第 52 卷 第 2 期：801-814 高电压技术 Vol.52, No.2: 801-814
2026 年 2 月 28 日 High Voltage Engineering February 28, 2026
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20250117

抑制聚合物电介质-电极界面缺陷的涂层技术

王 乾[1]，周 颖[1]，王俊林[1]，高岩峰[2]，梁曦东[1]，仵 超[1]
（1. 清华大学电机工程与应用电子技术系，北京 100084;
2. 国网冀北电力有限公司电力科学研究院，北京 100045）

摘 要：能够在电热耦合严酷条件下安全运行的聚合物电介质薄膜电容器是许多关键领域的核心组件，但聚合物分子链间作用力小，与金属电极接触的界面容易形成缺陷，影响电容器的电气强度和可靠性。通过在有机物和金属之间构筑无机缓冲涂层，抑制界面缺陷，也是提升电容器整体性能的有效手段。该文对电介质薄膜表面无机涂层的构筑方法进行了总结，重点介绍了物理气相沉积法、化学气相沉积法、原子层沉积法和溶液自组装法，归纳了不同涂层技术的优缺点，特别是对性能的改善效果以及大规模应用的可行性。研究表明，涂层能够成功抑制聚合物-电极界面的电荷注入，使样品的击穿强度、充放电效率、储能密度、耐高温特性等明显提升。且与纳米颗粒涂层相比，二维片状材料构成的各向异性涂层效果更为突出。对二维涂层改性机理的分析表明，其不仅为电荷沿薄膜厚度方向的注入提供了屏障，也促进了电荷在纳米片界面的能量耗散，还有利于屏蔽局部工艺缺陷。
关键词：电容器；聚合物薄膜；涂层；击穿；电荷输运

Coating Techniques for Suppressing the Defects at Polymer Dielectric-electrode Interface

WANG Qian[1], ZHOU Ying[1], WANG Junlin[1], GAO Yanfeng[2], LIANG Xidong[1], WU Chao[1]
(1. Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. State Grid Jibei Electric Power Co., Ltd. Research Institute, Beijing 100045, China)

Abstract: Film capacitors based on polymer dielectrics, which are able to operate reliably under harsh conditions of electrothermal coupling, are vital components for many areas. However, the interchain force among polymer molecules is weak, which will form defects at its interface with metal electrode and affect the electrical strength and reliability of capacitor. Suppressing the interfacial defects by constructing inorganic buffer coating between polymer and metal becomes an effective approach to improve the overall performance of capacitor. Different fabricating approaches of surface inorganic coating on dielectric film are reviewed, such as physical vapor deposition, chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and self-assembly by solution. The pros and cons are illustrated, especially the improvement effect on performance and the feasibility of large-scale application. The coating successfully impedes the charge injection at polymer-electrode interface, leading to the significant enhancement of breakdown strength, charge-discharge efficiency, energy storage density, and high-temperature resistance. The effectiveness of inorganic coatings made from 2D materials with anisotropic structures, compared to nanoparticle coatings, are more pronounced. The analysis on the enhancement mechanism of 2D coating demonstrates that it not only forms barrier to the charge injection along normal direction, but also provides zigzag pathways for the charge dissipation along tangential direction. Besides, the stack of nanosheets enables a defect-free property.
Key words: capacitor; polymer film; coating; breakdown; charge transport

0 引言

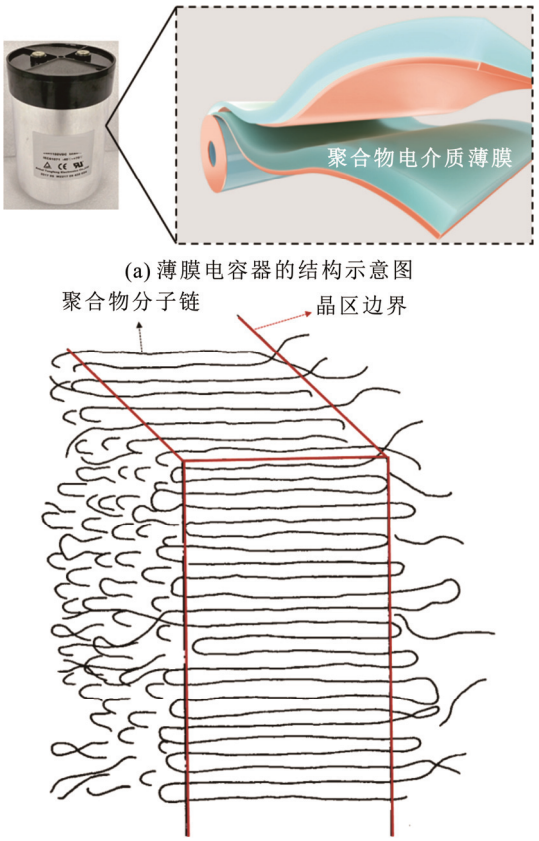
电气化进程的持续深入不断催生出新的用电场景，也对电气装备和器件的性能提出了更复杂的要求[1-3]。柔性直流输电、电气化交通、电磁能装备等关键领域都需要电容器实现快速的电能存储和电力变换[4-6]，以聚合物电介质为基础的金属化薄膜电容器则因其击穿强度高、充放电速率快、可自愈等优点而成为首选[7-9]。随着器件耐压等级的提高、尺寸的压缩以及功率密度的增大，运行状态下热量的积累在所难免，电热耦合严酷条件成为电容器薄膜必须面临的严峻挑战[10-12]。目前薄膜电容器中使用

基金资助项目：北京市自然科学基金(3252020)；清华大学电机系自主创新科研计划(编号略)。
Project supported by Natural Science Foundation of Beijing (3252020), Independent Innovation Research Program of Department of Electrical Engineering, Tsinghua University.

的聚合物电介质主要是双向拉伸聚丙烯(biaxially-oriented polypropylene，BOPP)，其在常规工况下击穿强度高，充放电损耗小[13-15]。然而，当温度升高至 85 ℃左右时其充放电损耗开始显著提升，可靠性降低，升高至 105 ℃左右时便难以继续运行[16-17]。因此在实际使用中，以 BOPP 为基础的薄膜电容器运行电场远低于击穿强度，加上介电常数低，能量密度不足，电容器体积庞大，提升聚合物电介质材料的耐高温和耐强电场特性成为亟待解决的难题。

为此，世界各地的学者尝试了各种不同类型的性能改进方法，包括共混、无机填料掺杂、多层薄膜组合等形式的复合材料[18-20]。这些方法都实现了材料性能的针对性优化，但考虑到现有工艺体系的约束，单一种类的均聚物仍是目前应用前景最为明朗的技术路线。于是，研究人员还尝试了分子修饰、共聚、聚集态调控等方式改进现有聚合物的性质，也取得了一些进展[21-23]。不过整体来看，改进幅度仍然有限，综合考虑能量密度、效率、耐热和长期可靠性等多维度约束后，电热耦合条件下的性能仍不能满足实际需求，设计开发新的分子结构被寄予厚望。清华大学仵超、美国康涅狄格大学 Yang Cao 等人通过模块化的分子设计，在主链中配置饱和基团提高能带带隙、在侧链中配置芳香基团提高玻璃化转变温度，得到的环烯烃聚合物首次突破了既有能带带隙和玻璃化温度的负相关约束，实现了耐高温和耐强电场性能的兼顾[24-27]。相关方法近年来也得到了多位同行的关注和认可[28-31]。

聚合物电介质薄膜本体的改进是提升电容器综合性能的关键一环，而同时，如图 1(a)所示，电容器中的聚合物电介质以微米薄膜的形式存在，厚度小而面积大[32-33]，聚合物电介质与金属电极间的界面也对电容器薄膜的整体性能起着至关重要的影响。例如，电容值为 10 μF 的薄膜电容器中包含的聚合物-电极界面面积可达 5 m^2。聚合物分子链短程有序、长程无序的特点使其在界面处不可避免地存在一些固有缺陷，如图 1(b)所示。而聚合物薄膜在卷绕制成电容器前需要先金属化，即通过蒸镀、溅射等方式在薄膜表面覆盖金属层，使表面变为连通的等电位状态，如图 1(a)所示。此时，聚合物-电极界面处的缺陷便处于“并联”的状态，任一缺陷处的失效都可能造成整个薄膜的击穿。再加上金属化过程中可能会在界面处引入新的缺陷，金属化后的



(a) 薄膜电容器的结构示意图

(b) 聚合物分子链的排列示意图

图 1 薄膜电容器中聚合物-电极界面缺陷的形成示意图

Fig.1 Schematic of the defects in the polymer- dielectric interface of film capacitors

聚合物薄膜界面势垒通常明显低于由材料参数计算得出的理论值[34-36]。在高温和强电场作用下，界面处的电荷不断注入使电导效应呈指数状增强，成为充放电损耗主要来源的同时也引发击穿[37]。而在界面处构建涂层，利用无机物结构的规整性则可以对缺陷形成屏障作用，提高界面势垒，从而抑制界面处的电荷注入[38-39]。并且，在界面处构筑纳米涂层制备复合材料，往往比在基体中掺杂同样含量的填料在工艺上更容易实现[40]。另外，研究表明在电热耦合条件下，界面处还可能存在很强的极化效应，对整体极化有着显著的影响[41]。因此，在聚合物薄膜表面制备涂层，成为进一步提升其电气性能，特别是电热耦合条件下性能的潜在有效手段。

本文对现有电容器薄膜表面涂层的制备方法进行了综述，重点关注了其改性效果以及实现工艺的便捷性。首先介绍了纳米涂层的典型制备方法，即不同类型的气相沉积法。而对涂层材料类型的研究发现，与纳米颗粒形成的涂层相比，二维片状纳米材料形成的各向异性涂层的优势更为突出。因此，

本文又着重介绍了适用于二维纳米材料的涂层制备方法，其中溶液自组装法具有改性效果显著、无需复杂条件、涂覆效果可靠、可应用范围广等优势。然后，本文从不同角度对二维涂层的微观改性机理进行了分析，并对电容器薄膜表面涂层领域的后续研究进行了展望。

