8 CF/PEEK 复合材料的微观形貌

Fig. 8 Micro-morphology of CF/PEEK composites

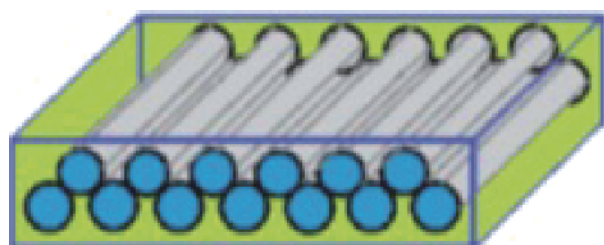
外，厚度为 0.04 mm 的 CF/PEEK 复合材料在单层预浸带中 CF 排列层数少，处于不同空间位置的纤维结构能量起伏变化较小，CF 排列构形结构较为稳定，因此其面内形貌起伏波纹度较小，厚度方向导电率与平均值的偏差范围较小，如图 6(a) 所示。而厚度为 0.1 mm 的 CF/PEEK 复合材料纤维排列的层数是厚度为 0.04 mm 的 CF/PEEK 复合材料的 3~4 倍，纤维空间排列结构能量起伏较大。在成型压力作用下，处于顶层排列位置的纤维容易因挤压而滑移，从而在复合材料内部形成导致微裂纹(如图 8(a2) 方框标记区域)，复合材料内部缺陷增加，使其沿厚度方向的导电率下降，且由于微观结构不均匀性增大，其导电率偏差也有所增加，如图 6(b) 所示。两种 CF/PEEK 复合材料纤

维空间排列模型如图 9 所示。

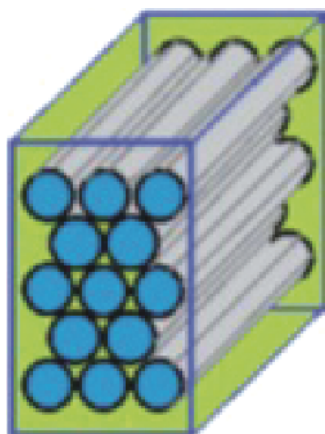
3 结论

(1) 单向预浸带厚度为 0.04 mm 的碳纤维增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 复合材料片材的导电性能表现为横观各向同性；而厚度为 0.1 mm 的 CF/PEEK 复合材料单向预浸带的片材电性能则表现为正交各向异性。

(2) 在纤维体积分数相同的条件下，厚度为 0.04 mm 的 CF/PEEK 复合材料单向预浸带片材面内导电率及电子迁移率各向异性比略高于厚度为 0.1 mm 的 CF/PEEK 复合材料片材。厚度为 0.04 mm 的 CF/PEEK 复合材料沿纤维方向的电子迁移率与硅基半导体相当，在新型高灵敏度传感器元件设计中具有较大的应用潜力。



(a) Stable alignment of CFs



(b) Unstable alignment of CFs

图9 CF空间排列模型

Fig.9 Models of CF alignments

(3) 减小 CF/PEEK 复合材料预浸料的厚度可以提高其层间导电性能, 层间树脂富集对导电性能的不利影响减弱。而厚度较大的预浸料中层间树脂富集效应增强, 微观形貌缺陷增多, 这些因素使其厚度方向的导电性能明显下降。

参考文献:

- [1] WAN J Y, SONG J W, YANG Z, et al. Highly anisotropic conductors[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(41): 1703331-1703339.
- [2] TAWFICK S, VOLDER M D, COPIC D, et al. Engineering of micro- and nanostructured surfaces with anisotropic geometries and properties[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(13): 1628-1674.
- [3] TAI X Y, WU G Z, TOMINGAGA Y, et al. An approach to one-dimensional conductive polymer composites[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(2): 184-189.
- [4] GAO J F, YAN D X, YUAN B, et al. Large-scale fabrication and electrical properties of an anisotropic conductive polymer composite utilizing preferable location of carbon nanotubes in a polymer blend[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(13): 1973-1979.
- [5] KIMURA T, AGO H, TOBITA M, et al. Polymer composites of carbon nanotubes aligned by a magnetic field[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(19): 1380-1383.
- [6] MAO C, HUANG J R, ZHU Y T, et al. Tailored parallel graphene stripes in plastic film with conductive anisotropy by shear-induced self-assembly[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(1): 43-47.
- [7] GAO J F, HUANG H D, YAN D X, et al. Resistivity relaxation of anisotropic conductive polymer composites[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 2013, 52(6): 788-796.
- [8] LI X H, CAI J, SHI Y Y, et al. Remarkable conductive anisotropy of metallic microcoil/PDMS composites made by electric field induced alignment[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(2): 1593-1601.
- [9] WANG H W, CHEN M L, ZHU M G, et al. Gate tunable giant anisotropic resistance in ultra-thin GaTe[J]. *Nature communications*, 2019, 10: 2302.
- [10] GUO Y L, JIA Y X, XU Y Z, et al. Enhanced lightning strike protection of carbon fiber composites using expanded foils with anisotropic electrical conductivity[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 117: 211-218.
- [11] 屈莹莹, 赵帅国, 代坤, 等. 各向异性导电高分子复合材料的研究进展[J]. *塑料工业*, 2012, 40(5): 22-25, 56.
- [12] QU Y Y, ZHAO S G, DAI K, et al. Research progress on anisotropic conductive polymer composites[J]. *China Plastics Industry*, 2012, 40(5): 22-25, 56(in Chinese).
- [13] 张诚, 陈孟奇, 马淳安. 降低导电高分子复合材料渗流阈值的研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2009, 37(2): 76-79.
- [14] ZHANG C, CHEN M Q, MA C A. Research progress of reducing the percolation threshold for conductive composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2009, 37(2): 76-79(in Chinese).
- [15] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave absorption of short carbon fiber/silica composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 788-796.
- [16] 樊玮, 张超, 刘天西. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1): 14-21.
- [17] FAN W, ZHANG C, LIU T X. Research progress of graphene/polymer composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(1): 14-21(in Chinese).
- [18] PARK J B, HWANG T K, KIM H G. Experimental and numerical study of the electrical anisotropy in unidirectional carbon-fiber-reinforced polymer composites[J]. *Smart Materials and Structures*, 2007, 16(1): 57-66.
- [19] 姜恺悦, 张卫东, 邱华, 等. 飞机抗雷击复合材料的研究进展[J]. *粘接*, 2017(11): 60-63.

