

高分子辅助金属沉积研究进展

赵 治, 王 悦, 田坤卉, 单宇鹏, 宋晓艳

(北京工业大学 材料与制造学部 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 金属沉积在制备功能材料与器件的过程中扮演了重要角色。传统金属沉积技术在材料兼容性与工作条件要求上存在很大的局限, 无法满足现代制造业的需求。高分子辅助金属沉积利用高分子独特的理化性质调控金属沉积, 反应条件温和, 适用材料体系广泛, 且对产物的组成分布与空间结构都有很好的控制能力。基于这一方法, 研究者们制备了多种功能金属结构材料与金属-高分子复合材料, 并将其应用于可穿戴柔性设备、能量储存与转化设备、电信号传感器等领域, 获得了巨大成果。对上述工作进行了详细的综述, 从高分子的物理与化学特性两方面系统阐述了高分子调控金属沉积的机理, 并对具有代表性的高分子辅助金属沉积模式与应用进行了举例说明, 最后对未来这一领域的发展做出了展望。

关键词: 金属沉积; 高分子; 理化性质; 表面修饰; 导电材料

中图分类号: TQ316.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)08-0589-12

引用格式: 赵治, 王悦, 田坤卉, 等. 高分子辅助金属沉积研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(8): 589-600.

ZHAO Z, WANG Y, TIAN K H, *et al.* Research Progress on Polymer Assisted Metal Deposition[J]. Materials China, 2022, 41(8): 589-600.

Research Progress on Polymer Assisted Metal Deposition

ZHAO Zhi, WANG Yue, TIAN Kunhui, SHAN Yupeng, SONG Xiaoyan

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Metal deposition plays a critical role in the fabrication of functional materials and devices. Conventional metal deposition techniques have significant limits on their compatibility with materials and required working conditions, which cannot satisfy the demands of modern manufacturing. Polymer assisted metal deposition takes advantage of the unique physical and chemical properties of polymers to modulate metal deposition, which features mild working conditions, great compatibility with various materials, as well as the ability to tune products' composition and structure. Base on this approach, researchers have obtained a number of functional metallic units and metal-polymer composites, which lead tremendous achievements in the field of wearable soft electronics, energy conversion and storage devices, and electrical sensors. The present work contains a detailed review on the above work and elucidates the physical/chemical mechanism of polymer mediated metal deposition. Examples on representative polymer assisted metal deposition approaches and their applications are introduced. A perspective is provided at the end of this review on the potential developments of this field in the near future.

Key words: metal deposition; polymer; physical and chemical properties; surface modification; conductive materials

1 前 言

近年来, 软体机器人、可穿戴电子设备、传感器、智能设备等高科技产品逐渐走进人们的日常生活^[1, 2]。为了保证这些设备高效稳定地运作, 必须选择合适的导体作为信号触发和传输的载体、导热性良好的物质作为散热元件, 同时上述材料的机械稳定性还需要满足使用环境需求。金属材料通常具有较高的电导与热导, 良好的延展性与机械强度^[3], 是功能器件不可缺少的组成部分。由于高科技产品的日益小型化、紧凑化, 利用机械

收稿日期: 2022-01-11 修回日期: 2022-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52101032)

第一作者: 赵 治, 男, 1986 年生, 副教授, 博士生导师

通讯作者: 赵 治, 男, 1986 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: zhaozhi@bjut.edu.cn

宋晓艳, 女, 1970 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xysong@bjut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202201009

加工方式制备金属部件的传统方法已经无法满足现代工业需求。利用物理或化学方法,将微纳金属功能组元集成在基底材料上已经成为了集成电路、芯片、传感器等现代高端制造业的标准流程。

目前流行的金属沉积方法主要有物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)、电化学沉积(electrochemical deposition, ECD)等。PVD 技术通常包含真空蒸镀、磁控溅射镀、电弧等离子镀、分子束外延等多种模式,主要通过物理方法将待沉积金属气化^[4],金属蒸汽进而在基底表面形核、生长,形成镀层。CVD 是利用含有待沉积元素的一种或几种气相化合物或单质在基底表面上进行化学反应生成薄膜的方法^[5],主要包括常压化学气相沉积、低压化学气相沉积与等离子化学气相沉积等。与气相沉积方法不同,ECD 是一种利用液相电化学反应进行金属沉积的方式,通常以导电基底为阴极,使电解液中的金属阳离子在阴极表面得到电子被还原成金属原子,附着在阴极表面^[6]。

尽管上述金属沉积技术已经被工业界广泛应用,但仍存在很多局限。PVD 技术高度依赖真空环境,这使得很多含有易挥发组分材料无法作为基底使用,例如水含量较高的水凝胶等。CVD 技术对真空的依赖虽然相对较低,但是通常需要 800~1000 °C 的高温引发反应,难以将其应用于热稳定性差的基底材料,如大多数的有机物。ECD 技术反应条件相对温和,但需要基底具备一定的导电性,对于绝缘材料上的金属沉积往往无能为力。因此,目前对不同材料体系兼容更广泛的金属沉积方式存在巨大需求,特别是在对复合材料高度依赖的先进制造领域。

无电沉积(electroless deposition, ELD)是另一种较为成熟的金属沉积技术^[7,8]。与 ECD 相比,ELD 不需要借助电流,而是利用催化剂促进金属离子还原与沉积的发生,理论上在各种基底表面都可以发生。典型的 ELD 包括 2 个步骤,首先通过物理或化学方法将催化剂固定在基底材料的表面,然后在合适的条件下进行液相金属沉积。ELD 的沉积模式有效回避了 PVD、CVD 与 ECD 中的很多缺陷。然而,传统 ELD 模式也存在一些问题,例如:催化剂难以固定在基底表面、金属沉积层与基底结合较弱、沉积的区域选择性弱等。故此,能够改进并提高现有 ELD 综合表现的方法是功能器件制备领域所迫切需要的。

高分子是一类具有很高分子量的化学物质,其理化性质与小分子有着很大区别。近年来,高分子被越来越多地用于金属的 ELD,并取得了引人瞩目的进展。本文

对近期研究人员在高分子辅助金属沉积(polymer assisted metal deposition, PAMD)领域的最新成果进行了回顾。首先,结合高分子性能特点对其可应用于 ELD 的基础原因做了阐述。随后,对代表性的 PAMD 技术进行了总结,并对每种技术的原理与一般流程进行介绍。在这一基础上,对 PAMD 技术在可穿戴柔性设备、能源储存与转化设备、电信号传感器等领域的应用进行展示。最后,进行全篇的小结,并对该领域的未来发展方向进行展望。

2 高分子辅助金属沉积技术

2.1 高分子理化特性

高分子是由成千上万的原子通过共价键结合形成的具有极高分子量的大分子,一般由系列重复单元(单体)聚合而成^[9]。由于巨大的体量和可携带大量不同官能团的能力,高分子常常表现出不同于小分子的物理与化学性质。即使是只由单一重复单元形成的高分子,其性质与单体间也会有所差异。

含有高分子的溶液通常具有较高的沸点和粘度,这是由高分子与溶质间具有较强的相互作用所导致的。以形成氢键为例,若单体中含有能与溶剂形成氢键的官能团,则相应的高分子中会含有成百上千的该种基团,故此,该高分子与溶剂间会形成大量氢键。这一方面使得溶剂分子难以挥发,沸点升高^[10];另一方面使得高分子与溶剂的自由运动受到阻碍,增加了溶液粘稠度^[11]。溶液粘度的提升对溶液中的化学反应可能产生重大影响,特别是一些受分子扩散影响较大的反应。例如,自由基聚合中的双基终止反应速率随溶液粘度提升而迅速减慢;然而链增长主要依靠小分子扩散,因此受粘度影响较小。上述两种不同作用的综合影响会导致随着溶液粘度提高,链增长越来越占据主要位置,故在自由基聚合中期通常可以观察到反应自动加速现象^[9]。此外,较高的粘度也会限制高分子基质中反应产物的自由运动,促进其局部团聚。特别地,当使用物理或化学交联的高分子作为基质时,反应产物可能会因为高分子网络的束缚而无法移动,从而被限制在特定的空间范围内^[12]。

