

# 臭氧气氛下 LED 灯光对银质文物模拟 材料腐蚀变色的影响

朱以亮<sup>1</sup>, 闫莹<sup>1</sup>, 周浩<sup>2</sup>, 吴来明<sup>2</sup>, 吴雪威<sup>1</sup>, 史笔函<sup>1</sup>, 蔡兰坤<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学, 上海 200237; 2. 上海博物馆, 上海 200050)

**摘要:** **目的** 研究臭氧与 LED 灯光共同作用于银质文物模拟材料的腐蚀行为和规律。**方法** 采用石英晶体微天平 (QCM) 反应性监测及 SEM-EDS 等方法, 研究了暴露于臭氧和 LED 灯下的银质文物模拟材料的腐蚀行为及其表面特征。**结果** 暴露于 LED 灯或臭氧条件下的石英晶振片频率均有所下降, 而暴露于 LED 灯加臭氧复合条件下的石英晶振片频率下降速率更快且最终下降值更多。此外, 升高 LED 灯色温、增大臭氧浓度或提高环境温度, 均会使石英晶振片频率下降速率更快且最终下降值更大。在臭氧质量浓度为 5  $\mu\text{g/L}$  环境中, 与无光照条件相比, LED 光照下的银片表面的腐蚀产物及氧元素含量较多, 并且 LED 灯的色温越高, 其光照下的银片表面生成的腐蚀产物越多, 但不同品牌的 LED 灯下的银片表面腐蚀产物生成量及氧元素含量均相近。**结论** 臭氧与 LED 灯光均会加速银的腐蚀, 两者共同作用时, 会使银腐蚀更严重。升高 LED 灯色温、增加臭氧浓度或提升环境温度也同样会加速银的腐蚀, 但不同品牌 LED 灯对银腐蚀的影响却相差无几。

**关键词:** 银; 文物; LED 灯光; 臭氧; 腐蚀; 石英晶体微天平

中图分类号: TG172.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)03-0209-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.032

## Effects of LED Light on Tarnishing of Silver Relics Simulation Materials in Ozone

ZHU Yi-liang<sup>1</sup>, YAN Ying<sup>1</sup>, ZHOU Hao<sup>2</sup>, WU Lai-ming<sup>2</sup>, WU Xue-wei<sup>1</sup>, SHI Bi-han<sup>1</sup>, CAI Lan-kun<sup>1</sup>

(1. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Museum, Shanghai 200050, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the corrosion behavior and mechanism of silver relics simulation materials which were exposed to ozone and LED lighting. Quartz crystal microbalance (QCM) and SEM-EDS were used to study the corrosion behavior and surface characteristics of silver relics simulation materials which were exposed to ozone and LED lighting. Frequency of silver-electrodeposited quartz crystal exposed to LED lighting or ozone decreased slightly, while that of silver-electrodeposited quartz crystal exposed to the compound condition of LED lighting and ozone decreased faster and more. Besides, the frequency of silver-electrodeposited quartz crystal decreased faster and more as color temperature of LED, ozone

收稿日期: 2016-12-14; 修订日期: 2017-01-16

Received: 2016-12-14; Revised: 2017-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51671117); 上海市科委科研计划重点支撑项目 (13231203000)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51671117) and the Shanghai Committee of Science and Technology Research Plan (13231203000)

作者简介: 朱以亮 (1992—), 男, 硕士生, 研究方向为环境与材料。

Biography: ZHU Yi-liang (1992—), Male, Master graduate student, Research focus: environment and materials.

通讯作者: 蔡兰坤 (1966—), 男, 博士, 教授, 研究方向为文物保护和腐蚀防护。

Corresponding author: CAI Lan-kun (1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: protection of cultural relics, corrosion and protection.

concentration or ambient temperature increased. Compared with light-free condition, more corrosion products and higher oxygen content were generated on the surface of silver exposed to LED lighting in an ozone environment with mass concentration of 5  $\mu\text{g/L}$ . The higher the color temperature of LED lighting was, the more corrosion products were generated on the surface of silver. However, the production of corrosion products and the content of oxygen element on the surface of silver exposed to different brands of LED were similar. Ozone and LED lights will accelerate the corrosion of silver especially when the two coexist. The corrosion rate of silver increases with the increase of the LED color temperature, ozone concentration or ambient temperature while LED brands have similar influence on the silver corrosion.

