

热分析测试技术应用——Application Note: 002

## 相变储能材料热物性的三种主流测试方法

Three Mainstream Measurement Methods for Thermophysical Properties of PCM Energy Storage Materials



**摘要：**本文介绍了国内外相变储能材料热物性的三种主流测试方法，对比分析了差示扫描量热法（DSC）、参比温度曲线法（T-History）和动态热流计法（DHFM）三种主流相变材料热物性测试方法的特点，简述了各方法在相变材料热分析测试时的注意事项，为相变储能材料研究、生产和使用中选择合适的热物性测试方法提供了参考。

**关键词：**相变材料，储能，差示扫描量热法，参比温度法，动态热流计法

## 1. 引言

相变储能材料是利用相变过程中吸收或释放的热量来进行潜热储能的物质，其研究和开发经历了漫长的过程。与显热储能材料相比，相变材料具有储能密度大、效率高以及近似恒定温度下吸热与放热等优点，因而可以应用于很多领域，如太阳能利用、废热回收、智能空调建筑物、调温调湿、工程保温材料、医疗保健、纺织行业（保温衣服）、日常生活、航天与卫星等精密仪器的恒温等方面。

相变储能材料的热物性是衡量其工作性能的标准，也是其应用系统设计及性能评估的依据。相变储能材料的热物性包括相变温度、相变潜热、热导率、比热、循环热稳定性、膨胀系数、储热系数等，而相变温度、潜热及热导率是衡量相变储能材料性能最关键的几个参数，因此对相变储能材料的热物性测试一般都围绕这几个参数进行。

相变储能材料热物性测试方法众多，但常用的主要有三种方法，本文将介绍这三种测试方法及其应用。

## 2. 差示扫描量热法（DSC Method）

差示扫描量热法是在程序控制温度下测量输入到物质（试样）和参比物的功率差与温度的关系的一种技术，主要应用于测量物质加热或冷却过程中的各种特征参数：玻璃化转变温度、熔融温度、结晶温度、比热容及热焓等。根据测量方法的不同又分为两种类型：功率补偿型和热流型，两种类型的测试仪器结构如图 2-1 所示。

