

CSTA

国家太阳能光热产业技术创新战略联盟标准

T/CSTA 18-2021

固体金属氧化物热化学储能温度和 储能密度测量方法

Testing method of thermochemical energy storage temperature
and density for solid metal oxides

2021-04-21 发布

2021-05-21 实施

国家太阳能光热产业技术创新战略联盟 发布

目 次

前 言.....	IV
1. 范围.....	5
2. 规范性引用文件.....	5
3. 术语和定义.....	5
4. 符号与单位.....	3
5. 原理.....	3
6. 仪器和材料.....	4
7. 试样.....	4
8. 测量步骤.....	4
9. 测量结果.....	5
10. 精确度和偏差.....	6
11. 测量报告.....	7
12. 安全事项.....	7
附录 A（规范性）固体金属氧化物热化学储能温度和储能密度测量报告.....	8

图 目 次

图 1 参照物和试样的 DSC 曲线.....	5
图 2 试样的 TG 曲线.....	6

前 言

本标准依据《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写》(GB/T 1.1-2020) 给定的规则起草。

本标准的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家太阳能光热产业技术创新战略联盟提出。

本标准由国家太阳能光热产业技术创新战略联盟归口并解释。

本标准系首次提出并制定。

本标准起草单位：浙江大学、中国能源建设集团有限公司工程研究院、西安交通大学、中国科学院电工研究所、中国科学院上海应用物理研究所。

本标准主要起草人：肖刚、许继刚、袁鹏、周劲松、魏进家、王志峰、唐忠锋、向铎、宁泽宇、邓佳莉、周佳辉、黄彦、范清铃。

本标准在执行过程中的意见或建议反馈至国家太阳能光热产业技术创新战略联盟秘书处（地址：北京市海淀区中关村北二条6号，100190，网址：<http://www.cnste.org>，邮箱：cnste@vip.126.com）。

固体金属氧化物热化学储能温度和储能密度测量方法

1 范围

本标准规定了利用同步热分析仪测量固体金属氧化物热化学储能温度和储能密度的方法，以及所用的仪器、材料、试样、测量步骤、精确度、安全事项和局限性等。

本标准适用于在 100-1500℃ 的温度范围内的测量固体金属氧化物的热化学储能温度和储能密度。

本标准适用的固体金属氧化物是指热化学反应循环中的还原态物质，即在利用同步热分析仪进行测量的过程中，固体金属氧化物会被氧化，并在质量增加的过程中释放热量。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6425 热分析术语

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 13464 物质热稳定性的热分析试验方法

JB/T 6856 热重—差热分析仪

JY/T 0589.5 热分析方法通则 第5部分：热重—差热分析和热重—差示扫描量热法

NB/SH/T 0632 比热容的测定 差示扫描量热法

ASTM E967 差示扫描量热仪和差热分析仪温度校准规程

ASTM E968 差示扫描量热仪和差热分析仪热流校准规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

