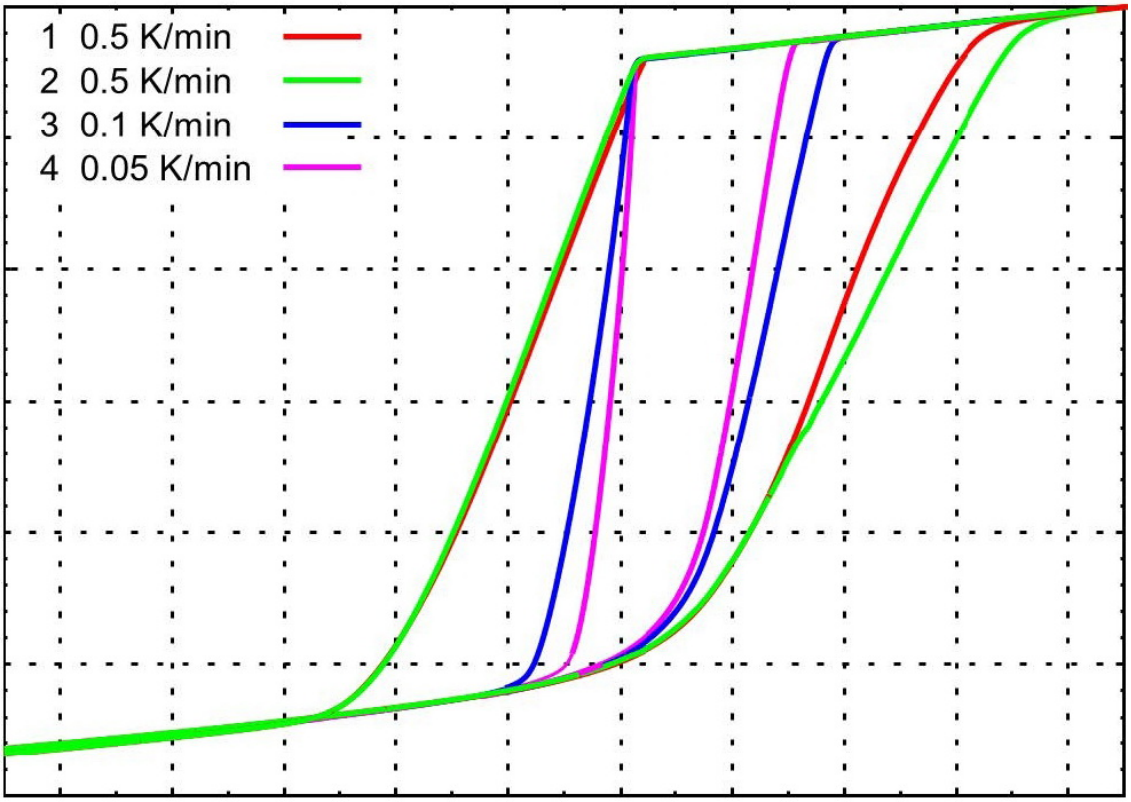
热分析测试技术应用——Application Note：003

差示扫描量热仪（DSC）在复合相变材料应用中的局限性

Limitations of Differential Scanning Calorimetry（DSC） Measurement Using In the Phase Change Composite Materials



依阳实业 EYOUNG INDUSTRY

上海依阳实业有限公司

www.eyoungindustry.com

摘要：本文重点介绍了国际上采用不同厂家 DSC 测试仪器对相变参考材料所进行的对比测试过程及其测试结果，以期让国内相关从业者真实了解 DSC 测试技术的在相变材料中应用的局限性和实际测试操作中普遍存在的问题，以利于改善和提高测试技术水平，并对正确使用和选择相应的相变材料热性能测试方法。

关键词：相变材料，差示扫描量热计，DSC，热性能，复合相变材料，储热

1. 引言

相变材料（Phase Change Materials，PCM）在相变过程中能吸收或释放出大量的潜热。复合相变材料（PCMs）是一种热功能复合材料，是将相变材料与不同应用背景的载体进行复合，并将能量以相变潜热的形式储存在复合载体内，实现能量在不同时空位置之间的转换。

在相变过程中，PCMs 与环境进行热量交换来达到控制环境温度和能量利用的目的。与显热储能相比，相变储能具有储能密度高、体积小巧、温度控制恒定、节能效果显著、相变温度选择范围宽、易于控制等优点，在航空航天、太阳能利用、采暖和空调、供电系统优化、医学工程、军事工程、储热建筑和极端环境服装等众多领域具有重要的应用价值和广阔的前景。

由于 PCMs 在应用中的重要边界条件是温度，所以对 PCMs 热性能的了解在设计和应用中非常必要，相应的对于这些材料的测试评价则显着十分重要。PCMs 的重要性能参数主要由比热容、导热系数、密度和粘度等参数随温度的变化关系，所有这些参数是确定热管理系统尺寸或为相关功能性组件开发的必要条件。模拟技术也常被用来分析各种应用或组件与热管理系统的相互作用关系，如果所采用的材料性能数据不能用正确的测试方法来描述材料的行为，那这些模拟分析将没有价值，因此需要准确可靠的材料性能测试评价结果。同时在分析、模拟和试验表征过程中，对于 PCMs 可以按复合结构形式分为三级：

（1）材料级（各种液体、粉体、颗粒和微胶囊形式的 PCM）。

（2）系统级（各种装配有相变材料的部件和系统，如各种 PCMs 板材、封装 PCMs 的泡沫材料等）。

（3）整体级（各种含有 PCMs 系统部件的建筑墙体、储能装置等）。

对于材料级的 PCM 热性能评价采用了各种比较成熟的热分析技术，长期以来可用于材料级 PCM 评价唯一现成的热试验方法分别是差热分析（DTA）和差示扫描量热法（DSC），上述两种技术都被认为是测试 PCM 热性能的标准工具，特别是后者 DSC 方法，这似乎意味着测试 PCM 性能参数非常简单。但实际上不同的测试方法和技术途径会对测试结果带来严重影响，图 1-1 给出一个采用不同加热速率的 DSC 测试例子，可见不同加热速率导致不同的曲线形状和测试结果。

由此带来的问题是：哪一个是正确测量？这还仅仅是一个例子，而在原理上对于 PCMs 热性能参数的测量都以相同方式或多或少都依赖于所采用的检测步骤，那么对所有检测而言都存在测试的正确性问题。

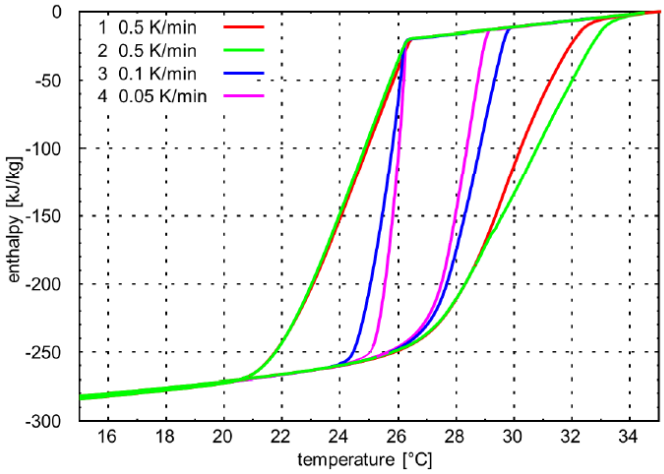


图 1-1 采用不同加热速率的 DSC 测试结果

从国际上的文献报道来看，采用目前成熟的 DSC 技术对 PCM 热性能参数的准确测试评价存在着两方面的不足：

（1）尽管 DSC 测试样品量较小，但其热响应还是会取决于测试过程中的升降温速率，理论上要求升降温速率越小测量准确性越高。

（2）对于大多数 PCMs 而言是非均质材料，在多数情况下 DSC 测试所用的小样品不能代表 PCM 基混合物或复合材料，同时复合相变材料中的主要成分会干扰 DSC 测量信号，造成测量结果重复性并不能达到要求。