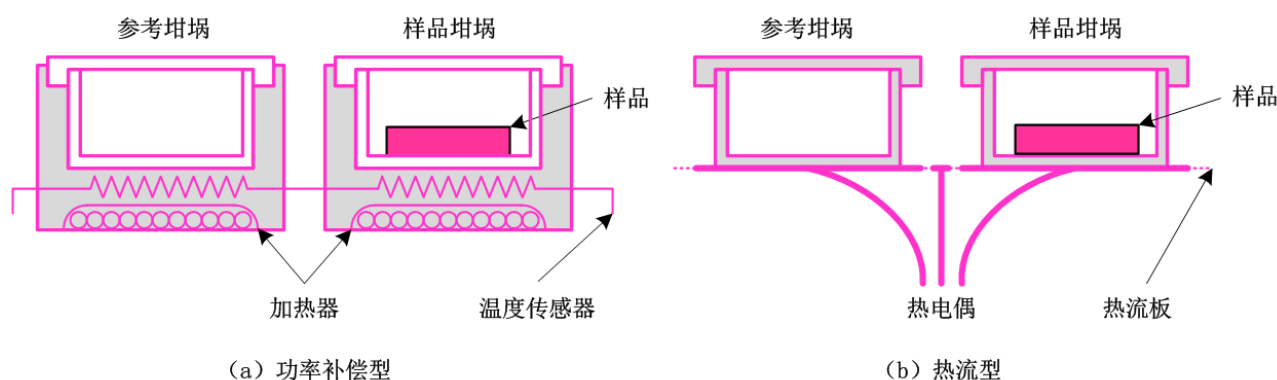


图 2-1 差示扫描量热法测量原理图

**功率补偿型 DSC：**通过功率补偿使试样和参比物始终保持相同的温度，测量为满足此条件样品和参比物两端所需的能量差。

**热流型 DSC：**在给定样品和参比物相同的功率下，测量样品和参比物两端的温差，根据热流方程将温差换算成热量差作为信号输出。

差示扫描量热仪是比较成熟的设备，其使用温度范围广，分辨能力和灵敏度高，数据采

集和处理集中，能够通过电脑直接得到 DSC 曲线。

差示扫描量热仪测试过程中的主要影响因素有：

(1) 实验条件：包括升温速率的大小对试样内部温度分布均匀性的影响，检测室气体成分和压力对试样蓄放热的影响，天平的测量精度对试样选取量的影响等。

(2) 试样特性：样品量必须与突然释放大量能量的潜力相一致，故应尽可能使用小数量的材料，通常为 1~50mg，样品在几何形状、粒度大小和纯度等方面应具有代表性。

(3) 参考物质：参考物质在试验温度范围内不能发生任何热转变。典型的参考物质包括煅烧氧化铝、玻璃珠、硅油或空容器。

(4) 其他因素：如仪器的校正等。

差示扫描量热仪测试过程中的注意事项有：

(1) 试样的选取：由于 DSC 测试需要的样品量很少，在几毫克到几十毫克，因此，试样的选取关乎实际应用中大块材料的热物性，应尽量选取粒度和纯度具有代表性的试样。为减小天平测质量时产生的相对误差，应尽量多的取样。

(2) 温度变化速率的控制：升温速率不宜过高，过高的升温速率会导致试样内部温度分布不均匀，易产生过热现象。

### 3. 参比温度法 (T-History Method)

参比温度法是一种能够测定多组相变材料凝固点、比热、潜热、热导率和热扩散系数的方法，其基本原理是将相变材料样品和参考物质分别放在相同规格的试管内，并同时置于某一设定温度的恒温容器内进行加热，直至所有材料的温度都达到这一设定温度。然后将它们突然暴露在某一较低设定温度环境中进行冷却，则得到样品和参考材料的温降曲线，通过两者的降温曲线建立热力学方程得到材料的热物性。

在各种热物性测试方法中，普遍现象的是测试装置越简单所对应的测试数学模型就越复杂，需要考虑的边界条件和假设就越多。参比温度法中所进行的假定为：

- (1) 相变过程近似为准稳态过程。
- (2) 在固液相分界面上液相相变材料通过对流传给固相相变材料的热量忽略不计。
- (3) 近似为一维径向传热试管的径长比要远小于 1。

参比温度法测试仪器结构如图 3-1 所示。

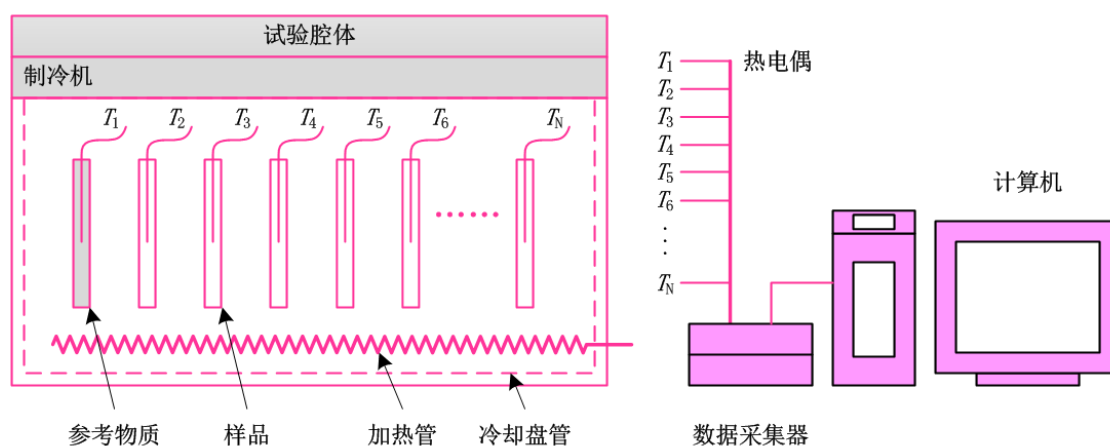


图 3-1 参比温度法测试仪器结构示意图

参比温度法是一种近十几年来发展起来的热分析技术，测试仪器要远比差示扫描量热仪简单，操作更简便，无需差示扫描量热仪那样的复杂培训和操作。一般采用普通玻璃或石英试管装样品，使用方便且相变过程易被观察到，并能同时进行多样品的同时测量，样品个数取决于恒温容器的大小和数据采集系统的通道数。

