

数据中心用浸没式冷却液的研究进展

张呈平, 郭 勤, 贾晓卿, 权恒道*

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

摘要: 液冷技术是解决数据中心散热难题的有效方案。在液冷的 3 种方式中, 浸没式液冷是最理想和环保绿色的液冷技术。该文综述了浸没式液冷技术的关键材料——浸没式冷却液的发展现状, 提出理想浸没式冷却液的技术指标, 介绍了目前浸没式冷却液分类、物化性能特点, 综合考虑环境性能、电绝缘性能、热传递性能、热稳定性、安全性等因素, 认为全氟烯烃是当前最为理想的浸没式冷却液。鉴于当前研究开发的成果和存在的问题, 今后的研究重点在于对浸没式冷却液进行科学的分子设计、建立高效和全面的筛选机制、开发绿色合成工艺路线。

关键词: 浸没式冷却液; 浸没式液冷; 全氟烯烃; 全氟胺; 全氟聚醚; 氢氟醚; 氢氟烯烃

中图分类号: TQ207+.1; TQ213; TQ203.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2184-12

Research progress of immersion coolant for data centers

ZHANG Chengping, GUO Qin, JIA Xiaoqing, QUAN Hengdao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Liquid cooling technology is an effective solution to the heat dissipation problems of data centers. In particular, immersion liquid cooling is considered to be the most ideal and environmentally-friendly among the three liquid cooling methods. Herein, the status quo of immersion coolant, the core of immersion liquid cooling technology, were summarized with an introduction to the technical indicators of ideal immersion coolant, as well as classification, and physio-chemical properties of current immersion coolant. All factors of insulation, heat transfer performance, thermal stability, safety and others considered, perfluoroolefin was regarded to be the most ideal immersion coolant at present. In view of the current achievements and existing problems, future research should focus on scientific molecular design of immersion coolants, establishment of efficient and comprehensive screening mechanisms, and development of green synthetic process.

Key words: immersion coolant; immersion cooling; perfluoroolefin; perfluoroamine; perfluoropolyether; hydrofluoroether; hydrofluoroolefin

随着数字化社会的加速发展, 数据中心已经成为支撑经济社会数字化转型必不可少的“算力底座”, 是助推数字经济蓬勃发展的重要引擎。截至 2020 年底, 中国在用数据中心机架总规模达到 400 万架, 大型及超大型大数据中心占比 75%以上; 市场规模从 2016 年的 714.5 亿元快速增长至 2020 年的 2238.7 亿元, 预计 2022 年增至 2803.9 亿元^[1]。2018 年, 全国数据中心总耗电量 1500 亿千瓦时, 达到社会总用电量的 2%^[2]。为满足数据量的爆炸式

增长需求, 通过增加单机柜的功率密度来提升服务器的计算能力和数据中心的承载能力。2020 年, 全球数据中心单机柜平均功率达到 16.5 kW, 比 2008 年增长 175%, 预计 2025 年达到 25 kW。数据中心的散热占电力消耗的比重巨大, 电力消耗的 43%是用于数据中心的散热^[3]。随着数据中心单机柜功率越来越大, 采用传统的风冷技术进行散热已不能满足数据中心快速、高效的制冷要求。在“双碳”战略目标的指引下, 开发低碳高效的冷却技术来解决

当前数据中心散热困难的技术难题, 实现数据中心的绿色低碳发展成为必然的选择。

研究表明, 液冷技术成为解决数据中心散热难题的有效方案^[4]。液冷方式主要分为冷板式液冷、浸没式液冷和喷淋式液冷 3 种。与传统的风冷技术相比, 液冷技术具有高效制冷、节能降耗、静音低噪、系统稳定、节约空间的优点。

冷板式液冷是通过冷板(通常为铜、铝材质)将发热器件的热量间接传递给封闭在循环管路中的冷却液, 通过冷却液将热量带走的液冷方式。由于冷却液不与电子设备直接接触, 因此, 冷却液可直接采用水、乙二醇水溶液等高比热容的非电介质液体, 具有载热能力强, 可从电子设备移除更多热量的优点。例如: 阿里巴巴千岛湖数据中心采用湖水作为冷板式液冷的冷却液, 有效实现数据中心的散热^[5]。

浸没式液冷是以冷却液作为传热介质, 将发热器件完全浸没在冷却液中, 通过直接接触进行热交换。依据冷却液是否发生相变, 浸没式液冷分为单相浸没式液冷和双相浸没式液冷两种。其中, 在单相浸没式液冷中, 含氟电子冷却液保持液相; 双相浸没式液冷则通过沸腾及冷凝过程, 指数级地提高冷却液的传热效率, 其依赖于冷却液的蒸发潜热。例如: 阿里云采用单相浸没式液冷对阿里云磐久液冷一体机 Immersion DC 1000 系列进行液冷散热, 整体能耗下降 34.6%, 实现绿色液冷技术与极致算力平台完美结合, 助力低碳绿色数据中心构建^[6]; 中科曙光超级计算机采用双相浸没式液冷对超级计算机的主要发热源 CPU 进行液冷散热, 实现精确制冷, 最大限度降低高密度大型数据中心的制冷能耗^[7]。

喷淋式液冷是以冷却液为传热介质, 将冷却液喷淋至发热信息技术(IT)器件或与之连接的导热元件的表面, 发热器件与冷却液直接接触并进行热

交换的液冷形式。例如: 上海“国家大数据试验场”采用芯片级精准喷淋液冷技术完美解决了该项目计算设备高功率高密度高热量问题^[8]。

对各种液冷技术进行比较, 见表 1。由表 1 可知, 冷板式液冷在空间利用率、材料相容性方面具有较强的应用优势; 但在成本方面, 由于其单独制冷板装置的原因, 导致技术应用的成本相对较高。而喷淋式液冷技术则通过改造旧式的服务器和机柜的形式, 大幅度减少了数据中心基础设施的建设成本, 但是散热效率略低于浸没式液冷。与前两者相比, 浸没式技术的成本较适中, 空间利用率与可循环方面具有较好的表现, 特别是在散热效率方面显著高于前两者。因此, 浸没式液冷被认为是最理想和环保绿色的液冷技术。

浸没式冷却液作为液冷技术的关键材料, 自面世以来, 引起人们的广泛关注。特别是随着美国 3M 公司、比利时索尔维公司陆续推出了低介电常数、导热性好的全氟胺、全氟聚醚系列物质作为含氟电子冷却液, 在市场上获得了初步应用, 使得浸没式液冷的研究成为氟化学领域的焦点之一。目前, 数据中心浸没式冷却液总市场规模达到 3 万 t, 2025 年有望达到 10 万 t^[3]。

