

特约专栏

陶质彩绘文物保护材料研究新进展

容 波^{1,2}, 周 铁^{1,2}

(1. 陶质彩绘文物保护国家文物局重点科研基地, 陕西 西安 710600)

(2. 陕西省秦始皇兵马俑博物馆, 陕西 西安 710600)

摘 要: 陶质彩绘文物是指用硅酸盐制作的表面有彩绘颜料的文化遗产, 在我国数量多, 分布广, 但目前整体保存的现状堪忧。由于陶质彩绘文物保护材料研究工作的缺乏, 使大多数陶质彩绘文物出现表面彩绘起翘、脱落等现象。系统回顾了国内外陶质彩绘文物保护材料的研究现状, 分析了目前陶质彩绘文物保护材料研究和应用方面存在的问题: 陶质彩绘文物保护材料基础研究较为薄弱, 有机类文物加固材料在文物保护领域中的盲用非常普遍, 而对其使用的界定与利弊未进行综合评估, 尤其是针对考古发掘现场出土的脆弱性陶质彩绘文物保护材料研究还未深入持续开展, 导致现有陶质彩绘文物保护材料未能满足考古发掘现场保护工程的需要, 陶质彩绘文物保护材料评估研究仍需借鉴相关领域的研究成果深入开展工作, 在此基础上对其未来的发展方向给出了建议。

关键词: 陶质彩绘文物; 保护材料; 文物加固

中图分类号: G264.2; K854.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)11-0016-06

Research Development of Ancient Polychrome Pottery Conservation Material

RONG Bo^{1,2}, ZHOU Tie^{1,2}

(1. The Key Scientific Research Base of the Ancient Polychrome Pottery

Conservation of State Administration for Culture Heritage, Xi'an 710600, China)

(2. The Museum of the Terracotta Warriors and Horses of Emperor Qin Shihuang, Xi'an 710600, China)

Abstract: For ancient polychrome potteries, which are made of soil and fired, there remains colour left on the surface. There are a lot of ancient polychrome potteries in China, and distribute everywhere, however the preservation status are very poor. According to the limited research and development to the conservation materials of the ancient polychrome potteries, most of them are in the danger of peeling off of polychrome layers. The paper reviews the current situation in the field of the conservation materials of the ancient polychrome potteries, points out an open question of the basic research in the field, especially the conservation material research of the archaeology excavation still need to be studied. Based on the previous research, the paper provides the present state and perspectives so as to promote the level of conservation of ancient polychrome pottery.

Key words: ancient polychrome pottery; conservation material research; artifacts reinforcement

1 前 言

陶质彩绘文物是指以硅酸盐制作的表面有彩绘颜料的文化遗产^[1]。现已公布的国家级重点文物保护单位中, 陶质彩绘文物广泛分布在全国 31 个省、市、自治区, 比较著名的有秦始皇兵马俑(图 1)、汉阳陵兵马俑、徐州汉兵马俑、青州香山汉墓出土彩绘陶器、马家

窑彩陶、半坡彩陶、唐三彩(图 2)等等。根据制作工艺, 可将陶质彩绘文物分为 2 大类: 彩陶与彩绘陶。彩陶是指陶坯未入窑焙烧前, 用颜料在坯体上绘画纹饰, 入窑烧制而成, 彩陶上的纹饰有变化多端的植物纹、形态各异的动物纹和几何形纹饰等(图 3)^[2]。彩绘陶是指在陶器烧成后进行彩绘的, 称“烧后彩绘陶”(图 4)^[1]。

经调查统计, 我国 31 个省、自治区、直辖市现有陶质文物 148 万多件, 占我国可移动文物总量的 12.5%; 其中陶质彩绘文物约占 65%, 一级文物近万件^[3]。新出土的陶质彩绘文物每年以逾万件的速度递增, 陶质彩绘文物从新石器时代至清末民初, 涵盖八千多年历史, 品种之丰富, 质量之精湛, 在世界文博界都

收稿日期: 2012-05-16

基金项目: 国家科技支撑项目(2010BAK67B12); 国家 973 项目(2012CB720905); 陕西省文物局项目(2011-K-001)