除了上述物理作用,高分子携带的多种官能团还可以与其他物质发生多种化学结合。以金属离子为例,高分子可以与其结合产生化学成键、配位、静电结合等多种作用^[13]。其中,静电结合与配位结合是 2 种比较主要的作用方式。静电结合主要是携带负电的官能团与金属阳离子之间的作用;配位结合是具有孤对电子的配体与金属离子的作用。由于官能团数量可观,高分子与其他物质的结合往往都不是单一位点的,这使其天然具有多价反应物或螯合剂的特性。在官能团充足的情况下,高

分子与金属间的结合通常都是多位点的,也因此相互作用比较强。同时,考虑到高分子自身的尺寸(通常长度为微米量级),其携带的官能团分布完全可以影响反应体系中微观尺度的化学环境,进而影响反应的结果。因此,高分子可以有效地参与和调控化学反应的进程、选择性、产物等,得到一些与仅有小分子参与的反应不同的结果。

现代化学工艺的进步,特别是有机化学的发展赋予了高分子多样的合成方式与反应特性。其中,利用高分子进行表面修饰为在不同材料体系中引入高分子组元奠定了重要基础。一方面,高分子可以通过系列化学反应被固定于材料表面^[14];另一方面,可以直接在材料表面生长高分子。其中,聚合物分子刷(polymer brushes)就是最典型、应用最广的在材料表面生长的高分子结构。聚合物分子刷一般指紧密排列且以化学键固定在材料表面的一类高分子结构^[15, 16],可以通过在材料表面引入聚合引发剂进行制备^[2, 17]。通过调控引发剂在材料表面的空间分布,还可以制备图案化或是多组分的聚合物分子刷^[18-20],从而为材料表面的改性与功能化提供有效手段。

2.2 基于高分子物理特性的金属沉积

基于高分子的物理特性,研究者们开发了系列PAMD技术。其中高分子在限制金属生长位点、辅助沉积成形等方面扮演了重要角色。在上述应用中,利用高分子基质分散纳米颗粒,协助纳米颗粒均匀沉积是最典型的一类模式。例如,Valentine等^[21]将纳米银片分散到热塑性聚氨酯中,再通过挤出打印制备了微电路,并将其应用于柔性电子器件上(图1a)。考虑到银颗粒易被氧化的特点,一些研究组放弃直接使用银颗粒溶胶,而是利用液相原位化学反应合成银纳米颗粒。首先,银纳米颗粒前体被分散在含有高分子的溶剂中,形成金属墨水,然后被铺涂到某种基底上,再通过化学反应原位生成金属纳米颗粒(metal nanoparticles, MNPs), MNPs进一步沉积到基底上^[22]。在这一过程中,高分子可以提高反应液粘度,稳定合成生成纳米颗粒所需的反应物,并降低墨水在基底上的随机扩散,从而提升金属沉积的效率。例如, Bhat等^[23, 24]利用含有高分子的银墨水在柔性基底上打印了多种图案,并通过加热原位合成银纳米颗粒(图1b)。在进行热烧结之后,沉积的银纳米颗粒明显致密化,图案的电导率可以达到 $10^6 \sim 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,与块体金属相当。同时,打印的图案具备一定的延展性,在弯曲后仍保持了相当的电导率,可以用来制备柔性电子器件。与之类似, Kell等^[25]在多种基底上打印了集成电路图案(图1c),并展示了利用热烧结或者光烧结致密化 MNPs。其中,光烧结利用了高能闪光脉冲照射图案,图案局部升温,纳米颗粒融化结合,使得整个金属

结构的联结性得到提升。

在金属沉积过程中,高分子基质也可以同时发生化学反应,为调控沉积增加一个维度。Zaier等^[26]将金属前体与可光固化高分子结合,制备了一种新型的反应液。在光照时, MNPs的生成和高分子的交联同时发生。纳米颗粒的产生导致体系吸光度提升,使得金属前体的光解与纳米颗粒的生成都集中于反应液表面。随着反应时间延长,越来越高浓度的纳米颗粒开始团聚,直到生成几乎可以完全阻隔光线的强反射膜。另一方面,光固化的高分子可以在金属层下方形成固体支撑,使得高浓度的纳米颗粒不至于沉降。利用这种方法制备的金属图案反光率可以达到90%左右,同时保持了良好的导电性(图1d)。

除了连续金属图案的制备,高分子还可用于辅助纳米颗粒分散,制备包含 MNPs的复合材料。将高分子与金属前体制成混合液,通过甩带的方式在基底上制备薄膜,再通过光照反应就可以得到分散有 MNPs的复合薄膜^[27, 28]。由于金属表面等离子体共振与光的作用^[29],这类薄膜通常表现出特定的颜色(图2a)。通过调节金属前体的配方、光照时间等参数,可以控制合成纳米颗粒的形状与大小,进而控制复合膜的特征吸收,制备从微波波段到近红外波段的吸光器件^[30]。 MNPs还被广泛应用于表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)技术^[31]。含有 MNPs的高分子薄膜可作为一种构建 SERS平台的组元,在检测与传感领域发挥有力作用^[32]。使用高分子薄膜的另一个好处是可以对纳米颗粒的聚集和分布进行空间调控。例如,通过使用光学掩膜调节光照的分布,可以在特定位置合成 MNPs,形成表面图案^[33]。一些特殊的高分子,如高分子嵌段共聚物在加热或其他条件下可以发生相分离或自组装,形成多样的纳米结构^[34, 35]。如果在这类高分子中合成纳米颗粒,则可以更好地控制纳米颗粒的空间分布。例如, Li等^[36]利用嵌段共聚物作为模板,合成了具有六边形结构的纳米颗粒阵列(图2b和2c)。

2.3 基于高分子化学特性的分步式金属沉积

高分子的化学功能进一步丰富了其对金属沉积的调控能力,特别是在控制金属形貌、空间分布与光电性能等方面。因此,利用高分子化学特性辅助金属沉积吸引着越来越多研究者的目光。与基于高分子物理特性的金属沉积技术相比,基于高分子化学性质的金属沉积技术对金属晶体的生长具有更加直接的影响。例如,高分子上的官能团可以直接参与金属前体的还原与金属晶体的生长过程,使产物晶粒按特定方式生长与连接。与之相对,基于物理特性的金属沉积技术只能引起纳米颗粒的团聚,并没有从原子尺度影响晶粒性质。

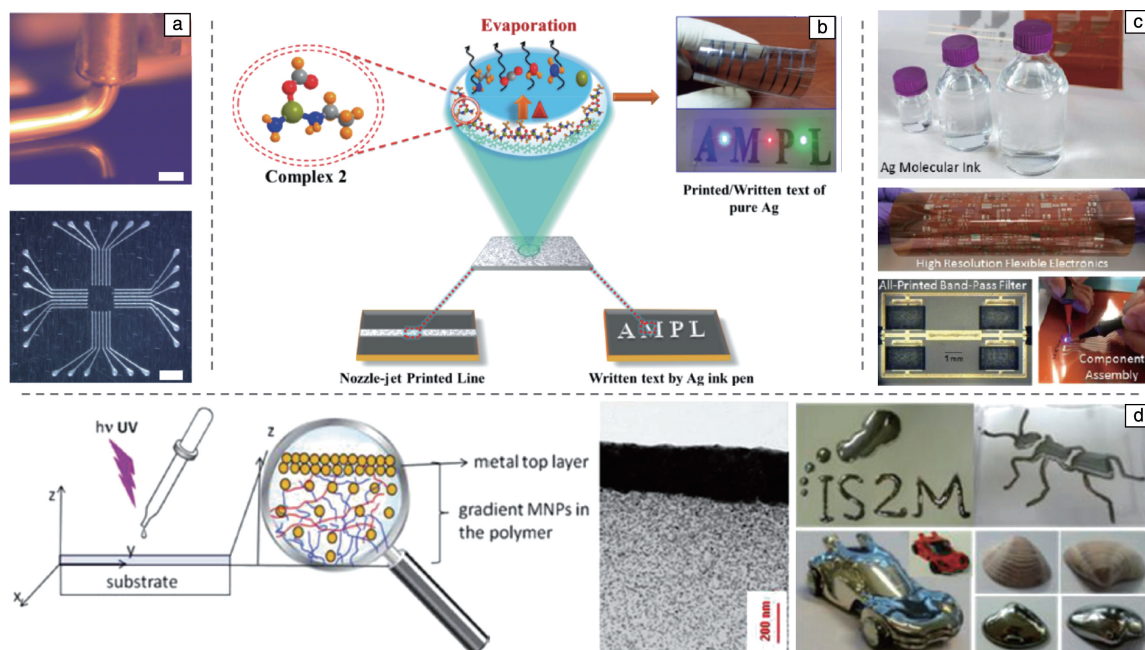


图 1 基于高分子物理特性的连续金属结构沉积: (a) 通过挤出含银颗粒高聚物制备微电极, 比例尺: 200 μm (上图), 2 mm (下图)^[21], (b) 通过反应性银墨水制备微电路的示例 1^[22], (c) 通过反应性银墨水制备微电路的示例 2^[25], (d) 可光固化高分子辅助的表层金属沉积原理(左)和应用实例(右)^[26]