目前, 市场上推出含氟电子冷却液的产品种类繁多。对于绝大部分产品来说, 作为浸没式冷却液并不是其主要的应用场景, 例如: 美国 3M 公司的 Novec 系列产品, 更多的是作为清洗剂; 比利时索尔维公司推出的全氟聚醚产品, 主要是用作航天润滑油等。目前, 市场上各类产品理化性质差异较大, 在很多领域存在潜在应用前景, 并没有成熟的行业标准或市场配套。仅有美国 3M 公司、英国 Mivolt 公司等少数公司能提供含氟电子冷却液在内整套的解决方案; 而国内对于含氟电子冷却液的研究大多仍处于小步跟踪和仿制的阶段。

表 1 数据中心液冷方式的比较

Table 1 Comparison of liquid cooling methods for data centers

指标	液冷方式		
	冷板式液冷	浸没式液冷	喷淋式液冷
成本	冷板要求的规格多, 需要定制, 成本较高	冷却液用量大, 成本居中	可适度改造原有服务器和机柜, 成本较小
空间利用率	较高	中等	最高
材料相容性	冷却液不与主板和芯片直接接触, 材料相容性较强, 但非电介质的冷却液泄漏会带来硬件设备被毁坏的风险	冷却液与主板和芯片直接接触, 材料相容性较差, 一般要求冷却液是非电介质液体	冷却液与主板和芯片直接接触, 材料相容性较差, 一般要求冷却液是非电介质液体
可循环性	采用双路环状循环对冷却液进行二次利用	通过系统外的冷却装置进行循环	采用泵循环, 实现资源的再利用
最高散热效率/%	80 ^[9]	100 ^[9]	<100

含氟电子冷却液除了在数据中心进行应用, 还

可应用在新能源汽车、充电桩、发电、输电、储电

设施以及高功率器件等领域,但其成本较高。与目前市场上乙二醇、硅油、矿物油等其他液冷解决方案相比,虽然含氟电子冷却液的性能表现更好,但成本差距较大,市场有待进一步开发。

针对目前浸没式冷却液存在行业标准混乱、应用场景混乱、成本较高等不足,综合考虑数据中心浸没式液冷的实际需求,本文首先提出了理想浸没式冷却液的技术要求,通过综述目前数据中心用浸没式冷却液的发展现状,探究现有的哪些产品符合理想浸没式冷却液的技术要求,同时指出浸没式冷却液的未来发展趋势,以期对浸没式冷却液的开发与应用提供指导性建议。

1 理想浸没式冷却液的技术指标

由于在浸没式液冷技术中,冷却液与电子产品直接接触,对冷却液的绝缘性、传热性等性能有严格的要求,认为理想的浸没式冷却液需满足以下技术指标:

(1)绝缘体储存电能的性能较弱,介电常数 <2.5 (1 kHz 条件下),使得高频率电子部件和连接器浸没在冷却液中而不会显著损失信号完整性^[10-11];

(2)绝缘性能优异,体积电阻率 $>1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,介电强度 $>24 \text{ kV}(2.54 \text{ mm gap})$ ^[10];

(3)低表面张力、低黏度,在最低使用温度下液体的运动黏度 $<5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[10];

(4)双相浸没式冷却液的沸点一般为 $20 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$;单相浸没式冷却液的沸点一般 $>100 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[11];

(5)优异的热传递性能,比热容 $\geq 0.96 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$,液体导热率 $\geq 0.06 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;

(6)材料相容性好,化学稳定性高,不燃,且与电子部件接触时不产生任何腐蚀^[10];

(7)急性毒性要求半致死浓度 $(\text{LC}_{50}) > 2000 \text{ mg}/\text{kg}$ ^[10];

(8)环境性能友好,臭氧消耗潜能(O DP)值为零,全球变暖潜能(GWP)值 <250 ^[12]。

目前的研究经验表明:介电常数、GWP 值、绝缘性能指标等指标难以同时满足。因此,这些指标成为开发浸没式冷却液成败的关键指标。

2 浸没式冷却液的开发

截至目前,浸没式冷却液可根据分子结构特性分为以下 4 种:氢氟饱和化合物、氢氟不饱和化合物、全氟饱和化合物和全氟不饱和化合物,进一步可细分为氢氟烃、氢氟醚、氢氟烯烃、不饱和氢氟醚、全氟烷烃、全氟胺、全氟聚醚、全氟烯烃、全氟烯基胺、全氟烯基醚等种类。

2.1 氢氟饱和化合物

氢氟饱和化合物浸没式冷却液主要包括氢氟烃

和氢氟醚,其特点是 GWP 值较高、介电常数较大。

2.1.1 氢氟烃

商品名 Vetrel XF 的主要成分是 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷(HFC-4310mee),主要用作双相浸没式冷却液(见表 2)。但是 HFC-4310mee 的介电常数为 6.1,表明其极化能力较强,容易使浸没其中的高频电子部件和连接器的信号完整性受损,因此,实际应用受到较大限制。

表 2 HFC-4310mee 的物化性质
Table 2 Physicochemical properties of HFC-4310mee

性质参数	HFC-4310mee
沸点/ $^\circ\text{C}$	55
表面张力/ (mN/m)	14.1
液体密度/ (kg/L)	1.58
凝固点/ $^\circ\text{C}$	-80
ODP 值	0
GWP 值	1600
大气寿命/年	17
蒸发潜热/ (J/g)	129.76
比热容/ $(\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C}))$	1.13
蒸汽压/ kPa	30.13
动力黏度/ $(\text{mPa} \cdot \text{s})$	0.67
介电常数(1 kHz)	6.1
介电强度/ $\text{kV}(2.54 \text{ mm gap})$	33

注:数据来源于美国科慕公司的产品 Vertrel™ XF 的说明书;所有性能都在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测得。除特殊指明,测试温度均为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。下同。

通常而言,氢氟烃的介电常数和 GWP 值均较高,其绝缘性能和环境性能不符合理想浸没式冷却液的技术指标。

2.1.2 氢氟醚

Novec 系列氢氟醚的结构及性能参数见表 3。由表 3 可知,氢氟醚分子结构的一端为全氟烷基,另一端为全氢烷基时,随着全氟烷基或全氢烷基碳链的延长,氢氟醚的沸点升高,蒸汽压降低,而运动黏度升高,蒸发潜热也降低。结果表明,全氟烷基和烷基的碳链长度可以显著影响氢氟醚的物化性质。类似地(见表 4),可通过分别调控全氟烷基(R_f 或 R_F)和全氢烷基(R_h)的链长,来调节氢氟醚 $\text{R}_f\text{—O—R}_h\text{—O—R}_f$ 的沸点^[13]。例如, R_f 和 R_F 为全氟正丁基, R_h 依次为 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 和 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 时,氢氟醚的沸点随着 R_h 链长的增长而提升,黏度也呈现增长的趋势; R_h 为 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 时, R_f 和 R_F 依次为全氟正丙基、全氟正丁基、全氟正戊基时,氢氟醚的沸点和黏度随 R_f 和 R_F 的链长的增长而增加。

表 3 氢氟醚的物化性能比较
Table 3 Comparison of physicochemical properties among hydrofluoroethers