**KEY WORDS:** silver; cultural relics; LED light; ozone; corrosion; quartz crystal microbalance

文物是极其重要的文化遗产,是研究古代文化与历史的重要材料,其中银质文物又以其别致的造型、精美的纹饰而占有十分重要的地位。然而,陈列在博物馆中的银质文物易受到光照、温湿度及各种污染物(如臭氧)等环境因素的影响,从而造成银质文物腐蚀变色并严重影响陈列效果<sup>[1]</sup>。

在研究和展出银质文物时,照明是不可避免的,此时光作为一种能量物质,会通过光的热效应和光化学反应引起文物的变质老化<sup>[2]</sup>。同时,室内使用的某些电器、光化学烟雾以及高层大气层中,均会产生一定量的臭氧而进入博物馆中,臭氧作为一种强氧化剂,对银质文物有很强的腐蚀破坏作用<sup>[3]</sup>。当两者同时存在时,其腐蚀作用往往会得到进一步强化。研究表明,在大气环境中的紫外光作用下,银表面会生成黑色腐蚀产物<sup>[4-5]</sup>;环境中同时存在一定浓度的臭氧时,紫外光会促进臭氧分解出氧化性极强的氧自由基且直接作用于银表面,从而加速银的腐蚀<sup>[6-7]</sup>。目前,新型LED灯因其对文物腐蚀变色影响较小而被普遍用于博物馆照明<sup>[8]</sup>,但研究表明,在含微量臭氧的自然空气中,暴露于LED灯下一段时间后,镀银试片表面仍会出现一定的色差变化<sup>[9]</sup>。所以,LED灯光与臭氧加速银质文物腐蚀的作用值得探讨。

本文采用石英晶体微天平(QCM)对银质文物模拟材料在臭氧与LED光照共同作用下的腐蚀行为进行了在线监测,结合SEM和EDS分析,探讨了在臭氧气氛中银质文物模拟材料暴露在不同色温、不同品牌的LED灯下的腐蚀特性。

## 1 实验

### 1.1 试样制备

电沉积银的石英晶振片制备<sup>[10-11]</sup>:采用基频为9.0 MHz、直径为0.45 cm的石英晶振片作为电镀基体,为保证其良好的温度特性,其晶片采用AT-CUT。使用前分别用乙醇、丙酮和去离子水清洗晶振片表面,再用氮气吹干备用。电镀液为40 g/L硝酸银+40 g/L焦亚硫酸钾+200 g/L硫代硫酸钠+20 g/L醋酸钠的混合水溶液,电镀液配制完后通氮除氧10 min。采用

恒电流法在石英晶振片表面电沉积金属银,恒定电流密度为1 mA/cm<sup>2</sup>,石英晶振片电极作阴极,垂直悬挂的金属银丝作阳极,电镀时间为120 s。电镀结束后,用去离子水冲洗石英晶振片表面,再用氮气吹干备用。

银试片制备:采用纯银片(>99.9%),将其加工成10 mm×8 mm×2 mm的试片。实验前对其打磨,抛光,最后用乙醇、丙酮和去离子水清洗,氮气吹干备用。

### 1.2 QCM 监测实验<sup>[12]</sup>

自制密闭的双层玻璃反应釜,通过夹层的循环水控制温度,其内侧顶部安装一个可更换实验光源的灯座。实验光源采用功率相同的欧普和飞利浦两种品牌的LED灯,其色温分别选用3000 K和6500 K。将表面电沉积银的石英晶振片置于双层玻璃反应釜中,并通过导线与外部的QCM(美国阿美特克有限公司生产QCM922型,基频设置9.0 MHz)连接,QCM与电脑相连,通过相应软件完成监测与数据采集。加速实验开始时,向反应釜内通不同量的臭氧,空白组以自然空气为背景。

### 1.3 表面分析

将预处理后的银试片置于反应釜中,通入5  $\mu\text{g/L}$ 的臭氧,让其分别暴露于不同品牌、不同色温的LED灯下21 d,取出后对其表面做SEM和EDS分析。SEM为HITACHI S-3400N型,扫描分析放大5000倍;EDS为Genesis Apollo X/XL型,随机取点分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 臭氧气氛下LED灯光对银的腐蚀动力学研究

由图1可以看出,当温度为30℃、相对湿度为70%时,分别置于欧普LED灯、1  $\mu\text{g/L}$  O<sub>3</sub>及欧普LED灯+1  $\mu\text{g/L}$  O<sub>3</sub>复合条件下的石英晶振片的频率都呈下降趋势,24 h后,置于色温为6500 K的欧普LED灯下的石英晶振片的频率下降了10.6 Hz,在1  $\mu\text{g/L}$  O<sub>3</sub>条件下的石英晶振片频率下降了22.5 Hz,在色温为

6500 K 的欧普 LED 灯 + 1  $\mu\text{g}/\text{L}$   $\text{O}_3$  条件下的石英晶振片频率下降了 60.8 Hz。由 Sauerbrey 方程<sup>[13]</sup>可知, 石英晶振片的频率变化  $\Delta f$  与其表面的质量变化  $\Delta m$  成反比, 说明随着反应的进行, 石英晶振片的表面质量持续增加, 这主要是因为银与环境中的污染性组分发生了反应, 在石英晶振片表面生成了银的腐蚀产物。