Fig. 1 Continuous metal deposition based on the physical property of polymers: (a) fabricating micro-electrodes by fused deposition modeling using silver particle containing polymer, scale bars: 200 μm (top), 2 mm (bottom)^[21], (b) one example of fabricating micro-circuit by reactive silver ink^[22], (c) another example of fabricating micro-circuit by reactive silver ink^[25], (d) mechanism (left) and applications (right) of surface metal deposition assisted by photopolymers^[26]

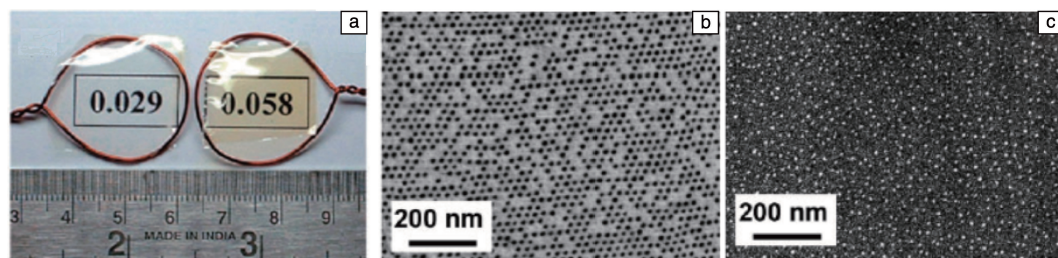


图 2 高分子辅助的金属纳米颗粒沉积: (a) 有机物-金属纳米颗粒复合膜^[27], (b, c) 可控纳米颗粒阵列^[36]

Fig. 2 Polymer assisted preparation of metal nanoparticles: (a) polymer-metal nanoparticles composite membrane^[27], (b, c) tunable metal nanoparticles arrays^[36]

高分子可以作为还原剂、配位剂及稳定剂参与到 MNPs 的合成反应中。例如, 聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯胺及其衍生物在贵金属纳米颗粒的合成反应中有着广泛的应用^[37, 38]。在近期的一项研究中, Zhao 等^[39]发现利用柠檬酸盐和聚丙烯胺共同作为还原剂可以一步合成具有高度分支结构的支状银纳米颗粒(图 3a)。将枝状纳米颗粒沉积到基底上可以作为物理防伪标识, 对产品进行加密与识别。在上述合成反应中, 高分子对反应体系中化学微环境的影响被证实是影响 MNPs 形貌的关键因素^[39, 40]。高分子的尺寸通常比纳米颗粒大 1~2 个数量

级, 其在缠绕 MNPs 的过程中, 易导致单个纳米颗粒周围的活性官能团分布不对称, 使得金属晶粒的生长具有各向异性。除了分散的纳米颗粒, 连续的金薄膜也可以通过高分子参与的液相反应进行制备。高分子辅助沉积(polymer assisted deposition, PAD)技术就是这类方法的代表^[41, 42]。PAD 技术利用高分子作为配体调节金属前体的反应性与稳定性, 使得金属氧化物薄膜可以通过溶胶-凝胶反应均匀、稳定、致密地生长在基底表面(图 3b), 形成的金属氧化物膜可以通过还原反应进一步转化为金属薄膜。

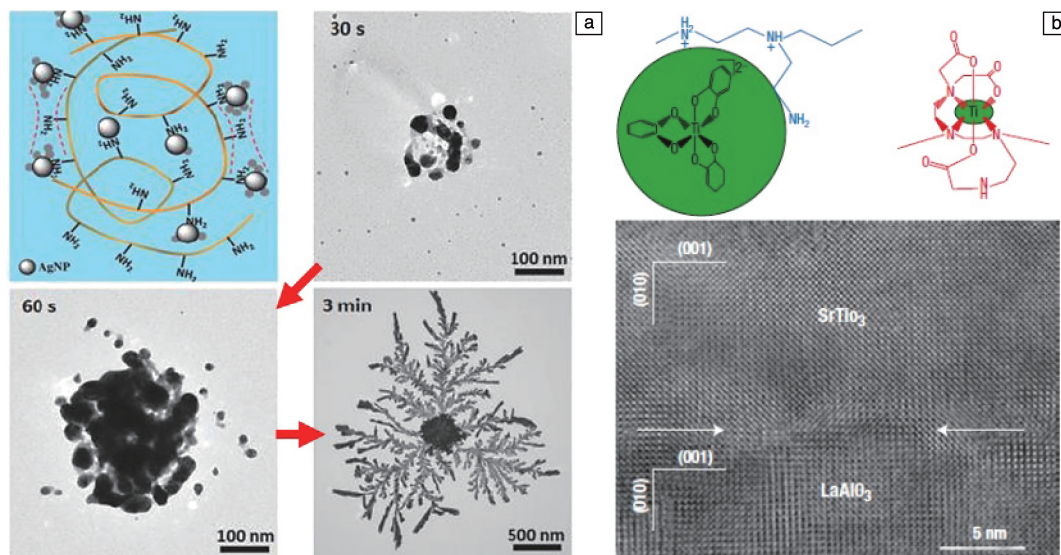


图3 基于高分子化学特性的金属沉积：(a) 枝状纳米颗粒的光化学制备^[39]，(b) 高分子辅助沉积技术示意图及其制备的氧化物薄膜^[41]

Fig. 3 Metal deposition based on the chemical property of polymers: (a) dendritic nanoparticles synthesized by photochemical reactions^[39], (b) scheme diagram of polymer assisted deposition and metal oxide films prepared by polymer assisted deposition^[41]

在 PAD 技术的基础上, Zheng 等^[43, 44] 开发了 PAMD 技术, 可以直接在基底表面沉积金属。该技术将含有带电基团或配位基团的聚合物固定到基底表面, 并利用这些锚定在基底表面的高分子吸附具有催化活性的物质, 进而催化金属在基底表面的沉积(图 4a)。例如, 聚[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵是一种 PAMD 常用的阳离子型聚合物, 可以有效结合具有催化活性的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 阴离子; 在一定 pH 范围内, 聚丙烯酸可通过带负电的羧酸根固定带正电荷的 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等^[45, 46]。由于高分子与基底、反应物之间的牢固结合, 被吸附的催化剂能够稳定地存在于基底表面附近, 使得生成的金属薄膜也与基底具有较强结合力, 可以经受拉伸、压缩与剪切形变。利用 PAMD 技术, Ag, Cu, Ni 等常用导电金属材料均可被有效沉积。沉积层的厚度可通过调节反应液的 pH 值、反应时间与反应温度等条件进行控制。

通过控制高分子的空间分布, 可以引导金属进行区域选择性沉积, 制备多种多样的金属图案^[47]。高分子在基底表面的选择性分布可以利用掩膜、转印或平面打印等方法实现^[48-51], 这些技术均属于较为成熟的图案化方法, 已有众多文献介绍详细原理与流程, 本文不过多赘述。在 PAMD 技术中使用预先图案化的高分子, 可以直接制备特定金属结构, 大大提高了金属功能元件的生产效率^[52]。Yu 等^[53] 开发了一种可以在光照下交联并连接到基底表面的高分子, 并通过多种印刷方法对其进行了图案化。利用这些高分子图案作为金属生长的催化剂载体, 可以在柔性基底表面沉积金属微电路, 从而制备柔

性电子器件(图 4b)。通过设计模仿叶脉分布方式的高分子图案, Yu 等^[54] 还制备了可拉伸的透明电极(图 4c)。这种仿生结构的运用可以使电极内部不同区域电阻均匀分布, 从而有力支撑电子元件阵列稳定工作。

