

综述

含氟浸没式冷却液的制备研究进展

赵波¹, 唐晓博¹, 安宇¹, 曾纪珺¹, 张伟¹,
吕剑^{1*}, 唐念², 孙东伟²

(1. 西安近代化学研究所 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065; 2. 广东电网有限责任公司电力科学研究院, 广东 广州 510080)

摘要: 浸没式制冷已成为高性能信息交互系统 (ICT) 设备稳定运行的关键。含氟电子冷却液具有绝缘性能优异、流动性好、材料兼容性强等优点, 被视为最具应用前景的冷却介质之一。由于现用冷却液均属于全球极为关切的“永久化学品”——全氟及多氟烷基物质, 冷却液制造领域机遇与挑战并存。该文综述了含氟浸没式冷却液的发展历程和现有电子冷却液的制备方法, 指出现有分子介电常数、导热系数、蒸发潜热等性能的缺陷, 并依据冷却液开发经验, 提出了新型分子的初步调控策略及材料基因工程的研发思路, 以期为中国含氟浸没式冷却液实现源头创新提供有益参考。

关键词: 数据中心; 含氟冷却液; 浸没式冷却; 全氟烷基物质; 电能使用效率

中图分类号: TB64 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 05-0986-07

Research progress on preparation of fluorinated immersion coolants

ZHAO Bo¹, TANG Xiaobo¹, AN Yu¹, ZENG Jijun¹, ZHANG Wei¹,
LYU Jian^{1*}, TANG Nian², SUN Dongwei²

(1. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, Shaanxi, China; 2. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510080, Guangdong, China)

Abstract: Immersion refrigeration has become the key to the stable operation of high-performance interactive information system (ICT) equipment. Fluorinated electronic coolant is regarded as one of the most promising cooling media due to its excellent insulation properties, good fluidity, and strong material compatibility. However, the current fluorinated coolant used belongs to perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, a "permanent chemical" of great concern in the world, opportunities and challenges coexist in the field of coolant manufacturing. In this review, the development process as well as the preparation methods of fluorinated coolants were summarized, with the defects in dielectric constant, thermal conductivity, and latent heat of evaporation discussed. Based on the previous coolant development experience, preliminary regulatory strategies for new molecules and development ideas for material engineering were proposed, hoping to provide a useful reference for the source innovation of fluorinated immersion coolant.

Key words: data center; fluorinated coolants; immersion cooling; perfluoroalkyl substances; power usage effectiveness

数据中心^[1-3] (DC) 包括服务器、交换机、存储设备、机架等, 是数据交换、存储的物理场所, 也是信息行业最重要的基础设施。数据中心控温系

统须保证信息交互系统 (ICT) 设备在最佳温度下稳定运行, 瞬时热超过临界温度时会触发热保护, 缩短处理器寿命^[4], 因此, 数据中心需要外加制冷系

收稿日期: 2024-04-07; 定用日期: 2024-05-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240285

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2021ZDLGY13-07); 中国南方电网有限责任公司重点研发项目 (GDKJXM20220361)

作者简介: 赵波 (1983—), 男, 副研究员, E-mail: zhaobo11300@126.com。联系人: 吕剑 (1963—), 男, 研究员, E-mail: lujian204@263.net。

统, 以确保移除 ICT 设备产生的热量, 快速消除热点。数据中心以空冷为主, 但空冷技术的最大散热容量仅为 37 W/cm², 难以满足未来高性能 ICT 设备的使用要求 (100 W/cm²) [5]。

中国数据中心年耗电量已超过 2500 亿 kW·h, 占全社会用电总量的 3% 以上 [6], 其中, 制冷系统能耗占数据中心总能耗的 30%~50%, 制冷系统能耗已成为数据中心设计的重要指标。通常采用电能使用效率 (P_{UE}) 来衡量数据中心能效高低 [7], P_{UE} 是总能耗 (P_{DC}) 与 IT 设备能耗 (P_{IT}) 的比值, 其中, 总能耗包括 IT 设备能耗 (P_{IT})、制冷设备能耗 ($P_{cooling}$)、电源设备能耗 (P_{power}) 和照明系统能耗 ($P_{lighting}$)。由于 P_{power} 和 $P_{lighting}$ 的占比极小, 因此, 减少 $P_{cooling}$ 是节能降耗的重点, 中国《“十三五”国家信息化规划》要求大型数据中心的 P_{UE} 值 ≤ 1.4 , 传统风冷的 P_{UE} 值仅能达到 1.52, 且对环境温度、空气质量等要求较高, 因此, 液冷技术已进入替代应用阶段 [8], 使用间接式液冷, P_{UE} 值可降低至 1.17, 而采用直接式液冷, P_{UE} 值甚至可接近 1, 相比传统风冷, 能耗可降低 90%~95%。

$$P_{UE} = \frac{P_{DC}}{P_{IT}} = \frac{P_{cooling} + P_{power} + P_{lighting} + P_{IT}}{P_{IT}}$$