由图 1 还可以看出, 在 24 h 的腐蚀过程中, 三条曲线的斜率都在不断变化, 起初曲线的斜率较大, 说明频率下降较快, 之后斜率逐渐减小, 最终频率稳定下降。这可能是因为在反应初期, 银对环境中的各种污染性组分较敏感, 随着反应时间的延长, 反应速率逐渐降低。当加入臭氧后, 银会与臭氧直接发生氧化作用<sup>[6]</sup>, 随着反应时间的延长, 反应釜中的臭氧浓度会不断减小<sup>[14]</sup>, 导致反应速率降低。同时, 银也会与臭氧分解出的原子氧发生反应生成氧化膜, 随着暴露时间的延长, 氧化膜的生长速度会逐渐减慢<sup>[15]</sup>。

从图 1 也可看出, 相比于单一因素条件, 置于 LED 灯加臭氧这一复合条件下的石英晶振片的频率下降速度更快, 且频率下降最终值更大。此时 LED 灯光与臭氧产生了协同作用, 从而加速了银的腐蚀。因为光是一种加速源, 它能促进金属银离子化, 进而加速银与腐蚀介质的反应<sup>[16]</sup>, 并且在臭氧气氛下, LED 光可以提供能量, 一方面加速了臭氧直接与银发生氧化反应, 另一方面加速了臭氧分解出氧自由基, 进而快速与银发生反应。

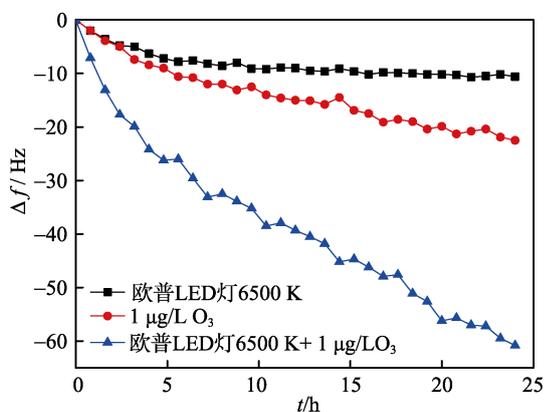


图 1 表面电沉积银的石英晶振片的频率变化  $\Delta f$  与时间的关系 (温度 30  $^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度 70%)

Fig.1 The frequency change of silver-electrodeposited quartz crystals with time

(temperature 30  $^{\circ}\text{C}$ , relative humidity 70%)

## 2.2 LED 灯光色温对银的腐蚀影响

由图 2 可以看出, 在温度为 35  $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 70%、臭氧质量浓度为 1  $\mu\text{g}/\text{L}$  的条件下, 置于色温为 6500 K 的 LED 灯下的石英晶振片曲线的斜率比 3000 K 的大, 24 h 后, 暴露于色温为 6500 K 的 LED 灯下的石英晶振片频率下降值大于 3000 K 下的。该实验结果可用于博物馆银质文物保存时参考, 即在选

择 LED 灯作为照明光源时, 应选择色温较低的光源, 可在一定程度上减缓银质文物的腐蚀变色。

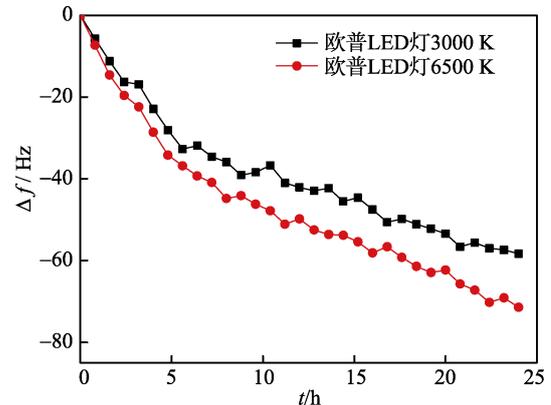


图 2 不同色温的 LED 灯光照条件下表面电沉积银的石英晶振片频率变化  $\Delta f$  与时间的关系

Fig.2 The frequency change of silver-electrodeposited quartz crystals with time when exposed to different color temperature of LED

## 2.3 臭氧浓度及 LED 灯色温对银的腐蚀影响

由图 3 可见, 在温度为 35  $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 70%、相同浓度的臭氧气氛及有光照或无光照的条件下, 表面电沉积银的石英晶振片的频率都随着时间的延长而不断下降, 并且其下降趋势基本一致, 即初始阶段下降较快, 随后频率的下降速率减慢并逐渐稳定。

由图 3a 可知, 在自然空气背景下, 表面电沉积银的石英晶振片的频率依然会随时间的延长而下降, 这可能是因为空气中本身存在着微量的、可与银发生缓慢反应的腐蚀性物质, 从而引起石英晶振片表面的质量变化。由图 3b—d 可见, 当臭氧质量浓度从 1、3  $\mu\text{g}/\text{L}$  增加到 5  $\mu\text{g}/\text{L}$  时, 石英晶振片的频率下降速率 (曲线斜率) 逐渐增大。同时, 在同一臭氧浓度下, 光照明显增大了频率的下降速率, 即相较于无光照条件下的石英晶振片, 无论在腐蚀初期或是腐蚀速率稳定期, 光照条件下的石英晶振片的频率下降速率均有所增加, 表明在以上三种臭氧气氛下, LED 灯光与臭氧同时存在时会加速银的腐蚀。24 h 后表面电沉积银的石英晶振片频率下降值见表 1。