综上所述，采用相同 DSC 测试设备但不同的试验程序本身会带来测试结果的差异，那如果采用不同厂家或安装在不同实验室的 DSC 设备，则会产生更大的差异，国际上在这方面开展了大量的研究和验证工作以证明 DSC 热分析技术在实际工程应用中的局限性，为进一步规范 DSC 测试方法、也为开展新型 PCMs 热性能测试技术和仪器的开发指明了方向。

本文重点介绍了国际上采用不同厂家 DSC 测试仪器对相变参考材料所进行的对比测试过程及其测试结果，以期让国内相关从业者真实了解 DSC 测试技术的局限性和实际测试操作中普遍存在的问题，以利于改善和提高测试技术水平，并对 PCMs 热性能测试方法做出正确的判断和选择。

本文的最终目的是一方面跟踪国外先进测试技术的发展，协同国内外计量机构建立 PCMs 热物理性能标准测试方法，另一方面针对国际上还未出现标准化和商品化相应测试仪器的现状，开发 PCMs 的热物性测试仪器，特别是将测试仪器的开发定位于准确、高效和廉价，重点满足国内广泛的市场需求和普及，提高产品的整体质量水平。

2. DSC 测试的不同模式

在 DSC 热分析测试中常用的两种测试模式是：

（1）动态斜坡模式

（2）等温步进测试模式

这种测试模式在 PCM 测试中会得到不同的结果，以下是这两种测试模式的简述。

2.1. DSC 动态斜坡模式

DSC 动态斜坡模式是 PCM 测试技术中应用最广泛的一种测试模式，即在加热和冷却过程中执行恒定温度变化速率。由于该方法涉及连续加热或冷却过程，故此类型分析的持续时间可能相对较短，在加热过程中的典型温度斜坡及其 DSC 信号形式如图 2-1 所示。

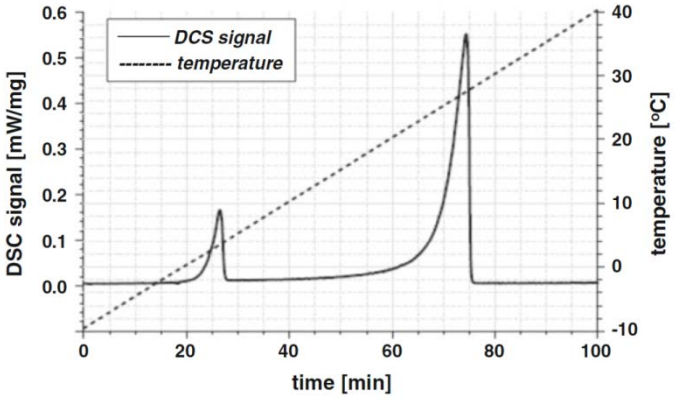


图 2-1 恒定加热速率 DSC 测量中典型热流和温度评价测试结果

利用 DSC 仪器可以通过执行以下三次动态测试来确定 PCM 热焓：

（1）参考材料与空样品坩埚配对进行测试，以确定坩埚的热响应。

（2）该参考材料需要与标准参考材料（通常是蓝宝石）进行比较。

（3）最后，参考材料与 PCM 样品配对进行测试。

2.2. DSC 等温步进模式

DSC 等温步进测试模式的设计是为了确保在被测样品中出现热平衡时再进行测量。这种方法不对样品进行连续加热或冷却，相反的是采用一系列的等温阶跃式温度变化，然后是被测样品处于恒温周期。由于在每个加热或冷却斜坡的起点和终点都可以达到热平衡，所以测量结果比动态斜坡模式要准确的多，最终产生的信号是这些加热/冷却斜坡的总和。利用这一过程可以提高温度测量分辨率，另外，温度的不确定性仅局限于步长，所以该方法比动态斜坡测量模式更准确。在这种模式中，温度分辨率与温度台阶的幅度成正比，图 2-2 给出了 DSC 步进方法的一个温度历史例子以及相应的的测量信号。

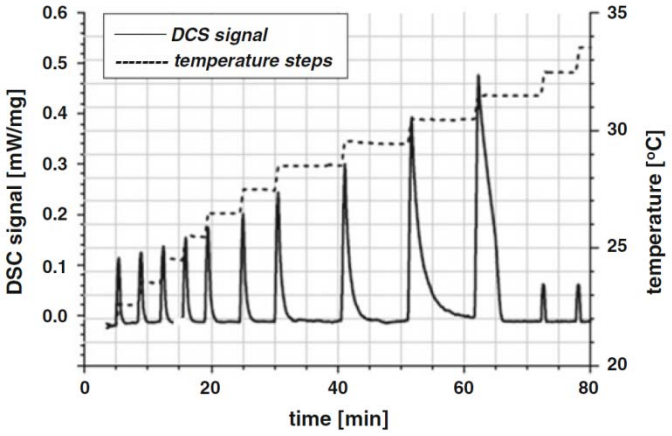


图 2-2 步进恒温 DSC 测量中的典型热流和温度测量结果

在 DSC 步进恒温测试中，样品在预定的温度范围内以步进间隔进行加热（或冷却）。这些步进跟随预定的不用加热（或冷却）的延迟时间，因此在每个步进的末端处样品和参考材料的热交换是零，并且测量信号值返回到零。

3. PCM 热性能 DSC 动态斜坡模式对比

为了准确了解 DSC 动态斜坡模式对 PCM 热性能测试的准确性，国际有关机构组织了针对性的国际比对测试。

由于对比测试的出发点是获得 PCM 热性能测试表征的技术发展水平，所以对比测试首先是准备性能稳定可靠的 PCM 测试参考材料，通过对这参考材料的测试了解不同实验室测量结果的实际偏差有多大。

3.1. PCM 测试参考材料

国际比对测试组织者将正十八烷选为 PCM 测试的参考材料，这是一种石蜡合成的十八烷，其化学数据如表 3-1 所示。

表 3-1 合成十八烷参比材料的组分

名称	Parafol 18-97
C16	0.07 wt.%
C18	98.11 wt.%
iC18	0.4 wt.%
C20	0 wt.%
Bromine	0.01 mg/100mg

美国 NIST 给出的纯十八烷热性能参考值以及相应的参考文献，见表 3-2。图 3-1 显示了用纯十八烷参考值建

立的温度函数曲线。

3.2. 比对试验参与者

将参考材料发送到参加比对试验的实验室，目的是对不同类型设备的测试结果进行评价，并在不同实验室之间进行 PCM 表征。

表 3-3 列出了具有获得熔化和凝固曲线的测试设备的机构清单。

图 3-2 显示了参与国际比对测试的国家和相应的测试机构和实验室，这其中包括那些对使用热流式 DSC 和/或 calvet DSC 表征 PCM 的机构和实验室，所采用的测试仪器类型及相应的制造商分布如图 3-3 所示。

