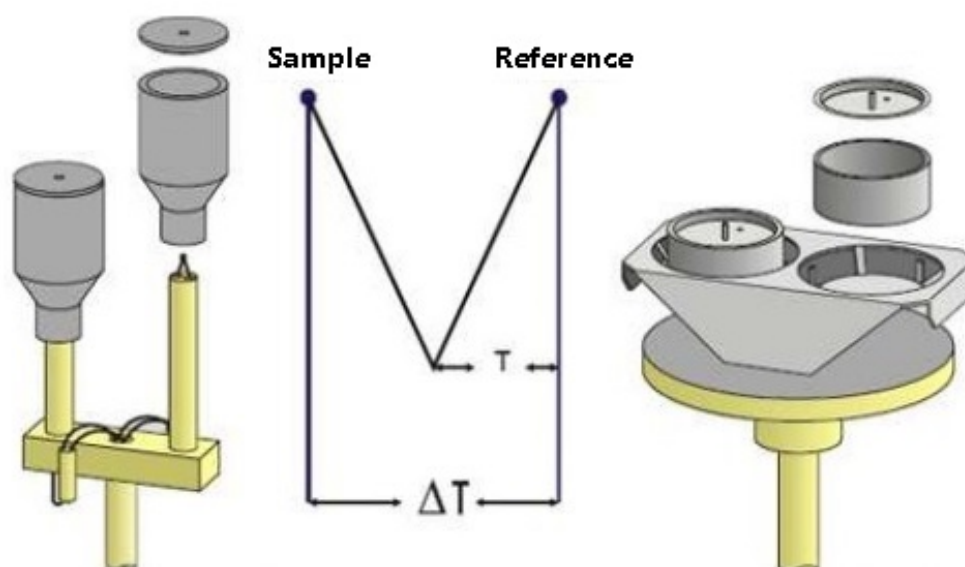


相变材料各种热分析方法比较

Comparison of Various Thermal Analysis Methods for Phase Change Materials



摘要：本文重点针对相变材料的各种热分析方法进行了简单比较，介绍了各种热分析测试方法的特点和适用范围，突出介绍了新型商品化热分析测试仪器——参比温度曲线法（T-History）的特点，参比温度曲线法（T-History）更适合大尺寸复合相变材料的热分析测试。

关键词：相变材料，参比温度曲线法，T-History，热分析，差示扫描量热计，DSC，复合相变材料，储热

1. 引言

热能存储系统是用于改进能效的最有效技术手段之一，其中具有储热能力的材料也正在被进行广泛的研究。热能存储系统中相变材料作为一种附件，通过相变过程中所产生的潜热来增加热能存储系统外壳和系统中的热质。另外，相变材料被认为是增强建筑能效和其它应用领域中最具潜质材料之一，如应用于特殊环境下稳定人体温度、太空领域、电子工业、汽车行业以及冷藏、太阳能制冷、太阳能发电和季节性能力存储等。

在实际工程应用中选择相变材料时需要考虑合适的热物理、动力学和化学特性以及合理的经济性和安全性。本文将重点关注相变材料的热物理性能，因为这是在蓄热系统模拟和设计中选择相变材料时的主要需要考虑的性能参数，而且还需要通过相变材料来实现以下条件：

- (1) 融化温度处于操作温度范围内。
- (2) 单位体积融化具有高潜热，这样对于存储给定热量时所需要的容器尺寸较小。
- (3) 具有高的比热以提供较大的蓄热能力。
- (4) 无论是在液相还是固相状态下都具有较高的热导率以有利于蓄热系统的充热和放热。
- (5) 在操作温度下的相变过程中产生较小的体积变化和蒸汽压以避免产生容积问题。
- (6) 对于一个不变存储容积具有冻结/融化循环的相变材料，需要具有合适的融化温度。

无论是采用热分析技术还是采用量热技术所提供的测试数据，都可以进行测试评价得到热物理性能参数，如相变温度（ T_m ）、潜热（ H_m ）和液相和固相比热（ C_p ）。但热分析技术还是与量热技术有所不同，热分析技术是基于试样的温度函数或时间函数来进行测试评价，而量热技术是基于加热/冷却时间函数来记录试样的温度或热量变化。差示扫描量热技术则兼顾了这两种方法，测试中输出的参数是基于时间和温度函数的热流，因此这里将它归结为热分析技术。