1　纳米颗粒涂层的构建方法

在界面涂层的研究之初，研究人员最先关注的是由纳米颗粒构成的涂层，特别是 Al_2O_3、SiO_2 等具有高带隙的氧化物形成的纳米颗粒，其制备过程也相对简单。因此，本节先对纳米颗粒涂层的典型构建方法进行介绍。目前采用较多的是气相沉积法，即先将涂层材料通过一定的处理方式转化为小尺寸的气相颗粒，然后诱导其沉积在样品表面，包括物理气相沉积法(physical vapor deposition，PVD)、化学气相沉积法(chemical vapor deposition，CVD)、原子层沉积法(atomic layer deposition，ALD)等多种形式。

1.1　物理气相沉积法(PVD)

PVD 是最直接的涂层制备方式，即采用物理方法将涂层材料表面气化，然后沉积在基体表面，这一方法已被多位学者应用于电容器薄膜性能的改进[42-44]。并且，利用文献[45]中设计的装置，如图 2 所示，还可以实现对薄膜的卷对卷连续涂覆。首先，原始薄膜先经过氩气产生的等离子体进行表面处理，既去除表面的污秽，也使其具有较高的表面能从而有利于涂层的沉积。然后，薄膜进入涂覆区域。利用射频磁控溅射系统将靶材气化后，借助低压氩气流使气相的靶材沉积到薄膜表面，平均沉积速度为 36 nm/h。涂覆后的薄膜再重新卷绕至另一端。

Al_2O_3 具有宽带隙(约 6.7 eV)、高相对介电常数(约 9)、高热导率(约 30 W/(m·K))和良好的化学稳定性，是制备电容器薄膜涂层的理想靶材[46-47]。利用图 2 中的装置在 BOPP 和聚苯硫醚(polyphenylene sulfide，PPS)薄膜表面涂覆 Al_2O_3 涂层，能够使样品介电性能，特别是高温下的性能取得明显提升。聚合物薄膜的性质以及薄膜电容器的结构决定了充放电过程中产生的焦耳热难以快速消散，热量的积累则会导致材料和器件的性能劣化甚至热失效。因此，电容器薄膜的充放电效率必须维持在很高的水平，90%或 95%充放电效率下的放电能量密度则是判断有效储能密度大小的常用方法。105 ℃下带涂层的 BOPP 薄膜的 90%效率放电能量密度达到了

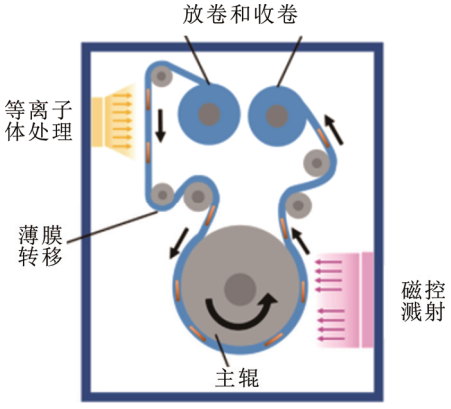


图 2　可实现卷对卷连续 PVD 涂层制备的装置示意图[45]

Fig.2　Schematic of the experimental setup which enables the continuous roll-to-roll manufacture of PVD coating[45]

6.18 J/cm³，不仅远高于该 105 ℃下原始 BOPP 的 2.47 J/cm³，也高于室温下原始 BOPP 的 5.29 J/cm³。并且，涂覆后的样品仍具有自愈特性，即发生击穿后，击穿点附近的电极和涂层都随之气化，基体的碳化区域被隔离，避免了导电通道的形成。于是样品可以在整体性能略微下降的情况下继续承受高压，这也是 BOPP 应用于电容器的重要优势之一[48]。该研究表明，引入界面涂层后的复合薄膜仍可能保持基体的自愈特性，这对涂层的应用是十分有利的。

Al_2O_3 的高介电常数使得涂覆后的 PPS 薄膜的介电常数也有所提高，如图 3(a)所示，且弥散系数减小，即介电常数的稳定性增强。同时，PPS 在不同温度下的击穿强度(依据威布尔分布得出的 63.2%概率击穿强度)在涂覆后都有了明显提升，如图 3(b)所示。在这二者的共同影响下，样品在 150 ℃下的 90%效率放电能量密度从 2.0 J/cm³ 大幅提升至 5.4 J/cm³，并在 200 ℃下仍有 2.5 J/cm³。原始 PPS 在 150 ℃和 400 MV/m 的电热耦合条件下充放电循环不足 20 000 次便发生击穿，而在涂覆后可承受 50 000 次循环。

1.2　化学气相沉积法(CVD)

CVD 的基本原理为先使反应前驱体扩散并吸附至待涂覆的基体表面，然后在基体表面发生化学反应形成沉积物[49-51]。但是，其制备过程往往需要很高的反应温度，因此难以直接将电容器薄膜用作基体，而是先利用 CVD 在耐高温基体上制备涂层，再将涂层转移至聚合物薄膜表面。文献[52]中便介绍了这样一种方法，如图 4(a)所示。具体来说，以氨硼烷作为反应前体，使其在 120 ℃下升华后通入

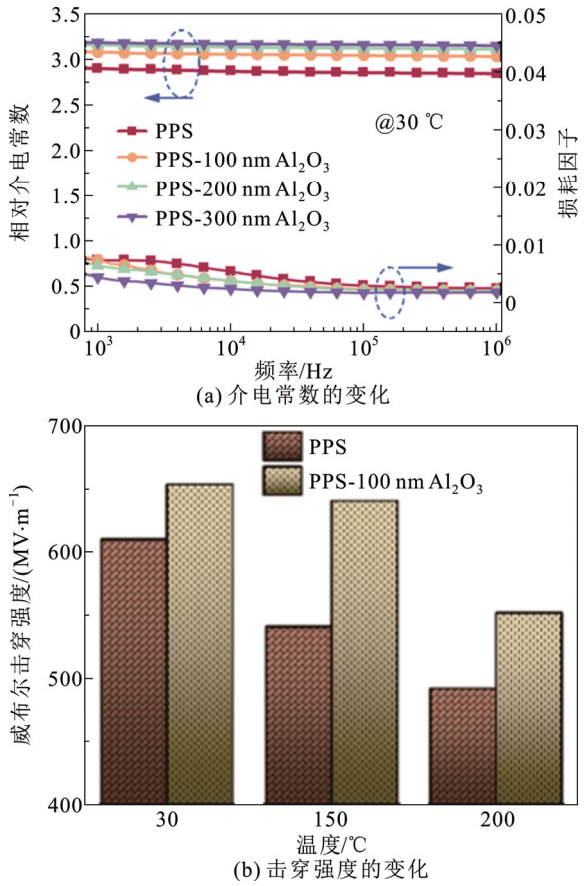


图 3 PVD 制备的 Al_2O_3 涂层对 PPS 薄膜性能的影响[45]

Fig.3 Influence of Al_2O_3 coating fabricated by PVD on the characteristics of PPS film[45]

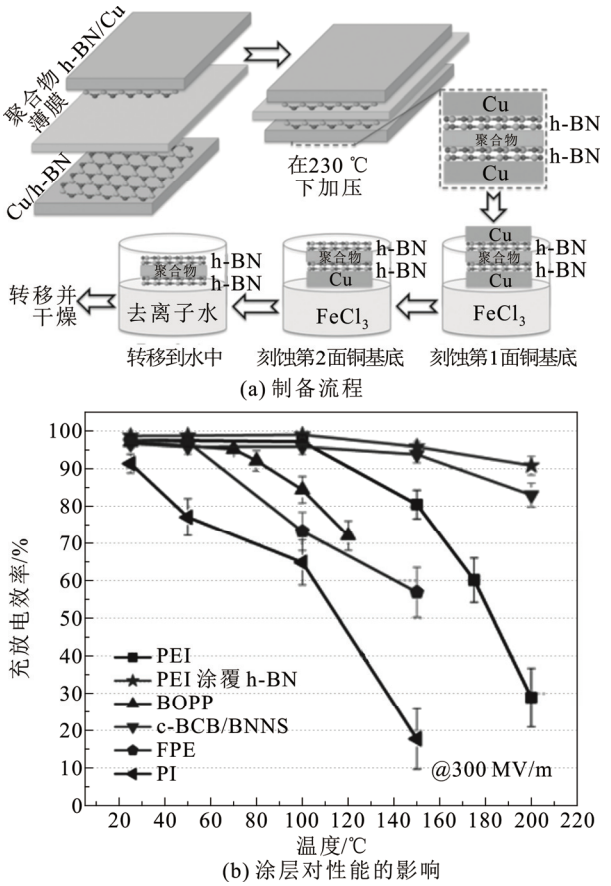


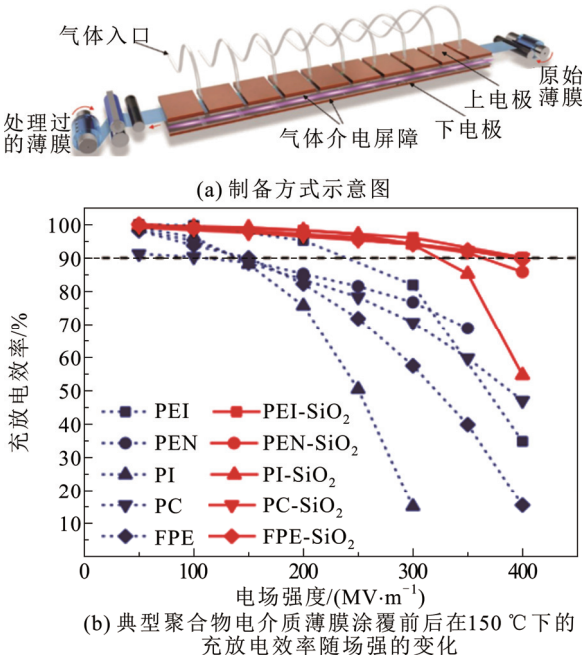
图 4 采用 CVD 制备 *h*-BN 涂层的流程及涂层对 PEI 薄膜性能的影响[52]

