



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101056958 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 28

(21) 申请号 200580038229. 3

(22) 申请日 2005. 09. 08

(30) 优先权数据

60/607, 898 2004. 09. 08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2007. 05. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2005/032173 2005. 09. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02006/029326 EN 2006. 03. 16

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 P·M·沃伊切斯耶斯 A·V·格尔申

F·J·马林霍 T·G·卡拉赫尔

B·杨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周铁 范赤

(51) Int. Cl.

C09K 5/10 (2006. 01)

C09K 5/20 (2006. 01)

C23F 11/14 (2006. 01)

H01M 8/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1346396 A, 2002. 04. 24, 说明书第 4 页 2-13 行.

说明书第 4 页 2-9 行.

说明书第 4 页 2-9 行.

说明书 [0015]-[0021]、[0030]-[0036]、[0038].

US 4402847 A, 1983. 09. 06, 说明书第 3 栏 22-27 行, 表 1.

US 2004/0129920 A1, 2004. 07. 08, 说明书 [0015]-[0021]、[0030]-[0036]、[0038].

审查员 李洋

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

腐蚀抑制剂、抑制腐蚀的传热流体和其用途

(57) 摘要

本发明公开了一种用于传热流体的腐蚀抑制剂,所述传热流体的电导率小于 $200 \mu\text{S}/\text{cm}$,该腐蚀抑制剂包含唑化合物,和基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种。还公开了一种抑制腐蚀的传热流体,所述传热流体的电导率不大于或等于 $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ 并且包含所公开的腐蚀抑制剂。还提供了一种包括替代能源和与该替代能源热连通的传热系统的组件,该传热系统包括所公开的抑制腐蚀的传热流体。此外,还公开了一种制备抑制腐蚀的传热流体的方法,其中将所公开的腐蚀抑制剂添加到电导率小于 $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的传热流体中。

1. 一种用于传热系统的抑制腐蚀的传热流体,其包含
腐蚀抑制剂,该腐蚀抑制剂包含
唑化合物,和

基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种,

该抑制腐蚀的传热流体的电导率不大于 $200 \mu\text{S/cm}$ 或等于 $200 \mu\text{S/cm}$, 并且所述基于硅氧烷的表面活性剂是通式 $\text{R}_3\text{-Si-[O-Si(R)}_2\text{]}_x\text{-OSiR}_3$ 的聚硅氧烷, 其中 R 是具有 1-200 个碳的烷基或聚环氧烷共聚物, x 是 0-100, 并且所述聚硅氧烷具有至少一个 R 基团, 其中该 R 基团是一种或多种具有 2-6 个碳的氧化烯的聚环氧烷共聚物。

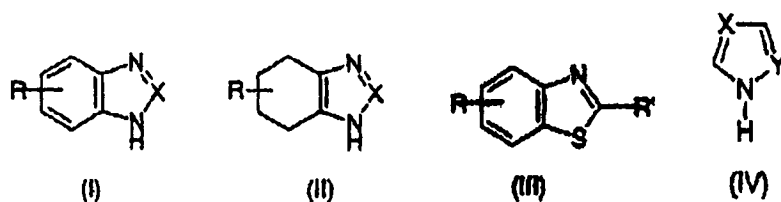
2. 权利要求 1 的抑制腐蚀的传热流体,其电导率小于 $10 \mu\text{S/cm}$ 。

3. 权利要求 1 的抑制腐蚀的传热流体,其中唑化合物的含量为 1ppm-5000ppm,基于抑制腐蚀的传热流体的总重量。

4. 权利要求 1 的抑制腐蚀的传热流体,其中基于硅氧烷的表面活性剂的含量为 0.01wt% -10wt%,基于抑制腐蚀的传热流体的总重量。

5. 权利要求 1 的抑制腐蚀的传热流体,其中胶态二氧化硅的含量为不大于 10,000ppm,基于抑制腐蚀的传热流体的总重量。

6. 权利要求 1 的抑制腐蚀的传热流体,其中唑化合物为通式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 的化合物:



其中 R 是 H 或卤素,或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基; R' 是 H、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、SH 或 SR 基团中的至少一个; X 是 N、C-SH 或 CH; Y 选自 N、C-R 或 CH 基团, R 定义如上。