液冷主要分为冷板式、喷淋式和浸没式 [9]。冷板式液冷 [10] 是将注有冷却液的冷板与 CPU 等散热器件紧密贴合, 实现局部精确制冷, 但由于散热是通过金属冷板, 因此, 仍需要使用空调等传统风冷设备; 喷淋式液冷 [11] 是将冷却液直接喷淋至发热元器件上, 热交换后再将冷却液回收, 该方式存在喷淋板流量不均匀, 难以应对瞬时热等问题; 浸没式液冷 [12] 是将电子发热设备完全浸泡于冷却液中, 冷却液带走热量后, 通过室外的冷却塔降温, 从而循环使用, 相比于前 2 种, 浸没式液冷具有更高的导热效率和热量均匀度。

电子冷却液 [13] 是液冷的散热介质, 其安全性、流体特征和热学性能是重要的评判指标。传统硅油、乙二醇、矿物油等传热介质 [14-15] 存在诸多隐患: 硅油 [16] 在沸腾时存在温度过冲风险, 低表面张力则会导致成核位点失活, 造成沸腾延迟, 导致超温, 进而影响芯片的使用寿命; 乙二醇类 [17] 则存在导电和材料相容性风险; 矿物油等 [18] 低温黏度大、流动性差。

含氟分子可能是浸没式冷却液的最佳候选物之一 [19], 由于 C—F 键比 C—H 键更稳定, 能保持分子的低沸点, 含氟冷却液普遍具有良好的绝缘性和化学惰性 [20]、与电子元件材料兼容性好等优点 [21] (表 1)。借鉴于含氟制冷剂的成功开发经验, 含氟冷却液开发早期使用的全氟烃 (PFCs), 具有代表性的是 3M 公司推出的 FC-72 (全氟己烷) 和 FC-770 (混合物) 等 [22]。由于 PFCs 和全氟胺 [23] (全氟三丙胺、全氟三丁胺等) 温室效应显著 [温室效应潜值 (GWP) >5000], 属于《京都议定书》中受关注的六大温室气体之一, 目前已被淘汰。近年来, 3M 公司推出的氢氟醚类 (HFEs) 系列冷却液, 如 2-(三氟甲基)-3-乙氧基十二氟己烷 (HFE-7500)、九氟丁基甲醚 (HFE-7100) 等, 国内推出了六氟丙烯 (HFP) 的二聚体 (HFPD) 和三聚体 (HFPT), 各大厂商均能从各自的产品库中找出能够满足使用的产品。

表 1 部分含氟电子冷却液的性能
Table 1 Performance of partially fluorinated coolants

	FC-72	FC-770	FC-3283	HFE-7500
分子式	C ₆ F ₁₄	混合物	C ₉ F ₂₁ N	C ₉ H ₅ F ₁₅ O
相对分子质量	338	399	521	414
沸点/°C	56	95	128	128
倾点/°C	-90	-127	-50	-100
比热容/[J/(g·K)]	1.1	1.038	1.1	1.128
导热系数/[W/(m·K)]	0.057	0.063	0.066	0.065
介电常数/kHz	1.8	1.9	1.9	6.1
蒸发潜热/(J/g)	88	86	78	89
GWP	>5000	>5000	>5000	100

注: FC-3283 为全氟三丙胺。

1 现用含氟冷却液的制备方法

1.1 氢氟醚类 (HFEs)

1.1.1 HFE-7500

2001 年, TUMA [24] 报道了导热流体 HFE-7500, 该物质沸点接近 130 °C, 同时冰点 < -50 °C, 兼具优异的高、低温性能。HFE-7500 的制备以全氟丁酰氟、HFP 和无水氟化钾为原料, 经氟化加成和醚化反应得到 (图 1), 其收率为 96.9%, 纯度为 88.7%。

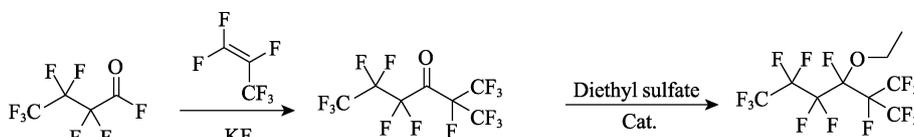


图 1 HFE-7500 的制备方法
Fig. 1 Preparation method of HFE-7500

HFE-7500 的制备关键在于全氟丁酰氟的合成, 全氟丁酰氟合成方法主要有丁酰氯电解氟化、全氟酸酐氟化和 HFPD 氧化裂解 (图 2)。西蒙斯 (SIMONS) 装置是经典的工业电解氟化装置^[25], 自 20 世纪 50 年代以来, 一直是全氟长链化合物的首选制备方案。1985 年, CAMBARETTO 等^[26]以丁酰氯为原料, 通过电解氟化反应 (ECF) 制备了全氟丁酰氟, 产物中含有直链型和支链型全氟丁酰氟, 其对应的摩尔收率分别为 33.6% 和 1.6%。2003 年, IGNAT'EV 等^[27]再次研究了 ECF 的反应机理, 指出异构产物生成的机理可能为碳正离子或双自由基环化作用, 该研究有助于 ECF 产物的预测。2005 年, IWAYA^[28]以丁酸为原料, 通过 ECF 制备了全氟丁酰氟, 其收率为 36%, 纯度 96%。