从表 1 可见, 当臭氧质量浓度从 1、3  $\mu\text{g}/\text{L}$  增加到 5  $\mu\text{g}/\text{L}$  时, 石英晶振片的频率下降绝对值逐渐增加, 且在同一臭氧浓度下, 暴露于 LED 灯下的石英晶振片的频率下降绝对值均大于无光照条件下的, 表明臭氧与 LED 灯光会共同作用于银, 从而加速银与腐蚀介质反应, 并生成更多的腐蚀产物。随着臭氧浓度的增加,  $|\Delta f_2 - \Delta f_1|$ 、 $|\Delta f_3 - \Delta f_1|$  的值 (即 LED 灯加速石英晶振片的频率下降值) 不断减少。这可能是因为在腐蚀过程中, 臭氧一方面会直接与银发生反应, 另一方面臭氧自身会不断分解出氧自由基并作用于银表面, 当臭氧浓度不断增加, 其直接氧化作用及分解

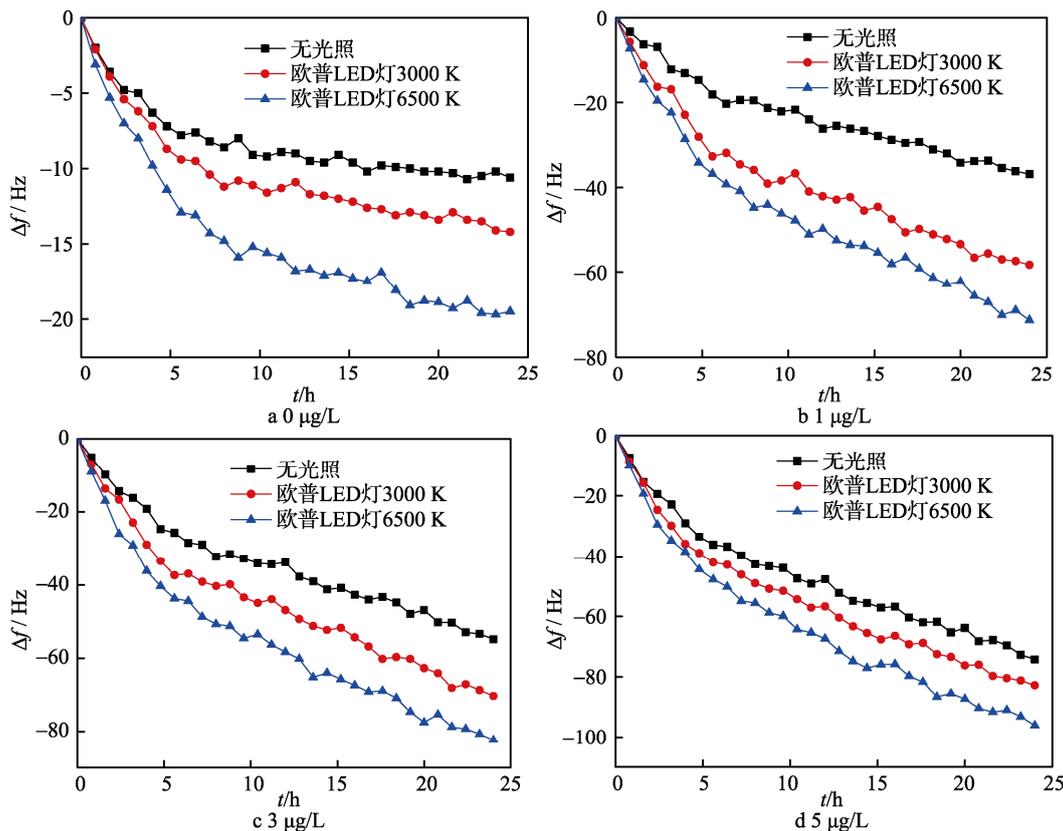


图3 温度为 35 °C、相对湿度为 70%条件下的表面电沉积银的石英晶振片频率变化 $\Delta f$ 与时间的关系  
Fig.3 The frequency change of silver-electrodeposited quartz crystals with time when exposed to 35 °C, 70%RH