参比温度法测试过程中的主要影响因素有：

(1) 参比温度法中样品的用量为 5~50g，为使样品在恒温容器内升温时受热均匀，需将样品粉碎，这破坏材料本身的结构，不能准确反映材料自身的热物性，因此会产生一定误差。

(2) 加热试管时，由于试管内材料分布不均等原因会导致试样内部温度不均匀，对实验结果的准确性会有影响。升温 and 降温过程的快慢影响试样的蓄放热，对实验结果产生一定的影响。

参比温度法测试过程中的注意事项有：

(1) 测试条件：要求比奥数  $< 0.1$  时，适用集总热容法建立热力学方程，故在测试之前应该对测试条件是否满足要求进行估算。

(2) 温度的选择：为了获得良好的降温曲线，加热温度要高于相变温度，冷却温度要低于相变温度。

#### 4. 动态热流计法 (DHF Method)

动态热流计法是一种采用热流计测试装置来对试样热流进行动态测量的瞬态测试方法，首先测量装置中的两块加热板处于一个相同的、低于或高于样品相变温度的稳定温度，然后控制两块加热板步进升温或降温到一系列相同温度点并恒定，并实时测定每个步进温度变化过程中热流密度变化，根据热流密度变化测得每个温度点下的的热焓。

动态热流计法是最近几年发展起来的新方法，此方法特别适合用于测量各种固态相变复合材料和制品、结合相变材料的混合材料以及相变材料颗粒在整个相变过程中的热物性测试评价。动态热流计法测试仪器结构如图 4-1 所示。

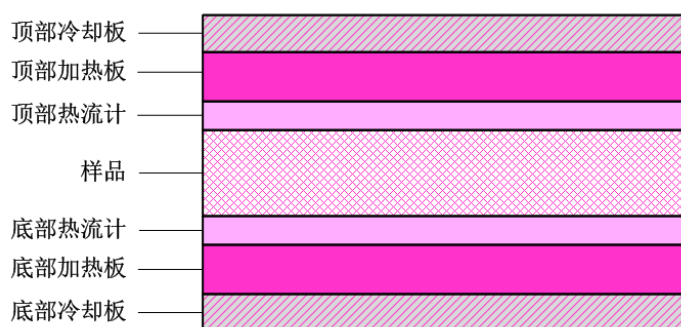


图 4-1 动态热流计法测试仪器结构示意图

动态热流计法同样是种多参数热物性瞬态测试方法，通过热流的瞬态变化过程可以测量相变材料的显热和潜热，由一块相变材料样品可以测量固相和液相比热、相变温度和相变焓，由此可以确定相变材料的蓄热能力。另外通过试验过程的控制，可以在稳态条件下测量相变材料相变区间前后的热导率

动态热流计法测试过程中的主要影响因素有：

(1) 伴随着过冷现象，测试结果会是不太寻常的热焓-温度曲线。固液和固固相变的初始温度常取决于加热和冷却速率、相变材料纯度以及相变材料是不是非晶态。

(2) 相变材料及其复合材料大多表面粗糙，这会给测量带来很大的接触热阻，可以采用

弹性薄片来减小接触热阻，这些弹性薄片热焓会带入测量，需进行校准修正以保证测量精度。

(3) 对于热导率较高的相变材料样品，样品边缘热损会给测量带来一定影响，要设法保证测量区域内尽可能为一维热流。

动态热流计法测试过程中的注意事项有：

(1) 测试温度区间的设定：相变材料一般并未有精确的熔化温度或凝固温度点，因此必须大至的相变温度区间来对测试温度范围以及温度变化步长进行设定，既要保证测量精度，又要兼顾测试效率。