值得注意的是, 可以控制金属选择性生长的并不只限于常见的合成高分子。DNA 作为一种遗传物质, 其化学本质也是高分子。DNA 上的磷酸基团使其在生理条件下携带负电, 可以与很多金属离子发生结合, 协助金属的形核与生长。现代 DNA 纳米技术的发展, 特别是 DNA 折纸技术的发明使得利用 DNA 构建出任意的纳米结构成为可能^[55, 56]。利用这些纳米结构作为模板就可以在纳米尺度下控制金属的生长与最终产物的结构^[57]。例如, Jin 等^[58] 构建出系列 DNA 折纸字母结构, 该结构可以吸附金属离子, 促进纳米颗粒的生长, 并在平面基底上制备出金属图案(图 4d)。尽管这种金属沉积方式在成本上没有优势, 但其能达到的空间分辨率(几纳米)却是常规 PAMD 无法比拟的。

进一步地, 如果能在三维空间控制功能高分子的分布, 则可以制备出复杂的金属三维结构。3D 打印是一种可以同时控制材料空间结构与化学组成的先进制备技术^[59]。在众多 3D 打印技术中, 基于光固化反应的动态光处理(dynamic light processing, DLP)方法具有打印速度快、反应条件温和、打印分辨率高等优点, 在 3D 打印领域有着广泛的应用^[60]。利用 DLP 技术, Wang 等^[61] 成功打印了可吸附催化剂的三维高分子结构, 并在该结构上进行金属沉积, 获得了金属包裹的复杂器件。

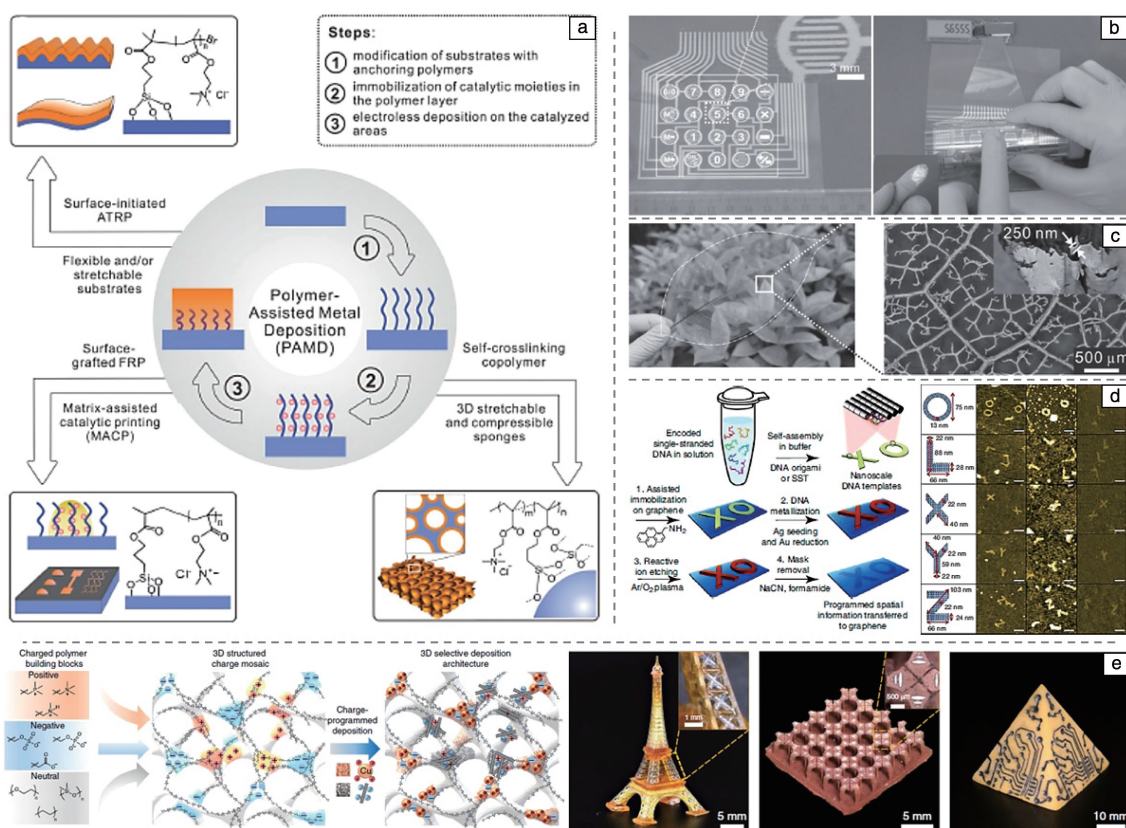


图 4 基于高分子化学特性的分步式金属沉积: (a) 高分子辅助金属沉积原理示意图^[44], (b) 基于高分子辅助金属沉积技术制备的柔性电子器件^[53], (c) 仿生叶脉状透明电极^[54], (d) 利用 DNA 折纸技术沉积的金属图案, 比例尺: 100 nm^[58], (e) 在三维结构上沉积多种金属^[62]

Fig. 4 Stepwise metal deposition based on the chemical property of polymer: (a) scheme diagram of the mechanism of polymer assisted metal deposition^[44], (b) soft electronics fabricated by polymer assisted metal deposition^[53], (c) leaves inspired transparent electrode^[54], (d) metal pattern deposition by DNA origami, scale bars: 100 nm^[58], (e) deposition of multiple metals on three-dimensional structures^[62]

在此基础上, Hensleigh 等^[62]将不同种类的高分子集成到打印结构当中, 使得打印件的各个部位选择性地承载不同的催化剂。利用这种方式, 可以将多种金属以极高空间选择性和精确性沉积到打印件表面(图 4e)。

2.4 高分子辅助的光化学金属沉积

以 PAD、PAMD 为代表的金属沉积技术尽管有着明显的技术优势与广泛的应用实例, 但工艺流程不够简洁。上述方法中, 高分子修饰基底表面与金属的化学沉积是分步进行的, 流程的复杂度与时间需求都需要降低。针对这一问题, Zhao 等^[63]开发了高分子辅助的光化学沉积 (polymer assisted photochemical deposition, PPD) 技术(图 5a)。PPD 将金属前体、光敏还原剂、高分子还原剂按一定比例混合, 在光照下引发金属的形核与生长, 一步制备出连续的金属薄膜。在 PPD 反应中, 高分子扮演了 2 个重要角色: 首先, 高分子提供了与金属前体和 MNPs 的结合位点, 拉近了反应物之间的空间距离, 使 MNPs 形成利于生长与团聚的空间结构; 其次, 高分子

上的官能团作为还原剂直接参与到金属的生长当中, 有助于金属的快速沉积。这一金属沉积模式在理论上适用于绝大多数金属, 目前已得到验证的包括 Au, Ag, Pt, Cu 等。通过控制光场分布, 可以将 PPD 技术应用于复杂二维与三维金属结构的打印, 如微电极电路、肖像、三维金属网格等(图 5b)。实验中还发现, 通过 PPD 方式沉积的金属对很多基底都有良好的结合能力, 除了塑料、弹性高分子、硅片等常用基底, PPD 技术还可以直接在水凝胶和纸张上沉积金属图案, 大大丰富了其应用场景。

PPD 技术的另一个优势是可以用来制备超薄的金属薄膜(小于 10 nm)。在传统的金属沉积方法中, 金属晶粒在小于一定尺寸时会发生热力学失稳现象, 无法稳定存在^[64], 因此, 在制备超薄金属薄膜时往往只能得到不连续的、岛状的晶粒, 而非连续的金属层。由于高分子配体的存在, PPD 技术中生成的细小晶粒可以被很好地稳定, 不会轻易失稳长大, 因此可以实现厚度低至 3 nm 的金属薄膜的沉积。利用这种优势, Choi 等^[65]开发了利