Fig.4 Preparation process of *h*-BN coating by CVD and its influence on the characteristics of PEI film[52]

反应腔体。然后，在氢气和氮气的氛围中以及 1 050 ℃的高温下，铜质基体表面不断形成六方氮化硼(hexagonal boron nitride，*h*-BN)沉积层。接下来，用两片表面沉积有 *h*-BN 的铜片夹紧待涂覆的聚醚酰亚胺(polyetherimide，PEI)薄膜，并在 230 ℃(略高于 PEI 的玻璃化温度)和 346 6372 Pa 气压下热压处理 30 min。最后，利用三氯化铁溶液在 50 ℃下将两侧的铜质基体充分蚀刻，再用去离子水冲洗掉薄膜表面残余的蚀刻溶液，便得到了带有 *h*-BN 涂层的 PEI 薄膜。

由于 *h*-BN 带隙(5.97 eV)明显高于 PEI(3.16 eV)，且 *h*-BN 的电子亲和能(<0)明显低于 PEI(2.17 eV)，因此涂覆后界面处的势垒由 2.93 eV 大幅提升至 5.10 eV，使得样品耐电热耦合条件的能力显著增强，如图 4(b)所示。在 200 ℃和 400 MV/m 下的充放电效率从原始薄膜的 29%大幅提升至涂覆后的 93%，在 150 ℃和 200 MV/m 下的电阻率提高了一个数量级以上(从 2.34^{12} Ω·m 提升至 3.69^{13} Ω·m)。100 ℃下的 90%效率放电能量密度达到 2.93 J/cm^3，不仅高于原始 PEI(2.35 J/cm^3)，也高于 BOPP (0.56 J/cm^3)和聚酰亚胺(polyimide，PI)(0.45 J/cm^3)。

不过，显而易见的是，上述制备过程仍然需要转移涂层、高温处理、蚀刻原始基体等一系列操作，不仅可能对薄膜造成损伤，也难以实现规模化生产。而利用等离子体增强化学气相沉积法(plasma-enhanced chemical vapor deposition，PECVD)，则能够同时实现制备温度的降低和制备效率的提高。制备流程如图 5(a)所示[53]。将卷绕好的待涂覆薄膜伸出并在制备区域内充分伸展，然后将生成所需的前体材料四乙氧基硅烷(tetraethoxysilane，TEOS)通过气体(如氩气)导流进工作区域。两组带状电极分别平行置于薄膜的上下两侧，该结构在施加电压后能够产生介质阻挡放电，从而产生等离子体[54-55]。TEOS 在等离子体的作用下反应生成 SiO_2，并在电场的作用下沉积在薄膜表面。与 Al_2O_3 相似，SiO_2 也具有很高的带隙(约 9 eV)和击穿强度。等离子体的引入使制备过程的温度保持在室温附近，有效保



(a) 制备方式示意图

(b) 典型聚合物电介质薄膜涂覆前后在150 ℃下的充放电效率随场强的变化

图 5　PECVD 的涂层制备方式与应用效果[53]

Fig.5　Process diagram and microstructure of MMT/PVA coating prepared by solution self-assembly method[53]

护了基体并扩大了该方法适用的薄膜种类。同时，这种结构设计使得薄膜能够在电极间连续移动，并在完成涂覆后重新卷绕，实现卷对卷的连续制备。薄膜的移动速度则取决于涂层所需厚度、涂层沉积速率和涂覆区域长度。

测试结果表明，电极与样品之间的界面势垒从3.9 eV(电子)和 1.3 eV(空穴)提升至 4.3 eV(电子)和4.7 eV(空穴)，界面处的电荷注入得以抑制[56]。界面状态的优化也反映在电气性能上，多种聚合物薄膜在涂覆后都取得了明显优化，如图 5(b)所示[53]。例如，BOPP 在 120 ℃下的 90%效率场强从 110 MV/m 大幅提升至 400 MV/m 以上。PI 在温度 150 ℃和 300 MV/m 电热耦合条件下的充放电效率则从 15%跃升至 94%。由于储能密度与场强的平方成正比，可用场强的增大对储能密度的提升作用更为显著：PEI、聚萘二甲酸乙二醇酯(polyethylene naphthalate，PEN)、聚碳酸酯(polycarbonate，PC)、芴聚酯(fluorene polyesters，FPE)薄膜在 150 ℃下的 90%效率放电能量密度在涂覆后分别变为了初始值的 236%、672%、1279%和 644%，效果追平甚至超越了许多无机填料掺杂的复合材料[57]。

1.3　原子层沉积法(ALD)

ALD 是指将物质以单原子膜的形式逐层涂覆在基材上，具有较好的厚度可控性和较低的制备温度[58]。ALD 可以认为是一种特殊的化学气相沉积法，其区别在于，沉积过程中新一层原子膜的化学反应是直接与之前一层相关联的，这种方式使每次反应只沉积一层原子。ALD 的优势在于，其所需的温度远低于 CVD，可以直接在薄膜表面制备涂层。

例如文献[59]中介绍的方法，同样借助等离子体辅助，在聚硫酸盐(polysulfate)薄膜表面利用 ALD 制备 Al_2O_3 涂层，可以实现薄膜介电性能的显著提升。先将反应前体三甲基铝(trimethylaluminum，TMA)通入试验腔体中，然后用气体进行吹扫，最后进行等离子体处理。每次操作涂覆的厚度约为 0.139 nm，重复以上步骤，即可得到预期厚度的涂层。制备温度可以控制在 40 ℃的非高温状态，但仍需要 2 Pa 的低气压环境。

与其他涂层制备方法相比，该方法所需的涂层厚度要小得多[60]，厚度仅为 5 nm 的 Al_2O_3 涂层即可实现聚硫酸盐薄膜介电性能，特别是高温下介电性能的显著提升。界面处电子和空穴的势垒从 2.5 eV 和 1.4 eV 分别提升到了 4.0 eV 和 2.7 eV，使得样品的电气性能随之大幅提升[61-62]。原始薄膜从 25 ℃升高到 150 ℃后击穿强度下降 17.6%，涂覆后的薄膜则仅下降 4.3%。涂覆后 150 ℃下的 95%效率放电能量密度提高了 24%，达到了 8.64 J/cm³，泄漏电流的测量结果则表明，涂覆后的样品电流密度下降了约一个数量级，如图 6(a)所示。并且，从泄漏电流的变化趋势来看，不同场强下电导效应的主导机理并不相同：场强较低时为界面处的肖特基发射，场强较高时则为电介质内部输运受限的跳跃过程。低场强部分拟合直线的斜率 k(反映界面处肖特基发射的强度)在涂覆后出现了明显下降，高场强部分拟合虚线的形状参数(反映电荷的跳跃距离)并没有基本没有变化，说明涂层对样品电导效应的影响仅限于聚合物-电极界面区域。而对涂覆前后极化特性的研究表明，涂层对样品极化特性的影响同样只限于界面区域，不会影响电介质内部的电荷弛豫[41]。

另外，带涂层的聚硫酸盐薄膜还具有自愈特性：在电滞回特性的测量中发生击穿后，样品仍可以继续承受高压，且放电能量密度和充放电效率的下降幅度很小。从微观形貌上来看，如图 6(b)所示，击穿点的周围形成汽化的电极区域，将击穿孔隔开，因此 Au 元素和 C 元素的分布变得不连续。

2 二维纳米片涂层的构建方法

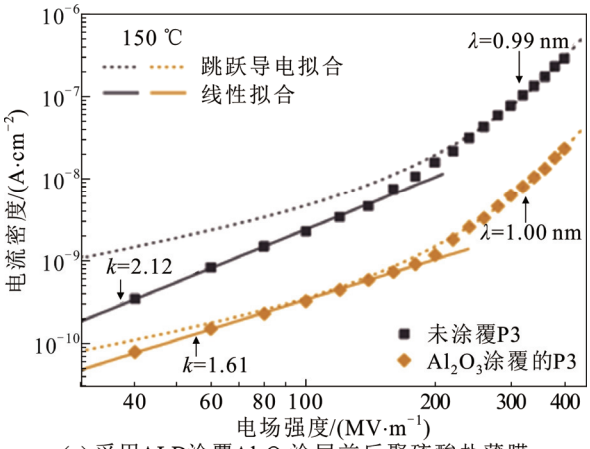
2.1 二维纳米涂层的制备方法

在对气相沉积法的研究中发现，涂层材料的种类对性能有着重要影响。相比于颗粒状的纳米材料，二维片状纳米材料形成的涂层效果更为突出，如 BN 纳米片、层状二氧化钛(monolayer titania，TOML)和蒙脱土(montmorillonite，MMT)纳米片[63-64]。原因在于，二维材料在界面处的有序排列形成的各向异性结构不仅能在法向为电荷注入提供屏障，还能在切向为电荷消散提供路径[65-66]。而如何使纳米尺度的二维材料定向排列形成规整且可靠的结构则是制备中需要重点关注的。

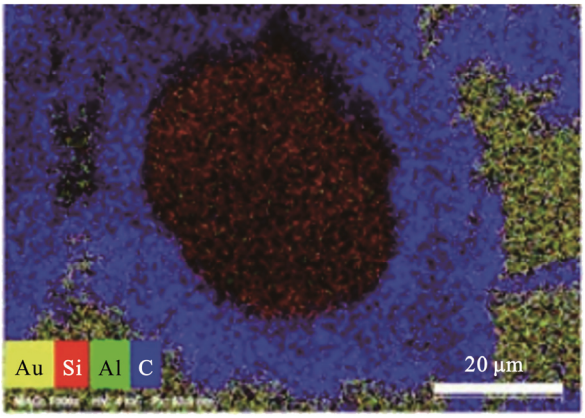
例如，采用前文提到的 PECVD 方法，还可以在 SiO_2 涂层的基础上再制备二维 BN 涂层形成双层涂层[67]。此时，除了各自对电荷注入的抑制作用之外，两涂层还形成一个异质结。其中，SiO_2 中更容易产生氧空位，并处于浅电子施主能级中[68]。于是，SiO_2 中的价带电子便转移至带隙更窄的 BN 中，在双层涂层中形成内置电场。当内置电场的方向与外加电场方向相反时，双层涂层的改性效果更为突出，如图 7 所示。