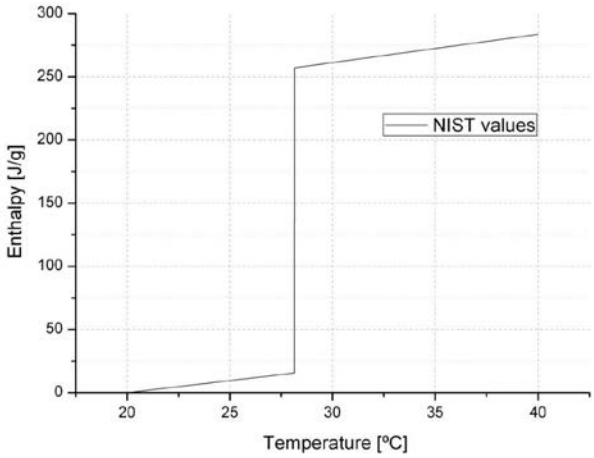


图 3-1 NIST 纯十八烷热焓随温度的变化曲线

表 3-2 纯十八烷热性能参考值

性能	数值	数值(SI)	参考文献
常压固态热容	485.64 J/mol K	1.9083 J/gK	K Messerly,Guthrie,1967
常压也太热容	568.325 J/mol K	2.23315 J/gK	K Hoehne, 1981
融化焓	61500 J/mol	241.66 J/g	K Domalski，Hearing,1996
熔点	301.3 K	28.15 °C	Domalski，Hearing, 1996

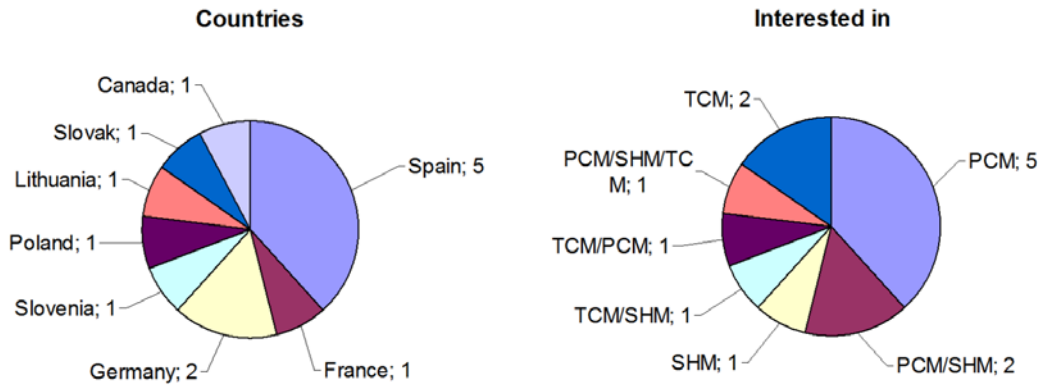


图 3-2 参与者国家和涉及领域分布：TCM 表示热化学材料、PCM 表示相变材料、SHM 表示机敏型储热材料

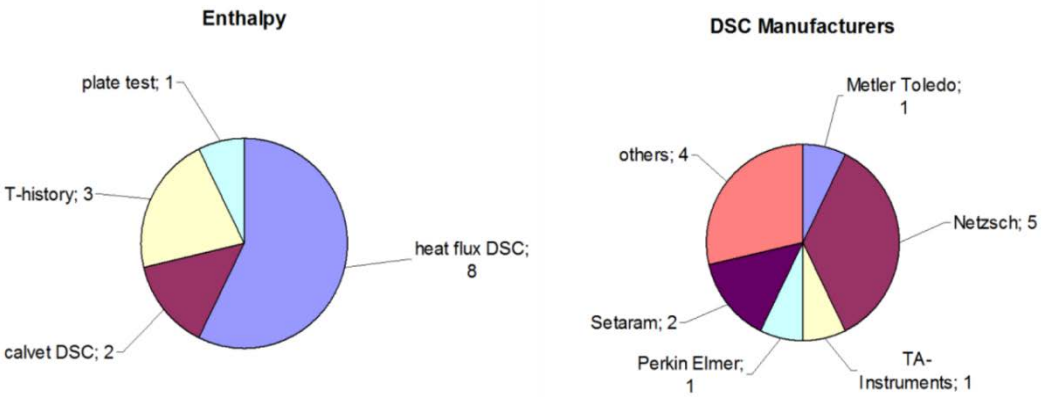


图 3-3 测试仪器类型和生产厂商

表 3-3 采用 DSC 和其他设备进行 PCM 表征的参与者名单

序号	院校/公司	国家	测试方法类型	制造厂商
1	AIDICO	Spain	heat flux DSC	Mettler Toledo
2	AIDICO	Spain	TG-DSC	Mettler Toledo
3	Universitat de Barcelona	Spain	heat flux DSC	Mettler-Toledo
4	Fraunhofer ISE	Germany	calvet DSC	Setaram
5	Fraunhofer ISE	Germany	heat flux DSC	TA-Instruments
6	Fraunhofer ISE	Germany	T-history	self built
7	Fraunhofer ISE	Germany	heat flux	self built
8	National Institute of Chemestry (NIC)	Slovenia	TG-DSC	TA Instruments
9	University of Zaragoza	Spain	T-history	selfe built
10	University of Zaragoza	Spain	Energy Balance	self built
11	University of Zaragoza	Spain	heat flux DSC	Netzsch
12	TU Wildau	Germany	calvet DSC	Setaram
13	University of Lleida	Spain	heat flux DSC	Mettler Toledo
14	Polymer Institute of Slovak Academy of Sience	Slovakia	heat flux DSC	Metler Toledo
15	ERTES	France	??	Perkin Elmer
16	University of Basque Country	Spain	heat flux DSC	Metler Toledo
17	University of Basque Country	Spain	T-history	self built
18	Warsaw University of Technology	Poland	heat-flux	Perkin-Elmer
19	Warsaw University of Technology	Poland	Heating with	WUT
20	Université de Pau	France	heat flux DSC	Perkin Elmer
21	Institut für Luft und Kältetechni	Germany	calvet DSC	Setaram
22	Institut für Luft und Kältetechni	Germany	heat flux DSC	TA Instruments

3.3. 第一轮比对测试结果

为了准确了解采用DSC仪器测试PCM参考材料的真实水平，在第一轮比对测试过程中没有定义测试规程，每个参与方都按照自己的理解和定义来进行测量，图 3-4 显示了第一轮比对测试的结果。

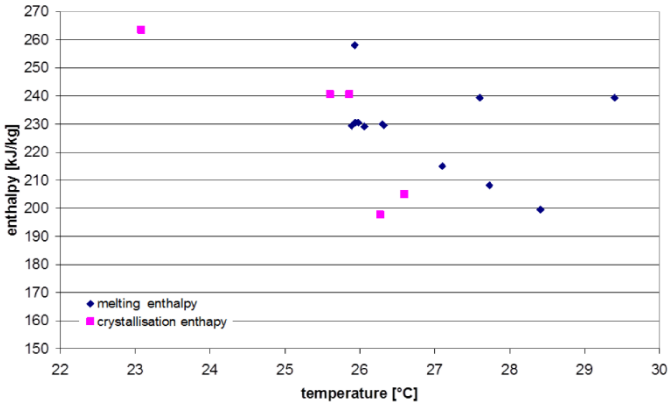


图 3-4 DSC 测试水平状态：不同实验室测试结果对比

从对比测试结果可以看出各个测试机构所获得的结果显示熔融温度和凝固温度的范围分布很宽泛，测量的熔化焓也在很大的范围内偏离，所测试的热焓温度曲线更现实出各个测试结构之间的差异，如图 3-5 所示。