性能参数	Novec 7000	Novec 7100	Novec 7200	Novec 7300	Novec 7500	Novec 7700
结构式						
沸点/°C	34	61	76	98	128	167
倾点/°C	-122	-135	-138	-38	-100	-50
表面张力/(mN/m)	12.4	13.6	13.6	15	16.2	18
蒸汽压/kPa	65	27	16	5.9	2.1	< 0.1
比热容/[J/(g·K)]	1.30	1.18	1.22	1.14	1.13	1.04
运动黏度(25 °C)/(10 ⁻⁶ m ² /s)	0.32	0.38	0.41	0.71	0.77	2.52
蒸发潜热/(J/g)	142	112	119	102	89	83
介电常数(1 kHz)	7.4	7.4	7.3	6.1	5.8	6.7
介电强度/kV(2.54 mm gap)	~40	> 25	> 25	> 25	35	35
体积电阻率/(Ω·cm)	1×10 ⁸	1×10 ⁸	1×10 ⁸	1×10 ¹¹	2.2×10 ⁸	5×10 ¹¹
易燃性	不明确	不明确	不明确	不易燃	不易燃	不易燃
ODP 值	0	0	0	0	0	0
GWP 值	530	320	55	200	90	420
大气寿命/年	4.9	4.1	0.77	3.8	2.2	5.6
用途	双相浸没式冷却液				单相浸没式冷却液	

注: 数据来源于美国 3M 公司的系列产品 Novac 7000、Novac 7100、Novac 7200、Novac 7300、Novac 7500、Novac 7700 的说明书。

表 4 氢氟醚 R_f-O-R_h-O-R_f 的物理性能^[13]
Table 4 Physical properties of hydrofluoroethers R_f-O-R_h-O-R_f^[13]

R _f -O-R _h -O-R _f 结构式	沸点/°C	运动黏度(-50 °C)/ (10 ⁻⁶ m ² /s)	R _f -O-R _h -O-R _f 结构式	沸点/°C	运动黏度(-50 °C)/ (10 ⁻⁶ m ² /s)
	145	7		208	41
	159	9		218~219	64
	175~182	不明确		208.1	86
	190	25			

此外, Novac 7100 中的甲基被乙基取代后得到的 Novac 7200, 进一步增强了与·OH 的反应性, 缩短大气寿命, 进而降低 GWP 值。同样的, Novac 7500 的 GWP 值比 Novac 7300 更低。Novac 7700 属于全氟环醚, 分子结构中没有氢元素, 但是引入了环结构, 环张力的存在可提升化合物在大气中的降解速率^[14], 其 GWP 值与全氟胺和氢氟烃相比较低。

氢氟醚的介电常数都较高, 均远 > 2.5, 究其原因分子极性较大, 导致增加了其介电常数。目前,

氢氟醚主要用于对介电常数要求不是很严苛的领域, 其中, Novac 7000、Novac 7100、Novac 7200、Novac 7300 的沸点为 34~98 °C, 主要用于双相浸没式液冷; Novac 7500 和 Novac 7700 沸点 ≥ 128 °C, 主要用于单相浸没式液冷。

综上所述, 根据披露的信息可以看出, 氢氟醚具有介电强度较高、热传递性能好、GWP 值较低的优点, 但是大多数氢氟醚存在介电常数较高、体积电阻率较低的缺陷, 不符合理想浸没式冷却液的技术指标。

2.2 氢氟不饱和化合物

由于氢氟烃和氢氟醚等饱和化合物的 GWP 值较高, 不属于环境友好物质, 通过向上述结构中引入 C=C 或环结构, 得到氢氟烯烃或不饱和氢氟醚等不饱和化合物, 可明显增强其与·OH 的反应活性, 从而降低 GWP 值, 提升其环境性能。

2.2.1 氢氟烯烃

2.2.1.1 R_f-CH₂CH=CHCH₂-R_f

R_f-CH₂CH=CHCH₂-R_f 是一类重要的氢氟烯烃。当 R_f 为全氟烷基时, 其结构式和物化性能见表 5。由表 5 可知, E 型和 Z 型两种同分异构体具有很低的倾点, 低温流动性很好, 且介电强度相同, 其蒸发潜热、比热容和介电强度满足理想浸没式冷却液的指标要求, 且蒸汽压很小, 说明两种异构体不

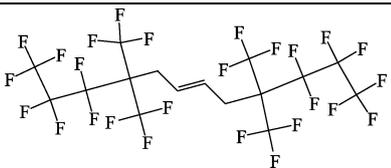
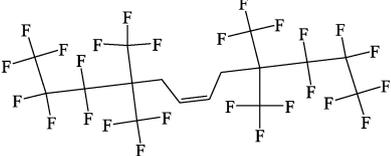
易因蒸发而损耗。E-异构体在 233 °C 连续运行 168 h 后, 氟离子的质量分数为 2.5×10⁻⁵; 而 Z-异构体在 150 °C 连续运行 168 h 后, 其氟离子的质量分数为 2×10⁻⁶。结果表明, E-异构体和 Z-异构体的热稳定性良好。此外, E-异构体与焊膏在 233 °C 加热运行 120 h 后, 其纯度变化 < 0.01%, 表明 E-异构体与焊膏之间未发生反应^[15]。

当 R_f 为全氟胺基时, 其代表化合物的结构式见图 1。该类化合物无闪点, 低毒性, 低 (或非) 可燃性和低环境影响, 具有高介电强度、高体积电阻率和对极性材料的偿付能力较差, 传热性能良好, 可用于冷板式液冷的“间接接触”应用, 表现出良好的机械兼容性^[16]。

这类氢氟烯烃的介电常数没有明确披露。

表 5 氢氟烯烃的物化性能^[15]

Table 5 Physicochemical properties of hydrofluoroolefins^[15]

化合物结构式	沸点/°C	倾点/°C	运动黏度/(10 ⁻⁶ m ² /s)	蒸发潜热/(J/g)	比热容/[J/(kg·K)]	蒸汽压/Pa	介电强度/kV (2.54 mm gap)
	233	-52	1.14	77	1110	0.93	50
	223	-57	0.65	75	1050	0.40	50