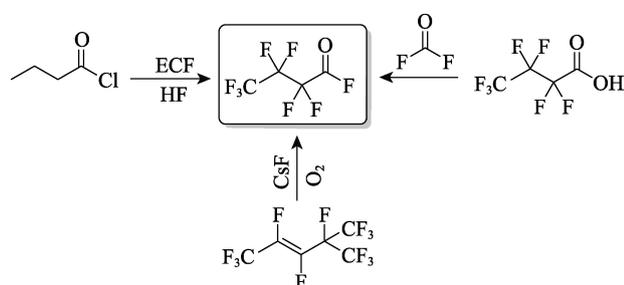


图 2 全氟丁酰氟的制备方法

Fig. 2 Preparation method of perfluorobutanoyl fluoride

姚素梅等^[29]报道了以 HFPD 为原料, 通过氧化裂解反应制备全氟丁酰氟的工艺, 全氟丁酰氟产率为 50%~60%; 浙江诺亚氟化工有限公司选择以九氟丁基甲醚 (HFE-7100) 或九氟丁基乙醚 (HFE-7200) 为原料^[30-31], 经氧化反应制备了全氟丁酰氟, 摩尔产率约 30%。

COX 等^[32]采用 ISHIKAWA 试剂 (FAR) 与全氟丁酸 (PFBA) 反应制备了全氟丁酰氟, 分离收率为 84%, 该法虽然收率较高, 但 FAR 难以制备, 且氟化操作工艺过于复杂, 难以大规模应用。

1.1.2 九氟丁基甲、乙醚 (HFE-7100、7200)

电子冷却液的主要作用是快速转移器件产生的热量, 对于单相浸没式冷却而言, 热导率是考察的重要指标^[33], 但这往往是含氟分子的最大短板。单相浸没式冷却是通过自然或强制对流移除热量 (一般要求冷却液沸点 > 125 °C), 其过程依赖于液体的热容^[34], 分子中多氟基团的存在使其介电常数能够保持在 2.0 以内, 但过多的 C—F 键会造成散热困难, 因此, 含氟化合物的导热系数显著低于脂肪族类化合物。依靠蒸发潜热转移热量的双相浸没式冷却应运而生^[35], 双相浸没式冷却是利用低沸组分蒸发来转移热量, 换热效率比单相浸没式冷却高几个数量

级, 热交换能在更安全的温度下进行。

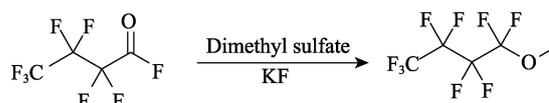


图 3 HFE-7100 的制备方法

Fig. 3 Preparation method of HFE-7100

HFE-7100 和 HFE-7200 最初用于清洗剂^[36], 其沸点分别为 60 和 76 °C, 能够与半导体器件的结点温度 (< 85 °C) 良好匹配^[37], 随着双相浸没式冷却液的发展, 其被推广应用于电子冷却。制备工艺方面, HFE-7100 与 HFE-7200 只是在酯化时选用的试剂略有差别^[38], 工艺与 HFE-7500 类似 (图 3)。

1.2 HFP 多聚体 (HFPs)

1.2.1 HFPD

HFPD 具有沸程低、材料兼容性好、热稳定性强等优点^[38-39], 是近年来国内市场出现的一种新型双相浸没式冷却液。早在 1972 年, ISHIKAWA 等^[40]就报道了其制备方法, 以氟氢化钾为催化剂, 在溶剂 *N,N'*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, HFP 于 90 °C 搅拌反应 2.5 h, HFPD 和 HFPT 质量收率可达 99%, $n(\text{HFPD}) : n(\text{HFPT}) \approx 59 : 41$; 溶剂换为乙腈后, $n(\text{HFPD}) : n(\text{HFPT})$ 可提升至 99 : 1, 总收率略有下降 (74%)。HFPD 有 2 种异构体 (D1 和 D2), 一般以混合物形式出现, 反应条件不同, 异构体的比例略有变化 (图 4)。



图 4 HFPD 的制备方法

Fig. 4 Preparation method of HFPD

1973 年, CHMBERS 等^[41]研究了 HFP 的聚合过程, 推测反应机理为亲电加成而非氟离子引发。刘武灿等^[42]通过控制溶剂水分和反应釜内的含氧量来改善 HFP 齐聚反应的收率, 通过工艺优化, 实现了溶剂与催化剂的循环套用, HFP 的转化率为 95% 左右, HFPD 的选择性为 85% 左右。刁琰琰等^[43]将溶剂改为离子液体, HFPD 的选择性可达 95%。

HFPD 制备的关键环节是工艺如何连续循环操作等问题, 近年来, 负载型氟化物催化剂的开发和液体氟化物的催化等均提供了有益的改进思路, 但负载型催化剂如何再生, 液体催化剂如何回收套用, 有待进一步研究。

1.2.2 HFPT

全氟烯烃的齐聚反应的产物分布受反应器的形

式及内构件等的影响很大^[44], 催化剂、溶剂的变化也会造成异构体比例的变化。HFPT 有 3 种异构体 (T_1 、 T_2 、 T_3), 沸点为 110~115 °C, 其生成机理可能为 HFPD 继续亲电加成的过程^[45] (图 5)。从