如前文所述，制备条件复杂的涂层不仅难以实现规模化生产，也限制了可应用的基材种类。并且，严酷条件还可能在制备中引入缺陷，而界面缺陷正是引入涂层的重要原因。因此，除了前文所述的气相沉积法之外，研究人员基于二维材料的特点又提出了一些新的纳米涂层制备方法，借助液相介质进行二维涂层的制备。这类方法不仅工艺上较为简单，液体的流动性也有助于二维纳米片的有序排列。

文献[69]中基于不同液体体系间的自由能差异制备了 BN 二维纳米片涂层，如图 8 所示。先将 BN 超声分散至正己烷中，并利用尖端超声将 BN 剥离为纳米片。接下来将水倒入混合液中，并在水和正己烷分层后用针管在分层界面处加入乙醇。然后，BN 纳米片便逐渐在分界面处自行聚集并铺展开。因为理论计算表明，二维 BN 片在高能油/水界面的铺展能够降低体系的自由能，使得定向排列状态比无序堆叠状态更具有热力学稳定性。此时，将玻璃片伸入混合液后，分界面处的 BN 纳米片可以自发地逐渐扩散到玻璃片上。最后，以干燥后的带有 BN 纳米片的玻璃板为基底，采用流延法或滴涂法制备聚合物薄膜，取下的薄膜表面便涂覆有二维 BN 涂层。



(a) 采用ALD涂覆Al_2O_3涂层前后聚硫酸盐薄膜泄漏电流随场强的变化



(b) 带Al_2O_3涂层的聚硫酸盐薄膜击穿孔附近的元素分布

图 6 采用 ALD 制备的 Al_2O_3 涂层对聚硫酸盐薄膜性能的影响[59]

Fig.6 Influence of Al_2O_3 coating fabricated by ALD on the characteristics of polysulfate film[59]

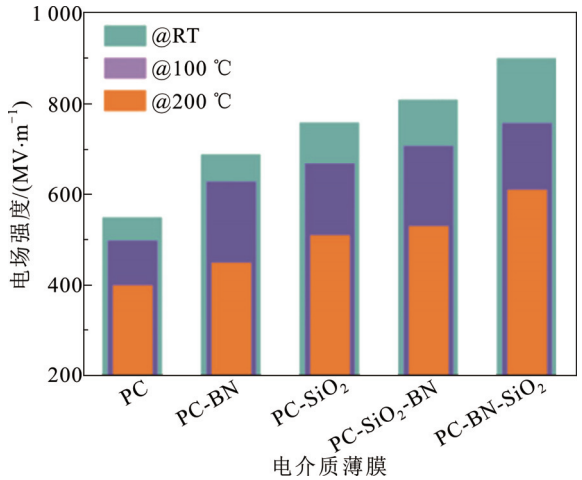


图 7 采用 PECVD 制备的 SiO_2、BN 及 SiO_2/BN 涂层对 PC 薄膜击穿强度的影响[67]

Fig.7 Influences of SiO_2, BN and SiO_2/BN coating fabricated by PECVD on the breakdown strength of PC film[67]

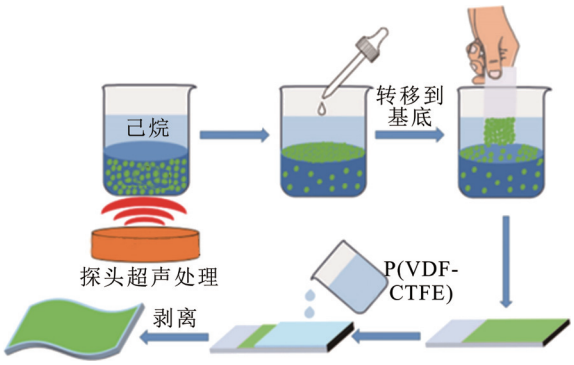
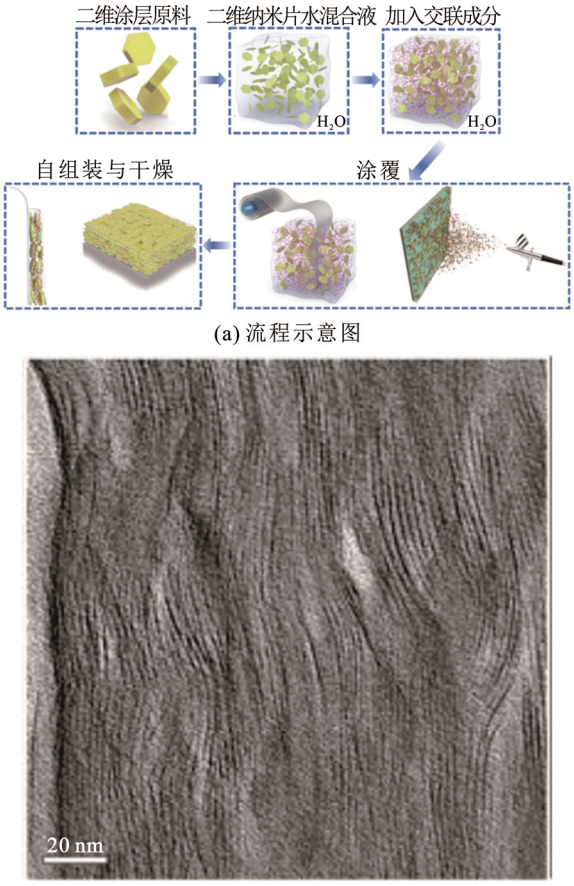


图 8　利用体系间能量差异制备二维 BN 涂层的示意图[69]

Fig.8　Schematic diagram of fabricating 2D BN coatings using energy differences between systems[69]

涂层的引入使聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯薄膜的击穿强度提高，充放电损耗降低，储能密度增大。不过，由于聚偏氟乙烯类聚合物本身的极化损耗很大[70]，改性后的样品损耗仍难以满足电容器的使用需求。与前述方法相比，该方法的工艺最为简单。但该方法仅能实现薄膜单面的涂覆，另一侧的界面势垒仍然较低。并且 BN 涂层与基体之间以及 BN 纳米片互相之间缺少高强度的联接，机械强度仍不够理想。

与之相比，溶液自组装法则可以实现双面的涂层制备，并通过引入合适的交联结构提高涂层的强度，其制备流程如图 9(a)所示[71]。首先，将充分剥离后的 MMT 二维纳米片加入聚乙烯醇(polyvinyl alcohol，PVA)和水的混合液中并使其分散均匀。接下来，将表面亲水处理后的薄膜在混合液中浸涂后取出，置于 60 ℃环境下干燥。由于混合液的粘度较低，附着在薄膜表面的液体很容易形成均匀的薄层。在干燥的过程中，水分不断蒸发、PVA 发生交联、二维纳米片则在重力作用下形成统一的取向。干燥完成后，还可以重复浸涂过程，从而得到预期厚度的涂层。从制备工艺和流程上看，该方法具备连续生产的潜力。最终得到的 MMT 涂层的微观结构如图 9(b)所示，MMT 纳米片的排列高度定向且十分紧密，层间距约为 2.7nm。多达上百层的高度定向排列的有机/无机交替结构不仅为聚合物表面的缺陷提供了屏障，也通过大量冗余避免了涂层中局部缺陷的影响。而其各向异性结构也能加速电荷的横向消散，避免了可能存在的缺陷点处的电荷集中。交联后的 PVA 则扮演了“胶水”的角色，使涂层内部各纳米片之间以及涂层与基体之间的结合均十分紧密，很难在不破坏样品的情况下将涂层从基



(a) 流程示意图

(b) 微观形貌

图 9　溶液自组装法制备二维涂层的流程示意图与微观形貌[71,79]

Fig.9　Process diagram and microstructure of 2Dcoating prepared by solution self-assembly method[71,79]

体上剥离[72]。

溶液自组装法具有相当广泛的适用性。从基体上看，可以利用浸涂法将 MMT/PVA 涂层涂覆在聚丙烯 (polypropylene，PP)、聚乙烯(polyethylene，PE)[71]、聚苯乙烯(polystyrene，PS)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride，PVDF)[73]、纸[74]、纸板[75]、棉纺品[76]等各类聚合物表面。除了 MMT 之外，溶液自组装法也适用于其他二维纳米材料[77]。文献[78]中便采用相同的方法制备了二维 BN 自组装涂层，同样可以涂覆于 BOPP、PI、低密度聚乙烯(low-density polyethylene，LDPE)、聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene，PTFE)等多种基体薄膜。而除了浸涂之外，文献[79]中则采用了更简单的喷涂法制备了铌酸钙($Ca_3(NbO_4)_2$)自组装二维涂层。将配好的 $Ca_3(NbO_4)_2$ 水溶液装入喷枪中，并喷涂至薄膜表面。在 75 ℃下完全干燥后，即实现了二维涂层的制备。单次涂覆的厚度则可由水溶液中 $Ca_3(NbO_4)_2$ 的含量调节。

不过，若想实现溶液自组装法的规模化应用，仍有许多工艺问题值得关注。例如，为使涂层的效果更佳，二维纳米片应尽可能定向有序排列而避免无序的堆叠。因此，实验室制备时需要借助尖端超声等高能手段进行破碎。若采用相同的工艺对大面积的基体薄膜进行涂覆，则对破碎和分散的要求便极为苛刻。同样，当待涂覆的基体面积增大之后，对浸涂、干燥等过程均匀性要求也大幅提高。另外，由于涂覆后的表面状态发生了明显变化，现有的蒸镀等规模化金属化工艺是否适用也是需要确认的。