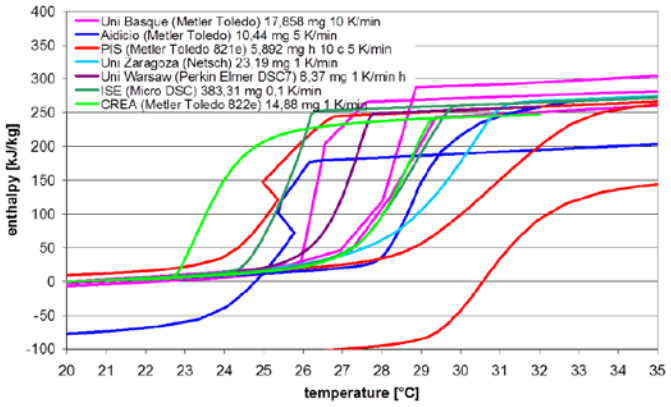


图 3-5 第一轮测试的热焓温度曲线对比

这些测试结果的对比描绘了目前不同参与机构测试数据的真实水平现状，这更强调了对 PCM 表征需要标准测试方法的重要性。

3.4. 第二轮比对测试结果

在获得第一轮对比测试结果后，比对测试组织者定义了具体测量规程，并要求对比试验参与者按照规范进行第二轮测试。该规程的基础是了解样品质量和所选加热速率对测量结果（曲线形状）有影响，这个影响在华沙科技大学和莱里达大学对参比 PCM 材料进行的研究中也存在，如图 3-6~图 3-10 所示。

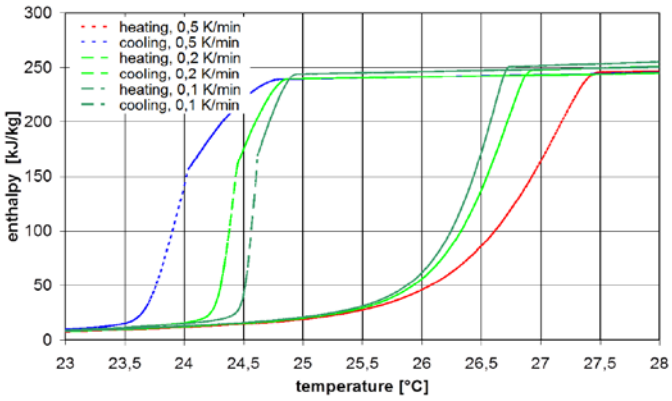


图 3-6 采用 PE 公司 DSC 测试中加热和冷却速率对测试结果的影响，样品质量为 15.56mg（华沙科技大学）

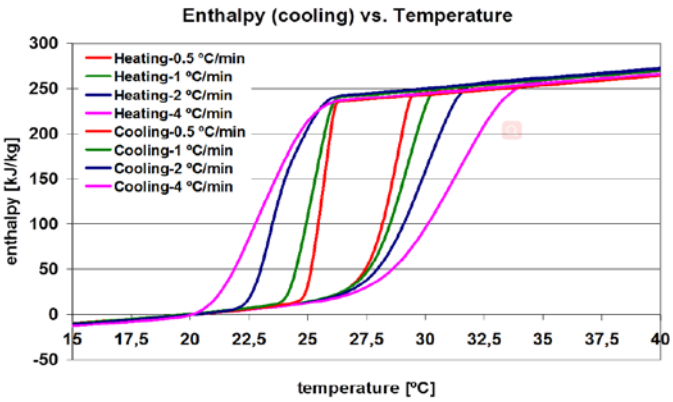


图 3-7 采用梅特勒公司 DSC 测试中加热和冷却速率对测试结果的影响（莱里达大学）

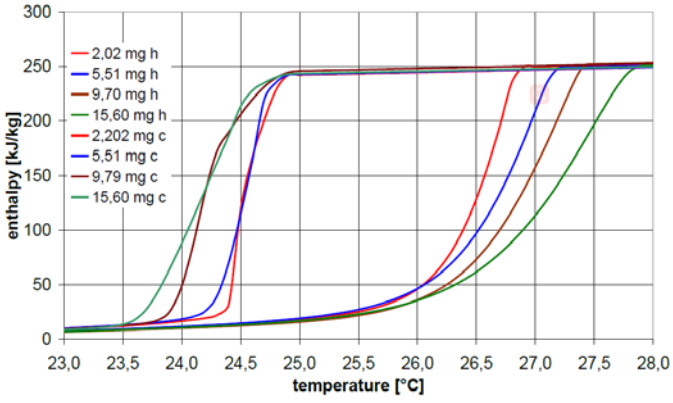


图 3-8 采用 PE 公司 DSC 测试中不同样品质量（加热冷却速率 0.5K/min）对测试结果的影响（华沙科技大学）

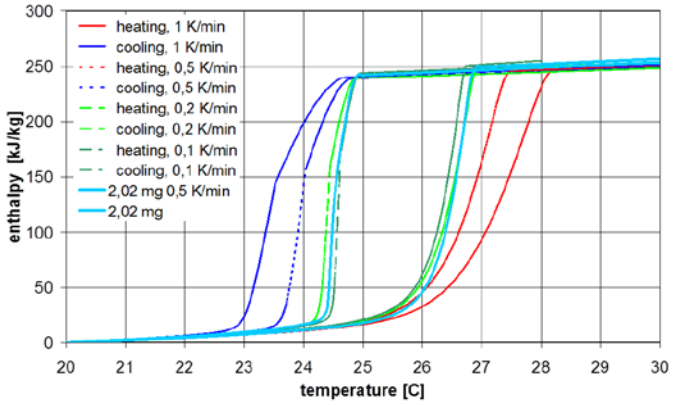


图 3-9 不同加热速率（15.6mg）和减小样品质量测试结果对比（华沙科技大学）

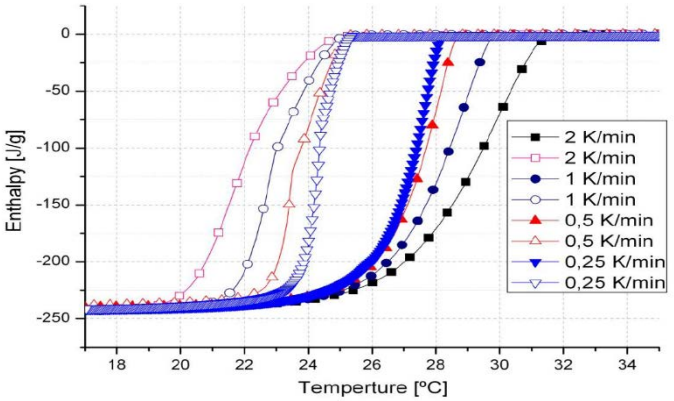


图 3-10 采用 NETZSCH 公司以不同加热速率（15.6mg）测量 PCM 参比材料结果（萨拉戈萨大学）

图 3-11 显示了根据规程测量的结果比较。除了来自莱里达大学（UDL）的测量之外，几乎所有的测量都得到了大致相同的热焓，并显示了较低的热焓。但测量结果也显示出更宽泛的熔融和凝固曲线，ISE 的测量位于 UDL 的曲线之间，而 ILK 和 WUT 的结果更偏向左侧。所以对于热焓测量结果比以前好很多，但温度差异仍然太大，无法比较结果。