第一作者及通信作者: 容 波, 男, 1973 年生, 副研究员

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.11.03

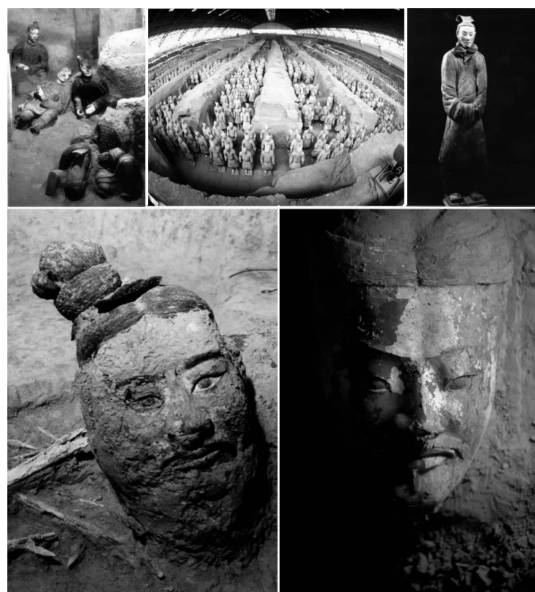


图 1 秦始皇兵马俑

Fig. 1 Polychromy Pottery Excavated in Qin Terracotta Pits



图 2 唐三彩

Fig. 2 Tri-colored Glazed Pottery of the Tang Dynasty Excavated in Zhaoling



图 3 彩陶表面的花纹

Fig. 3 Surface Pattern of Pottery



图 4 烧后的彩绘陶

Fig. 4 Surface Pattern of Polychromy Pottery

具有重要的地位，已成为我国众多博物馆的特色收藏之一，是华夏民族祖先留给我们的一笔巨大的珍贵文化遗产，为研究和弘扬我国古代灿烂的历史文化提供了丰富的实物资料^[4]。

国家文物局于 1999 ~ 2003 年组织实施了《陶瓷文物腐蚀损失调查》项目，调查结果表明：陶质彩绘文物中大量存在盐析、表面酥粉、彩绘起翘、脱落等病害，出现中度损害的约占 30%，重度损害的超过 10%，陶质彩绘文物保存损害状况相当严重并呈日益加重之趋势^[5]。虽然陶质文物其自身材质比较坚固结实，耐风化能力强，但是由于长时期经历自然风化、破坏，彩陶、彩绘陶这类易损性陶质彩绘文物长期处于缺氧、缺光照的潮湿环境，在发掘过程中，随着文物的暴露，文物所处的环境发生了巨变，极易因脱水、氧化等因素而发生彩绘起翘、脱落、酥粉、开裂(图 5)^[3]，很多处于濒危状态，急需实施保护。

2 陶质彩绘文物保护材料的国内外研究现状

陶质彩绘文物保护材料研究起始于 20 世纪 80 年代，欧美发达国家开展了一系列的各类博物馆石质、陶质文物受损调查 (Brimblecombe, 1990, Ligocki *et al*,



图 5 彩陶破损

Fig. 5 Damage of Polychromy Pottery

1990), 取得了相当多的成果^[6], 如 Ashley-Smith, Jonathan 所著的《Risk Assessment for Object Conservation》(文物危险程度的评估)介绍了有机高分子材料用于陶质文物保护的案例^[7]。对包括陶质彩绘文物在内的不同材质器物所用保护材料进行了介绍和说明^[8]。Prudence 所著的《Pottery Analysis》(陶器分析)是一本内容系统、丰富的经典著作, 从各种角度研究陶器, 并介绍了常用的陶质文物保护材料^[9]。Cronyn 所著的《The Elements of Archaeological Conservation》(考古文物保护的要点)评价了考古发掘现场出土陶质文物保护材料, 为文物修复师、考古发掘者、科技考古学者和博物馆的专家提供了有用的指导^[10]。《Managing Conservation in Museum》(博物馆文物保护的管理)介绍了常用陶质文物养护保管所用的材料^[11]。这些成果在一定程度上对我国陶质彩绘文物保护材料的研究提供了借鉴和理论依据。然而国外的陶质彩绘文物工艺技法与国内差异很大, 彩绘颜料与陶胎的胶结材料——颜料调和剂降解程度对于其胶结性能影响很大, 从而降低彩绘颜料层的柔韧性及对底层的附着力, 表现在宏观上就是彩绘发生脆化、起翘、脱落。胶结材料的差异致使现有文物保护材料无法直接应用于国内陶质彩绘文物保护^[12]。