2.2 溶液自组装涂层对电气性能的提升

将利用溶液自组装法制备的 MMT 涂层应用于 3 种典型的商用聚合物电介质 BOPP、PI 和 LDPE 后，均使材料性能取得了显著提升。如图 10 所示，虽然 3 种电介质薄膜的原始击穿强度存在较大差别，但在涂覆涂层之后，不同特征概率(63.2%、10%和 1%)下的击穿强度都得到了明显提升。LDPE 的 1%概率击穿强度提升最为突出，达到了 45%(从 509 MV/m 提升至 596 MV/m)。即便涂层的厚度减半，击穿强度的提升仍然十分明显。BOPP 极高的击穿强度是其目前在薄膜电容器中广泛应用的重要原因，而涂覆后 BOPP 的 1%概率击穿强度仍能提升 8%。并且击穿特性的形状系数，即拟合直线的斜率也都得到不同幅度的提升，表明击穿的分散性降低。考虑到 1%概率击穿强度和形状系数决定了电容器薄膜实际应用时的最大运行场强，涂覆后的聚合物电介质可靠性有了显著提升。

界面涂层对电荷注入的抑制对于优化电容器薄膜整体的储能特性和可靠性都具有显著的效果。如图 11(a)所示，带有 MMT 涂层的 PI 薄膜在高温强场下的充放电效率有了大幅提升。在 100 ℃下，薄膜的 90%效率电场强度从 280 MV/m 提高到了 380 MV/m(+36%)。150 ℃下的提升效果则更为明显，90%效率电场强度从 188 MV/m 大幅提高到了 314 MV/m(+67%)。可用场强的提高意味着放电能量密度的提高，150 ℃下 90%充放电效率对应的储能密度从 0.48 J/cm^3 大幅提升至 1.3 J/cm^3(2.7 倍)，如图 11(b)所示。

本文主要参考文献中介绍的涂层制备工艺对电容器用聚合物薄膜的击穿强度提升效果汇总于表 1。考虑到温度升高时击穿强度的下降，在对数据进行汇总时尽可能选取了高温下的测试结果。击穿强度的提升也与储能密度、充放电效率等特性的改进密切相关。不过需要说明的是，各参考文献中选用的基体材料和质量、制备流程和参数、测试方法和条件等并非完全相同，因此并不能直接根据击穿强度提升幅度的大小判断涂层效果的优劣。

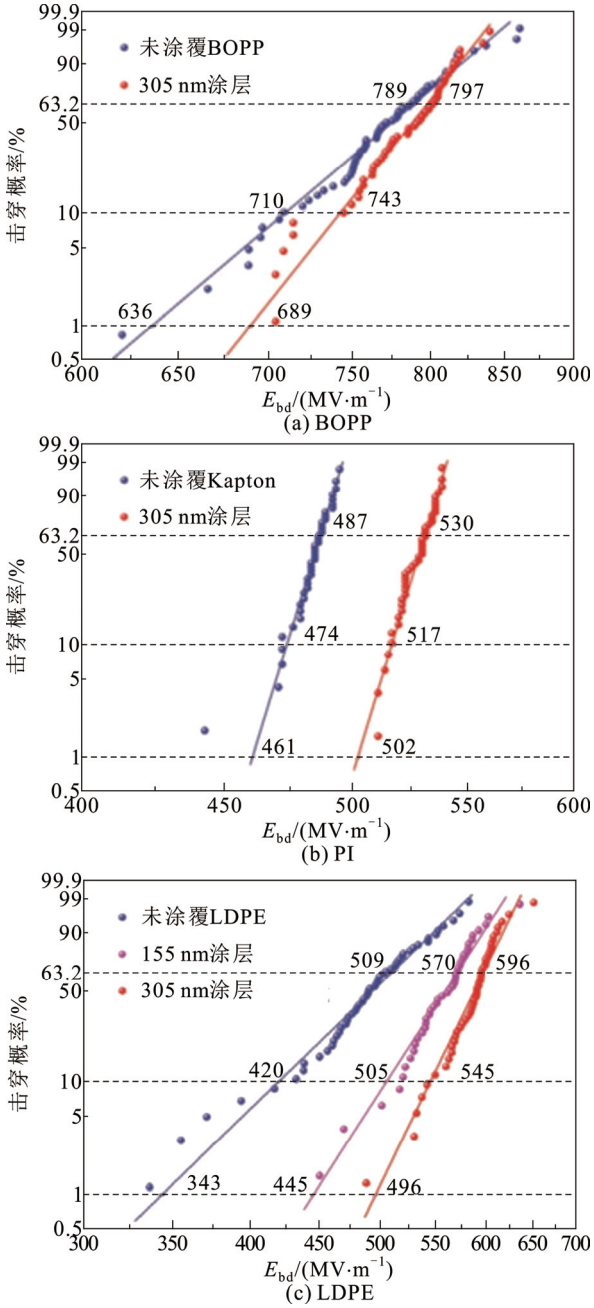
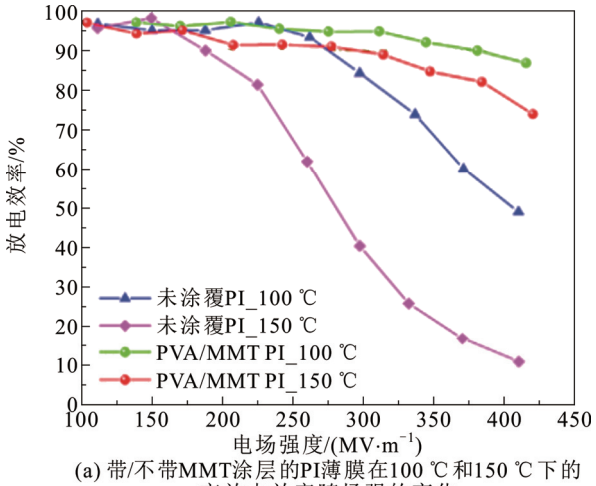


图 10 典型商用聚合物电介质薄膜在涂覆 MMT 自组装涂层前后的击穿特性[71]

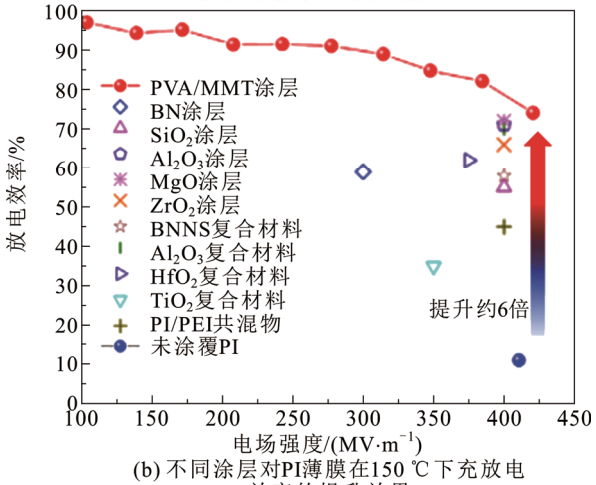
Fig.10 Breakdown characteristics of typical commercial polymer dielectric films in the presence or absence of MMT self-assembled coating[71]

3 界面纳米涂层的改性机理

虽然各种涂层的制备方法不尽相同，但从其改



(a) 带/不带MMT涂层的PI薄膜在100 ℃和150 ℃下的充放电效率随场强的变化



(b) 不同涂层对PI薄膜在150 ℃下充放电效率的提升效果

图 11　MMT 涂层对 PI 薄膜充放电特性的提升

Fig.11　Enhancement on charge-discharge characteristics of PI film by MMT coating

性机理来看是基本相同的。因此，本节便以溶液自组装法制备的 MMT 涂层为例，对界面涂层的改性机理进行分析。

在对各类聚合物薄膜击穿特性的研究过程中发现，击穿强度似乎难以超过 1000 MV/m[80]。这一现象的微观原因在于，强电场下的试验发现，电极-聚合物界面处的势垒显著低于根据电极和样品材料参数确定的理论值，电极中的电子因此可以通过隧穿的方式不断注入电介质内部，从而引发电击穿[81]。也就是说，聚合物薄膜的本征击穿强度，即均匀、纯净的样品在热击穿和电机械击穿的影响可以忽略时表现出的击穿强度，是由电极与聚合物之间的界面特性主导的，而非电介质内部的体积特性，虽然界面特性也与体积特性相关。而界面势垒降低的原因则与聚合物表面的缺陷态有关，这种缺陷并非由杂质等外界因素形成的宏观缺陷，而是由于聚合物

表 1　本文介绍的涂层制备工艺对聚合物薄膜击穿强度的提升效果比较

Table 1　Comparison on the improvement of coating technique introduced in this paper on the breakdown strength of polymer films

工艺	基体材料	涂层材料	测试温度/℃	原始击穿强度/(MV·m⁻¹)	涂覆后击穿强度/(MV·m⁻¹)
PVD	PI	BN	150	425	478[42]
	BOPP	Al_2O_3	125	548	524[43]
	PI	Al_2O_3	150	533	584[44]
	PPS	Al_2O_3	150	541	641[45]
	PEI	Al_2O_3	150	532	524[46]
	PI	Al_2O_3	150	320	454[47]
CVD	BOPP	SiO_2	120	496	584[53]
ALD	Polysulfate	Al_2O_3	150	604	714[28]
	PEI	SiO_2	200	496	574[59]
	PEI	Al_2O_3	200	496	593[59]
	PEI	HfO_2	200	496	604[59]
	PEI	TiO_2	200	496	593[59]
	BOPP	Al_2O_3	140	531	650[60]
溶液自组装	BOPP	MMT	室温	789	797[71]
	PI	MMT	室温	487	530[71]
	PS	MMT	室温	444	645[71]
	BOPP	BN	室温	743	744[77]
	PI	BN	室温	315	346[77]