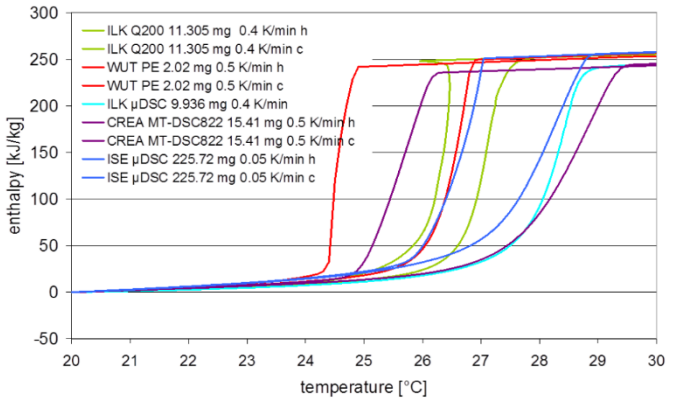


图 3-11 按照试验规程采用 DSC 所做第二轮测试结果比较

由于所得到的温度与所用 DSC 以及从器件校准到样品制备的全过程有很大关系，因此比对组织者专门成立了一个研究小组以便更深入了解 DSC 的差异，并找出测试和表征中的共性为标准测试规程奠定基础。

3.5. DSC 表征 PCM 研究

如上所述，尽管根据所制定的规程采用 DSC 对 PCM 参考材料进行了多实验室之间的比对测量，但仍然存在明显的熔融和固化温度的大范围变化，与这些偏差相关因素可能为：

（1）DSC 测试仪器本身；

（2）样品的制备；

（3）DSC 的校准

为了得到这些问题的答案，并对 DSC 差异性由更好的了解，比对测试组织者专门针对 PCM 测试成立了 DSC 表征研究工作组，对于工作组的研究工作各制造商提供了 Netzsch（DSC 204 F1）、Perkin＆Elmer（DSC 4000）、Mettler Toledo（DSC 1）和 TA-Instruments（Q200）的 DSC 测试仪器，从而可以进行 DSC 并行测量和比较，图 3-12 显示不同厂家的 DSC 仪器。

图 3-12 工作组所用的各种 DSC 仪器，从顶部顺时针方向依次为 Mettler Toledo、Netzsch、TA 和 PE 公司

在工作组研究前期根据所制定的规程对 PCM 参考材料进行了测量，所观察到的是：所有 DSC 都必须在低于 0.5K/min 时才能得到一个从峰值到峰值不到 0.2K/min 的差异。

在此测试实验之后，采用冰和铟以 0.5K/min 的加热速率对所有 DSC 做了一次校准，这次校准用于再次测量 PCM 参考材料，图 3-13~图 3-16 显示了此次测量结果。

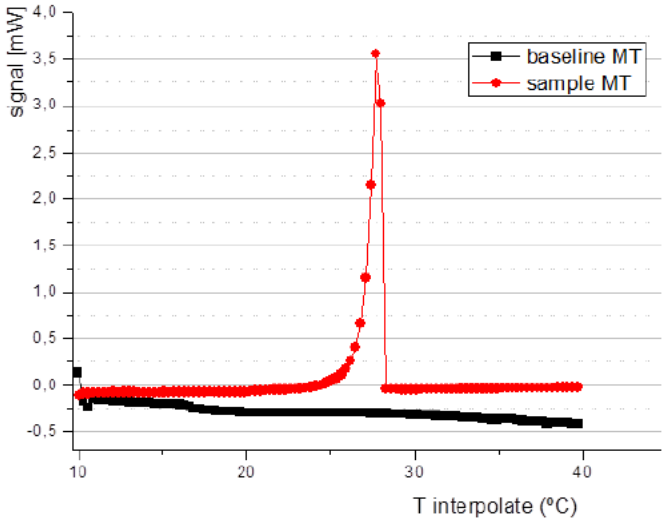


图 3-13 梅特勒公司 DSC 用冰校准后的基线和 PCM 测试结果

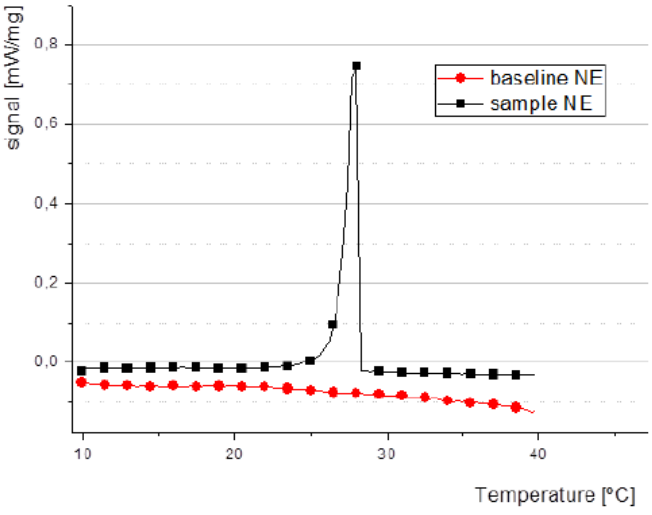


图 3-14 耐驰公司 DSC 用冰校准后的基线和 PCM 测试结果

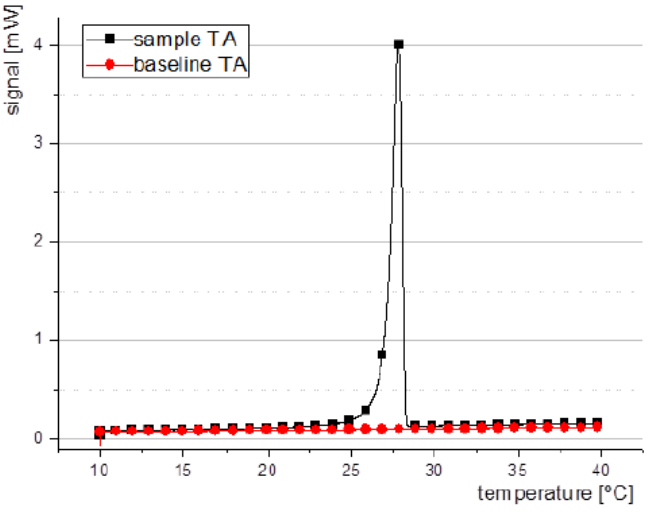


图 3-15 TA 公司 DSC 用冰校准后的基线和 PCM 测试结果

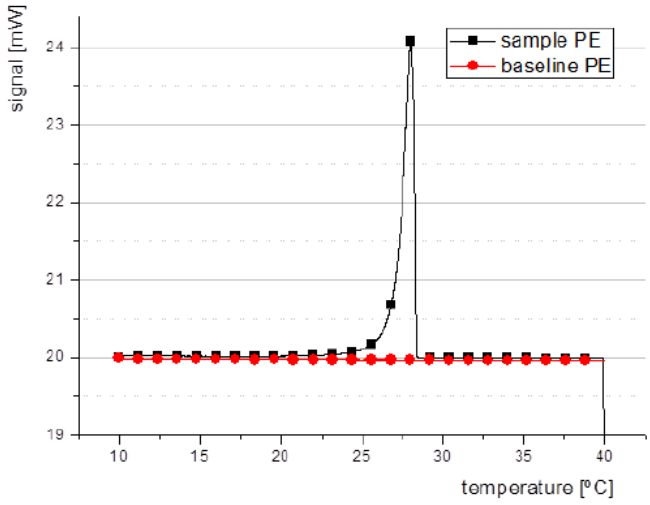


图 3-16 PE 公司 DSC 用冰校准后的基线和 PCM 测试结果

如图 3-13 和图 3-14 所示，来自梅特勒和耐驰公司的 DSC 设备显示了不稳定的基线。在萨拉戈萨大学对耐驰公司 DSC 进行了多次重复测试，在巴斯克人国家大学对梅特勒公司的 DSC 也进行了多次重复测量，由此获得了更稳定的基线，如图 3-17 和图 3-18 所示。