注: 运动黏度、蒸汽压均在 25 °C 测试。

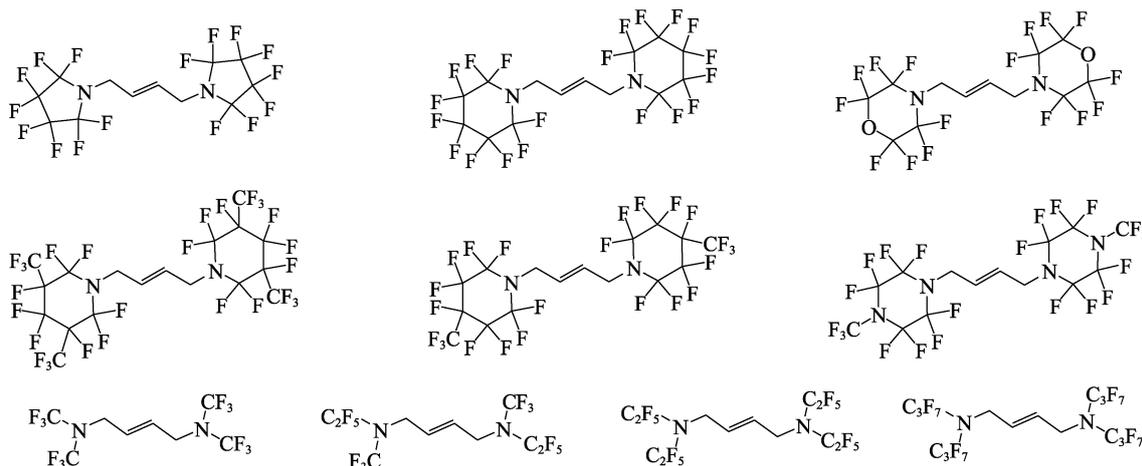


图 1 含 N 或/和 O 原子的氢氟烯烃结构式

Fig. 1 Hydrofluoroolefins containing N or/and O atoms

2.2.1.2 R_f-CH=CH-R_f

R_f-CH=CH-R_f (R_f 为全氟烷基或全氟胺基, 两个取代基 R_f 可相同, 也可不同) 也是一类极重要的氢氟烯烃, 其性能见表 6^[12]。由表 6 可知, (E)-氢氟烯烃的介电常数均 < 2.5, 而 (Z)-氢氟烯烃的介

电常数均 > 15。这表明, 介电常数与分子结构的极性存在紧密的内在联系, (Z)-氢氟烯烃的分子极性远大于 (E)-氢氟烯烃, 导致 (Z)-氢氟烯烃的介电常数远大于 (E)-氢氟烯烃。

氢氟烯烃具有很低的 GWP 值, 一般满足绿色

环保的技术指标。但是其介电常数差异很大, 特别是携亚乙烯基(Z)-氢氟烯烃的介电常数 > 15, 而携亚乙烯基(E)-氢氟烯烃的介电常数 < 2.5。这类氢氟烯烃的介电强度、体积电阻率没有披露, 目前已见报道的 HFO-1336mzz(Z)介电强度为 10 kV(2.54 mm gap, 25 °C), 体积电阻率仅为 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ (注: 数据来源于美国科慕公司的产品 Opteon™ SF33 的说明书), 同时综合表 5 中 E-异构体和 Z-异构体的介电强度相同, 从而推断携亚乙烯基(E)-氢氟烯烃的介电强度和体积电阻率都较低, 可能不满足理想浸没式冷却液的绝缘性能指标。

表 6 携亚乙烯基氢氟烯烃的物化性能^[12]

Table 6 Physicochemical properties of vinylidene-containing hydrofluoroolefins^[12]

化合物结构式	沸点/°C	介电常数(1 kHz)
	33	2.10
	48	2.30
	50	1.85
	140	1.93
	72	20.00
	33	16.60

2.2.2 不饱和氢氟醚

商品名 Opteon SF-10 的主要成分是甲氧基全氟庚烯的同分异构体, 其性能指标见表 7^[17]。该物质不易燃, 热稳定性高, 工作温度范围为 -85~105 °C。但是介电常数为 5.48, 体积电阻率为 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 表明其电绝缘性能较差。

系列环骨架氢氟醚的结构通式 (I) 和 (II) 见图 2, 其代表化合物的性能指标见表 8^[18-19]。由表 8 可知, 当 $n=2, R_3=R_4=F, R_1=R_2$ 时, 取代基 R_1 依次为 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3, -\text{OCH}(\text{CF}_3)_2, -\text{OC}(\text{CF}_3)_3$, 则通式 (I) 化合物的 GWP 值缓慢升高, 究其原因, 随着取代基空间位阻的增加, 阻碍了化合物与 $\cdot\text{OH}$ 的反应活性, 从而导致 GWP 值增大^[20]。结果表明, 通过调控醚键上取代基的碳链长度和元素 (F

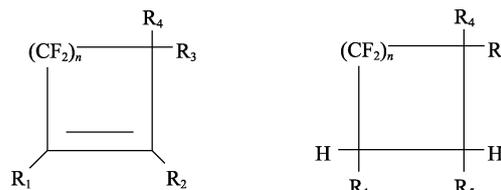
或 H) 组成, 可调节环骨架氢氟醚的沸点、比热容、GWP 值等物化性能。此外, 加氢可得到通式 (II) 化合物。与通式 (I) 化合物相比, 对应的通式 (II) 化合物的沸点 (或沸程) 显著增加, 比热容也增加, GWP 值大幅度提升。结果表明, 通过调节氢氟醚的不饱和度, 可显著调控氢氟醚的物化性质。综上所述, 环骨架氢氟醚具有良好的热传递性能和更好的环保性能^[18]。

表 7 Opteon SF-10 的物化性能^[17]

Table 7 Physicochemical properties of Opteon SF-10^[17]

性能	Opteon SF-10
沸点/°C	110
运动黏度(25 °C)/($10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)	0.71
比热容/[J/(g·K)]	1.0
液体导热率/[W/(m·K)]	0.065
表面张力/(mN/m)	18
倾点/°C	< -90
蒸汽压/Pa	2900.00
蒸发潜热/(J/g)	115
介电常数(1 kHz)	5.48
介电强度/kV(2.54 mm gap, 25 °C)	29
体积电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×10^{10}
ODP 值	0
GWP 值	2.5
LC ₅₀ (大鼠吸入 4 h)/ppmv	500(NOEL)

注: 数据来源于美国科慕公司的产品 Opteon SF-10 的说明书; ppmv 代表体积分数, 均 $\times 10^{-6}$; NOEL 代表未观察作用水平, 即在规定暴露条件下, 通过实验和观察, 与适当对照体比较, 一种物质不引起机体任何作用的最高剂量或浓度。下同。



(I) (II)

$R_1=H, F$ 或烷氧基, $R_2=H, F, Cl$ 或烷氧基, $R_3, R_4=F$ 或烷氧基, $R_5=H, F$ 或烷氧基, 且烷氧基为 $-\text{O}-\text{C}_x\text{F}_y\text{H}_{2x+1-y}$, x 是自然数, y 是非负整数, $n=1, 2$ 或 3

图 2 环骨架氢氟醚结构通式

Fig. 2 Hydrofluoroethers with cyclic skeleton

2.3 全氟饱和化合物

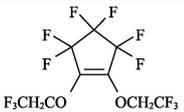
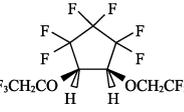
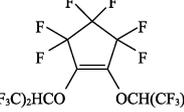
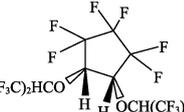
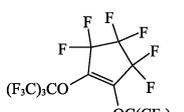
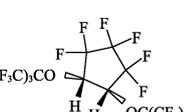
由于氢氟烃和氢氟醚等氢氟饱和化合物的介电常数较高, 不属于非介电流体。