用 PPD 技术进行彩色印刷的方法。通过构建金属-电介质-金属这种法布里-珀罗结构,实现对可见光的选择性吸收与反射。打印图案的光学选择性可以通过调节金属沉积厚

度来控制,并且可以通过调节不同区域的打印参数获得彩色图案(图 5c)。以上结果充分说明了 PPD 技术在光学与电子器件方面的应用潜力。

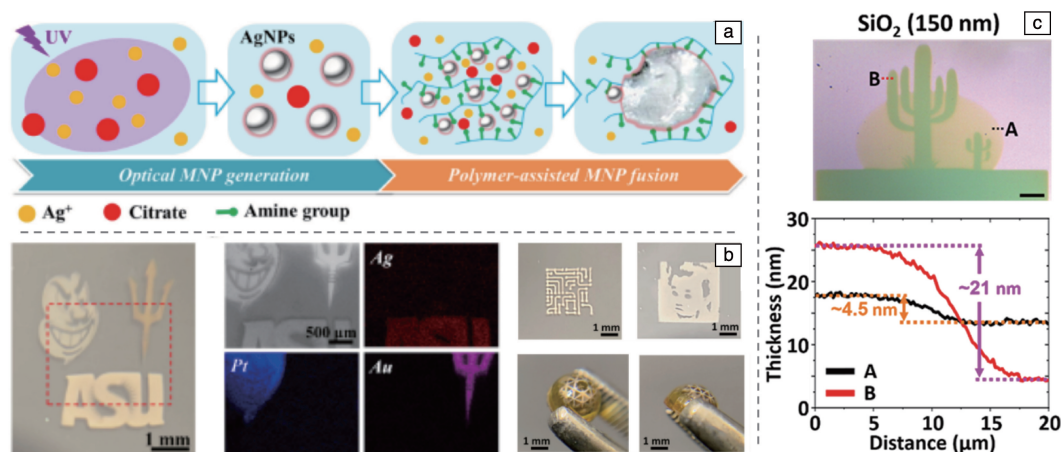


图 5 基于高分子辅助的光化学沉积(PPD)技术的金属沉积:(a) PPD 技术的工作原理示意图^[63], (b) 基于 PPD 技术的多种金属与复杂结构沉积^[63], (c) 基于 PPD 技术的彩色打印,比例尺: 100 μm ^[65]

Fig. 5 Metal deposition based on polymer assisted photochemical deposition (PPD): (a) scheme diagram of the mechanism of PPD^[63], (b) multiple metal and complex structure deposition by PPD^[63], (c) color printing by PPD, scale bar: 100 μm ^[65]

3 高分子辅助金属沉积技术的应用

3.1 面向可穿戴电子设备的柔性导体

PAD 技术的一个重要应用领域就是柔性器件与可穿戴设备。一般来说,柔性基底多是有机物或含有有机组分的复合材料,热稳定性与导电性均不高。这使得利用常规手段在柔性基底表面沉积金属受到很大限制。相对地,高分子可以轻松地被修饰在柔性基底表面,并引导金属沉积,大大提高柔性器件的制备效率。

利用 PAMD 技术可以高效地在柔性基底表面加工出微电极电路,形成柔性电子器件,进而集成在可穿戴设备中^[66]。Guo 等^[67]将具有弧形结构的铜导线沉积到弹性

基底上,制备了可以承受反复大幅度形变的弹性导体(图 6a)。人为设计的弹性导体结构通常在不同方向上具有各向异性的电学与力学表现,在某些方向可能不具备理想的形变抵抗能力与稳定的电导。针对这一问题,研究者开发了具有仿生花瓣结构的基底,并采用 PAMD 在其上进行金属沉积,制备了电子花瓣^[68]。这种电子花瓣结构可以抵抗所有方向的形变,并保持良好的导电特性(图 6b)。除了二维结构,PAMD 还可以用来制作三维弹性导体。例如,Yu 等^[69]先将金属沉积到多孔的聚氨基甲酸酯骨架上,随后利用硅胶将导电骨架包裹,成功制备了三维弹性导电复合材料(图 6c)。该材料在形变 30% 时仍能保持最初的导电性,具有优异的工业应用价值。

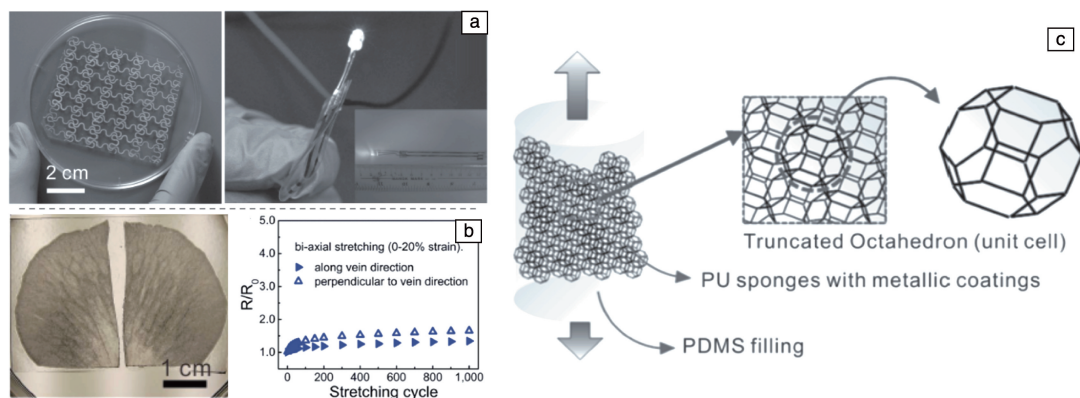


图 6 基于高分子辅助金属沉积技术制备的柔性器件:(a) 弹性导体柔性电极^[67], (b) 花瓣状仿生柔性电极^[68], (c) 三维柔性导电材料^[69]

Fig. 6 Fabrication of soft devices by polymer assisted metal deposition: (a) flexible conductor soft electrodes^[67], (b) pedal-mimic soft electrodes^[68], (c) three-dimensional soft conductive materials^[69]

PAMD 技术还可以对日常使用的织物表面进行金属修饰,制备出多样的可穿戴导电纺织品^[70]。Lin 等^[71]利用多巴胺修饰的针织布作为催化剂载体,成功在其上沉积了一层铜膜。这种铜修饰的针织布具有非常好的拉伸性能,在其长度被拉伸到初始状态的 5 倍时电导仅仅下

降 50%(图 7a)。Wang 等^[72]在羟基丰富的织物表面进行了硅氧烷修饰与自由基聚合反应,得到了带正电的聚合物分子刷,随后利用 PAMD 技术制备了导电纤维,利用该纤维可以纺织出导电布料(图 7b)。类似的策略还可以用在天然纤维(如棉线)的表面金属沉积上^[73]。

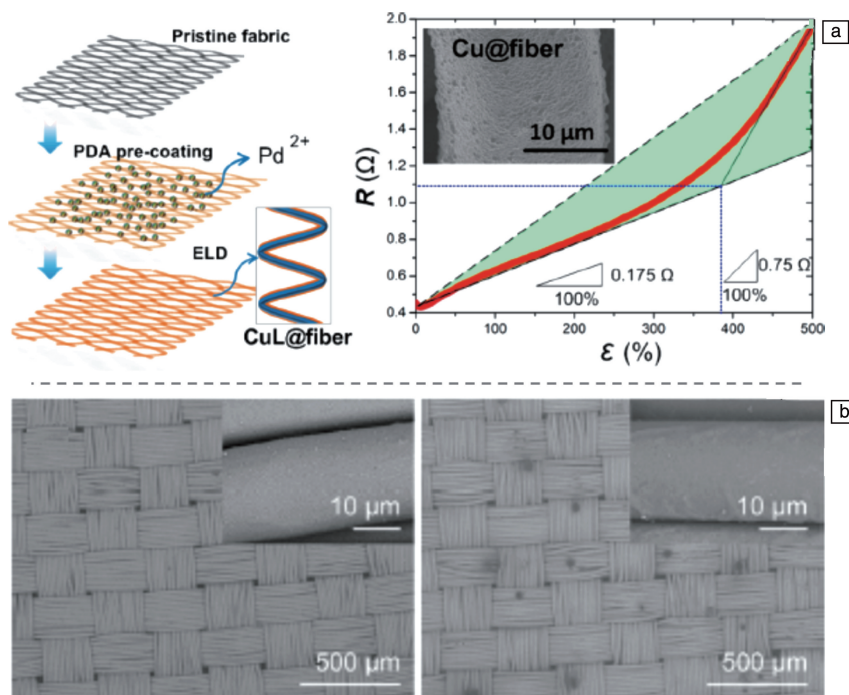


图 7 基于高分子辅助金属沉积技术的织物上的金属沉积:(a)可拉伸覆铜针织布^[71], (b)导电布料^[72]