我国陶质彩绘文物科学保护工作起步较晚, 上世纪 60 年代起, 主要针对出土陶质彩绘文物现场保护工作, 先后在半坡彩陶^[13]、咸阳杨家湾汉墓出土彩绘陶器^[14]、昭陵出土釉陶进行了保护研究与实施, 通过化学材料加固, 封护等技术方法, 应急解决了彩绘起翘等病害问题, 取得了一定成绩^[15]。这一时期陶质彩绘文物的保护研究主要集中在化学加固材料的筛选、加固保护修复工艺技术及保护效果的科学评价等方面。考古发掘现场出土陶质彩绘文物保护材料的研究, 主要体现在

陶质彩绘文物提取材料和技术方法, 现场对酥脆陶质彩绘文物的预加固处理, 清理及运输中的保护与缓冲包装技术等方面, 多为应急性的处理, 罕有成熟、系统、规范化的保护修复应用技术。

据统计, 1990~2008 年间, 国家文物局共有 473 项科研课题立项, 其中陶质文物研究课题只有 12 项, 占 1.7%。上海博物馆主编的《文物保护与考古科学》1988~2011 年间, 共发表文章 772 篇, 其中关于陶质彩绘文物方面的有 62 篇, 占 8.1%, 而陶质彩绘文物保护材料方面仅有 8 篇, 约占 1%。在学术著作方面, 档案、图书技术保护都有多本专著出版, 如《档案保护技术学》、《最新档案文献保护技术与档案管理规章制度全集》、《图书档案技术手册》、《铁质文物保护技术手册》等, 这些图书资料为本系统的从业人员提供了专业技术指导和培训。但目前尚未出版一本关于陶质彩绘文物保护材料的专著或教材。这说明陶质彩绘文物保护研究力量薄弱, 与我国是陶质文物大国的地位极不相称。

从文献、项目的调查看, 虽然国内已有近 10 家单位在从事丙烯酸材料、有机硅材料、硅丙材料、有机氟材料、纳米材料、聚氨酯乳液, 以及其它的有机-无机复合材料的研究, 但是目前这些材料的研究, 大多数都仅局限于单纯的实验室研究, 缺乏系统的, 有针对性的研发、集成, 可以说目前尚无可以在全国陶质彩绘文物保护中推广应用的成果, 离陶质彩绘文物保护的实际需求还有较大距离, 已成为影响我国陶质彩绘文物保护技术进步的瓶颈。

目前国内市场上可靠的陶质保护材料都是国外产品, 包括德国 Kremer 公司、美国罗门哈斯公司和奥地利桑德诺公司的清洗材料、加固材料、粘接材料等。目前针对我国种类各异的陶质彩绘文物保护, 这些公司的材料也还不能完全有效地解决问题。

多年来, 我国陶质彩绘文物保护工作形成了以保护修复工程实施为主导的局面, 未从根本上掌握陶质彩绘文物病变机理, 仅仅在应用层面部分推动了陶质文物保护材料研究进程, 陶质文物保护材料理论研究滞后的局面并未得到根本上的改观, 虽然保护材料研究的触角不断深入, 但研究成果的推广应用仍较鲜见。

3 陶质彩绘文物保护材料的研究新进展

近年来对陶质彩绘文物保护新材料的实验与有益尝试是不断的。一种是对原有材料进行共混或改性, 如秦俑博物馆科研人员利用科学分析检测手段对脆弱的彩绘陶器进行物质成分、工艺进行分析、调查研究, 揭示了文物损害机理, 并研制出聚乙二醇 200 与聚氨酯乳液联