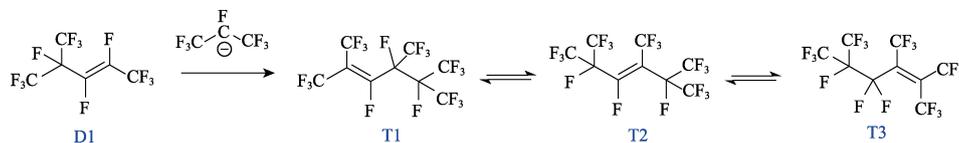


图 5 HFPT 的合成机理示意图

Fig. 5 Schematic diagram of mechanism of HFPT synthesis

ISHIKAWA 等^[40]通过优化反应条件, 将 HFPT 的摩尔分数提至 59% (HFPD 为 41%), HFPT 3 种异构体物质的量比为 1 : 22 : 36。MARTINI^[47]以三乙醇胺和三乙胺 (149 和 200 g) 为混合催化剂, 在 800 mL 乙腈中通入 600 g HFP, 反应结束后分离低聚物, 分出的 HFPD 循环回反应器继续齐聚, 最终获得 HFPT, 色谱含量最高可达 95% 以上。段仲刚等^[48]采用气相多层进料的方式气相齐聚 HFP, 以铜铋络合催化剂制备 HFPT, 产物的色谱含量可达 94.8%。

HFPT 的制备工艺多以 HFPD 为原料与 HFP 进行反应, 近年来国内提出的气相聚合、离子液体催化等给齐聚反应带来了新思路。

1.3 全氟酮类 (PFKs)

全氟酮类化合物中, 全氟戊酮沸点过低, 为 27 °C; 而全氟庚酮的沸点为 75 °C, 接近双相冷却液的使用上限; 仅有全氟己酮的沸点为 49 °C, 更适用于双相浸没式冷却液。全氟己酮^[49]早期用作灭火剂替代哈隆而被广泛关注。

1962 年, SMITH 等^[50]报道了以全氟酰氟与 HFP 为原料制备全氟己酮的方法 (图 6)。氟化物先与 HFP 加成形成全氟碳阴离子后, 经直接取代或加成-消去进攻强亲电性的酰基碳, 获得全氟己酮, 该法为全氟己酮的主流制备工艺, 3M 公司报道了该法更多的制备细节^[51-52]。由于全氟丙酰氟难以长期稳定储存, FENICHEV 等^[53-54]采用原位制备全氟丙酰氟, 再与 HFP 反应, 得到了全氟己酮, 收率 >90%。

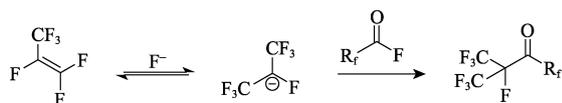


图 6 全氟酰氟与六氟丙烯制备全氟酮机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of mechanism of preparation of perfluorone by perfluoroyl fluoride and hexafluoropropylene

SINGH 等^[55]以异丙基乙基酮和三氟化钴为原料, 在全氟聚醚中制备了全氟己酮, 收率最高为

单相冷却液的性能角度讲, HFPT 的沸点略低、导热系数差等问题都会影响其未来的应用; 此外, 全氟烯烃亲电性强, 易与蛋白质结合。因此, 毒性往往较高^[46], 也应是关注的重点。

60%。SARATHY 等^[56]以 HFPD 为原料, 经氧化、异构化反应制备了全氟己酮 (图 7), 总收率为 47%。三氟化钴价格昂贵, 用作氟化反应原料经济性较差, 以 HFPD 制备全氟己酮, 收率和成本优势均低于全氟丁酰氟法, 只能作为备选方案。

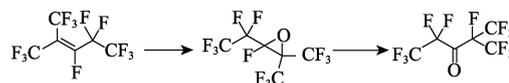


图 7 HFPD 制备全氟酮路线

Fig. 7 Synthetic route of perfluorohexanone from HFPD

虽然采用全氟碘代物 (图 8) 可制得锂盐^[57]、磷盐^[58]、格氏试剂^[59]等高活性底物, 能实现低温制备全氟己酮, 但这类方法往往制备成本较高, 且会产生大量的废料, 难以规模化应用。

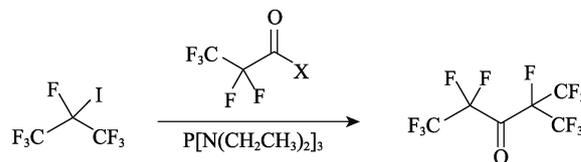


图 8 全氟碘代物制备全氟酮路线

Fig. 8 Synthetic route of perfluorohexanone from perfluoroiodide

表 2 现用双相浸没式冷却液性能

Table 2 Performances of current dual phase immersion coolants

化合物	HFE-7100	HFPD	全氟己酮	全氟聚醚 (HT55)
沸点/°C	61	53~61	49	55
倾点/°C	-138	-89	-108	-125
蒸发潜热/(J/g)	112	98	88	92
比热容/[W/(m·K)]	1.18	1.13	1.01	0.96
运动黏度/(10 ⁻⁶ m ² /s)	0.38	0.42	0.40	0.45
表面张力/(mN/m)	13.6	11.2	11.9	14.0
介电常数/kHz	7.4	1.82	2.01	1.86

HFE-7100 的产能有限, 且由于介电常数较高已不适用于浸没式冷却液 (表 2); 研究表明, HFPD

在蒸发潜热和材料兼容性方面性能较好,但生物毒性应是未来关注的重点;全氟己酮目前仍主要用作灭火剂,较低的蒸发潜热是其应用的短板;由 HFP 光氧化制备的全氟聚醚(PFPE),经精馏切分获得低沸点产物,如 HT55,也可用于电子冷却,但由于 PFPE 制备成本高,加之低沸物产量又非常有限,且 GWP 极高,因此,以 PFPE 作为冷却液既不经济也不环保。