表1 温度 35 °C、相对湿度 70%、有无光照条件下的石英晶振片频率下降值

Tab.1 The frequency change of quartz crystals when exposed to 35 °C, 70%RH

条件	$c(O_3)/(\mu g \cdot L^{-1})$			
	0	1	3	5
无光照条件下 $\Delta f_1$	-10.6	-36.9	-54.8	-74.2
欧普LED灯 3000 K 条件下 $\Delta f_2$	-14.2	-58.3	-70.3	-82.8
欧普LED灯 6500 K 条件下 $\Delta f_3$	-19.5	-71.4	-82.4	-96.1
$ \Delta f_2 - \Delta f_1 $	3.6	21.4	15.5	8.6
$ \Delta f_3 - \Delta f_1 $	8.9	34.5	27.6	21.9

出的氧自由基的氧化作用不断加强，而 LED 灯作为一种新型冷光源，在整个反应过程中所能提供的加速反应的能量有限，所以其加速腐蚀的作用会随着臭氧浓度的增加而逐渐减小。

### 2.4 在不同环境温度下 LED 灯光加臭氧对银的腐蚀影响

由图 4 可见，在臭氧质量浓度为 1  $\mu g/L$ 、相对湿度为 70%、相同环境温度及有光照或无光照下的条件下，表面电沉积银的石英晶振片的频率都随着时间的延长而不断下降，并且其下降趋势基本一致，即初始阶段时的频率下降较快，随后频率的下降速率减慢并逐渐稳定。在同一环境温度下，相较于无光照条件，

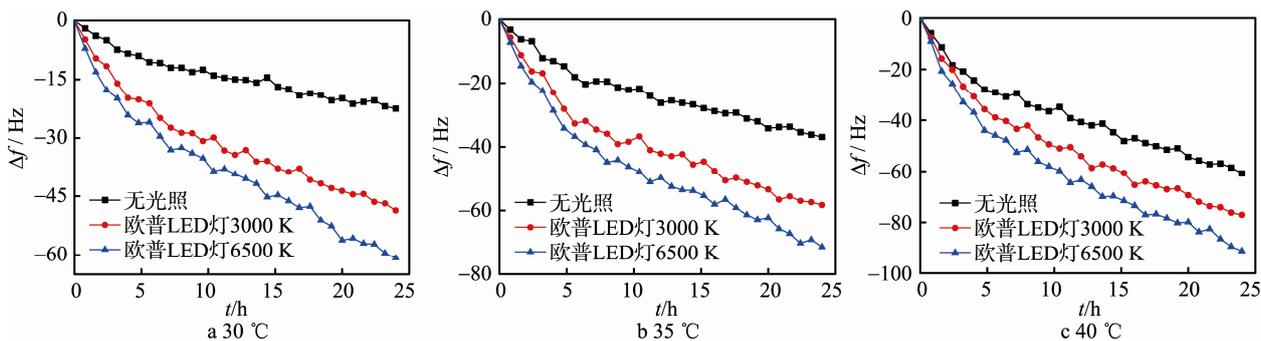


图4 臭氧浓度 1  $\mu g/L$ 、相对湿度 70%的条件下石英晶振片频率变化 $\Delta f$ 与时间的关系  
Fig.4 The frequency change of quartz crystals with time when exposed to 70%RH, 1  $\mu g/L$   $O_3$

LED 灯光提高了石英晶振片频率的下降速率,即加速了银的腐蚀。当温度从 30、35 °C 增加至 40 °C 时,石英晶振片的频率下降速率逐渐增大,即温度升高会加速银在臭氧加 LED 灯复合条件下的腐蚀速率。24 h 后表面电沉积银的石英晶振片频率下降值见表 2。

表 2 相对湿度 70%、1 μg/L 臭氧、有无光照条件下的石英晶振片频率下降值

Tab.2 The frequency change of quartz crystals when exposed to 70%RH, 1 μg/L O<sub>3</sub>

条件	温度/°C		
	30	35	40
无光照条件下 Δf <sub>1</sub>	-22.5	-36.9	-60.8
欧普 LED 灯 3000 K 条件下 Δf <sub>2</sub>	-48.6	-58.3	-77.1
欧普 LED 灯 6500 K 条件下 Δf <sub>3</sub>	-60.8	-71.4	-91.2
Δf <sub>2</sub> -Δf <sub>1</sub>	26.1	21.4	16.3
Δf <sub>3</sub> -Δf <sub>1</sub>	38.3	34.5	30.4

从表 2 可见,随着温度从 30、35 °C 增加至 40 °C 时,石英晶振片频率的下降绝对值逐渐增加,即银腐蚀更严重,但|Δf<sub>2</sub>-Δf<sub>1</sub>|及|Δf<sub>3</sub>-Δf<sub>1</sub>|的值(即 LED 灯加速石英晶振片的频率下降绝对值)不断减少。这可能是因为在腐蚀过程中,温度升高会加速臭氧分解出氧自由基,并加速其与银腐蚀反应的进程,而 LED 光源所能提供的能量有限,所以随着环境温度的升高,升温加速臭氧分解反应的作用更明显,从而导致|Δf<sub>2</sub>-