用和单体渗透-电子束辐射聚合 2 种方法用于脆弱彩绘陶器的保护^[16]。

国内外陶质文物保护材料主要包括 B-72、丙烯酸树脂、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛。其中, B-72 和丙烯酸树脂同属于丙烯酸酯类聚合物, 具有无色、耐光、耐老化等特点。聚乙烯醇为白色粉末, 根据皂化程度不同, 产物可溶于水或仅能溶胀。聚醋酸乙烯酯为无色液体。聚乙烯醇缩丁醛是热熔性高分子化合物, 为白色或淡黄色粉末, 具有高透明度、挠曲性、低温冲击强度、耐日光曝晒、耐氧和臭氧、抗磨、耐无机酸和脂肪烃等性能, 能溶于乙醇, 具有良好的粘接强度。以上加固剂及加固方法只能对陶质文物起到表面加固的作用, 在抢救性保护中意义显著, 但并未解决文物加固长期存放的问题^[17]。有报道采用 SiO₂ 改性的聚丙烯酸酯复合乳液对陶质文物进行加固保护^[18]。安徽省考古所袁传勋等以硅溶胶为主体, 用白乳胶和聚乙烯醇缩丁醛对其进行共混改性制成无机-有机复合材料对陶质文物进行了保护^[19]。

有机硅类保护剂包括硅酸乙酯、烷基硅酸盐、硅烷、硅氧烷、硅酸盐等, 其分子中含有烷基和硅氧键链, 是一种介于有机高分子和无机材料之间的聚合物, 因此, 也称为硅酸盐的衍生物。许多陶质文物保护者认为有机硅类保护材料是保护陶质文物最有前途的加固材料之一。有机硅材料渗透能力较强, 其聚合速率可被调节使之达到一定的渗透深度, 而且其聚合产物结合的化学键与硅基质陶体结合的化学键十分相似。有机硅材料具有一般高聚物的抗水性, 又具有透气和透水性, 不仅与文物有物理结合, 而且有时会形成新的化学键, 最终形成的物质是稳定的硅化物, 可以起到明显的加固作用。硅酸乙酯是目前研究较多的一种有机保护材料。硅酸乙酯实施保护时需要一定的水分, 首先与湿气反应, 然后是凝聚反应。这一反应需要几周才能进行完全。这个技术已经应用了几十年, 具有良好的耐久性和不变色, 目前主要用于部分新出土潮湿地区的疏松陶器的加固。有人采用聚甲基三甲氧基硅烷、聚甲基三乙氧基硅烷等材料对室内石雕、脆弱陶器及考古现场进行了防风化试验。王镛先等采用有机硅烷水解缩聚制备硅聚合物用于石刻保护^[20]。汉阳陵博物馆对出土的西汉彩绘陶俑采用有机硅类加固剂对陶俑进行了加固保护处理^[21]。西北大学赵静、王丽琴等针对彩绘类陶器保护的特殊要求, 在人工气候箱中对所选择的 9 种有机高分子文物保护涂层材料进行了人工老化试验, 分别采用傅立叶红外光谱仪测量了试验材料的分子结构; 用分光光度计测量了颜料的主波长、色纯度和峰高度的变化; 用粘接强度

仪测量颜料的粘接强度变化。结果表明, PrimalAC33、有机硅的耐老化性能好, 颜色变化小, 粘接强度高, 能很好地起到保护彩绘文物的作用^[22]。

其它复合材料, 例如氟聚合物, 尤其是仅有碳和氟组成的全氟聚合物, 其耐热性、耐氧化性、耐化学侵袭性能特别好, 氟涂料已被列入 21 世纪重点发展的涂料。和玲等论证了有机氟聚合物加固保护砂岩文物的可行性, 并将其试探性地进行了文物保护研究, 利用不同浓度的四元含氟共聚物 (F4-SS) 溶液加固保护了一批陕西户县出土的新石器彩陶, 研究了加固后彩陶的外观颜色, 机械强度、吸水性的变化, 保护效果显著^[23]。意大利 Contardi 用 5 % 含氟聚合物 (商品名 Akeogard LTK) 对几座古建筑物表面的陶器进行了保护, 意大利 Piacenti 合成了六氟丙烯的液态含氟醚聚合物, 并对佛罗伦萨的几座教堂进行了保护处理, 效果良好^[24]。李玉虎用自行研制的增塑剂 (SC1, 主要成分为水性环氧及有机锡)、加固剂 (水性氟)、胶粘剂 (环氧树脂与聚酰胺及 508 的混合物), 对汉代生漆彩绘耳杯进行了回贴修复^[25]。用显现加固剂 (508 及有机氟材料) 对西汉兵马俑胶料彩绘进行了显现加固, 然后采用水性氟及三乙氧基硅烷缩合而成的树脂胶材料作为胶粘剂进行了回贴^[26]。对彩绘层进行回帖后, 其强度有了明显的增强。用自行研制的堆石混凝土技术 (RFC) 显现加固剂处理后的彩绘颜色显现出了其古朴清晰的原貌, 且颜料附着力增强。