现用冷却液集中于 HFP 产业下游,目前,中国 HFP 产能在 10 万 t 左右,且产能仍持续增长,虽然产量能够保证,但过于集中单一产业链,受政策影响风险较大,应注意预防产能扩张带来的企业开工率低,产品价格大幅下降的风险。

2 冷却液发展的机遇和挑战

近期,3M 公司宣布将彻底停产全氟及多氟烷基物质(PFAS),日本东京都多处地下水源遭 PFAS 的污染,苏威公司向新泽西州环境保护署支付 7500 万美元赔款,并同意设立 2.14 亿美金的补救资金用于 PFAS 的治理,这引起了全球对“永久化学品”PFAS 的关注^[60]。联合国环境规划署(UNEP)将 PFAS 定义为含有至少 1 个全氟甲基或亚甲基碳原子(没有任何 H/Cl/Br/I 原子)的氟化物质;欧洲化学品管理局(ECHA)给出的 PFAS 定义与 UNEP 类似:CF₃-X 或 X-CF₂-X',其中 X 为-OR 或-NRR'和 X'为甲基(-CH₃)、亚甲基(-CH₂-)、芳族基团、羰基(-CO-)、-OR''、-SR''或-NR''R''',其中 R/R'/R''/R'''是一-H、-CH₃、-CH₂-、芳族基团或-CO-;美国环保署将 PFAS 定义为 R-(CF₂)-CF(R')R'',其中 CF₂ 和 CF 部分均为饱和碳原子;或 R-CF₂OCF₂-R',其中的 R 和 R'可以是 F、O 或饱和碳原子;或 CF₃C(CF₃)R''R''',其中 R'和 R''可以是 F 或饱和碳原子(图 9)。

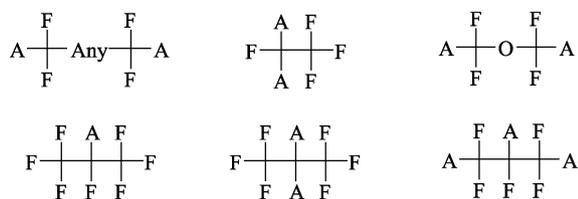


图 9 美国环保署公布的部分 PFAS 结构

Fig. 9 PFAS Structure of EPA definition

虽然各方对 PFAS 的定义^[61-63]不尽相同,但由于全氟烷基链具有超强的稳定性和生物毒性,未来其将面临严格的管控。现用电子冷却液 HFEs、HFPs 和氟代酮分子中均含有多氟烷基链^[64],属于 PFAS,相关替代品开发也应提上日程。对于 PFAS 管控的

范围,长期来看起决定性因素的应是环境降解机制。HFE-7100 环境降解产物很可能是 PFBA,PFBA 污染水体后,将通过水循环进入生物体内,造成肝脏、生殖系统等毒性,由于 PFBA 难以降解,会带来持久性的环境、生物危害,因此,HFE-7100 应被严格管控;而反式-1,1,1,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)的降解产物可能为 HF 和 CO₂,HF 可与水中的 Ca²⁺离子形成 CaF₂,进而在水中沉积,可能不会引起严重的环境影响,因此被欧盟等地区推荐使用,低环境影响可能是重要的因素之一。

3M 等公司退出含氟化学品领域,对国内氟化工企业来讲既是机遇也是挑战。以单套 28 U 标准机柜需使用 900 kg 冷却液计算,冷却液的年需求高达 8.4 万 t,随着中国“东算西数”工程的逐步推进,冷却液市场缺口将进一步加大;另一方面,中国氟化工产业仍存在产品品质低、污染大等问题,企业对产品性能认知缺乏,导致新产品开发往往力不从心,产业升级是实现冷却液绿色制备的必经之路。中国华为、中兴等液冷应用企业已经制定了“数据中心液冷系统冷却液的总体技术要求和测试方法”等行业标准,新型电子冷却液应满足 GWP<150,蒸发潜热>100 kJ/kg,介电常数<2.5,无毒等性能指标,然而,现用含氟冷却液在蒸发潜热、毒性、GWP 等方面仍存在明显缺陷,开展新型电子冷却液分子设计、性能预估及降解机制等研究十分必要。

3 冷却液性能调控策略

如何科学设计分子结构、精准引入氟原子,以较低的含氟量获得优异的分子性能,是氟化工行业亟需攻克的难题。计算机辅助分子设计(CAMD)结果显示^[65],86%的新分子结构中含有氟原子,说明含氟分子的综合性能明显优于其他种类,未来含氟浸没式冷却液需要满足优异的热导率,由于冷却液需要对电子设备快速降温,因此需要较高的热传递效率;较大的蒸发潜热,有利于液体在相变过程中吸收更多的热量,对于双相浸没式冷却尤为关键;较低的黏度,有利于冷却液在管路中更快速的流动;较高的热稳定性,高的闪点和自燃温度有利于浸没安全性;此外,含氟化合物的环境降解机制及降解产物的环境影响、毒性等也是应关注的重点。