2. 常用热分析技术

最常用的热分析方法如表 3-1 所示，对于每种分析技术都标出了相应的输出参数。为了便于区别测试技术和测试方法，测试方法中需要包括测量参数的评价和解释，因此在表中这两项都进行了标注。

针对商业化的测试技术（表 3-1 所列内容），在相变材料研究领域用到最多的测试方法是 DSC、DTA 以及较少范围内的 TGA。然而，还存在其他测试技术，如上海依阳公司已经商业化的参比温度曲线法（T-history）。T-history 法首次是以量热计方法被提出，但由于采用了一种新的数据评价方法，所以我们将参比温度曲线法（T-history）方法归结为热分析领域。

3. 针对相变材料的各种热分析方法对比

选择合适的热分析方法以得到准确的实验数据取决于测试设备的输出量、测量值准确度、实验装置所需要的试样尺寸、设备维护和实验装置安装等多种因素。如表 3-2 所示，对于相变材料性能评价采用了四种不同测试方法进行比较，比较它们的相对偏差量和输出值。

试样大小在确定热物理性能参数中是个需要考虑的重要指标，小试样会导致相应的测试时间减小，由此可改善温度测量分辨率。然而，相变材料主要是用于建筑等工程领域，较大试样的测试分析更具有代表性，实验室级别得到的小试样测试结果可能会产生误导作用。

另外，大量文献阐述了 T-history 方法具有其他方法不具备的优势：由于可用于大试样测试，这种方法适用于各种宽泛形式的相变材料（无机、有机、胶囊封装或复合材料），加热和冷却速率以及温度范围都可以大范围变化并足以满足相变材料在不同场合的应用需要。因此，大试样形式的相变材料性能评价将更可取，满足这种大试样测试要求的则如表 3-2 所示的采用 T-history 方法。

在材料性能测试评价过程中，测量和结果评估是最费时间的步骤。测试结果评估时间可以凭借研究者经验和建立好的规程来进行优化，而测试时间则是纯粹基于所选择分析方法的测试设备。由于通常的热稳定性分析测试以及重复性测试中需要不止一个试样，测试技术中相应的测试

时间优化就需要得到特别的关注,如表 3-2 所示,T-history 方法是一种测试时间较短的测试方法。

另外,测试设备的维护维修以及价格也是选择测试方法需要考虑的因素,而 T-history 方法所具有的优点之一就是这种方法的测试设备简单和造价低。同时,如表 3-2 所示,T-history 方法是一种较少需要维护维修以及价格低廉的测试设备。

DSC 和 DTA 仪器显示出近似的特点,尽管 DTA 往

往常被用来进行定性测量,在某些特殊情况下,对于热涵的定量测量,合适的测试技术往往是 DSC 和 T-history 方法。

与其他三种测试方法相比,T-history 方法适合于大试样尺寸测试分析,并只需要很少的维护维修、仪器价格和测试时间。

同时,由于 T-History 方法的简便性,使得这种方法可以很容易的进行扩展而轻松实现多试样的同时测量。

表 3-1 常用热分析技术及相关方法、缩写和测试参数

热分析测试技术	方法	缩写	输出参数
差分量热计	差热分析	DT/DTA	温度差
差示扫描量热技术	差热分析	DSC	热流差
参比温度曲线技术	差热分析	T-History	温度差
热重	热重分析	TG/TGA	质量变化
热机械技术	热机械分析	TM/TMA	变形
热声技术	热光学检测分析	TO/TOA	光学参数
交换/溢出气体测量	交换/溢出气体分析	EGM/EGA	气体交换
热电测试技术	热电分析	TE/TEA	电参数
热磁技术	热磁分析	-	压强
热磁力技术	热磁力分析	-	磁性能

表 3-2 四种热分析测试方法对比

	热重分析 (TGA)	差示热分析 (DTA)	差示扫描量热仪 (DSC)	参比温度热分析 (T-history)
试样大小 (mg)	10-150	10-150	1-50	15,000
测量时间 (min)	100	100	100	40
维护保养	++	++	++	+
仪器价格	++	++	++	+
测试现象	热稳定性,热分解, 蒸发,脱水	分解,玻璃化转变, 融化	融化,玻璃化转变, 过冷度,反应	融化,可见相变, 过冷度
热物理性能参数	试样质量损失 $f(T,t)$	$\Delta T f(T,t)$, $\Delta H f(T,t)$	$C_p f(T,t)$, $H f(T,t)$ T_m	$C_p f(T,t)$, $H f(T,t)$ T_m k