何伟俊采用接近原胶粘剂性能的复合天然材料 (脱色明胶和壳聚糖复配物) 加固彩绘, 并以溶剂型有机硅材料进行了封护保护^[27]。结果表明, 保护处理后不仅有效地延长了加固材料的寿命, 同时符合可再处理原则。这些材料虽然都可在陶质彩绘文物表面形成一层密封的保护膜, 防止水汽、酸和盐的破坏, 但同时也克服不了其它有机聚合物的缺陷^[28]。

由于陶质彩绘文物加固保护材料降解的复杂性, 因此从材料科学的角度出发, 研究文物的自然蜕变以及保存过程中产生的问题, 系统科学地评价文物保护处理中选用材料的综合性能, 进而探讨选用材料与文物基体材料之间的兼容性, 从而达到以稳妥和可靠的材料与方法对各类文物施以保护处理。就陶质彩绘文物保护中使用加固材料而论, 其实就是使用材料的某几种性能, 同时还要考虑材料的综合性能以及与文物基体材料的相容性。通过科学分析检测加固材料的性能, 建立保护材料与相关技术的安全性、有效性以及耐候性的评价体系, 为系统研究文物保护材料与文物本体以及与关键环境因素间的作用机理及作用过程, 为构建文物保护材料准入

制度奠定基础。

4 结 语

陶质彩绘文物保护是国际性难题^[29], 虽然, 越来越多的高分子材料被“移植”于陶质彩绘文物保护领域^[30], 但对保护材料的稳定性还缺乏系统、科学、全面的研究, 选择材料仍有很大的盲目性和片面性^[31]。遵照《中国文物古迹保护准则》^[32], 要求陶质彩绘文物保护材料无色、透明、不反光、施工工艺简单, 具有重复使用性; 稳定性好, 耐酸碱, 抗污染; 保护材料施用后形成的膜可代替原胶结物, 不堵塞文物孔隙, 因而不改变其透气性; 保护修复实施过程中无有害物放出, 对人体及环境无害, 能方便选择固化剂、填料、表面活性剂、防霉剂等; 在对表面加固保护时, 不会因材料的收缩应力而产生微裂隙, 其次还应具有防霉、防生物风化的性能等; 能够抵抗湿气或毛细水在上移时引起的破坏作用, 所以保护材料应能经受水的反复侵袭影响; 加固剂的聚合速度要适宜。因为保护材料在与表面的粒子形成键式网状结构后, 网状结构填补了孔洞, 也起到了支撑作用, 因此要求网状结构的强度要与保护对象相匹配; 在有溶剂参加作用的加固体系, 溶剂的挥发与加固剂在文物内部的形成速度之间要有一定的合适比例, 防止因溶剂挥发太快在表面形成结壳或使表面发黑; 保护材料在使用前应是小分子且是有活性的低粘度液体, 使其在文物内部能形成网状结构; 或应是溶剂能溶解的大分子且溶剂挥发后能成膜的材料。这样就会获得足够的渗透深度和必要的加固强度。确保加固了的部分与未加固的部分力学强度相当, 不会由于表层结壳而引起大面积的剥落。基于以上要求可知, 在使用初期, 陶质彩绘文物保护材料应是便于流动的液态, 具有渗透与粘合功能(液体的粘度和物体孔隙的大小); 保护对象与保护材料之间应当匹配。

总之, 未来要做好陶质彩绘文物的保护, 需要现代技术与传统经验相结合, 陶质彩绘文物保护材料研发要引进、吸收材料科技新成果, 但在应用层面, 应遵守文物保护修复原则, 尊重修复传统, 将新材料的实施与传统修复工艺结合起来。未来在陶质彩绘文物保护材料研发中应重点研究无机-有机复合文物保护加固材料; 改性传统天然材料, 纳米材料; 陶质彩绘文物保护材料及新工艺研发; 构建陶质彩绘文物保护材料使用规范体系; 同时以科学的态度, 开展陶质彩绘文物保护效果评价的规范化建设工作, 建立、完善陶质彩绘文物保护的研究体系, 提高陶质彩绘文物保护研究和实施的水平, 做好我国陶质彩绘文物的保护修复工作。