由于氟原子半径小和负电荷集中, 导致氟具有较低的电子和原子极化率^[21-23]。因此, 氟取代引起的独特作用之一是降低化合物分子的极化率, 从而降低化合物的介电常数。研究认为, 化合物中的氟元素质量分数和分子体积极化率是影响介电常数的

主要因素^[24], 结果表明, 氟元素的质量分数越高, 其介电常数越小; 分子体积极化率越小, 其介电常数也越小。

表 8 环骨架氢氟醚的物化性能^[18-19]

Table 8 Physicochemical properties of hydrofluoroethers with cyclic skeleton^[18-19]

含氟传热流体	沸点或 沸程/°C	比热容(20 °C)/[J/(g·K)]	GWP 值
	164~166	1.2010	103
	182~184	1.2267	460
	144~146	1.0987	114
	161~163	1.1182	362
	139~141	1.0267	139
	158~160	1.0424	370

向介电常数较高的氢氟烃和氢氟醚等氢氟饱和化合物结构中引入氟原子, 将结构中的氢原子全取代, 得到全氟烃或全氟聚醚等全氟饱和化合物, 可降低分子极化率, 从而降低介电常数。

2.3.1 全氟烷烃

商品名 FC-72 的主要成分是全氟己烷, 性能指标见表 9。其沸点为 56 °C, 介电常数为 1.75, 介电强度为 38 kV (2.54 mm gap), 体积电阻率为 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, 表明绝缘性能优异。此外, FC-72 的热力学性质和化学性质相当稳定, 且与敏感材料兼容, 不易燃, 几乎无毒, 可用作双相浸没式冷却液。其存在的问题是 GWP 值 > 5000, 不符合绿色环保的标准。

2.3.2 全氟胺

全氟胺的性能指标见表 9。由表 9 可知, 全氟胺具有很低的倾点, 运动黏度很小, 说明全氟胺流动性良好; 其介电常数很低, 均 < 2, 而介电强度很大, $\geq 40 \text{ kV}$ (2.54 mm gap), 且体积电阻率较大, 均 $\geq 1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, 表明全氟胺的绝缘性能优异。FC-40、FC-43、FC-70 和 FC-3283 等链状全氟胺, 其蒸发潜热约为 70 J/g, 当引入含氧杂环结构后, 如

FC-3284, 其蒸发潜热得到明显改善, 提升至 105 J/g。FC 系列的全氟胺比热容较大, 且液体导热率也较高, 表明 FC 系列的全氟胺的热传递性能优异。

其中, FC-40、FC-43、FC-70 和 FC-3283 的沸点均 $\geq 128 \text{ °C}$, 主要用于单相浸没式液冷; 而 FC-3284 的沸点为 50 °C, 用于双相浸没式液冷。

全氟胺具有电绝缘性能高、热传递性能好的优点, 但其 GWP 值过高, 一般 > 5000, 属于高温室物质, 不符合绿色环保的标准。

2.3.3 全氟聚醚

通式为 $\text{CF}_3\text{O}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{OCF}_3$ (m 、 n 为自然数) 的全氟聚醚^[25], 沸点范围为 55~270 °C, 工作温度范围为 -100~270 °C, 其物化性能见表 10。

如表 10 所示, 全氟聚醚具有很低的倾点, 一般 $\leq -66 \text{ °C}$, 甚至达到 -125 °C 以下, 具有以下特点:

(1) 高热稳定性 (高达 290 °C); (2) 氟化流体中沸点最高 (高达 270 °C); (3) 非常好的介电强度和体积电阻率特性; (4) 优异的化学惰性; (5) 与金属、塑料和弹性体良好的相容性; (6) 无闪点或燃点, 无自燃点; (7) 安全。其中, 高沸点全氟聚醚的沸点范围为 170~270 °C, 可提供较低的蒸发率, 可用于中等温度以取代具有较高蒸发率的流体, 从而减少蒸发损失。

全氟聚醚具有电绝缘性能高、传递性能好的优点, 但其 GWP 值 > 5000, 属于强温室效应物质, 不符合绿色环保的标准。

2.4 全氟不饱和化合物

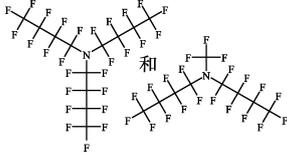
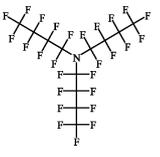
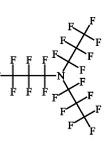
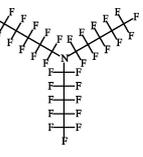
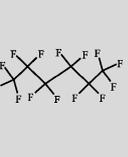
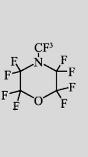
尽管全氟烃、全氟胺、全氟聚醚等全氟化合物的介电常数很低, 从技术指标层面上, 可满足理想浸没式冷却液的要求。但是上述化合物的 GWP 值一般 > 5000, 具有强温室效应。因此, 在全氟化合物中引入 C=C 结构或环结构, 成为改善其环境性能的主要策略。

2.4.1 全氟烯烃

六氟丙烯二聚体主要包括 (E)-1,1,1,2,3,4,5,5,5-九氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 (I)、(Z)-1,1,1,2,3,4,5,5,5-九氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 (II)、1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯 (III) (见图 3), 其性能见表 11^[26]。

由表 11 可知, 六氟丙烯二聚体的沸点较适中, 倾点很低, 比热容较高, 载热能力较强, 介电常数较低, 击穿电压较高, 具有很好的电绝缘性能, 液体导热率较高, 热传递性能良好。此外, 在密闭玻璃容器中, 六氟丙烯二聚体在 100 °C 连续运行 1000 h, 除了生成体积分数为 3×10^{-7} 的全氟异丁烯, 则六氟丙烯二聚体的含量几乎保持不变^[26], 表明六氟丙烯二聚体具有良好的热稳定性。因此, 六氟丙烯二聚体是较理想的双相浸没式冷却液。

表 9 全氟胺和全氟烃的物化性能比较
Table 9 Comparison of physicochemical properties among perfluoroamines and perfluorocarbons

性能参数	FC-40	FC-43	FC-3283	FC-70	FC-72	FC-3284
结构式						
沸点/°C	165	174	128	215	56	50
倾点/°C	-57	-50	-65	-25	-90	-73
蒸汽压/Pa	287	192	1.44 × 10 ³	15	3.09 × 10 ⁴	3.57 × 10 ⁴
蒸发潜热/(J/g)	69	70	78	69	88	105
运动黏度/(10 ⁻⁶ m ² /s)	2.2	2.5	0.75	12	0.38	0.42
液体比热容/[J/(g·K)]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
液体导热率/[W/(m·K)]	0.065	0.065	0.066	0.070	0.057	0.062
表面张力/(mN/m)	16	16	14.6	18	10	13
闪点/°C	无	无	无	无	无	无
介电常数(1 kHz)	1.90	1.90	1.90	1.98	1.75	1.86
介电强度/kV(2.54 mm gap)	46	42	43	40	38	40
体积电阻率/(Ω·cm)	4 × 10 ¹⁵	3.4 × 10 ¹⁵	1 × 10 ¹⁵	2.3 × 10 ¹⁵	1 × 10 ¹⁵	7 × 10 ¹⁵
ODP 值	0	0	0	0	0	0
GWP 值	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000
用途	单相浸没式冷却液				双相浸没式冷却液	