(2) 测试条件：在测试过程中要求测量装置在一系列温度点达到稳态，即在稳态条件下样品的整体温度均匀且相同，没有热流进出样品，在测试中要确保稳态条件形成后才能进入下一个温度点的测试过程。

(3) 热流计的选择：要选择合适的热流计使得整个测试过程中的热流都必须可测，热流传感器既要保证测量精度，又有具有较大的测量范围，避免出现热流值超出热流计量程的现象。

(4) 校准：动态热流计法测试中要保证热流计经过校准和测量精度，而且需要采用规定的校准程序来确定相应的修正因子。

## 5. 测量方法比较

通过对以上三种测量方法的原理分析、测试仪器的比较以及其各自的特点和适用范围选择，总结三种测试方法在相变材料热物性测量中的优缺点对比如表 5-1 所示。

表 5-1 三种相变材料测试方法优缺点比较

测试方法	优点	缺点
差示扫描量热法 (DSC Method)	技术成熟度高，效果好，能够比较准确测量被测材料的相变储热情况。	测试中所用样品量很小，导致样品的热物性常常与实际应用中的大块材料和热物性有较大差别，不能测量热导率，测试仪器较贵。
参比温度法 (T-History Method)	技术成熟度高，测量原理、测量装置及其操作都比较简单，测试过程快速且易被观察，样品量大较有代表性，可实现对多组材料热物性进行同时测量，测试仪器价格低廉。	需对大块材料进行破碎，破坏了被测材料原有传热结构和通道，极可能影响测试结果，所测试的热导率也不能具有代表性。样品测试量大会影响受热均匀，对测试结果有一定影响。
动态热流计法 (DHFM)	技术成熟度高且已标准化，测量原理、测量装置及其操作都比较简单，测试过程简易，样品为工程构件加工制成有完全的代表性，可测试材料真实的热物性，可测试热导率，测试仪器价格较便宜。	测试过程需要在整个相变温度区间内外进行多个温度点下的稳态测量，造成测试时间比较长。样品要制成规则板状，取样较繁琐。

## 6. 结论

通过对相变材料热物性当前三种主流测试方法的分析，探讨了各个测试方法的适用性和优缺点。针对相变储能材料热物性考核评价，对如何选择合适的测试方法所需关注的内容进行了总结。

(1) 三种测试方法各有优点和不足。DSC 方法技术成熟度高，测量精度高，测量结果准确，但所用试样量偏少，导致样品热物性无法完全反映实际应用的大块材料的热物性。参比温度法的实验装置和操作过程都比较简单，试验过程易于观察，样品用量也较大，但样品结构不完整，受热可能不均匀。动态热流计法技术成熟度高，可直接对大块相变材料热物性进行测量，但测试周期较长。因此在实际应用中可以结合三种方法的使用，对比试验结果，以得到合理的测试结论。

(2) 对于粒度均匀，结构和组成单一，少量试样能够代表总体样品性质的材料宜选用测量精度高的 DSC 方法测量。对于松散材料，DSC 测试取样无法具有代表性时，可以选用参比温度法测量其热物性。对于有完整性和代表性要求以及需要了解热导率性能的相变材料，可以选用动态热流计法。

(3) 这三种测试方法经过了不断的工程应用和实践，已经成为目前国际上的主流测试方法，通过这三种测试方法完全覆盖了从微量级样品到大尺寸产品级的相变储能材料热物性测试评价。这三种测试方法分别是相变储能材料不同生产阶段内的标准性测试方法，在具体应用中可根据实际情况进行合理的选择。

## 7. 参考文献

[1] ASTM E793 - 06(2012) Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry

[2] Yinping, Zhang, and Jiang Yi. "A simple method, the-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials." Measurement Science and Technology 10.3 (1999): 201.

[3] ASTM C1784-14 Standard Test Method for Using a Heat Flow Meter Apparatus for Measuring Thermal Storage Properties of Phase Change Materials and Products