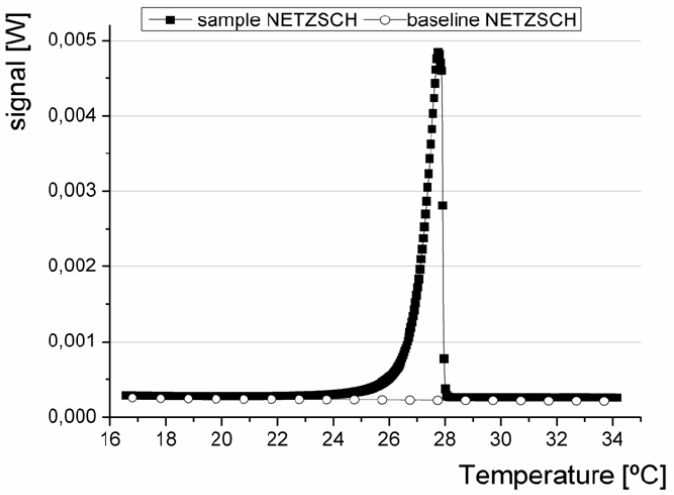


图 3-17 耐驰公司 DSC 多次重复测量结果

图 3-19 比较了这些测量的加热过程测试曲线。梅特勒公司 DSC 的测量曲线显示的比热太高，但在熔化范围内的测量曲线形状与其他 DSC 仪器测量曲线形状吻合的很好，并且由耐驰公司 DSC 测量的熔化温度在工作组研究期间很好地与其他厂家 DSC 仪器测试结果相吻合。比较表明，与以前完成的 RRT 结果相比有了明显改进（图 3-11）。以前的熔化温度偏差大于 3K，现在则小于 0.5K。

具体的测试实验过程是：

（1）基准测量：参考坩埚封闭，样品坩埚不放样品并开盖；

（2）将样品涂于样品坩埚上并封闭盖子。

（3）样品的测量。

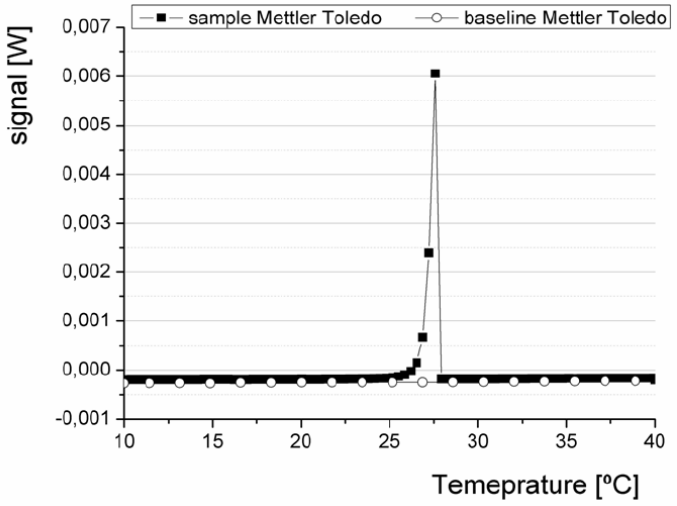


图 3-18 梅特勒公司 DSC 多次重复测量结果

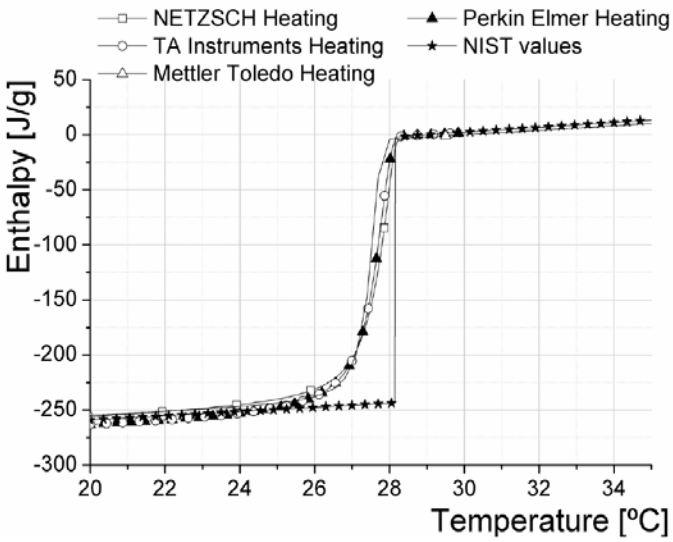


图 3-19 多家公司 DSC 第二轮测试结果对比

这意味着样品坩埚看起来与基准测量与样品测量不同。图 3-20 显示了基线测量结果的比较：在第一次测量中，两个坩埚都打开（盖子未封闭）。在第二次测量中，封闭参考坩埚的盖子，并将样品坩埚打开。因此对基线有影响，但到目前为止，对样品测量的影响尚未确定。