注: 数据来源于美国 3M 公司的系列产品 FC-40、FC-43、FC-3283、FC-70、FC-72、FC-3284 的说明书。

表 10 全氟聚醚的物化性能
Table 10 Physicochemical properties of perfluoropolyethers

化合物	HT55	HT70	HT80	HT110	HT135	HT170	HT200	HT230	HT270
平均相对分子质量	340	410	430	580	610	760	870	1020	1550
沸点/°C	55	70	80	110	135	170	200	230	270
倾点/°C	<-125	<-110	-110	-100	-100	-97	-85	-77	-66
运动黏度/(10 ⁻⁶ m ² /s)	0.45	0.50	0.57	0.77	1.00	1.80	2.40	4.40	14.00
蒸汽压/Pa	29997.45	18798.40	13998.81	2266.47	773.27	106.66	26.66	4.00	<1.33
比热容/[J/(g·K)]	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96
蒸发潜热/(J/g)	92.09	71.16	71.16	71.16	66.97	66.97	62.79	62.79	62.79
表面张力/(mN/m)	14	14	16	16	17	18	19	19	20
液体导热率/[W/(m·K)]	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065
介电强度/kV(2.54 mm gap)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
介电常数(1 kHz)	1.86	1.86	1.89	1.92	1.92	1.94	1.94	1.94	1.94
体积电阻率/(Ω·cm)	1 × 10 ¹²	1 × 10 ¹⁵	1.5 × 10 ¹⁵	6 × 10 ¹⁵	6 × 10 ¹⁵	6 × 10 ¹⁵			
耗散因数(1 kHz)	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴
GWP 值	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000	> 5000

注: 数据来源于比利时索尔维公司的系列产品 Galden® HT PFPE Heat Transfer Fluids 的说明书; 除了蒸发潜热等特定指标, 其他性能指标均在 25 °C 下测试。

六氟丙烯三聚体主要包括(E)-1,1,1,2,3,5,5,6,6,7,7,7-十二氟-2,4-双(三氟甲基)-3-庚烯(I)、(Z)-1,1,1,2,3,5,5,6,6,7,7,7-十二氟-2,4-双(三氟甲基)-3-

庚烯(II)、1,1,1,4,5,5,5-七氟-3-(全氟乙基)-2,4-双(三氟甲基)-2-戊烯(III)、1,1,1,2,4,5,5,5-八氟-3-(全氟丙-2-基)-4-(三氟甲基)-2-戊烯(IV)同分异构体(见图4), 其

物化性能见表 12^[17]。

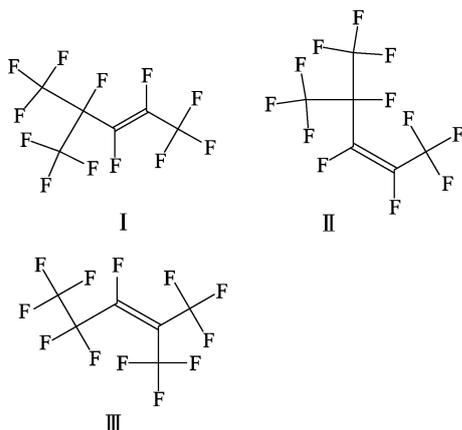


图 3 六氟丙烯二聚体的同分异构体
Fig. 3 Isomers of hexafluoropropylene dimer

表 11 六氟丙烯二聚体的物化性能^[26]

Table 11 Comparison of physicochemical properties of hexafluoropropylene dimer^[26]

化合物	HFP 二聚体
沸点或沸程/°C	45.5~49.5
倾点/°C	-89.3
蒸发潜热/(J/g)	98.0
液体导热率(30 °C)/[W/(m·K)]	0.065
比热容(25 °C)/[J/(g·K)]	1.13
运动黏度(20 °C)/(10 ⁻⁶ m ² /s)	0.42
运动黏度(-30°C)/(10 ⁻⁶ m ² /s)	0.78
表面张力(25 °C)/(mN/m)	11.2
介电常数(1 kHz)	1.82
体积电阻率/(Ω·cm)	2.7 × 10 ¹³
介电耗散因子(1 kHz)	2.0 × 10 ⁻³
击穿电压(20 °C)/kV	70

注：HFP 为六氟丙烯的缩写。下同。

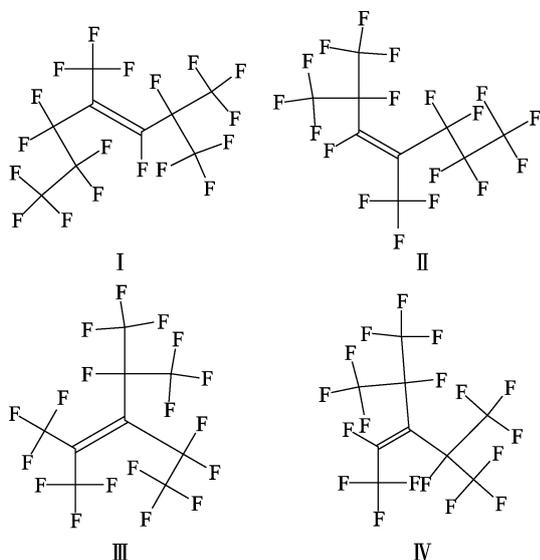


图 4 六氟丙烯三聚体的同分异构体
Fig. 4 Isomers of hexafluoropropylene trimer

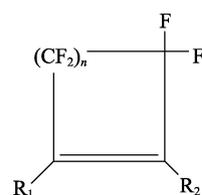
由表 12 可知,六氟丙烯三聚体具有较低的介电常数,较高的介电强度和体积电阻率,其绝缘性较优,而且其 GWP 值较低,环境性能较优异,且毒性很小,此外其倾点和运动黏度较低,表明其流动性良好。因此,六氟丙烯三聚体作为浸没式冷却液极具应用前景。

表 12 六氟丙烯三聚体的物化性能^[17]

Table 12 Physicochemical properties of hexafluoropropylene trimer^[17]