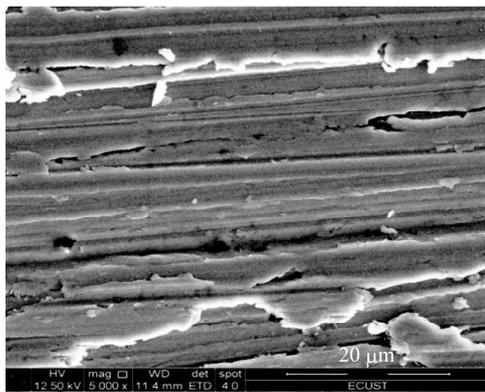
Δf<sub>1</sub>|及|Δf<sub>3</sub>-Δf<sub>1</sub>|的值逐渐下降。

## 2.5 腐蚀形貌和腐蚀产物成分

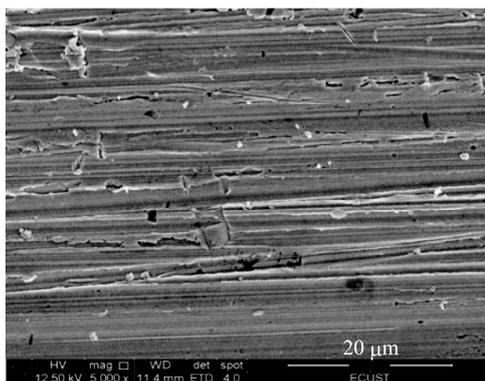
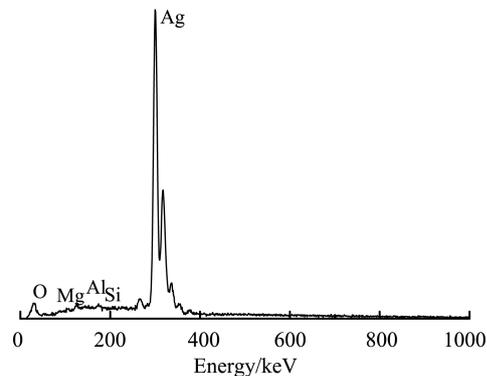
由图 5 可见,银试片暴露于 5 μg/L 臭氧环境中 21 d 后,表面均有少量白色颗粒状腐蚀产物生成,但腐蚀程度均较轻,砂纸的划痕仍清晰可见。对比图 5a 臭氧单独存在时,暴露于 LED 灯下的银片表面生成了较多的白色颗粒状腐蚀产物,说明 LED 灯光和臭氧共同作用于银加速了银片的腐蚀。对比图 5b—e 的 SEM 图,暴露于不同色温及不同品牌 LED 灯光下的银试片的腐蚀形貌相近,均只有少量白色颗粒状产物生成,这可能是因为总体暴露时间较短,所以生成的腐蚀产物较少。

由对应的能谱图可见,银片表面主要有 O、Mg、Al、Si、Ag 几种元素,其中 Mg、Al、Si 为杂质元素(或石英基底的元素),O 元素的存在说明银片表面有银的氧化物生成。各元素的质量分数见表 3,可见相对于无光照条件,暴露在 LED 灯下的银试片表面的氧元素含量较多,进一步说明当 LED 灯光与臭氧共同作用于银表面时,会在一定程度上加速银的氧化物生成。

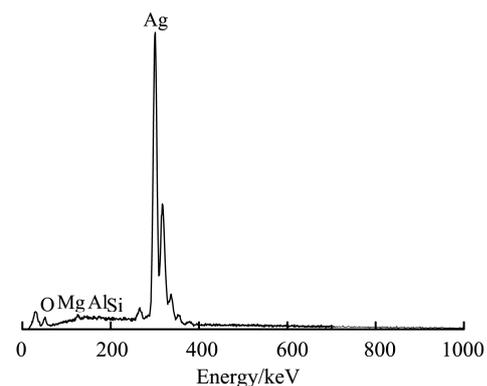
由表 3 也可以看出,暴露于相同色温的欧普和飞利浦两种品牌 LED 灯光下的银表面的氧元素含量相差不大,但暴露于色温为 6500 K 的银片表面的氧元素含量较 3000 K 下的高,说明在臭氧气氛下,色温高的 LED 灯加速银腐蚀的作用更明显。