Fig. 7 Metal deposition on fabrics by polymer assisted metal deposition: (a) copper covered stretchable knitted fabrics^[71], (b) conductive textile^[72]

3.2 面向能量转化与储存的电子元件

新能源的开发可以降低现代工业体系对化石能源的依赖,降低工业生产对环境的破坏,是现代能源产业发展的主要方向。在新能源的利用过程中,能量的转化与储存是两个最关键的环节。PAMD 技术可被用于加工能量转化与储存中的关键元件,在新能源产业中有着巨大的应用潜力。Zhao 等^[74]利用铜包覆的聚对苯二甲酸乙二酯线制备了摩擦发电织物。在纺织过程中,覆有铜膜的纺线被当作纬线,利用聚酰亚胺包覆铜层可以得到第二种导电纺线,在纺织中作为经线,纬线与经线交叉构成了导体-绝缘体-导体交叉结构(图 8a)。在摩擦过程中,绝缘层两侧会产生摩擦电荷,从而产生开路电压与短路电流,实现能量的转化。

PAMD 还可被用于有机太阳能电池的制备过程中。Li 等^[75]首先利用 PAMD 技术在柔性基底上制作出铜电极,随后在其上利用甩带的方式涂覆了电池其它组元的薄膜,完成了全电池的制备,整个过程完全依靠液体原料。利用这一方法制作的有机太阳能电池具备良好的柔

性,并且表现出与传统方式制备的电池相当的功能参数(图 8b)。

柔性锂电池的制备一直是电池研发领域的一大难点。Wang 等^[76]利用 PAMD 技术将金属附着在棉织物上,制成了锂电池的柔性电极(图 8c)。棉织物形成的天然多孔结构为储存锂电池中的其他化学物质提供了天然的优良场所,通过将电池浆料涂覆于柔性电极上即可制成柔性锂电池。采用这一方法制备的电池可承受多次弯折,同时电池容量可达 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。另一方面,要想为可穿戴设备提供持久的动力,需要开发轻量化、高能量密度的柔性储能设备。锂-硫电池因具有低质量密度($\text{Li}: 0.534 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\text{S}: 2.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和高理论容量($\text{Li}: 3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{S}: 1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)而备受瞩目^[77]。尽管刚性锂-硫电池已经被大量制造,柔性锂-硫全电池的制备仍然是一个巨大的挑战。Chang 等^[78]报道了一种利用 PAMD 技术制备高能量密度柔性锂-硫全电池的方式,他们以 Cu 附着的碳纤维织物作为阳极,以 Ni 与石墨烯/硫混合物附着的碳纤维织物作为阴极(图 8d)。所获得的柔

性电极可以显著降低充放电过程中 Li 枝晶的形成, 延缓电池因多次充放电过程导致的电池性能的降低。该电池

400 次充放电后容量仍能保持 99.89%, 同时能量密度可达 $6.3 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

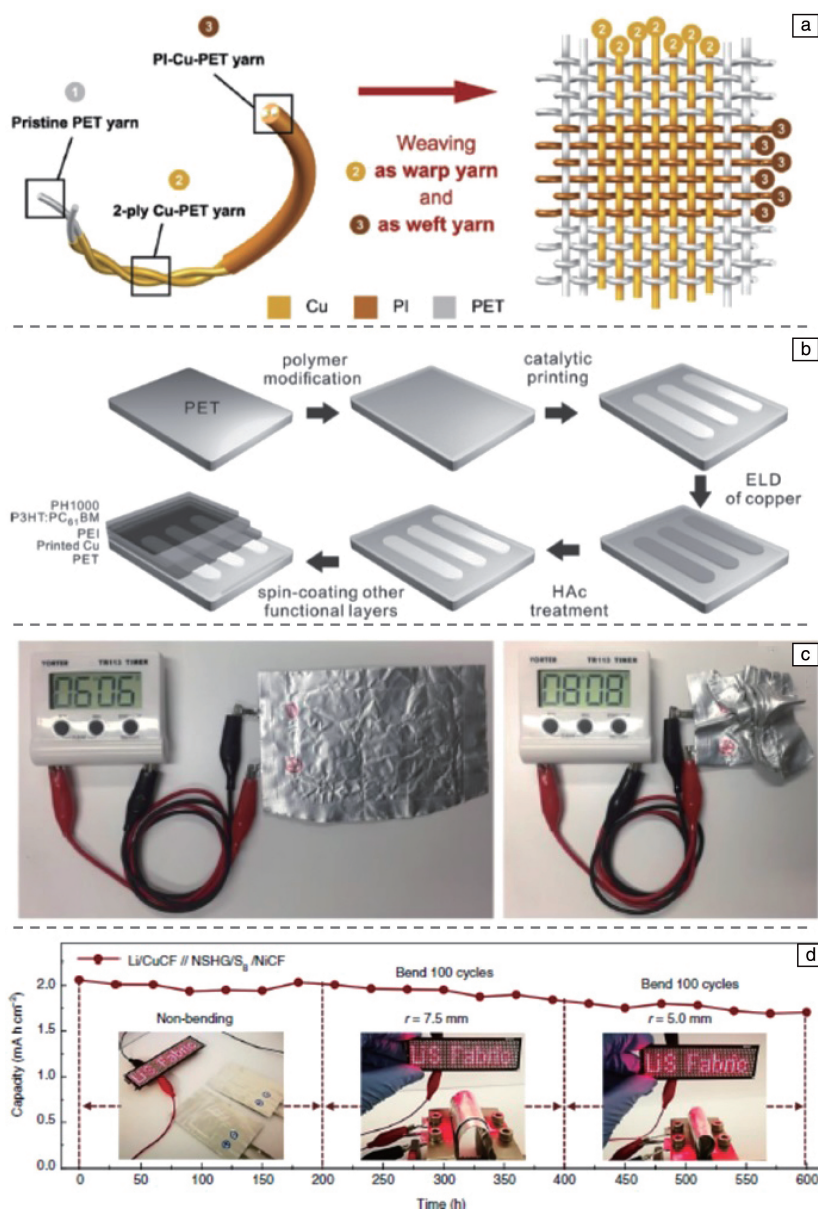


图 8 基于高分子辅助金属沉积技术制备的能量转化与储存设备: (a) 摩擦发电织物^[74], (b) 柔性太阳能电池^[75], (c) 柔性锂电池^[76], (d) 柔性锂-硫电池^[78]

Fig. 8 Energy conversion and storage devices prepared by polymer assisted metal deposition: (a) triboelectric nanogenerators fabrics^[74], (b) soft solar cells conductive textile^[75], (c) soft Li batteries^[76], (d) soft Li-S batteries^[78]

3.3 应力/应变传感器

传感器是能被被测物信息转化为一定的信号输出的装置, 这其中, 又以电信号传感器应用较为广泛。金属沉积形成的各种导电单元可以很好地担负起传输信号的目的, 因此, PAMD 技术特别适宜应用于电传感器的制备。例如, 在纺织品上沉积导电材料可以制备出具备电信号输出能力的可穿戴传感器^[79]。Zhao 等^[80]利用

PAMD 技术在聚丙烯腈纤维上沉积了铜, 制备出导电纤维, 并利用该纤维纺织出导电织物, 其纺织方法与前面介绍过的一些工作中采用的方法相类似^[74]。这种织物可以将穿戴者的运动状态变化转换为电信号, 进行实时监测, 检测精度可以达到关节级别(图 9a)。同时, 这种可穿戴传感器还具有透气与可水洗的优点。Liu 等^[81]采用将导电纤维与绝缘纤维交叉编织的方式制备

了一种对拉伸敏感、对压力与弯曲不敏感 (breathable, pressure and bending insensitive strain, PBIS) 的织物。这种特殊的材料组合形式使得织物在承受压力或弯曲形变时, 导体间的空间位置关系变化不大; 而在受到拉

伸时, 导体间距迅速增大, 相对电阻可以增加至初始状态的 60~70 倍 (图 9b)。这种 PBIS 传感器可以有效监测人体各个关节与肌肉的运动, 甚至可以对单词发音进行一定的识别。