- JIANG K Y, ZHANG W D, QIU H, et al. Research progress of anti-lightning composite materials for aircraft[J]. *Adhesion*, 2017(11): 60-63(in Chinese).
- [17] 孙晋茹, 姚学玲, 许雯珺, 等. 非破坏雷电流A分量作用下碳纤维复合材料的动态特性[J]. *西安交通大学学报*, 2016, 50(6): 130-135.
- SUN J R, YAO X L, XU W J, et al. Dynamic characteristics of carbon fiber composites under nondestructive lightning current A component[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2016, 50(6): 130-135(in Chinese).
- [18] EL-SAWI I, OLIVIER P A, DEMONT P, BOUGHERARA H. Processing and electrical characterization of a unidirectional CFRP composite filled with double walled carbon nanotubes[J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 73: 19-26.
- [19] KIM K W, HAN W, KIM B S, et al. A study on EMI shielding enhancement behaviors of Ni-plated CFs-reinforced polymer matrix composites by post heat treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 415: 55-60.
- [20] SU Y C, ZHOU B Y, LIU L F, et al. Electromagnetic shielding and corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-P-Cu coatings on polymer/carbon fiber composites[J]. *Polymer Composites*, 2015, 36(5): 923-930.
- [21] REHBEIN J, WIERACH P, GRIES T, et al. Improved electrical conductivity of NCF-reinforced CFRP for higher damage resistance to lightning strike[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 100: 352-360.
- [22] CHAUHAN A K, GUPTA S K, TAGUCHI D, et al. Enhancement of the carrier mobility of conducting polymers by formation of their graphene composites[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(20): 11913-11920.
- [23] FUHRER M S, DURKOP T, GETTY S A, et al. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes[J]. *Nano letters*, 2004, 4(1): 35-39.
- [24] 刘青爽, 刘晓萍. 载流子迁移率测量方法总结[J]. *山西电子技术*, 2009(4): 9, 32.
- LIU Q S, LIU X P. The summary on methods of carrier mobility measuring[J]. *Shanxi Electronic Technology*, 2009(4): 9, 32(in Chinese).
- [25] CAO M S, FANG X Y, YU X X, et al. Temperature- and thickness-dependent electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets[J]. *Physics Letters A*, 2015, 379(37): 2245-2251.
- [26] BALCI O, POLAT E O, KAKENOV N, et al. Graphene-enabled electrically switchable radar-absorbing surfaces[J]. *Nature communications*, 2015, 6: 6628.
- [27] 李世超, 张正, 巴文兰, 等. 超薄预浸料对碳纤维/环氧树脂复合材料导电性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(3): 539-545.
- LI S C, ZHANG Z, BA W L, et al. Effect of ultra-thin prepreg on conductive properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(3): 539-545(in Chinese).
- [28] ZHAO K, LI S S, HUANG M, et al. Remarkably anisotropic conductive MWCNTs/polypropylene nanocomposites with alternating microlayers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 924-935.
- [29] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. 半导体物理学[M]. 第七版. 北京: 电子工业出版社, 2011.
- LIU E K, ZHU B S, LUO J S, et al. The physics of semiconductors[M]. 7th Edition, Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2011(in Chinese).
- [30] YU H, HEIDER D, ADVANI S. A 3D microstructurebased resistor network model for the electrical resistivity of unidirectional carbon composites[J]. *Composite Structures*, 2015, 134: 740-749.
- [31] BODAGHI M, CATALANOTTI G, CORREIA N. On the statistics of transverse permeability of randomly distributed fibers[J]. *Composite Structures*, 2016, 158: 323-332.
- [32] HOLM R. The electric tunnel effect across thin insulator films in contacts[J]. *Journal of Applied Physics*, 1951, 22(5): 569-574.