热重 thermogravimetric

在程序控制温度的条件下，同步热分析仪测量试样的质量与温度或时间的关系的方法，记录到的曲线称热重（TG）曲线。

3.2

差示扫描量热法 **differential scanning calorimetry**

在程序控制温度的条件下，同步热分析仪测量输入到试样和参照物的功率差（以热的形式）与温度的关系的方法，记录到的曲线称差示扫描量热（DSC）曲线。

3.3

放热峰 **exothermic peak**

DSC 曲线上因为放热反应的热效应产生的峰形。

3.4

反应焓 **reaction enthalpy**

单位质量试样在氧化反应过程中放出的热量，采用 DSC 曲线上放热峰的峰面积值（函数对时间的积分）来计算。

单位为焦每克（J/g）。

3.5

基线 **baseline**

同步热分析仪在无试样或参照物时产生的信号测量轨迹，即在仅有相同质量和材料的空坩埚时测得的热分析曲线。

3.6

程序起始温度 **procedural initial temperature**

在使用同步热分析仪时，人为设定的程序起始温度，即温度变化曲线的初始温度。

单位为开尔文（K）。

3.7

程序最高温度 **procedural maximum temperature**

在使用同步热分析仪时，人为设定的程序最高温度，即温度变化曲线所达到的最高温度。

单位为开尔文（K）。

3.8

程序终止温度 **procedural final temperature**

在使用同步热分析仪时，人为设定的程序终止温度，即温度变化曲线的终止温度。

单位为开尔文（K）。

3.9

起始放热温度 **exothermic initial temperature**

TG 曲线上反应程度为 5%处的切线与基线的交点对应的温度。

单位为开尔文（K）。

3.10

终止放热温度 **exothermic final temperature**

TG 曲线上反应程度为 95%处的切线与基线的交点对应的温度。

单位为开尔文 (K)。

3.11

储能温度 **energy storage temperature**

放热峰的峰顶对应的温度，也称为储能峰值的温度。

单位为开尔文 (K)。

3.12

储能密度 **energy storage density**

单位质量试样中储存的可利用的热量，包括显热和反应焓。

单位为焦每克 (J/g)。

4 符号与单位

下列符号适用于本标准。

m_0	试样氧化前质量, mg
m_1	试样氧化后质量, mg
T_1	程序最高温度, K
T_2	程序终止温度, K
$T_{1,放}$	试样起始放热温度, K
$T_{2,放}$	试样终止放热温度, K
$t_{1,放}$	试样起始放热时刻
$t_{2,放}$	试样终止放热时刻
T_r	储能峰值温度, 即储能温度, K
DSC	差示扫描量热法的热流率, mW/mg
q_{st}	给定温度时, 基线到参照物 DSC 曲线的垂直距离值, mW/mg
q_s	给定温度时, 基线到试样 DSC 曲线的垂直距离值, mW/mg
C_{ps}	试样的比热容, J/(kg·K)
C_{pst}	参照物的比热容, J/(kg·K)
H	试样的反应焓, J/g
Q	试样的储能密度, J/g

5 原理

本方法采用同步热分析仪分析试样的比热容、起始放热温度、终止放热温度和反应焓等,

进而获得试样的储能温度和储能密度。

6 仪器和材料

6.1 仪器

同步热分析仪应符合 JB/T 6856 中的技术要求。

6.2 试样容器

试样容器（坩埚）应不与试样和参照物起反应，包括铝坩埚、铂坩埚、陶瓷坩埚等，并具合适的结构形状和完整性。

6.3 参照物

参照物应储存在干燥器中待用，在试验温度范围内不发生焓变。典型的参照物有煅烧的氧化铝、玻璃珠、硅油或空容器等。

7 试样

7.1 取样

取样方法按照 NB/SH/T 0632 中的取样方法进行。

7.2 试样量

试样量应由被测试样的数量、同步热分析仪的 Y 轴量程、反应焓大小以及升温速率等因素决定。

宜取 1 mg-5 mg，最大用量不超过 50 mg。

如果试样有突然释放大量潜能或化学能的可能性，应适当减少试样量。

8 测量步骤

8.1 仪器温度校准按 GB/T 13464 的附录 A 进行，校准温度精度应在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 范围内。

8.2 应采用干燥的空气、氮气或其它惰性气体吹扫差示扫描量热仪，吹扫气体流量宜控制在 10mL/min-50mL/min 范围内，精度宜为 $\pm 5\text{mL}/\text{min}$ 。

8.3 称量带盖空坩埚和带盖参照坩埚的质量，两者质量应相当，相差应不超过试样质量的 0.1%，称准至 $\pm 0.01\text{mg}$ ，记录数值。

8.4 设定程序起始温度（一般为室温）、程序最高温度 T_1 与程序终止温度 T_2 ；启动温度控制器得到基线曲线。

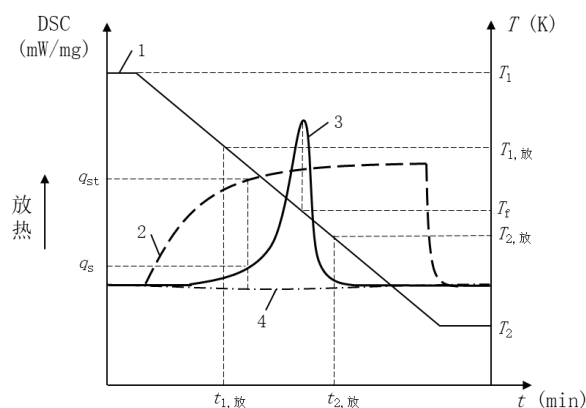
8.5 按照 NB/SH/T 0632 中的测量方法得到参照物曲线。

8.6 按照 NB/SH/T 0632 中的测量方法得到试样曲线。

9 测量结果

9.1 储能温度的确定

参照物和试样的 DSC 曲线见图 1, 放热峰的峰顶对应的温度 T_f 即为试样的热化学储能温度。



标引序号说明:

- 1——温度曲线;
- 2——参照物的 DSC 曲线;
- 3——试样的 DSC 曲线;
- 4——基线。

图 1 参照物和试样的 DSC 曲线

9.2 储能密度的计算

试验的储能密度为起始放热温度 ($T_{1,放}$) 到终止放热温度 ($T_{2,放}$) 区间内的显热储能密度与反应焓之和, 具体计算方法如下。

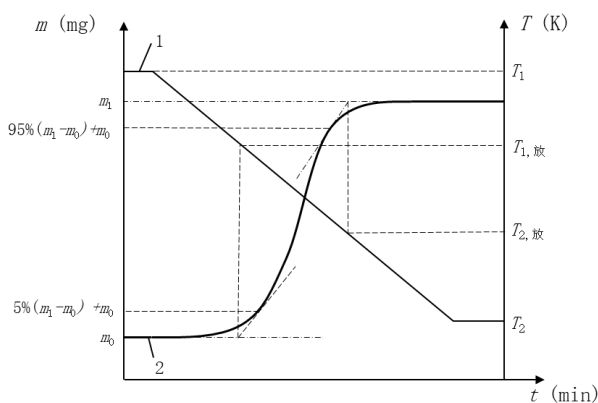
9.2.1 比热容计算

用式 (1) 计算试样的比热容:

$$C_{ps} = C_{pst} \frac{q_s}{q_{st}} \dots\dots\dots (1)$$

9.2.2 反应焓计算

试样的 TG 曲线见图 2, 根据该曲线确定试样的起始放热温度和终止放热温度。



标引序号说明：

1——温度曲线；

2——试样 TG 曲线。

图 2 试样的 TG 曲线

用式 (2) 计算图 1 中试样放热峰的面积，即为试样的反应焓：

$$H = \int_{t_{2,放}}^{t_{1,放}} \frac{dDSC}{dt} dt \dots\dots\dots (2)$$

9.2.3 储能密度计算

用式 (3) 计算试样的储能密度：

$$Q = \int_{T_{2,放}}^{T_{1,放}} C_{ps} dT + H \dots\dots\dots (3)$$

9.3 最终测量结果

9.3.1 取三次测定结果的平均值作为测量结果，三次测得结果之间的差值应在精确度范围内，不在精确度范围内的结果应不采纳。

9.3.2 测量结果保留两位小数，按《数值修约规则与极限数值的表示和判定》GB/T 8170 的规定进行修约。

10 精确度和偏差

10.1 不同实验室使用不同的生产厂家或不同型号的仪器，多次测试结果的重复度应采用标准偏差表示其精确度，数据处理应符合《测量方法与结果的准确度 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》GB/T 6379.2 的规定。

10.2 重复度有 95% 的置信水平，超出范围的结果不应采纳。

10.3 起始放热温度的重复标准偏差应符合《物质热稳定性的热分析试验方法》GB/T 13464 的规定，即应不大于 3.4℃。

10.4 反应焓的重复标准偏差应符合《物质热稳定性的热分析试验方法》GB/T 13464 的规定，即应不大于 4.7%。

11 测量报告

报告试样的热化学储能温度和储能密度的测量结果，应注明是依据本标准进行，并应按照附录 A 的规定填写。

附录 A 中无数据的栏目，填写“无”。

12 安全事项

12.1 用本标准规定的试验方法进行测量时，取样应小心谨慎，易引起爆炸的样品应注意用量，若需用研磨的方法粉碎试样，应将被测物质视为危险品，并按《中华人民共和国消防法》、《中华人民共和国危险化学品安全管理条例》及相应行业安全规范进行操作。

12.2 测试前应对样品的热性质有充分的了解，例如是否释放有毒物、生成腐蚀物等。以免在测试过程中对测试人员和仪器产生损害。对于可能会对测试人员和仪器产生潜在危害的样品，在测试时应采取相应的保护和预防措施。

12.3 测试进行过程中，若样品受热分解，产生有毒有害气体，要使用通风设备或者用管路将其导出，并经过无害化处理后排放至室外，确保实验者安全。

12.4 校准仪器和测试样品应该使用相同的加热速率。

12.5 加热速率应精确控制，样品坩埚应放置在正确位置，应使用平底样品坩埚，以及应建立热平衡。执行特定的热容量校准后，不应对仪器进行调整设置。

附录 A

(规范性)

固体金属氧化物热化学储能温度和储能密度的测量报告

委托方 (甲方)		承检方 (乙方)		
单位名称:		单位名称:		
通讯地址 (邮政编码):		通讯地址 (邮政编码):		
联系人: 联系电话: E-mail:		联系人: 联系电话: E-mail:		
试样信息	试样名称		生产单位	
	试样生产日期/批号		规格/型号	
	已完成热化学循环的次数		试样的数量/质量	
	颜色、状态、包装	颜色_____ <input type="checkbox"/> 粉末 / <input type="checkbox"/> 颗粒 粒径范围_____ 包装: <input type="checkbox"/> 玻璃瓶 <input type="checkbox"/> 塑料瓶 <input type="checkbox"/> 塑料袋 <input type="checkbox"/> 无菌袋 其他_____	存放条件	<input type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 避光 <input type="checkbox"/> 密封 其他_____
	备注			
参照物信息	名称			
	化学成分	质量		
		纯度		
备注				
委托内容	检验检测项目:		检验检测依据的标准:	
	反应气氛		是否有偏离: <input type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 是 详细情况描述:	
	气体流速			
测量结果	储能温度 T_e (K)		储能密度 Q (J/g)	
	其他			
委托人签字:		受理人签字:		
年 月 日		年 月 日		