基于材料基因工程理念^[66],构建已知冷却液数据库,提取优势基因,以高通量计算设计新型分子结构,开展多维度性能预估,获得综合性能优异的有效分子结构,通过降解机制和高通量制备实验研究,建立“高通量设计-精准预估-绿色制造”的三位一体,实现源头创新,可能是突破现有技术瓶颈

的理想途径。近期,课题组采用该设计理念,在新型绝缘气开发方面已有所突破^[67-68],证明了策略的可行性:

(1) 引入双键,减小环境影响。研究表明,双键的引入有利于分子与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)反应,对分子在对流层降解有利,分子大气寿命缩短可减小GWP,对环境是有益的。烯醚类($=\text{C}-\text{OR}$),存在异构化为醛、酮的可能性;希夫碱类($\text{C}=\text{NR}$)毒性较大,对后期运维会造成较大的影响,因此,引入双键时,分子毒性、稳定性也是应重点关注的部分。

(2) 高效用氟,实现氟资源的可持续性。自然界中氟主要以萤石、磷矿(伴生)等方式存在,氟乙酸等单氟、二氟甲基有机物在植物体中也被发现,因此,国际社会允许部分单氟、二氟甲基化合物的继续使用。由于全(多)氟烷基链将给人类带来长期的健康隐患,因此,应严格限制PFAS的使用。从冷却液性能与分子结构关系来看,HFEs虽然含氟量不小,但介电性能仍不理想,说明粗狂式的“堆氟”并不能弥补性能缺陷。初步研究结果表明^[63],对于直链型分子,两端含氟对介电性能是有利的;对于环状化合物,多个碳上含氟有利于“掩蔽”电子。

(3) 限定用氯,弥补介电性能。由于无法使用多氟烷基,必然会造成分子介电性能的下降,适当使用氯原子可以较好地弥补介电性缺失的问题。虽然氯原子引入会引起破坏臭氧等问题,但由于分子中有不饱和键,分子几乎不会对处于平流层的臭氧造成影响,因此,可控制使用氯原子以提高分子的介电性能。氯原子的使用也会带来沸点升高、毒性等问题,因此,氯原子的接入位置、数量应通过性能预测确定。

(4) 调控用氢,提升蒸发潜热。蒸发潜热低是现用含氟冷却液的共性问题。蒸发潜热与范德华力、氢键及共轭效应等有关,引入氢原子或脂肪碳链有利于提升分子的蒸发潜热,也有利于降低GWP,因此调控使用氢原子非常关键;另一方面,碳链长度增加会造成沸点上升,氢原子过多也会带来可燃性风险,需要性能预测,对比方法来确定引入碳链的长度和氢原子数量。

4 结束语与展望

现用含氟电子冷却液难以满足未来能源利用率更高、安全可靠性和环境影响更小的性能需求。新型含氟冷却液创制已成为中国绿色数字化基础设施建设的重要研究内容。国际公司相继退出含氟冷却液制造领域,为相关产品的国产化替代提供了重要的发展机遇。实施材料基因工程、高通量设计

新型结构、多维度评估分子性能、绿色制造出新型浸没式冷却液、实现“高通量设计-精准预估-绿色制造”的三位一体,可能是浸没式冷却液的未来发展方向。

参考文献:

- [1] CHEN X H (陈晓红), CAO L Y (曹廖莹), CHEN J L (陈蛟龙), *et al.* Development demand, power energy consumption and green and low-carbon transition for computing power in China[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences (中国科学院院刊)*, 2024, 39(3): 528-539.
- [2] WANG F, LYU C. A data center expansion scheme considering net-zero carbon operation: Optimization of geographical location, on-site renewable utilization and green certificate purchase[J]. *Socio-Economic Planning Sciences*, 2024, 92: 101789.
- [3] LAI Y B, FANG X, HAN R J, *et al.* Design and key technology of the energy consumption management system for the liquid cooling data center[J]. *Energy Science & Engineering*, 2023, 11(3): 1284-1293.
- [4] ZHONG W J (钟伟军). Research on temperature control technology of high-power processor chips in steady-state life test[J]. *China Integrated Circuit (中国集成电路)*, 2023, 32(Z1): 68-73.
- [5] ZHOU Y C, LI S X, LI Q, *et al.* Energy savings in direct air-side free cooling data centers: A cross-system modeling and optimization framework[J]. *Energy and Buildings*, 2024, 308: 114003.
- [6] WANG X L (王香丽). Research on data hall refrigeration technology[J]. *Chinese Journal of Computer Application (计算机应用文摘)*, 2023, 5: 88-90.
- [7] SU Z P, WANG H B, XU Z, *et al.* Power utilization efficiency improvement of distributed energy units in DC microgrids using primal-dual subgradient method[J]. *IET Renewable Power Generation*, 2023, 17(11): 2779-2790.
- [8] AIZAWA N. Study on a cooling system with power usage effectiveness of 1.02x for server rooms[J]. *ASHRAE Transactions*, 2020, 126(1): 212-219.
- [9] LI Y F (李云飞). Research on the application status and trend of liquid cooling technology in data centers[J]. *Internet Application (中国新通信)*, 2022, 24(12): 72-74.
- [10] DOGAN A, YILMAZ S, KUZAY M, *et al.* Conjugate heat transfer modeling of a cold plate design for hybrid-cooled data centers[J]. *Energies*, 2023, 16(7): 3088.
- [11] LIU P, KANDASAMY R, HO J Y, *et al.* Dynamic performance analysis and thermal modelling of a novel two-phase spray cooled rack system for data center cooling[J]. *Energy*, 2023, 269: 126835.
- [12] WANG H J, YUAN X J, ZHANG K, *et al.* Performance evaluation and optimization of data center servers using single-phase immersion cooling[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2024, 221: 125057.
- [13] CHAKRABORTY S, SHUKLA D, PANIGRAHI P K. A review on coolant selection for thermal management of electronics and implementation of multiple-criteria decision-making approach[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 245: 122807.
- [14] WANG H (王慧), YAN R (鄢然), GAO F Y (高福义), *et al.* Analysis of submerged liquid cooling technology in data centers[J]. *Data Centre Setup+ (数据中心建设+)*, 2022, 5: 46-49.
- [15] XIE L N (谢丽娜), XING Y P (邢玉萍), LAN B (蓝滨). Investigation on key problems of liquid coolant of immersion liquid cooling in data center[J]. *Information and Communications Technology and Policy (电信网技术)*, 2022, 3: 40-46.
- [16] LU Y B (卢乙彬), SHAO S Q (邵双全), CAI G L (蔡贵立). Simulation and theoretical research on energy storage batteries based on immersion liquid cooling technology[J]. *Telecom Engineering Technics and Standardization (电信工程技术与标准化)*, 2023, 36(S1): 134-138.
- [17] PULKIT J, LAL K, KUMAR S R. Performance evaluation of an automobile radiator using CuO/glycerol based nanocoolant[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2023, 60(2): 209-230.