参考文献 References

- [1] The Museum of Terracotta Warriors and Horses of Emperor Qin Shihuang(秦始皇兵马俑博物馆). WW/T 0021-2010. *The Criterion of Classifying and Iconic of the Fault of Ancient Polychrome Pottery*(陶质彩绘文物病害分类及图示)[S]. Beijing: Relics Press, 2010.
- [2] Li Jiazhi(李家治). 中国早期陶器的出现及其对中华文明的贡献[J]. *Journal of Ceramics*(陶瓷学报), 2001(2): 26-31.
- [3] Guo Hong(郭宏). 全国文物腐蚀损失调查[J]. *China Cultural Heritage*(中国文化遗产), 2005, (4): 97-100.
- [4] Rose Kerr, Nigel Wood. *Science and Civilization in China; Volume 5, Chemistry and Chemical Technology, Part 12, Ceramic Technology*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [5] Guo Hong(郭宏). Investigation of the Ancient Pottery Damage of the National Cultural Heritage in Museum(古陶瓷腐蚀损失调查)[J]. *China Cultural Heritage Scientific Research*, 2007(1): 108-115.
- [6] Brimblecombe P. Blades N. Camuffo. The Indoor Environment of a Modern Museum Building The Sainsbury Centre for Visual Arts Norwich UK [J]. *Indoor Air*, 1999(9): 146-164.
- [7] Ashley Smith Jonathan. *Risk Assessment for Object Conservation* [M]. Oxford: Butterworth Heinemann, 1999.
- [8] Cesare Brand. *Conservation Material* [M]. Oxford: Butterworth Heinemann, 1992.
- [9] Prudence M Rice. *Pottery Analysis* [M]. Chicago: University of Chicago Press, 1987.
- [10] Cronin J M. *The Elements of Archaeological Conservation* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- [11] Emiliano Carretti. *Managing Conservation in Museum* [M]. Chicago: University of Chicago Press, 1997.
- [12] Huang Kezhong(黄克忠), Ma Qinlin(马清林). *Chinese Relics Conservation and Restoration Technique*(中国文物保护与修复技术)[M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [13] Zhang Yongjian(张勇剑). *The Conservation and Restoration of the Polychrome Pottery Plate in Banpo*(半坡博物馆馆藏彩陶盆的保护修复)[R]. Xi'an: The 2nd Conservation and Restoration Academy Annual Meeting, 2002.
- [14] He Hannan(何汉南). 陕西省咸阳市杨家湾出土大批西汉彩绘陶俑[J]. *Wenwu*(文物), 1966(3): 54-58.
- [15] Liu Wei(刘炜). 昭陵陶塑[J]. *Wenwu*(文物), 1999(1): 89-103.
- [16] Rong Bo(容波), Zhang Zhijun(张志军). 用电子束辐照加固秦俑彩绘[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2002(2): 3-10.
- [17] Wang Huizhen(王蕙贞). *Conservation Relics Lessons in China*(文物保护学)[M]. Beijing: Relics Press, 2009.
- [18] Dong Binghai(董兵海), WANG Shimin(王时敏). 纳米 SiO₂