分子链短程有序、长程无序的特点和半结晶的状态导致的微观缺陷，或者说表面状态的非均匀性。结晶区与非结晶区的交界、分子链的折叠等都可能造成局部状态的变化。并且，界面处的电荷注入也为电导过程提供了条件，使电导损耗是强电场和高温状态下电容器薄膜充放电损耗的主要来源。

根据基于注射势垒的肖特基注射理论，界面处的注射电流密度 J 为：

$$J = B(1-R)T^2 \mathrm{e}^{\frac{-\phi}{k_B T}} \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{e}}{2k_B T}\left(\frac{\mathrm{e}E}{\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{1}$$

其中 B 为常数，计算式为：

$$B=\frac{4\pi emk_B^2}{h^3}=1.20\times10^6\ \mathrm{A/m^2K} \tag{2}$$

式中：R 为反射系数(≤1)；ϕ 为由等效势垒；k_B 为玻耳兹曼常量；e 为元电荷电量；E 为外加电场；ε_0 和 ε_r 分别为真空介电常数和相对介电常数；T 为温度；h 为普朗克常数；ϕ 为注射势垒，其理论值为电介质和电极材料之间的功函数差 ϕ_0。例如，对 PS 薄膜来说涂覆前后分别为 $\phi_{0-\mathrm{PS/metal}}$=0.90 eV 和 $\phi_{0-\mathrm{PS/MMT/metal}}$=1.02 eV。而当施加电压之后，界面处的极化电荷会对电荷注射造成影响，导致有效势垒的降低，即：

$$\phi = \phi_0 - (\frac{eE}{\pi\varepsilon_0\varepsilon_r})^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

在增加涂层后，涂层的引入又会对界面处的场强分布产生影响，按照静电场的分布规律，施加在涂层上的场强 E_{MMT} 可根据涂层与聚合物的介电常数(ε_{MMT} 和 ε_{PS})和厚度(d_{MMT} 和 d_{PS})求得：

$$E_{MMT} = E_{avr} \cdot \frac{\frac{\varepsilon_{PS}}{d_{PS}}}{\frac{\varepsilon_{MMT}}{d_{MMT}} + \frac{\varepsilon_{PS}}{d_{PS}}} \cdot \frac{d_{MMT} + d_{PS}}{d_{MMT}} \tag{4}$$

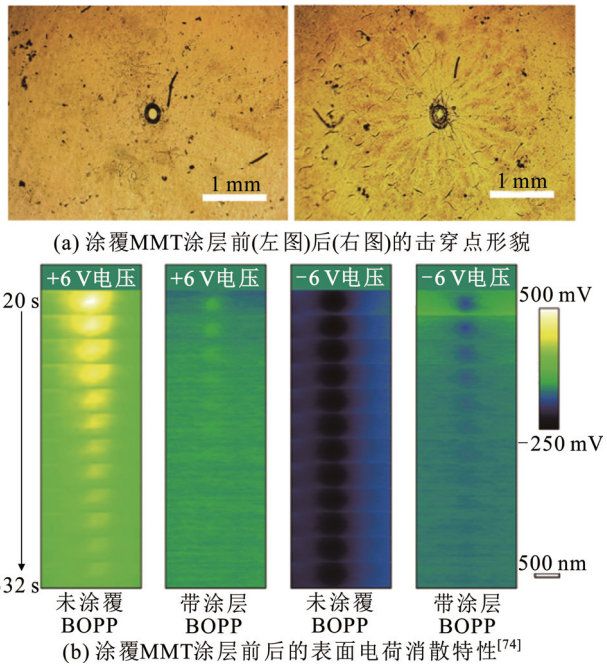
式中： E_{avr} 为施加在涂覆后样品上的平均场强。由于涂层的介电常数较高(约 5.5)，施加在涂层上的场强低于平均场强。因此，涂覆前后的有效势垒的差异比理论值更大。涂覆前通过缺陷隧穿进入电介质内部的方式被有效抑制，而涂层形成的量子陷阱结构虽然理论上可能增加共振隧穿的概率，但隧穿效应实际上会被涂层中周期性存在的非零缺陷抑制[82]。界面势垒的差异也会引起电导特性的变化。势垒较高时，载流子难以进入电介质内部，样品的电导特性由界面肖特基势垒限制传导效应决定。相反，势垒较低时，经过界面进入电介质内部的大量载流子通过跳跃的方式继续运动，使样品内部的跳跃电导成为主导。

另一方面，二维涂层各向异性的结构特点有利于界面电荷沿纳米片平面方向的消散，避免电荷注入聚合物内部。击穿区域形貌的变化便能够反映这一点，如图 12(a)所示。原始薄膜表现为击穿点的单个区域失效。涂覆后的薄膜则能在击穿点周围观察到多条明显的径向痕迹，这是电荷沿着高度定向排列的纳米片和纳米片之间的曲折路径扩散而产生的分支形成的[71]。开尔文力显微镜的测量结果也表明，涂覆后样品表面积聚的电荷更容易消散，如图 12(b)所示。

电介质的击穿过程大致可以分为 3 个阶段。首先，电介质中的电子在外加电场或外部电荷注入的作用下离开初始位置，直至出现第一个“有效电子”。接下来，有效电子在电场中加速，并通过碰撞电离使有效电子数量不断增加。最后，电子数量呈雪崩状迅速增加，并形成长而贯通的导电通道。从上述分析来看，涂层对击穿过程的影响主要体现在第一个阶段，即注入势垒的提高使相同场强下的热电子注入大幅减少。同时，涂层对击穿过程的第二个阶段也有一定的影响，这体现在涂层减少了电荷注入且加速了电荷消散，弱化了空间电荷造成的电场畸变，见图 13，从而减慢了电子数量的增长速度[83]。

4 结论与展望

1）聚合物分子结构的特点使界面处不可避免地存在缺陷，且在金属化后整个界面的众多缺陷同



(a) 涂覆MMT涂层前(左图)后(右图)的击穿点形貌

(b) 涂覆MMT涂层前后的表面电荷消散特性[74]

图 12 BOPP 薄膜在涂覆 MMT 涂层前后的表面电荷运动特性

Fig.12 Surface charge dynamics of BOPP film in the presence or absence of MMT coating[74]

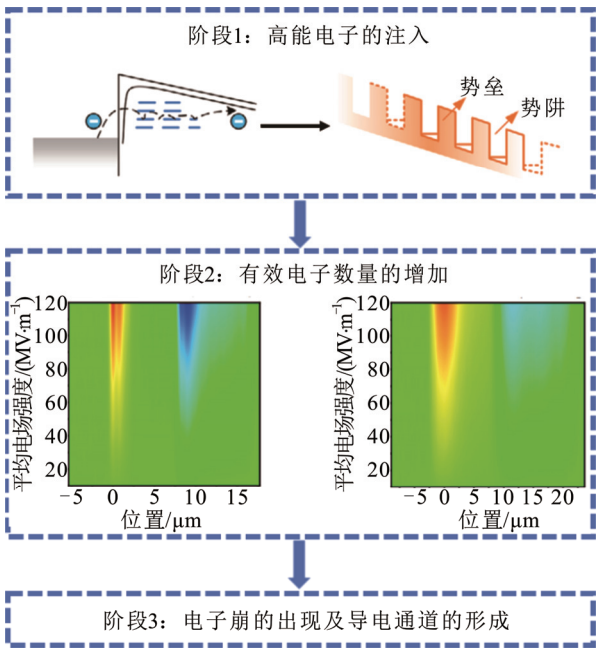


图 13 界面纳米涂层对电介质击穿的影响机理示意图

Fig.13 Schematic diagram of influence mechanism of interfacial nanocoatings on dielectric breakdown

时受到外施电压的作用。缺陷导致的势垒降低使界面处的电荷注入缺少有效的屏障，电导效应成为充放电损耗的主要来源，以及引起击穿的重要因素。

2）研究人员提出了多种在聚合物电介质薄膜表面制备无机涂层的方法，成功抑制了聚合物-电极界面的电荷注入，使样品的击穿强度、充放电效率、储能密度、耐高温特性等取得了明显提升。并且，二维片状材料构成的无机涂层效果更为显著，因为其各向异性的结构不仅为电荷沿法向的注入提供了屏障，也为电荷也切向的消散提供了路径。

3）除了改性效果外，制备工艺则是影响涂层规模化应用前景的关键因素。例如，基于溶液自组装的涂层制备方法不仅改性效果突出，而且无需复杂制备条件、不易引入缺陷、结合强度高、适用范围广。但为了提高二维涂层规模化应用的可行性，后续还应关注二维纳米片的制备与分散、涂层原料和尺寸的选择、适用于涂层表面的金属化工艺等问题。同样，其他在实验室中取得良好改性效果的涂层制备方法，也应综合考虑其与现有薄膜生产工艺的适配性以及制备成本等问题，方能实现其在该领域的规模化应用。

参考文献　References

[1] 周孝信，赵　强，张玉琼，等. “双碳”目标下我国能源电力系统发展趋势分析：绿电替代与绿氢替代[J]. 中国电机工程学报，2024，44(17)：6707-6720.
ZHOU Xiaoxin, ZHAO Qiang, ZHANG Yuqiong, et al. Analysis of the development trend of China’s energy and power system under the dual carbon target: green electricity substitution and green hydrogen substitution[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(17): 6707-6720.

[2] 饶　宏，黄伟煌，郭　铸，等. 提升受端电网稳定性的主动支撑型柔性直流的形态、关键技术与展望[J]. 中国电机工程学报，2024，44(17)：6818-6830.
RAO Hong, HUANG Weihuang, GUO Zhu, et al. Grid-supporting VSC-HVDC for enhancing the stability of receiving end power grid: forms, key technologies, and prospects[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(17): 6818-6830.