工作组在研究过程中观察到几个问题：

（1）只有使用铟进行校准时，即 T=156℃→在环形样品的温度范围内无校准（解决方法：0℃下使用水/冰进行校准）。

（2）不稳定基线使得难以确定焓随温度的变化。

（3）当坩埚密封后坩埚释放出材料，如图 3-21 所示的 P&E 坩埚。

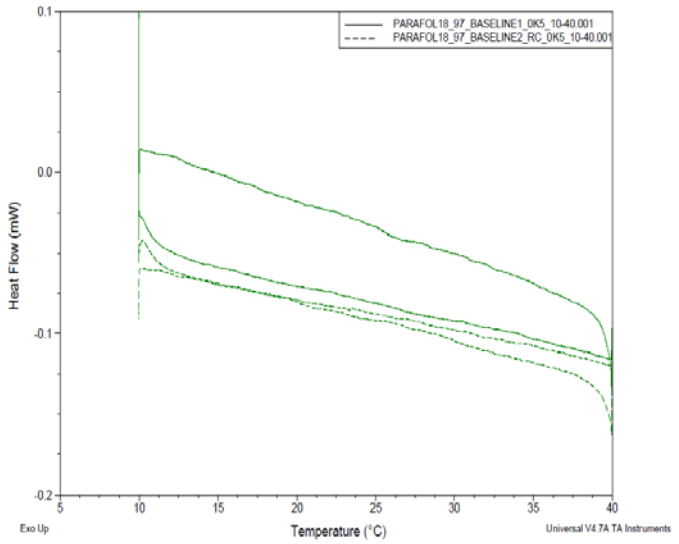


图 3-20 基线测量，实线：参考和敞开样品坩埚（盖子只放在埚上），虚线：参考坩埚密封而样品坩埚仍然敞开，加热速率 0.5K/min

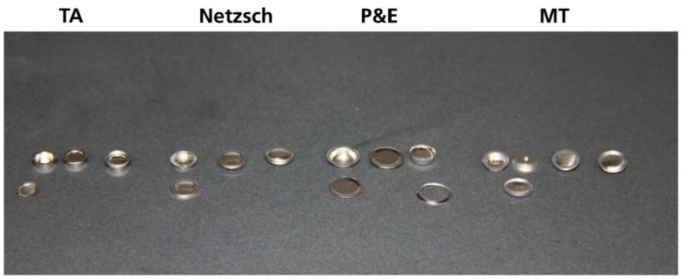


图 3-21 坩埚（埚和盖）、敞开坩埚和盖子、盖放在埚上和密封坩埚

如图 3-22 和图 3-23 所示，从冷却过程中测量得到的结果与加热过程中的测量结果相比表现出更多的问题，比热值和总热焓变化要大于加热过程中的测量。

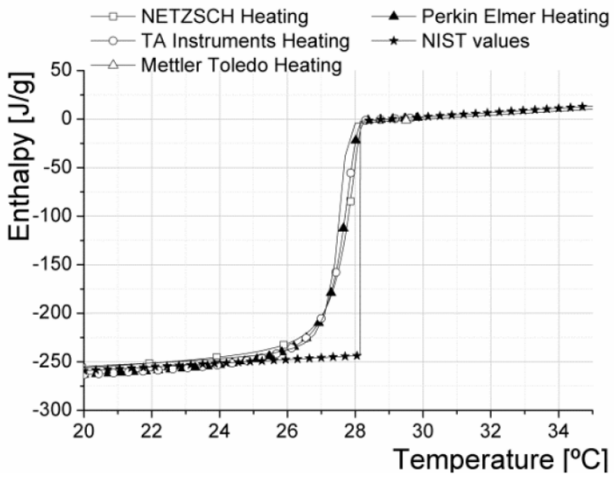


图 3-22 加热过程中获得的测量结果比较

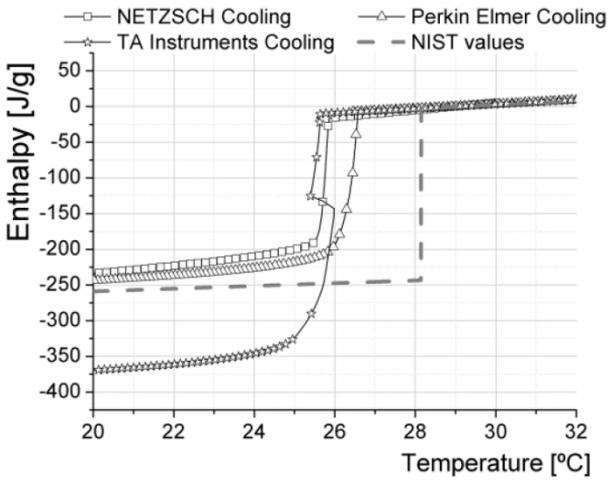


图 3-23 冷却过程中获得的测量结果比较

为了研究测量的重复性，使用相同程序测量三个不同的样品。还比较了用耐驰公司 DSC 所进行的两种不同测量模式所获得的结果，有 STC 意味着样品坩埚所遵循温度程序，没有 STC 意味着加热炉温度遵循温度程序。结果表明，加热过程中的测量确保了重复性，如图 3-24～图 3-27 所示。