- [18] LATES C G, DUMITRAS C G, VIZUREANU P, *et al.* Heat transfer optimization of an electronic control unit immersed in forced liquid coolant[J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(9): 5310.
- [19] LI Y, BAI M L, GAO L S, *et al.* Effective heat dissipation for prismatic lithium-ion battery by fluorinated liquid immersion cooling approach[J]. *International Journal of Green Energy*, 2024, 21(2): 244-255.
- [20] MA X, SONG G G, CHEN H Q, *et al.* Experimental investigation and correlation analysis of pool boiling heat transfer on the array surfaces with micro-fins using FC-72 for the electronic thermal management[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 236: 121755.
- [21] YAN Y H (严昱昊), YE G R (叶恭然), YAO X D (姚希栋), *et al.* Material compatibility of electronic fluoride liquid for phase-change-immersion liquid cooling server system[J]. *Refrigeration and Air-Conditioning (制冷与空调)*, 2023, 23(10): 70-79.
- [22] SHAH Y, KIM H G, CHOI W W, *et al.* Experimental pool boiling study on novel multistage cross-flow porous structure using FC-72 for high-heat-flux electronic applications[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2023, 213: 124720.
- [23] BERNARD F, PAPANASTASIOU D K, PORTMANN R W, *et al.* Atmospheric lifetimes and global warming potentials of atmospherically persistent $N(C_xF_{2x+1})_3$, $x=2-4$, perfluoroamines[J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 744: 137089.
- [24] TUMA P. Hydrofluoroethers as heat-transfer fluids in low temperature processes requiring sterilization: WO0127216[P]. 2001-04-19.
- [25] GENE S G, BUZANICH A G, LINDIČ T, *et al.* Unravelling highly oxidized nickel centers in the anodic black film formed during the Simons process by *in situ* X-ray absorption near edge structure spectroscopy[J]. *Chemical Science*, 2024, 15(12): 4504-4509.
- [26] CAMBARETTO G P, NAPOLI M, CONTE M, *et al.* The electrochemical fluorination of organic compounds: Further data in support of the ECbECn mechanism[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1985, 27(2): 149-155.
- [27] IGNAT'EV N V, WELZ-BIERMANN U, KUCHERYNA A, *et al.* Carbon-chain isomerization during the electrochemical fluorination in anhydrous hydrogen fluoride-A mechanistic study[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2003, 124(1): 21-37.
- [28] IWAYA M. Fluorine-containing ether compounds: WO2005042456[P]. 2005-5-12.
- [29] YAO S M (姚素梅), HE G R (贺光瑞), GUO H Q (郭海强), *et al.* Apparatus for the preparation of perfluoroisobutyl ether from hexafluoropropylene dimer: CN109503362[P]. 2018-11-30.
- [30] CHEN H F (陈华峰), HAN W F (韩文锋), LIU B (刘兵), *et al.* A method for synthesizing acyl fluoride compounds by gas-phase oxidation cracking reaction of fluoroether-containing compounds: CN114085142[P]. 2021-10-28.
- [31] CHEN H F (陈华峰), HAN W F (韩文锋), LIU B (刘兵), *et al.* A method for oxidative cracking of low-molecular-weight fluorinated polyether waste at high temperature to synthesize small-molecular-weight acylfluoride: CN114149318[P]. 2021-10-28.
- [32] COX D G, SPRAGUE L G, BURTON D J. The facile preparation of HF free polyfluorinated acyl fluorides[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1983, 23(4): 383-388.
- [33] ZHAO X F, WANG X, ZHAO Y X, *et al.* Prediction of the thermal conductivity for liquid hydrocarbons and halogenated hydrocarbons[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(6): 2968-2977.
- [34] CHEN X, HUANG Y P, BAO C J, *et al.* Thermal performance evaluation of electronic fluorinated liquids for single-phase immersion liquid cooling[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2024, 220: 124951-124964.
- [35] LIU C, YU H. Evaluation and optimization of a two-phase liquid-immersion cooling system for data centers[J]. *Energies*, 2021, 14(5): 1395-1416.
- [36] FLYNN R M, MOORE G G I, OWENS J G. Cleaning process and composition: US5925611[P]. 1999-07-20.
- [37] AN Y, ZENG J J, TANG X B, *et al.* Synthesis of perfluoro alkyl/alkenyl aryl sulfide: C—S coupling reaction using hexafluoropropylene dimer (HFPD) as a building block[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2024, 27(1): e202301150.