[3] 马伟明，鲁军勇. 电磁发射技术的研究现状与挑战[J]. 电工技术学报，2023，38(15)：3943-3959.
MA Weiming, LU Junyong. Research progress and challenges of electromagnetic launch technology[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(15): 3943-3959.

[4] 文劲宇，张浩博，向　往，等. 面向新型电力系统的柔性直流换流器统一控制架构[J]. 中国电机工程学报，2024，44(18)：7068-7083.
WEN Jinyu, ZHANG Haobo, XIANG Wang, et al. Unified high voltage direct current converter control dedicated for new power systems[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(18): 7068-7083.

[5] PENG B, WANG P B, LUO H, et al. Outstanding high-temperature capacitive performance in all-organic dielectrics enabled by synergistic optimization of molecular traps and aggregation structures[J]. Materials Horizons, 2025, 12(4): 1223-1233.

[6] 成　庶，刘嘉文，伍　珣，等. 基于特征提取与误差补偿的金属化薄膜电容器剩余寿命预测[J]. 中国电机工程学报，2022，42(7)：2672-2680.
CHENG Shu, LIU Jiawen, WU Xun, et al. Residual lifetime prediction of metallized film capacitors based on feature extraction and error compensation[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(7): 2672-2680.

[7] 吴　锴，徐子航，张　琛，等. 基于电介质薄膜的器件自愈性能的研究现状[J]. 高电压技术，2024，50(6)：2283-2296.
WU Kai, XU Zihang, ZHANG Chen, et al. Research status of self-healing performance of devices based on dielectric films[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2283-2296.

[8] 冉昭玉，刘雨杭，孟　礼，等. 换流阀高压直流电容聚丙烯材料选型关键参数与方法[J]. 高电压技术，2024，50(6)：2354-2362.
RAN Zhaoyu, LIU Yuhang, MENG Li, et al. Key parameters and methods of polypropylene material selection for HVDC capacitors in converter valves[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2354-2362.

[9] 张云霄，张佳瑞，蔡英健，等. 多物理场下薄膜电容器用聚丙烯材料劣化及诊断方法研究进展[J]. 电工技术学报，2025，40(15)：4905-4926.
ZHANG Yunxiao, ZHANG Jiarui, CAI Yingjian, et al. Research progress on degradation and diagnostic methods of polypropylene materials for film capacitors under multiple physical fields[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2025, 40(15): 4905-4926.

[10] 张天栋，杨连印，张昌海，等. 聚合物基复合薄膜的高温储能性能研究进展[J]. 中国电机工程学报，2021，41(5)：1526-1539.
ZHANG Tiandong, YANG Lianyin, ZHANG Changhai, et al. Research progress on high temperature energy storage performance of polymer-based composite dielectric films[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(5): 1526-1539.

[11] HU D, LUO H, LIU Y, et al. Enhanced high-temperature performance of PEI dielectrics via deep trap energy levels and physically cross-linked effects[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155398.

[12] 李　琦，李曼茜. 高温聚合物薄膜电容器介电材料评述与展望[J]. 高电压技术，2021，47(9)：3105-3123.
LI Qi, LI Manxi. High-temperature polymer dielectrics for film capacitors: review and prospect[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3105-3123.

[13] 肖　萌，陈毓妍，赵亦烁，等. 高压直流金属化薄膜电容器绝缘性能提升方法研究进展[J]. 高电压技术，2024，50(6)：2319-2331.
XIAO Meng, CHEN Yuyan, ZHAO Yishuo, et al. Research progress in improving insulation properties of HVDC metalized film capacitor[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(6): 2319-2331.

[14] 周一涵，李志元，程　璐，等. 微观结构对双向拉伸聚丙烯薄膜绝缘性能的影响[J]. 高电压技术，2024，50(10)：4591-4600.
ZHOU Yihan, LI Zhiyuan, CHENG Lu, et al. Correlations between the microstructure and the insulating properties of biaxially oriented polypropylene films[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(10): 4591-4600.

[15] 王开正，孔德照，何渝霜，等. 自愈式金属化膜电容器微结构演变分析及仿真[J]. 高电压技术，2024，50(10)：4581-4590.
WANG Kaizheng, KONG Dezhao, HE Yushuang, et al. Microstructure evolution analysis and simulation of self-healing metallized film capacitor[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(10): 4581-4590.

[16] YUAN C, ZHOU Y, ZHU Y J, et al. Polymer/molecular semiconductor all-organic composites for high-temperature dielectric energy storage[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 3919.

[17] 冯 宇，高 强，岳 东，等. 基于夹层结构各层协同优化的聚合物基复合介质储能性能[J]. 高电压技术，2024，50(10)：4570-4580.
FENG Yu, GAO Qiang, YUE Dong, et al. Energy storage performance of polymer-based composite based on cooperative optimization of each layer of sandwich structure[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(10): 4570-4580.

[18] 张天栋，于海楠，张昌海. 基于多层结构设计的聚合物复合薄膜储能性能研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(3)：1067-1080.
ZHANG Tiandong, YU Hainan, ZHANG Changhai. Research progress in the energy storage performance of polymer composite films based on multilayer structure design[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 1067-1080.

[19] 冯启琨，张涌新，王昕劼，等. 高温储能电容器用全有机 PVDF/PI 复合薄膜制备及性能表征[J]. 电力电容器与无功补偿，2024，45(1)：68-75.
FENG Qikun, ZHANG Yongxin, WANG Xinjie, et al. Preparation and performance characterization of all-organic PVDF/PI composite films for high-temperature energy storage capacitors[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2024, 45(1): 68-75.

[20] 张传升，章 程，任成燕，等. 聚丙烯基薄膜储能的影响机制及优化策略研究进展[J]. 电工技术学报，2024，39(7)：2193-2213.
ZHANG Chuansheng, ZHANG Cheng, REN Chengyan, et al. Research progress on influence mechanisms and optimization strategies for energy storage in polypropylene-based films[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(7): 2193-2213.

[21] 罗 兵，李君洛，王少杰，等. 接枝聚丙烯电容薄膜的高温储能特性[J]. 中国电机工程学报，2024，44(9)：3371-3377.
LUO Bing, LI Junluo, WANG Shaojie, et al. High temperature energy storage characteristics of grafted polypropylene capacitor film[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(9): 3371-3377.

[22] 查俊伟，黄文杰，杨 兴，等. 本征耐高温电极化储能聚合物电介质研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(3)：1055-1066.
ZHA Junwei, HUANG Wenjie, YANG Xing, et al. Research progress of intrinsic high temperature polymer dielectrics with high energy storage by electric polarization[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 1055-1066.

[23] 周一涵，李志元，程 璐，等. 双向拉伸聚丙烯薄膜分子链有序性调控及其对储能特性的影响[J]. 高电压技术，2024，50(12)：5415-5423.
ZHOU Yihan, LI Zhiyuan, CHENG Lu, et al. Regulation of molecular chain order of biaxially oriented polypropylene films and its effect on energy storage characteristics[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(12): 5415-5423.

[24] WU C, DESHMUKH A A, LI Z Z, et al. Flexible temperature-invariant polymer dielectrics with large bandgap[J]. Advanced Materials, 2020, 32(21): 2000499.

[25] WU C, DESHMUKH A A, YASSIN O, et al. Flexible cyclic-olefin with enhanced dipolar relaxation for harsh condition electrification[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2021, 118(45): e2115367118.

[26] DESHMUKH A A, WU C, YASSIN O, et al. Flexible polyolefin dielectric by strategic design of organic modules for harsh condition electrification[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(3): 1307-1314.

[27] SHUKLA S, WU C, MISHRA A, et al. Pendant group functionalization of cyclic olefin for high temperature and high-density energy storage[J]. Advanced Materials, 2024, 36(52): 2402133.

[28] LI H, CHANG B S, KIM H, et al. High-performing polysulfate dielectrics for electrostatic energy storage under harsh conditions[J]. Joule, 2023, 7(1): 95-111.

[29] WANG R, ZHU Y J, FU J, et al. Designing tailored combinations of structural units in polymer dielectrics for high-temperature capacitive energy storage[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 2406.

[30] BAO Z W, DING S, DAI Z Z, et al. Significantly enhanced high-temperature capacitive energy storage in cyclic olefin copolymer dielectric films *via* ultraviolet irradiation[J]. Materials Horizons, 2023, 10(6): 2120-2127.

[31] CHEN J, ZHOU Y, HUANG X Y, et al. Ladderphane copolymers for high-temperature capacitive energy storage[J]. Nature, 2023, 615(7950): 62-66.

[32] 李浩波，李 化，张国豪，等. 基于共轭梯度法的金属化薄膜电容器热点温度反演[J]. 高电压技术，2024，50(9)：4163-4170.
LI Haobo, LI Hua, ZHANG Guohao, et al. Hot-spot temperature inversion for metallized film capacitors based on conjugate gradient method[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(9): 4163-4170.

[33] 董 琦，李浩林，党智敏. 电容器用高方阻金属化薄膜电极设计、解析与性能调控[J]. 电力电容器与无功补偿，2024，45(1)：128-139.
DONG Qi, LI Haolin, DANG Zhimin. Design analysis and performance regulation of high square resistance metallized dielectric film electrode for capacitor[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2024, 45(1): 128-139.

[34] LE ROY S, TEYSSEDRE G, LAURENT C, et al. Description of charge transport in polyethylene using a fluid model with a constant mobility: fitting model and experiments[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39(7): 1427-1436.

[35] HUGHES R C. The electronic properties of the metal-insulator contact: space-charge induced switching[J]. Journal of Applied Physics, 1980, 51(11): 5933-5944.

[36] TANG C G, ANG M C Y, CHOO K K, et al. Doped polymer semiconductors with ultrahigh and ultralow work functions for ohmic contacts[J]. Nature, 2016, 539(7630): 536-540.

[37] LIU A, ZHU H H, SUN H B, et al. Solution processed metal oxide high-κ dielectrics for emerging transistors and circuits[J]. Advanced Materials, 2018, 30(33): 1706364.