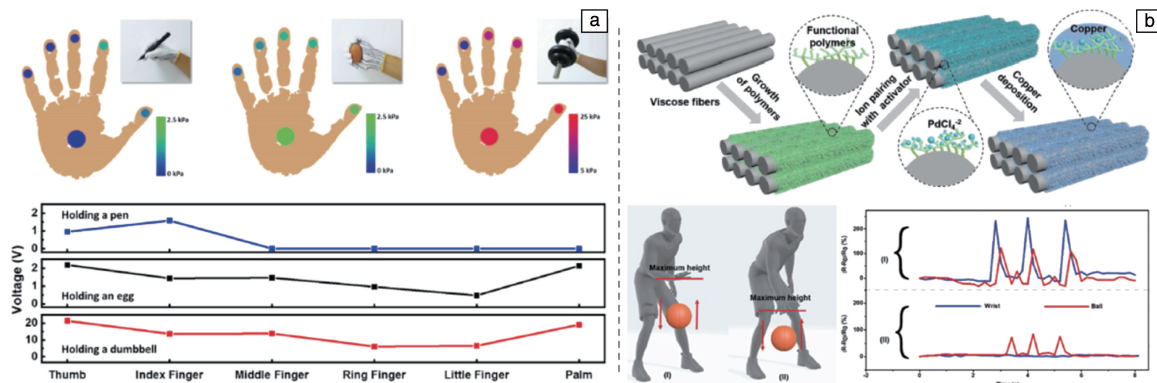


图 9 基于高分子辅助金属沉积技术制备的信号传感器: (a) 可穿戴传感器^[80], (b) 对拉伸敏感、对压力与弯曲不敏感传感器^[81]

Fig. 9 Electrical sensors prepared by polymer assisted metal deposition: (a) wearable sensors^[80], (b) breathable, pressure and bending insensitive strain sensor^[81]

4 结 语

本文综述了高分子辅助金属沉积技术近年来的发展与取得的代表性成果。从高分子的理化特性入手, 对不同高分子辅助金属沉积方法的原理与工作方式进行了对比, 进而通过举例介绍了不同方法的主要应用场景。进一步对比了传统金属沉积与高分子辅助金属沉积的技术特点, 展示了高分子辅助金属沉积技术的优越性与应用潜力。

作为一种新型制备方法, 高分子辅助金属沉积技术的潜力还远远没有被充分挖掘, 在可以预见的未来, 将会迎来飞速的发展。特别地, 从以下几个方向出发将更能发挥高分子辅助金属沉积的特长:

(1) 通过连续逐层金属沉积实现 3D 打印。高分子辅助沉积图案化金属的能力是实现金属 3D 打印的前提。现有的 3D 打印技术一般都是通过将层状金属图案在空间中堆叠而形成最终的产品。目前的高分子辅助金属沉积类似于上述 3D 打印模式中的一个基元反应。如果将金属沉积过程连续叠加, 在理论上就可以完成 3D 物体的构建, 将有力地推动温和条件下金属 3D 打印以及打印结构与其他材料的有机结合。当下使用高分子辅助金属沉积完成 3D 打印主要存在 2 个难点。其一, 多数沉积模式要求对基底进行表面修饰, 在完成一次金属沉积后表面修饰层被覆盖, 无法进行后续沉积。为此, 需要对高分子的使用方法进行深入的优化与开发, 使其能支持多个表面修饰-金属沉积循环。例如, 在完成一次金属沉积后迅速在其上修饰一层高分子-催化剂复合

物, 以进行下一次沉积。其二, 金属的图案化方式是需要着力研究解决的另一难点。当前流行的高分子辅助金属沉积通常使用模板控制高分子的表面分布, 进而实现金属图案化, 这一流程无法适应快速连续的打印模式。利用动态能量场实现快速金属图案化将是更适合 3D 打印的一种方式, 在这一方面, 基于动态光场沉积金属的光化学沉积技术展示出了卓越的潜力。可以预测, 在金属沉积时引入其他动态场, 如电场、磁场等都可为高分子辅助金属沉积带来新的发展机遇。

(2) 无支撑金属结构的制备。文中已经综述了有高分子支撑的金属结构的很多应用, 无支撑金属结构同样具备重要的功能。由于等离子体共振的存在, 3D 微纳金属结构有着独特的电子学与光学性质, 例如对电磁波的特征吸收、各向异性的光电性能以及对偏振光的手性选择能力。实现这些性能并不需要高分子的存在, 相反地, 高分子作为绝缘电介质还可能影响金属表面的电荷分布与运动, 造成所需性能的降低。故此, 引入牺牲性高分子将可能使高分子辅助金属沉积技术获得更广阔的应用空间。例如在以高分子作为载体沉积金属后, 通过物理或化学方法移除高分子部分, 只保留金属, 就可制备无支撑结构的金属图案。这需要对现有高分子进行新的分子设计, 赋予其可控降解的能力。

综上, 高分子辅助金属沉积技术具有强大的功能性和巨大的发展潜力, 科研工作者的不断投入将使这一技术创造更大的科学与社会价值。

参考文献 References

- [1] WU H, KONG D X, RUAN Z C, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2013, 8(6): 421–425.
- [2] ZHAO Z, WANG C, YAN H, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(45): 1905911.
- [3] HOU C, SONG X Y, TANG F W, *et al.* NPG Asia Materials[J], 2019, 11(1): 74.
- [4] SHAHIDI S, MOAZZENCHI B, GHORANNEVISS M. The European Physical Journal Applied Physics[J], 2015, 71(3): 31302.
- [5] CAI Z Y, LIU B L, ZOU X L, *et al.* Chemical Reviews[J], 2018, 118(13): 6091–6133.
- [6] MBUGUA N S, KANG M, ZHANG Y, *et al.* Materials[J], 2020, 13(16): 3475.
- [7] GHOSH S. Thin Solid Films[J], 2019, 669: 641–658.
- [8] CHEN D, ZHANG Y, BESSHO T, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2016, 303: 100–108.
- [9] HIEMENZ P C, LODGE T P. Polymer Chemistry[M]. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [10] HAMDAN N, ZHAO Z, MUJICA M, *et al.* Journal of Materials in Civil Engineering[J], 2016, 28(10): 04016089.
- [11] FREED K F, EDWARDS S F. The Journal of Chemical Physics[J], 1974, 61(9): 3626–3633.
- [12] WEN S, YANG S T, WANG Y L, *et al.* Chinese Journal of Analytical Chemistry[J], 2021, 49(5): 676–685.
- [13] RIVAS B L, PEREIRA E D, IGNACIO M V. Progress in Polymer Science[J], 2003, 28(2): 173–208.
- [14] ZHANG F, LEES E, AMIN F, *et al.* Small[J], 2011, 7(22): 3113–3127.
- [15] EDMONDSON S, OSBORNE V L, HUCK W. Chemical Society Reviews[J], 2004, 33(1): 14–22.
- [16] FENG C, HUANG X Y. Accounts of Chemical Research[J], 2018, 51(9): 2314–2323.
- [17] PYUN J, KOWALEWSKI T, MATYJASZEWSKI K. Macromolecular Rapid Communications[J], 2003, 24(18): 1043–1059.
- [18] GARCIA A, HANIFI N, JOUSSELME B, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2013, 23(29): 3668–3674.
- [19] ZHOU X, LIU X, XIE Z, *et al.* Nanoscale[J], 2011, 3(12): 4929–4939.
- [20] ZHOU F, ZHENG Z J, YU B, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2006, 128(50): 16253–16258.
- [21] VALENTINE A D, BUSBEE T A, BOLEY J W, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(40): 1703817.
- [22] LIU J G, CAO Y, LI X Y, *et al.* Applied Physics A-Materials Science & Processing[J], 2010, 100(4): 1157–1162.
- [23] BHAT K S, NAKATE U T, YOO J Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 373: 355–364.
- [24] BHAT K S, AHMAD R, WANG Y S, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2016, 4(36): 8522–8527.
- [25] KELL A J, PAQUET C, MOZENSON O, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(20): 17226–17237.
- [26] ZAIER M, VIDAL L, HAJJAR-GARREAU S, *et al.* Scientific Reports[J], 2017, 7(1): 12410.
- [27] RAMESH G V, POREL S, RADHAKRISHNAN T P. Chemical Society Reviews[J], 2009, 38(9): 2646–2656.
- [28] KASHIHARA K, UTO Y, NAKAJIMA T. Scientific Reports[J], 2018, 8(1): 14719.
- [29] ZHAO Z, CAO Y, CAI Y J, *et al.* ACS Nano[J], 2017, 11(7): 6594–6604.
- [30] RAMESH G V, SUDHEENDRAN K, RAJU K C, *et al.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology[J], 2009, 9(1): 261–266.
- [31] SCHLÜCKER S. Angewandte Chemie International Edition [J], 2014, 53(19): 4756–4795.
- [32] RAO V K, RADHAKRISHNAN T P. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2015, 7(23): 12767–12773.
- [33] KORCHEV A S, BOZACK M J, SLATEN B L, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2004, 126(1): 10–11.
- [34] STEFIK M, GULDIN S, VIGNOLINI S, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2015, 44(15): 5076–5091.
- [35] HOHEISEL T N, HUR K, WIESNER U B, *et al.* Progress in Polymer Science[J], 2015, 40: 3–32.
- [36] LI J Z, KAMATA K, WATANABE S, *et al.* Advanced Materials[J], 2007, 19(9): 1267–1271.
- [37] KOCZKUR K M, MOURDIKOUDES S, POLAVARAPU L, *et al.* Dalton Transactions[J], 2015, 44(41): 17883–17905.
- [38] KUO P L, CHEN W F. The Journal of Physical Chemistry B[J], 2003, 107(41): 11267–11272.
- [39] ZHAO Z, CHAMELE N, KOZICKI M, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2019, 7(20): 6099–6104.
- [40] LIU W, YANG T, LIU J M, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2016, 55(30): 8319–8326.
- [41] JIA Q X, MCCLESKEY T M, BURRELL A K, *et al.* Nature Materials[J], 2004, 3(8): 529–532.
- [42] SHUKLA P, LIN Y, MINOGUE E M, MRS Online Proceedings Library[J], 2005, 893(JJ05): 13.
- [43] WANG X, HU H, SHEN Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2011, 23(27): 3090–3094.
- [44] YU Y, YAN C, ZHENG Z J. Advanced Materials[J], 2014, 26(31): 5508–5516.
- [45] LIU Z L, HU H, YU B, *et al.* Electrochemistry Communications[J], 2009, 11(2): 492–495.
- [46] WANG X L, ZHANG T Y, KOBE B, *et al.* Chemical Communications[J], 2013, 49(41): 4658–4660.
- [47] LANCASTER J R, JEhani J, CARROLL G T, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2008, 20(21): 6583–6585.
- [48] ZHAO Z, NAN H, SUN M, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(99): 96538–96544.
- [49] ZHAO Z, CAI Y J, LIAO W S, *et al.* Langmuir[J], 2013, 29(22): 6737–6745.
- [50] AZZARONI O, ZHENG Z J, YANG Z Q, *et al.* Langmuir[J],