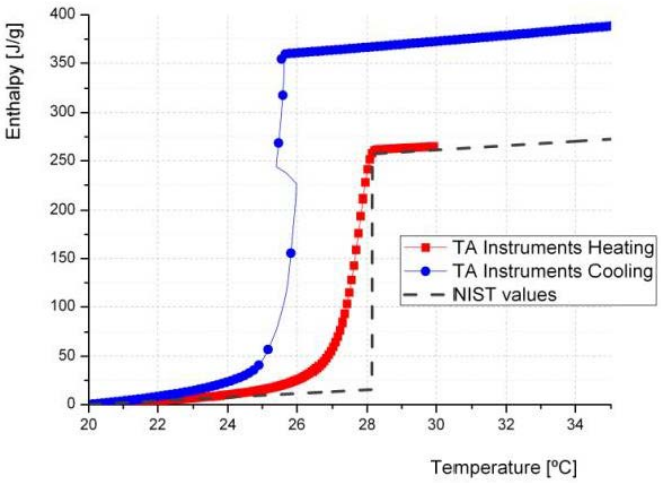


图 3-24 TA 公司 DSC 加热冷却过程中的测试结果比较

如图 3-28 所示，基于液氮的冷却模式对于冷却测量无效，因为这种测量结果不可重复。

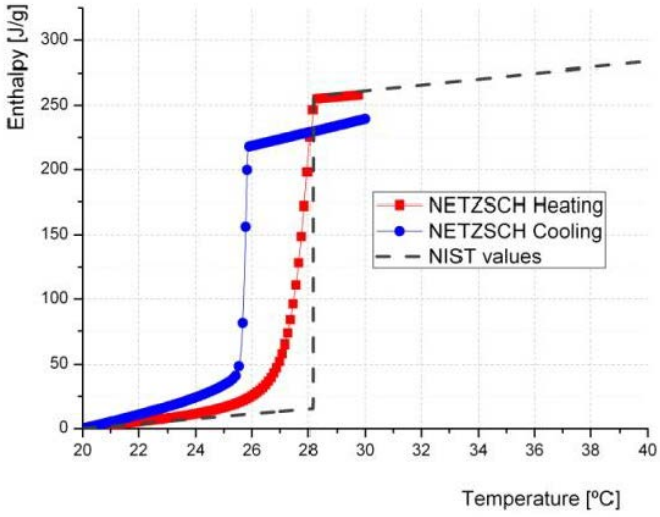


图 3-25 公司 DSC 加热冷却过程中的测试结果比较

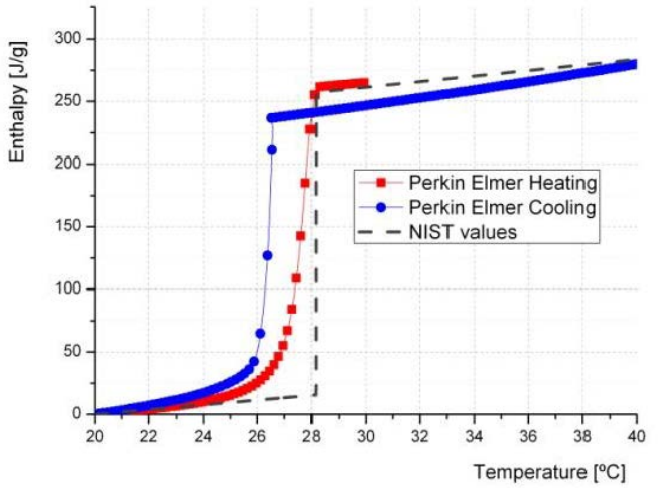


图 3-26 PE 公司 DSC 加热冷却过程中的测试结果比较

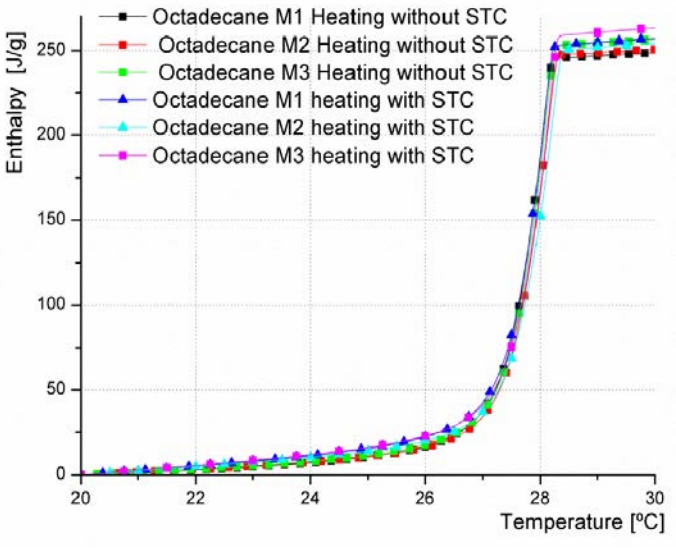


图 3-27 在萨拉戈萨大学采用 NETZSCH DSC 的不同样品加热过程测量结果比较

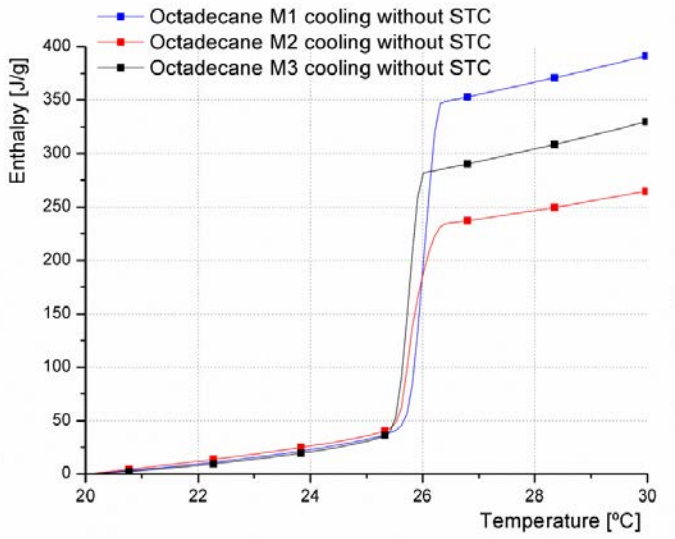


图 3-28 在萨拉戈萨大学采用 NETZSCH DSC 的不同样品冷却过程测量结果比较

4. DSC 动态斜坡模式测试模型分析

由于 DSC 动态斜坡涉及连续加热或冷却过程，存在着一些与动态模式相关的不确定性。通过上述比对试验测试结果和相关文献报道结果如图 4-1 所示，可以清楚地看到不同加热/冷却速率和不同试样尺寸的影响，这表明试样重量以及加热速率可能会严重影响热焓曲线的形状。

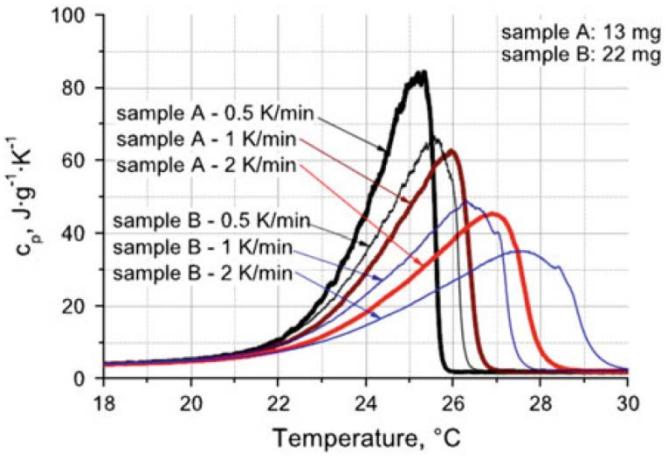


图 4-1 不同样品质量和不同加热速率效应

在 DSC 测试模型中假设被测样品在开始和测试结束时必须处于等温阶段，如果样品在这两个期间不处于等温状态，这些热阶段就不能进行合理的测试表征，而且所提供的热量不能精确地测定，这可能损害整体测量精度。当 PCM 样品处于在动态斜坡上时，随着连续加热（或冷却）的应用，整个样品上会产生温度梯度。随着加热或冷却速率的变化，或者样品质量的变化，这种梯度随之变化。因此，在加热过程中的测量值可能被高估，类似地在连续冷却期间测量值可能会被低估，从而在这些测试中可以产生明显的不准确性。

在PCM的DSC测试中另一个潜在的不准确性来源是样品中的非线性温度分布。在 DSC 装置中温度传感器被放置在 DSC 加热炉表面。然而，如图 4-2 所示，炉膛表面的温度高于加热时的样品平均温度，低于冷却运行时样品平均温度。因此，连续加热和冷却的动态测量模式的影响可能导致整个样品样本厚度上的温度变化。

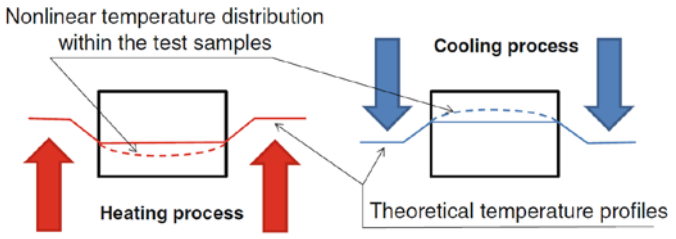


图 4-2 加热或冷却过程中被测样品中可能会出现非线性温度分布

以上结果和分析这就是为什么 DSC 产生的热焓值在加热和（或）冷却斜坡过程中可以系统地转移到更高和/或更低温度区间的原因，这一效应可以在图 4-1 中明显观察到。从理论上讲，在动态斜坡 DSC 测试中，被测材料内的温度分布应该是线性的（图 4-2 中的实心线）。而实际上由于瞬态传热特性，整个样品的温度分布并不是线性（虚线），因此在 PCM 情况下，加热或冷却的速度需要足够慢，以确保样品中的热力学平衡。如果没有，那么每个测量时刻所提供的热量就不能被分配到此时所测量的温度上，因为它可能导致样品所储存热量的估计出现明显误差。由于这个原因以及因为不确切知道温度梯度的形式，就不能假设真值确实就在测试样品的中心。因此，加热和冷却曲线之间的距离可以用来评估这类测量不确定度。

5. DSC 动态 PCM 测试准确性研究

如前所述，DSC 测试是 PCM 和均匀 PCM 基产品热性能分析中应用最广泛的实验方法，通过对 DSC 测量的国际比对测试表明，一般来说标准加热速率的 DSC 不是高分辨率测量 PCM 的优选，因为在热焓测量中它的准确性高度依赖于加热或冷却速率。事实是在动态 DSC 测量中，PCM 样品在相变时可能经常会远离热平衡，此外大多数 PCM 导热系数相对较低。相对于没有相变或高导热材料，这就是为什么在 DSC 测试中 PCM 样品通常在内部会产生明显的温度梯度，这可能导致在相对于温度进行储热特性估算中产生明显误差，这些误差的大小主要取决于样品尺寸和加热/冷却速率，其次是样品的储热特性和导热系数。

在此次国际比对过程中，采用了多个不同类型的测试仪器开展了一系列的 DSC 测试，这项工作的主要目的是针对 PCM 溶解热、以及融化和凝固行为，比较不同实验室的测量结果，并确定主要误差源。当时研究的其他因素是 DSC 仪器结构的影响、样品制备的影响以及测试坩埚尺寸和形状的影响。比对结果表明，在加热方式下可以达到良好的焓值测量结果吻合度，但在冷却方式测量时观察到较大的差异。

6. 需要开发热分析测试标准和新技术

如前文所述，通过国际间不同实验室的比对测试可以看出针对PCM热性能采用DSC测试所得到结果的混论性。

出于对使用 PCM 进行设计、能量分析和应用的目的，需要首先开发用于 PCM 热性能表征技术，包括材料和系统级的表征技术，目前的 PCM 在热分析测试方法一方面缺乏测试标准，另一方面缺乏可信性能数据是国际能源机构所关注的关键障碍之一。

DSC 是 PCM 热分析中应用最广泛的分析方法之一，然而小样本和均匀样品的要求使得相变材料及其复合相变材料的测试变得困难，这就是为什么为分析 PCM 动态热特性而开发了新的大样本的材料级新型测试技术和试验规程的原因。

今后的工作就是需要开发相应的标准方法来分析 PCM 材料级、系统级和整体级热性能以及长期热性能，在目前和未来许多 PCM 技术商业化方面，这将是一个必不可少的步骤。

7. 参考文献

略