a 无光照



b 欧普 LED 3000 K



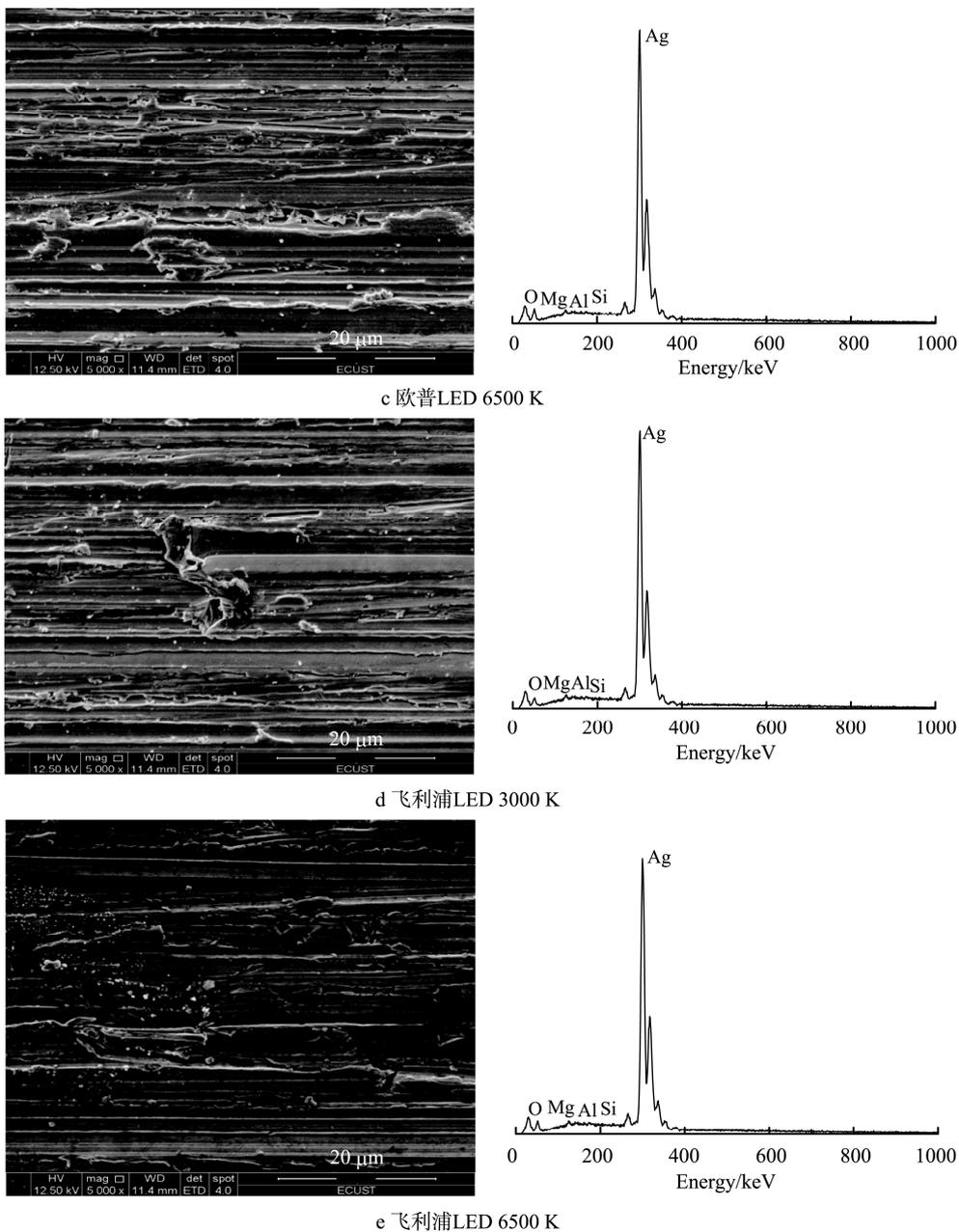


图5 银试片在不同类型LED灯照射下21 d后SEM图像和EDS分析

Fig.5 The SEM image and EDS analysis of silver surface when exposed to different LED for 21 days: a) no light, b) OPPL LED 3000 K, c) OPPL LED 6500 K, d) PHILIPS LED 3000 K, e) PHILIPS LED 6500 K

表3 银表面元素含量

Tab.3 Content of the elements on the Ag surface wt.%					
条件	O K	Mg K	Al K	Si K	Ag K
无光照	1.28	0.85	0.54	0.97	96.36
欧普 LED 灯 3000 K	3.43	0.76	0.67	0.77	94.37
欧普 LED 灯 6500 K	4.85	0.88	0.63	0.82	92.82
飞利浦 LED 灯 3000 K	3.06	0.94	0.59	0.58	94.83
飞利浦 LED 灯 6500 K	5.13	0.72	0.78	0.69	92.68

### 3 结论

1) 臭氧和LED灯光均会加速银的腐蚀,且两者有协同作用,使银的腐蚀速率和生成的腐蚀产物比单

独存在时更快、更多。

2) LED灯的色温越高,其加速银腐蚀的作用越明显,且随着臭氧浓度的增加或环境温度的上升,银的腐蚀速率加快并且最终生成的腐蚀产物增多。

3) SEM和EDS的分析进一步证实了LED灯光与臭氧协同腐蚀银的作用。同时,较高色温的LED灯加速银腐蚀的作用更明显,但不同品牌LED灯对银片腐蚀的影响差别不大。

### 参考文献:

[1] 武琼. 银质金属文物的大气腐蚀影响因素研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014: 1—5.