化合物	HFP 三聚体 I (质量分数 ≥ 98%)	HFP 三聚体 混合异构体
沸点/°C	108	112
倾点/°C	-109	-100
介电常数(1 kHz)	2.04	1.97
介电强度/kV(2.54 mm gap, 25 °C)	40	40
运动黏度(25 °C)/(10 ⁻⁶ m ² /s)	0.6	1.0
体积电阻率/(Ω·cm)	1 × 10 ¹⁴	1 × 10 ¹⁴
GWP 值	420	不明确
LC ₅₀ (大鼠吸入 4 h)/ppmv	>10000	不明确

国内的泉州宇极新材料科技有限公司推出了系列全氟环烯烃(见图 5),其性能指标见表 13^[11]。与六氟丙烯三聚体(I)相比,全氟环烯烃在 20 °C 下比热容更高,且其 GWP 值很低。因此,全氟环烯烃具有良好的热传递性能和更好的环保性能。



R₁=F或全氟烷基, R₂=全氟烷基,
且全氟烷基为-C_xF_{2x+1}, x是自然数,
n=1、2或3

图 5 系列全氟环烯烃
Fig. 5 Series of perfluorocyclic olefins

全氟环烯烃的介电常数均 < 2.0,甚至 < 1.9,比六氟丙烯三聚体(I)更低,使得高频率电子部件和连接器可浸没在流体中而不会显著损失信号完整性,完全满足含氟传热流体用于浸没式冷却系统。

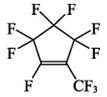
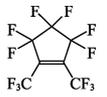
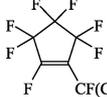
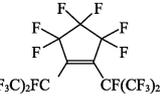
全氟环烯烃的沸点均 > 20 °C,通过调节环的碳原子数及取代基链长可使其沸点大多数 > 100 °C,甚至 > 300 °C^[11]。与六氟丙烯三聚体(I)(单一沸点 108 °C)相比,其沸点跨度比较大,可针对不同的使用领域选择不同沸点的含氟传热流体。

国内的泉州宇极新材料科技有限公司采用八氟环戊烯与六氟丙烯为原料,在催化剂存在下通过一

锅法的亲核取代反应, 调整反应条件来获得由六氟丙烯二聚体、六氟丙烯三聚体、六氟丙烯四聚体、1,3,3,4,4,5,5-七氟-2-(全氟丙-2-基)环戊-1-烯、3,3,4,4,5,5-

六氟-1,2-双(全氟丙-2-基)环戊-1-烯, 按照不同组成比例组成的含氟电子冷却液, 其沸程为 47.2~158.6 °C, 介电常数 < 2^[27]。

表 13 全氟环烯烃与六氟丙烯三聚体的物化性能比较^[11]Table 13 Comparison of physicochemical properties between perfluorocyclic olefin and hexafluoropropylene trimer^[11]

化合物					HFP 三聚体 I (质量分数 ≥ 98%)
沸点/°C	45~48	64	83~84	126~128	108
比热容/[J/(g·K)]	1.0235	1.0229	0.9969	0.9855	0.9409
介电常数(1 kHz)	1.86	1.86	1.89	1.80	2.04
GWP 值	54	54	53	62	420

全氟烯烃具有电绝缘性能高、传递性能好的优点, 且因其含有不饱和键的原因, 在大气环境中可快速降解, 导致其 GWP 值很低。此外, 通过引入环结构, 可以进一步降低 GWP 值, 甚至 < 150, 符合绿色环保的标准。更为重要的是, 全氟烯烃可通过简洁高效的路线合成得到^[27-28]。特别是六氟丙烯二聚体、三聚体很容易实现批量化生产, 目前国内很多公司都在推动其在浸没式液冷系统的应用。

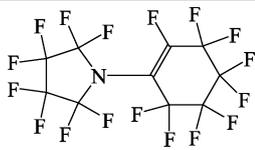
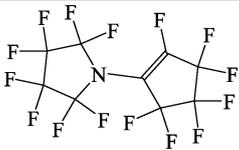
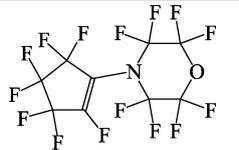
2.4.2 全氟烯基胺

全氟烯基胺是以全氟胺为模型, 引入 C=C 双键的化合物。由于在分子结构中引入了 C=C 双键, 使得该类携带不饱和键的全氟胺在环境中随着时间

的推移可降解, 与全氟胺相比, 具有显著缩短的大气寿命和较低的全局变暖潜力; 同时其毒性很低, 特别是其比热容比 Novec 7500 更大, 表明其热传递性能更好^[29]。

2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟环己烯基)吡咯烷、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟环戊烯基)吡咯烷、2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(全氟环戊烯基)吗啉 3 种替代物的倾点分别为 -34、-33 和 -49 °C。其中, 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟环己烯基)吡咯烷的 GWP 值为 416, 远小于一般饱和全氟胺的 GWP 值 (> 5000), 介电常数是 1.98 (见表 14)^[30]。因此, 全氟烯基胺被认为是替代目前电子氟化液全氟烷基胺的潜在工质之一。

表 14 全氟烯基胺的基本性能^[30]Table 14 Basic properties of perfluoroalkenyl amines^[30]

化合物名称	2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟环己烯基)吡咯烷	2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(全氟环戊烯基)吡咯烷	2,2,3,3,5,5,6,6-八氟-4-(全氟环戊烯基)吗啉
结构式			
ODP 值	0	0	0
GWP 值	416	不明确	不明确
沸点/°C(98.7 kPa)	139	114	129
倾点/°C	-34	-33	-49
介电常数(1 kHz)	1.98	不明确	不明确

全氟烯基胺一般在二甘醇二甲醚溶剂中, 氟化铯催化作用下, 全氟环烯烃与全氟环亚胺发生亲核取代反应得到 (图 6)^[30]。

该路线存在全氟环亚胺难以从市场购买得到, 且难以合成的问题。因此, 全氟烯基胺作为浸没式冷却液的应用受到难以批量化生产的限制。

2.4.3 全氟烯基醚

通式为 R_f-OCF=CF₂ (R_f 为全氟烷基) 的

全氟烯基醚, 其性能见表 15^[31]。由表 15 可知, 1,2,3,3,3-五氟-1-(全氟丙氧基)丙-1-烯和 1,2,3,3,3-五氟-1-[1,1,2,2,3,3-六氟-3-(三氟甲氧基)丙氧基]丙-1-烯的倾点均很低, 可低至 -140 °C 左右, 运动黏度很小, 表明其低温流动性很好; 其介电强度很高, 大于 40 kV (2.54 mm gap), 介电常数也很低, 均为 2.04, 表明其绝缘性能优异; 其中 1,2,3,3,3-五氟-1-[1,1,2,2,3,3-六氟-3-(三氟甲氧基)丙氧基]丙-1-烯的 GWP 值低至