- 2006, 22(16): 6730–6733.
- [51] CHENG K, YANG M H, CHIU W W, *et al.* Macromolecular Rapid Communications[J], 2005, 26(4): 247–264.
- [52] LIU X Q, ZHOU X C, LI Y, *et al.* Chemistry-An Asian Journal [J], 2012, 7(5): 862–870.
- [53] YU Y, XIAO X, ZHANG Y K, *et al.* Advanced Materials [J], 2016, 28(24): 4926–4934.
- [54] YU Y, ZHANG Y K, LI K, *et al.* Small [J], 2015, 11(28): 3444–3449.
- [55] ROTHEMUND P W. Nature[J], 2006, 440(7082): 297–302.
- [56] ZHAO Z, CHEN X H, ZUO J W, *et al.* Nano Research[J], 2022, 15(2): 1327–1337.
- [57] ZHAO Z, HAN Y T, LIU Y. Optical Materials Express[J], 2022, 12(1): 284–307.
- [58] JIN Z, SUN W, KE Y, *et al.* Nature Communications[J], 2013, 4(1): 1663.
- [59] FRAZIER W E. Journal of Materials Engineering and Performance [J], 2014, 23(6): 1917–1928.
- [60] ZHAO Z, TIAN X X, SONG X Y. Journal of Materials Chemistry C [J], 2020, 8(40): 13896–13917.
- [61] WANG X L, GUO Q Q, CAI X B, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2014, 6(4): 2583–2587.
- [62] HENSLEIGH R, CUI H C, XU Z P, *et al.* Nature Electronics[J], 2020, 3(4): 216–224.
- [63] ZHAO Z, BAI J, YAO Y, *et al.* Materials Today[J], 2020, 37: 10–17.
- [64] KWON S G, HYEON T. Small[J], 2011, 7(19): 2685–2702.
- [65] CHOI S, ZHAO Z, ZUO J W, *et al.* Light: Science and Applications[J], 2022, 11: 84.
- [66] LI P, ZHANG Y K, ZHENG Z J. Advanced Materials [J], 2019, 31(37): 1902987.
- [67] GUO R S, YU Y, XIE Z, *et al.* Advanced Materials[J], 2013, 25(24): 3343–3350.
- [68] GUO R S, YU Y, ZENG J F, *et al.* Advanced Science[J], 2015, 2(3): 1400021.
- [69] YU Y, ZENG J F, CHEN C J, *et al.* Advanced Materials [J], 2014, 26(5): 810–815.
- [70] ZHU C, LI Y, LIU X Q. Polymers[J], 2018, 10(6): 573.
- [71] LIN X, WU M M, ZHANG L, *et al.* ACS Applied Electronic Materials[J], 2019, 1(3): 397–406.
- [72] WANG X L, YAN C, HU H, *et al.* Chemistry-An Asian Journal [J], 2014, 9(8): 2170–2177.
- [73] LIU X Q, CHANG H X, LI Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2010, 2(2): 529–535.
- [74] ZHAO Z, YAN C, LIU Z X, *et al.* Advanced Materials[J], 2016, 28(46): 10267–10274.
- [75] LI K, ZHEN H Y, NIU L Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2014, 26(42): 7271–7278.
- [76] WANG D R, CHANG J, HUANG Q Y, *et al.* Fundamental Research[J], 2021, 1(4): 399–407.
- [77] ZHANG S S. Journal of Power Sources[J], 2013, 231: 153–162.
- [78] CHANG J, SHANG J, SUN Y M, *et al.* Nature Communications [J], 2018, 9(1): 4480.
- [79] LIU Z K, LI Z H, ZHAI H, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2021, 426: 130869.
- [80] ZHAO Z Z, HUANG Q Y, YAN C, *et al.* Nano Energy[J], 2020, 70: 104528.
- [81] LIU Z K, ZHENG Y, JIN L, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2021, 31(14): 2007622.

(编辑 费蒙飞)



特约撰稿人赵 治

赵 治: 男, 1986 年生, 2013 年毕业于美国德克萨斯农工大学, 获博士学位。现任北京工业大学材料与制造学部特聘教授、博士生导师。



特约撰稿人操齐高

担任中国微纳技术学会青年委员会委员、*Nano-materials* 期刊客座编辑、先进材料研究国际会议技术委员会成员等职务。长期从事金属纳米

材料与金属基复合材料制备相关研究, 主持参与多项国家自然科学基金、国家重点研发计划项目, 开发了多种具有国际先进水平的金属材料成形与表征方法。在 *Materials Today*, *Advanced Functional Materials*, *ACS Nano* 等国际知名 SCI 期刊发表论文 30 余篇, 申请国家专利 4 项、国际专利 6 项, 并获评中国工程前沿杰出青年学者、北京市海聚人才、北京工业大学优秀人才。获

2022 年北京市技术发明奖二等奖。

操齐高: 男, 1982 年生, 2010 年毕业于中国科学院上海硅酸盐研究所。现任西北有色金属研究院电子材料研究所所长, 教授级高工, 东北大学兼职博士生导师。长期从事稀贵金属合金粉体制备、合金材料加工技术开发、微纳贵金属金属材料研究、稀贵金属资源综合利用。主持和参与完成国家军工配

套项目、国家重点研发计划项目及课题、“863”计划子课题、国防“973”专题、装发共用技术项目、“173”基础研发计划、省基金、省重点研发计划等技术开发项目 30 余项。发表论文 50 余篇、授权专利 20 余件。获评陕西省青年科技新星, 西安市高层次人才。获中国有色金属工业协会科学技术奖 1 项, 2021 年陕西省科技工作者创新创业大赛三等奖。