- WU Qiong. The Atmospheric Corrosion Factors of Silver Cultural Relics[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014: 1—5.
- [2] 张欢. 从文物保护角度探讨博物馆照明问题[J]. 照明工程学报, 2012(6): 64—67.  
ZHANG Huan. Discussion on Museum Illumination Based on Conservation of Culture Heritage[J]. China Illuminating Engineering Journal, 2012(6): 64—67.
- [3] WIESINGER R, MARTINA I, KLEBER C, et al. Influence of Relative Humidity and Ozone on Atmospheric Silver Corrosion[J]. Corrosion Science, 2013, 77(12): 69—76.
- [4] 方景礼, 余耀华. 银层光照和  $\text{Na}_2\text{S}$  处理致变色的机理[J]. 电镀与精饰, 1985(4): 8—13.  
FANG Jing-li, YU Yao-hua. Mechanism of Tarnishing of Silver Coatings Caused by Illumination and  $\text{Na}_2\text{S}$  Treatment[J]. Plating and Finishing, 1985(4): 8—13.
- [5] 胡文, 刘艳, 朱如瑾. 镀银件腐蚀变色机理及防变色方法[J]. 材料保护, 2005(7): 36—38.  
HU Wen, LIU Yan, ZHU Ru-jin. Mechanism of Tarnishing of Silver Plated Wares and Strategy to Prevent It[J]. Materials Protection, 2005(7): 36—38.
- [6] WIESINGER R, SCHREINER M, KLEBER C H. Investigations of the Interactions of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$  and UV Light with Silver Surfaces by in Situ IRRAS/QCM and ex Situ TOF-SIMS[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(9): 2735—2741.
- [7] CHEN Z Y, LIANG D, MA G, et al. Influence of UV Irradiation and Ozone on Atmospheric Corrosion of Bare Silver[J]. Corrosion Engineering Science & Technology, 2013, 45(2): 169—180.
- [8] 周怀东. LED 照明技术在博物馆的应用浅析[J]. 照明工程学报, 2013(5): 45—50.  
ZHOU Huai-dong. Analysis of the Application of LED Lighting Technology in the Museum[J]. China Illuminating Engineering Journal, 2013(5): 45—50.
- [9] 罗曦芸, 吴来明. 陈列银币变色原因初步分析[J]. 文物保护与考古科学, 2006(2): 14—19.  
LUO Xi-yun, WU Lai-ming. Preliminary Analysis on the Reason of Changing the Color of Silver Coin[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2006(2): 14—19.
- [10] 周浩. 博物馆环境中典型氧化性气态分子污染物对银器文物腐蚀变色影响的评价研究[J]. 中国文化遗产, 2015(3): 32—39.  
ZHOU Hao. Research on the Effects of Typical Oxidizing Gaseous Molecular Pollutants on Silver Corrosion in the Museum[J]. China Cultural Heritage, 2015(3): 32—39.
- [11] 张凤菊. 博物馆藏展材料的快速检测方法[D]. 上海: 上海师范大学, 2012: 13—21.  
ZHANG Feng-ju. Method for Rapid Detection of Exhibition Materials in Museum[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2012: 13—21.
- [12] 陈建建. QCM 运用于博物馆腐蚀性气体快速检测的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2013: 41—44.  
CHEN Jian-jian. Research on Rapid Detection of Corrosive Gas in Museum by QCM[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2013: 41—44.
- [13] 王凤平, 严川伟, 张学元. 等. 石英晶体微天平(QCM)及其在大气腐蚀研究中的应用[J]. 化学通报, 2001, 64(6): 382—387.  
WANG Feng-ping, YAN Chuan-wei, ZHANG Xue-yuan, et al. Application of Quartz Crystal Microbalance in Atmospheric Corrosion Investigation[J]. Chemistry Bulletin, 2001, 64(6): 382—387.
- [14] 李新禹, 刘俊杰, 裴晶晶, 等. 常温下臭氧半衰期实验及理论分析[J]. 天津大学学报, 2007(8): 952—956.  
LI Xin-yu, LIU Jun-jie, PEI Jing-jing, et al. Experiment and Theoretical Analysis of the Half Life of Ozone Under Normal Temperature[J]. Journal of Tianjin University, 2007(8): 952—956.
- [15] 多树旺, 李美栓, 张亚明, 等. 银在原子氧环境中的氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2006(7): 1057—1060.  
DUO Shu-wang, LI Mei-shuan, ZHANG Ya-ming, et al. The Oxidation Behaviour of Polycrystalline Silver Films by Atomic Oxygen[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006(7): 1057—1060.
- [16] 梁明生, 吕荣义. 银镀层光照腐蚀变色及其防护[J]. 高压电器, 2007(6): 474—475.  
LIANG Ming-sheng, LYU Rong-yi. An Effective Measure to Prevent Silver Coating from Illuminated Corrosive Chameleon[J]. High Voltage Apparatus, 2007(6): 474—475.