- [38] FLYNN R M, MOORE G G I, OWENS J G. Cleaning process and composition: US6291417[P]. 2001-09-18.
- [39] LIN C, PAN R M, XING P, *et al.* Synthesis and combined properties of novel fluorinated cationic surfactants derived from hexafluoropropylene dimer[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(11): 1613-1616.
- [40] ISHIKAWA N, SEKIYA A. Preparation and isomerization of hexafluoropropene oligomers in the presence of fluoride ion[J]. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1972, 11: 2214-2216.
- [41] CHAMBERS R D, MATTHEWS R, PARKIN A. A fluorinated long-lived allyl cation[J]. *Chemical Communications*, 1973, 15: 509-510.
- [42] LIU W C (刘武灿), CHEN H C (陈慧闯), SHI N F (石能富), *et al.* A method for co-producing perfluoro-2-methyl-2-pentene and perfluoro-4-methyl-2-pentene: CN103787824[P]. 2012-10-26.
- [43] DIAO Y Y (刁琰琰), MENG X L (孟祥磊), SONG Y T (宋玉婷), *et al.* A method for catalyzing hexafluoropropylene oligomerization reaction with fluorine anion ionic liquid at room temperature: CN112851466[P]. 2020-12-31.
- [44] SAINT-LOUP R, MANSERI A, AMEDURI B, *et al.* Synthesis and properties of novel fluorotetrahelic macrodiols containing vinylidene fluoride, hexafluoropropene and chlorotrifluoroethylene[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(5): 1524-1536.
- [45] LEE S G, HA J W, PARK I J, *et al.* Anionic polymerization of hexafluoropropylene oxide using hexafluoropropylene oligomer[J]. *Polymer*, 2013, 37(1): 80-85.
- [46] SURESH R, RAJENDRAN S, GNANASEKARAN L, *et al.* Modified poly(vinylidene fluoride) nanomembranes for dye removal from water-A review[J]. *Chemosphere*, 2023, 322: 138152.
- [47] MARTINI T. Verfahren zur herstellung von oligomeren des hexafluorpropens: DE2306439[P]. 1973-02-09.
- [48] DUAN Z G (段仲刚), ZHOU Q (周强), LIU M S (刘明生), *et al.* A method for preparing hexafluoropropylene trimer by liquid phase method: CN113912473[P]. 2021-11-11.
- [49] ZHANG J X, GAO W, CHEN L R, *et al.* Inhibition and enhancement of hydrogen explosion by perfluorohexanone[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 53: 522-534.
- [50] SMITH R D, FAWCETT F S, COFFMAN D D. The chemistry of carbonyl fluoride. II. Synthesis of perfluoroisopropyl ketones[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1962, 84(22): 4285-4288.
- [51] MILBRATH D S, OWENS J G. Processing molten reactive metals and alloys using fluorocarbons as cover gas: WO20030164068[P]. 2003-03-22.
- [52] WLASSICS I, TORTELLI V, CARELLA S, *et al.* Perfluoro allyl fluorosulfate (FAFS): A versatile building block for new fluoroallylic compounds[J]. *Molecules*, 2011, 16(8): 6512-6540.
- [53] FENICHEV I M, BABENKO Y I, BISPEN T A, *et al.* Development of technology of perfluoroethyl isopropyl ketone production[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, 86(3): 376-386.
- [54] FENICHEV I M, BERENBLIT V V, BISPEN T A, *et al.* Catalytic synthesis of certain perfluorinated ketones and study of their structure by ^{19}F NMR spectroscopy[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, 86(8): 1243-1251.
- [55] SINGH R P, KAUSHIK K, PRAKASH C, *et al.* A fluorinating mixture and applications thereof: IN201811030226[P]. 2018-08-10.
- [56] SARATHY I, MAHESHWARAN C, RAJDEEP A, *et al.* Process for the preparation of perfluoroalkyl ketone: IN201611031143[P]. 2016-09-12.
- [57] UNO H, SHIRASHI Y, SIMOKAWA K, *et al.* An efficient synthesis of perfluoroalkyl ketones using perfluoroalkyllithiums[J]. *Chemistry Letters*, 1987, 16(6): 1153-1156.
- [58] CHEN J G, KIRCHMEIER R L, SHREEVE J M. A convenient synthesis of fluoroalkyl ketones and sulfones from perfluoroisopropyl iodide[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1998, 89: 5-8.
- [59] CHEN L S, CHEN G J. Synthesis and reactions of a perfluoroalkylether Grignard reagent containing a functional ester group[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1987, 34(3/4): 299-311.