[38] LV L, ZHANG C S, ZHANG C, et al. Improving high-temperature capacitive energy storage of biaxially oriented polypropylene through titanium dioxide deposition layer by atmospheric pressure plasma jets[J]. Plasma Processes and Polymers, 2024, 21(11): e2400122.

[39] CAO L, XI R, ZHOU C, et al. Polymer capacitor films with nanoscale coatings for dielectric energy storage: a review[J]. Coatings, 2024, 14(9): 1193.

[40] SHI G, HANLUMYUANG Y, LIU Z, et al. Boron nitride graphene nanocapacitor and the origins of anomalous size dependent increase of capacitance[J]. Nano Letters, 2014, 14(4): 1739-1744.

[41] WANG Q, LIANG X D, LIU S M, et al. Interfacial and bulk polarization of P (VDF-HFP) investigated by dielectric spectroscopy[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(4): 1247-1254.

[42] CHENG S, ZHOU Y, HU J, et al. Polyimide films coated by magnetron sputtered boron nitride for high-temperature capacitor dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(2): 498-503.

[43] BAO Z W, DU X Z, DING S, et al. Improved working temperature and capacitive energy density of biaxially oriented polypropylene films with alumina coating layers[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(3): 3119-3128.

[44] ZHUO J T, LIN M H, ZHANG Q Y, et al. Design, fabrication, and high-temperature dielectric energy storage performance of thermoplastic polyimide/aluminum oxide sandwich-structured flexible dielectric films[J]. Acta Physica Sinica, 2024, 73(17): 177701.

[45] LIN M H, ZHUO J T, HUANG S W, et al. Sandwich-structured polymer dielectrics exhibiting significantly improved capacitive performance at high temperatures by roll-to-roll physical vapor deposition[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155586.

[46] CHENG S, YANG M C, FU J, et al. Surface-coated polymer nanocomposites containing Z-aligned high-K nanowires as high-performance dielectrics at elevated temperatures[J]. IET Nanodielectrics, 2023, 6(4): 237-245.

[47] DONG J F, HU R C, XU X W, et al. A facile in situ surface-functionalization approach to scalable laminated high-temperature polymer dielectrics with ultrahigh capacitive performance[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(32): 2102644.

[48] 张国豪，李　化，林福昌，等. 金属化聚丙烯膜电容器自愈产气特性与保护技术[J]. 高压电器，2024，60(6)：197-202，211.
ZHANG Guohao, LI Hua, LIN Fuchang, et al. Study on self-healing gas generation characteristics and protection technology of metallized polypropylene film capacitor[J]. High Voltage Apparatus, 2024, 60(6): 197-202, 211.

[49] SONG L, CI L, LU H, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers[J]. Nano Letters, 2010, 10(8): 3209-3215.

[50] KIM K S, ZHAO Y, JANG H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. Nature, 2009, 457(7230): 706-710.

[51] SHI Y M, LI H N, LI L J. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(9): 2744-2756.

[52] AZIZI A, GADINSKI M R, LI Q, et al. High-performance polymers sandwiched with chemical vapor deposited hexagonal boron nitrides as scalable high-temperature dielectric materials[J]. Advanced Materials, 2017, 29(35): 1701864.

[53] ZHOU Y, LI Q, DANG B, et al. A scalable, high-throughput, and environmentally benign approach to polymer dielectrics exhibiting significantly improved capacitive performance at high temperatures[J]. Advanced Materials, 2018, 30(49): 1805672.

[54] DONG S M, ZHAO Z L, DAUSKARDT R H. Dual precursor atmospheric plasma deposition of transparent bilayer protective coatings on plastics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(32): 17929-17934.

[55] CHENG D G, TSUKAMOTO K, KOMIYAMA H, et al. Thermal desorption spectra of SiO_2 films deposited on Si and on thermal SiO_2 by tetraethylorthosilicate/O_3 atmospheric-pressure chemical vapor deposition[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(10): 7140-7145.

[56] LI Q, CHEN L, GADINSKI M R, et al. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites[J]. Nature, 2015, 523(7562): 576-579.

[57] SONG G H, TAN D Q. Atomic layer deposition for polypropylene film engineering-a review[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 305(6): 2000127.

[58] OVIROH P O, AKBARZADEH R, PAN D Q, et al. New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2019, 20(1): 465-496.

[59] CHENG S, ZHOU Y, LI Y S, et al. Polymer dielectrics sandwiched by medium-dielectric constant nanoscale deposition layers for high temperature capacitive energy storage[J]. Energy Storage Materials, 2021, 42: 445-453.

[60] WU X D, LIU Y C, LIN X T, et al. Atomic layer deposition coated polymer films with enhanced high temperature dielectric strength suitable for film capacitors[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 28: 101686.

[61] DONG J F, HU R C, NIU Y J, et al. Enhancing high-temperature capacitor performance of polymer nanocomposites by adjusting the energy level structure in the micro-/meso-scopic interface region[J]. Nano Energy, 2022, 99: 107314.

[62] WU L Y, WU K, LIU D Y, et al. Largely enhanced energy storage density of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites based on surface hydroxylation of boron nitride nanosheets[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(17): 7573-7584.

[63] DING F C, LIU J J, ZENG S S, et al. Biomimetic nanocoatings with exceptional mechanical, barrier, and flame-retardant properties from large-scale one-step coassembly[J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1701212.

[64] WEN R M, GUO J M, ZHAO C L, et al. Nanocomposite capacitors with significantly enhanced energy density and breakdown strength utilizing a small loading of monolayer Titania[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(3): 1701088.

[65] CHEN C, XIE Y C, WANG J, et al. Enhancing high field dielectric properties of polymer films by wrapping a thin layer of self-assembled boron nitride film[J]. Applied Surface Science, 2021, 535: 147737.

[66] LIU G, LEI Q Q, FENG Y, et al. High-temperature energy storage dielectric with inhibition of carrier injection/migration based on band structure regulation[J]. InfoMat, 2023, 5(2): e12368.

[67] ZHANG T D, LI W L, ZHAO Y, et al. High energy storage performance of opposite double-heterojunction ferroelectricity-insulators[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(10): 1706211.

[68] FILATOVA E O, KONASHUK A S. Interpretation of the changing the band gap of Al_2O_3 depending on its crystalline form: connection with different local symmetries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(35): 20755-20761.

[69] CUI Z H, CAO Z, MA R, et al. Boron nitride surface activity as route to composite dielectric films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(31): 16913-16916.

[70] WANG Q, LIANG X D, WU C, et al. Temperature dependence and correlation of polarization processes in P (VDF-HFP) films[J]. Polymer, 2021, 229: 124016.

[71] ZHANG B Y, LIU J J, REN M, et al. Reviving the “Schottky” barrier for flexible polymer dielectrics with a superior 2D nanoassembly coating[J]. Advanced Materials, 2021, 33(34): 2101374.

[72] HOU Z L, CHAVEZ S E, LACHANCE A M, et al. Polyvinyl alcohol (PVA)/montmorillonite (MMT) nanocomposite coatings via a rotational coating method[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2024, 7(5): 150.

[73] WANG Q, WU C, LACHANCE A M, et al. Interfacial polarization suppression of P (VDF-HFP) film through 2D montmorillonite nanosheets coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107119.

[74] CHAVEZ S E, DING H, WILLIAMS B L, et al. One-step coassembled nanocoatings on paper for potential packaging applications[J]. ES Materials and Manufacturing, 2022, 15(6): 72-77.

[75] WILLIAMS B L, DING H, HOU Z L, et al. Highly efficient polyvinyl alcohol/montmorillonite flame retardant nanocoating for corrugated

cardboard[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(3): 662-669.

[76] ZHANG D Q, WILLIAMS B L, BECHER E M, et al. Flame retardant and hydrophobic cotton fabrics from intumescent coatings[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2018, 1(1): 177-184.

[77] WANG T Y, LIU S M, LI X F, et al. Wide bandgap nanocoatings for polymer dielectric with outstanding electrical strength[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(35): 2201824.

[78] WANG T Y, LI X F, LIU S M, et al. Self-assembled wide bandgap nanocoatings enabled outstanding dielectric characteristics in the sandwich-like structure polymer composites[J]. Nano Convergence, 2022, 9(1): 55.

[79] DANIKAS M G, TANAKA T. Nanocomposites-a review of electrical treeing and breakdown[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2009, 25(4): 19-25.

[80] JONSCHER A K, LACOSTE R. On a cumulative model of dielectric breakdown in solids[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1984, EI-19(6): 567-577.

[81] FISCHER P H H, NISSEN K W. The short-time electric breakdown behavior of polyethylene[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1976, EI-11(2): 37-40.

[82] FOWLER R H. The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures[J]. Physical Review, 1931, 38(1): 45-56.

[83] ZHOU Y, LACHANCE A M, WANG Q, et al. Self-assembly of anisotropic nano-sheets to impede charge injection into polymer dielectrics[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(18): 12926-12931.



王　乾

1993—，男，博士，助理研究员

主要从事电力系统有机外绝缘、电介质介电特性与机理等研究工作

E-mail: wangqianthu@qq.com

WANG Qian

Ph.D.



梁曦东

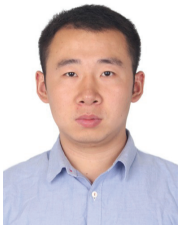
1962—，男，博士，教授

主要从事电力系统有机外绝缘、高电压大容量输电技术、电介质物理及材料等研究工作

E-mail: lxd-dea@tsinghua.edu.cn

LIANG Xidong

Ph.D., Professor



仵　超(通信作者)

1990—，男，博士，研究员

主要从事高电压外绝缘、电热耦合严酷条件下的装备绝缘、电气设备与绝缘电介质领域的人工智能与数字化技术等研究工作

E-mail: wuchaothu@tsinghua.edu.cn

WU Chao

Ph.D., Professor

Corresponding author

收稿日期　2025-01-24　在线出版日期　2025-07-02　　编辑　曹昭君