则可以显著降低 GWP 值。因此, 在分子设计中, 饱和结构的全氟化合物将成为最重要的研究方向。

(2) 建立高效、全面的浸没式冷却液筛选机制。

目前, 浸没式冷却液的筛选具有极高的挑战性, 研究涉及多专业的协作, 是单一单位或组织难以完成的工作。国内对浸没式冷却液的环境性能大多停留在估算阶段, 缺乏实验测试数据。通过获得浸没式冷却液的系统性数据, 从而编制出适用于数据中心的浸没式冷却液的标准。比如: 全氟烯烃具有优异的电绝缘性能、热传递性能和环境性能, 基本满足理想浸没式冷却液的技术指标, 但是关于其长期使用是否会对电子器件产生腐蚀, 这方面的信息披露太少, 没有形成严格的统一标准。

(3) 开发浸没式冷却液的绿色合成工艺路线。

开发浸没式冷却液高效率、零污染、绿色的合成路线及工艺过程, 使其突破合成路线和工艺过程的限制, 使其大规模应用成为可能。比如: 全氟胺采用全氟亚胺与全氟烯烃在催化剂存在下发生液相加成反应得到^[30]; 全氟烯烃是在催化剂存在下, 原料单体(如六氟丙烯、八氟环戊烯等)发生液相加成反应得到^[27,32]; 上述两类化合物的合成工艺, 均采用了大量溶剂的液相间歇工艺, 不但合成效率低, 而且产生大量液废和固废, 有必要开发绿色、环保的气相连续工艺来合成浸没式冷却液, 同时降低浸没式冷却液的成本。目前, 已经有研究报道了气相催化合成全氟烯烃的技术^[28]。

参考文献:

- [1] HAN S, LI H Q, YAN X L, *et al.* Energy digital transformation white paper (2021)[R]. State Grid Electric Power Research Institute Co., Ltd., 2021: 87.
- [2] ZERO P. It is estimated that by 2025, the total power consumption of data centers in China will reach 4.05%[EB/OL]. China IDC Circle, 2020-04-20. <http://www.elecfans.com/d/1207487.html>.
- [3] Electronic Information Industry Research Center of CCID Consulting Co., Ltd. White paper on the development of liquid-cooled data centers in China(中国液冷数据中心发展白皮书)[R]. CCID Consulting Co., Ltd., 2020: 26.
- [4] ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Synthesis and application of five-membered ring fluoride[J]. CIESC Journal (化工学报), 2020, 71(9): 3963-3978.
- [5] Information AD Knowledge Sharing. How is the "Internet celebrity" liquid-cooled data center realized?[N/OL]. 2022-04-02. http://news.sohu.com/a/534623802_121124371.
- [6] Alibaba Cloud Infrastructure. Alibaba Cloud's first single-phase immersion liquid cooling solution is officially released![N/OL]. 2021-12-12. <https://zhuanlan.zhihu.com/p/451243039>.
- [7] LIAO Y (廖洋). Qingdao "supercomputing" liquid cooling project is expected to be put into operation in October this year[N]. China Science Journal (中国科学报), 2022-04-11.
- [8] Guangdong Heyi (广东合一). The first spray liquid cooling data center settled in the National Big Data Test Site[N/OL]. 2019-07-26. http://www.qianjia.com/html/2019-07/26_345061.html.
- [9] HU H K (胡航空), YAO X D (姚希栋). Liquid cooling units and servers including liquid cooling units: CN111918527A[P]. 2020-11-10.
- [10] GUO L (郭亮), XIE L N (谢丽娜), LAN B (蓝滨), *et al.* The technical requirements and test methods of cooling liquid in the data center liquid cooling system: YD/T 3982—2021[S]. 2021-12-02.
- [11] ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* The fluorine-containing heat transfer fluid with cyclic skeleton, preparation method and application thereof: CN112094627B[P]. 2021-03-16.
- [12] BULINSKI M J, TUMA P E, COSTELLO M G, *et al.* Fluids for immersion cooling: US20200178414A1[P]. 2020-06-04.
- [13] COSTELLO M G, FLYNN R N, BEHR F F. Hydrofluoroether as a heat-transfer fluid: US0705579B2[P]. 2006-06-06.
- [14] GUO Q (郭勤). Study on atmospheric chemistry and development strategy of novel fluorine-containing substituents[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 2021.
- [15] ZHANG Z X. Hydrofluoroolefins and methods for using same: US20170369755A1[P]. 2017-12-28.
- [16] SMITH S M, BULINSKI M J. Fluorinated diaminoolefins and methods of using the same: WO2018222384A1[P]. 2018-12-06.
- [17] LAMANNA W M. Heat transfer fluids and methods of using same: US10662359B2[P]. 2020-05-26.
- [18] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤). A kind of fluorine-containing heat transfer fluid and its preparation method and application: CN111792985A[P]. 2020-10-20.
- [19] QUAN H D (权恒道), GUO Q (郭勤), ZHANG C P (张呈平). A heat transfer device and method: CN111793475B[P]. 2021-11-02.
- [20] GUO Q, CHEN L, KUTSUNA S, *et al.* Atmospheric chemistry of perfluoronitriles: Environmental impact and experimental evidence related to N₂O and NO formation[J]. Atmospheric Environment, 2019, 198: 175-182.
- [21] SIMPSON J O, CLAIR A K. Fundamental insight on developing low dielectric constant polyimides[J]. Thin Solid Films, 1997, 308/309: 480-485.
- [22] GOTO K, AKIIKE T, INOUE Y, *et al.* Polymer design for thermally stable polyimides with low dielectric constant[J]. Macromol Symp, 2003, 199: 321-332.
- [23] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, *et al.* Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications[J]. Prog Polym Sci, 2012, 37: 907-974.
- [24] HE X J, ZHANG S Y, ZHOU Y, *et al.* The "fluorine impact" on dielectric constant of polyimides: A molecular simulation study[J]. Polymer, 2022, 254: 125073.
- [25] GUARDA P A, SPATARO G, SRINIVASAN P, *et al.* Method for transferring heat: WO2010034698A1[P]. 2010-04-01.
- [26] GISSER A, WERNER K V, NAUMANN J. Perfluoroisohexene as a cooling and insulating medium: US5395540A[P]. 1995-03-07.
- [27] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤), *et al.* A kind of fluorine-containing heat transfer fluid and its preparation method and application: CN114316909A[P]. 2022-04-12.
- [28] ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* The fluorine-containing heat transfer fluid with cyclic skeleton, preparation method and application thereof: CN112980396B[P]. 2022-04-12.
- [29] BULINSKI M J, COSTELLO M G, OWENS J G. Fluorinated olefins as working fluids and methods of using same: US20160312096A1[P]. 2016-10-27.
- [30] SMITH S M, BULINSKI M J, COSTELLO M G, *et al.* Perfluoroaminoolefins and methods of making and using the same: WO2019220293A1[P]. 2019-11-21.
- [31] SMITH S M, COSTELLO M G, HINTZER K, *et al.* Perfluorinated 1-alkoxypropenes, compositions, and methods and apparatuses for using same: WO2019116260A1[P]. 2019-06-20.
- [32] PROKOP R A. Preparation of hexafluoropropene oligomers: CN1095367A[P]. 1993-10-19.