- 聚丙烯酸酯复合乳液加固保护陶质文物的研究[J]. *Paint & Coatings Industry*(涂料工业), 2005(12): 13–16.
- [19] Yuan Chuanxun(袁传勋). PVAc 和 PVB 改性硅溶胶加固保护陶质文物的研究[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2003(1): 14–23.
- [20] Wang Yongxian(王镛先). 聚有机硅氧烷-聚丙烯酸酯 IPN 涂料的合成[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学), 1997, 14(4): 33–36.
- [21] Wang Huizhen(王惠贞), Song Disheng(宋迪生). 汉阳陵出土的陶质文物保护研究[J]. *Wenbo*(文博), 2009(6): 244–250.
- [22] Wang Liqin(王丽琴), Yang Lu(杨璐). 改性 B72 文物保护材料耐光老化性能研究[J]. *Journal of Northwest University: Natural Science Edition*(西北大学学报), 2006(5): 79–82.
- [23] He Ling(和玲), Jiang Baolian(姜宝莲). 氟聚合物用于陕西户县出土新石器彩陶的保护研究[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2003(3): 37–41.
- [24] He Ling(和玲). *The Polymers of the Conservation Materials*(艺术品保护中的高分子化合物)[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2003.
- [25] Li Yuhu(李玉虎), Fan Taofeng(范陶峰). 汉代彩绘的回贴修复研究[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2006, 18(4): 25–28.
- [26] Li Yuhu(李玉虎), Xing Huiping(邢慧萍), Zhang Hui(张慧). 陕西杨家湾出土西汉彩绘兵马俑的修复保护研究[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2008, 20(4): 59–63.
- [27] He Weijun(何伟俊), Yang Xiaoqi(杨啸秋). 常熟赵用贤宅无地仗层彩绘的保护研究[J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*(文物保护与考古科学), 2008, 20(1): 55–62.
- [28] Lazzari M, Chiantore O. Thermal-Ageing of Paraloid Acrylic Protective Polymers[J]. *Polymer*, 2000, 41(17): 6 447–6 455.
- [29] Moropoulou A, Theoulakis P, Tsiourva Th, et al. Compatibility Evaluation of Consolidation Treatments in Monuments Scale[J]. *Journal of European Study Group on Physical, Chemical, and Biological and Mathematical Techniques Applied to Archaeology*, 2000, 59: 209–230.
- [30] Lehmann R G, Miller J R, Kozerski G E. Degradation of Silicone Polymer in a Field Soil under Natural Conditions[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(5): 743–749.
- [31] Mosquera M J, Pozo J, Silva B, et al. Application of Mercury Porosity to the Study of Xerogels Used as Stone Consolidates[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, 311(2): 185–194.
- [32] Mavrov G. Aging of Silicone Resins [J]. *Studies in Conservation*, 1983, 28(4): 171–178.

中科院金属研究所研制出以石墨烯为集流体的高性能柔性锂离子电池

轻薄化和柔性化是便携式电子产品的重要发展趋势,可折叠或可弯曲的便携式电子产品在不远的将来有可能极大地影响甚至改变人类的生活方式。储能器件是便携式电子产品的核心部件,能否开发出高性能柔性储能器件,如柔性锂离子电池,是柔性电子产品广泛应用的关键之一。

石墨烯具有高导电性和良好的柔韧性,是柔性储能器件的理想候选材料之一。最近,中科院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室在前期制备出具有三维连通网络结构的石墨烯泡沫的基础上(《Nature Materials》, 2011, 10(6): 424),利用该材料作为高导电的柔性集流体,设计并制备出可快速充放电的柔性锂离子电池。

研究人员将三维连通的石墨烯网络作为集流体,取代电池中常用的金属集流体,不仅可有效降低电极中非活性物质的比例,且三维石墨烯网络的高导电性和多孔结构为锂离子和电子提供了快速扩散通道,可实现电极材料的快速充放电性能。为了在不使用粘结剂和导电添加剂的情况下实现活性物质和石墨烯集流体的良好接触以促进电子传输和提高弯折时电极材料的稳定性,研究人员发展了原位水热合成方法,在石墨烯三维连通网络结构上直接生长活性物质,如磷酸铁锂和钛酸锂。将磷酸铁锂/石墨烯和钛酸锂/石墨烯复合材料分别作为正负极,采用柔性硅胶为封装体,组装了具有很好柔性的锂离子全电池。该柔性锂离子电池在弯曲时,其充放电特性保持不变,并可在 6 min 内完成充电(达到初始容量的 90%),在 100 次循环之后容量保持率在 96%。

该研究为高性能柔性锂离子电池的设计和制备提出了一种新思路。这种可快速充电的柔性锂离子电池的制备工艺简单,具有潜在的实际应用价值。

该研究成果在《美国国家科学院院刊》(PNAS)上在线发表(PNAS, 2012, doi: 10.1073/pnas.1206839109)。此外,该研究团队还充分利用石墨烯和碳纳米管的优异特性,发展出超级电容器和锂-硫电池用柔性电极材料(《ACS Nano》, 2009, 3(7): 1 745;《Advanced Energy Materials》, 2011, 1(5): 917;《Energy & Environmental Science》, 2012, 5: 8 901),为柔性储能器件的开发奠定了良好基础。

(来源:中国科学院金属研究所)