7. 权利要求 6 的抑制腐蚀的传热流体,其中唑化合物是通式 (I) 的化合物,其中 X 是 N。

8. 权利要求 7 的抑制腐蚀的传热流体,其中唑化合物是通式 (I) 的化合物,其中 X 是 N, R 是 H 或具有 1 至小于 10 个碳的烷基。

9. 权利要求 6 的抑制腐蚀的传热流体,其中唑化合物是苯并三唑、甲苯并三唑、4-甲基苯并三唑、5-甲基苯并三唑、丁基苯并三唑、巯基苯并三唑、苯并咪唑、甲基苯并咪唑、氯甲基苯并三唑、溴甲基苯并三唑或其组合中的至少一种。

10. 权利要求 1 的抑制腐蚀的传热流体,其中胶态二氧化硅的平均粒度为 1nm-200nm。

11. 权利要求 1 的抑制腐蚀的传热流体,其还包含醇,所述醇是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、糠醛、乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、丁二醇、丙三醇、丙三醇的单乙基醚、丙三醇的二甲基醚、1,2,6-己三醇、三羟甲基丙烷、甲氧基乙醇或其组合中的至少一种。

12. 权利要求 11 的抑制腐蚀的传热流体,其还包含水。

13. 一种传热系统,其包括循环回路,该循环回路限定了抑制腐蚀的液体传热流体的流动路径,所述抑制腐蚀的液体传热流体的电导率小于 $10 \mu\text{S/cm}$,并且包含

腐蚀抑制剂,该腐蚀抑制剂包含
唑化合物,和

基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种,其中所述基于硅氧烷的表面活性剂是通式 $R_3-Si-[O-Si(R)_2]_x-OSiR_3$ 的聚硅氧烷,其中 R 是具有 1-200 个碳的烷基或聚环氧烷共聚物, x 是 0-100, 并且所述聚硅氧烷具有至少一个 R 基团,其中该 R 基团是一种或多种具有 2-6 个碳的氧化烯的聚环氧烷共聚物。

14. 一种由替代能源驱动的组件,其包括

替代能源,和

与该替代能源热连通的传热系统,该传热系统包括

循环回路,该循环回路限定了液体流动路径,和

与该替代能源热连通的抑制腐蚀的传热流体,该抑制腐蚀的传热流体的电导率小于 $10 \mu S/cm$ 并且包含

腐蚀抑制剂,该腐蚀抑制剂包含

唑化合物,和

基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种,其中所述基于硅氧烷的表面活性剂是通式 $R_3-Si-[O-Si(R)_2]_x-OSiR_3$ 的聚硅氧烷,其中 R 是具有 1-200 个碳的烷基或聚环氧烷共聚物, x 是 0-100, 并且所述聚硅氧烷具有至少一个 R 基团,其中该 R 基团是一种或多种具有 2-6 个碳的氧化烯的聚环氧烷共聚物。

15. 权利要求 14 的组件,其中所述替代能源包括燃料电池,该燃料电池包括

电极组件,该电极组件包括

阳极,

阴极,和

电解质,其中所述基于硅氧烷的表面活性剂是通式 $R_3-Si-[O-Si(R)_2]_x-OSiR_3$ 的聚硅氧烷,其中 R 是具有 1-200 个碳的烷基或聚环氧烷共聚物, x 是 0-100, 并且所述聚硅氧烷具有至少一个 R 基团,其中该 R 基团是一种或多种具有 2-6 个碳的氧化烯的聚环氧烷共聚物。

16. 一种制备抑制腐蚀的传热流体的方法,包括

将腐蚀抑制剂添加到电导率小于 $200 \mu S/cm$ 的传热流体中,其中所述腐蚀抑制剂包含唑化合物,和基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种,其中所述基于硅氧烷的表面活性剂是通式 $R_3-Si-[O-Si(R)_2]_x-OSiR_3$ 的聚硅氧烷,其中 R 是具有 1-200 个碳的烷基或聚环氧烷共聚物, x 是 0-100, 并且所述聚硅氧烷具有至少一个 R 基团,其中该 R 基团是一种或多种具有 2-6 个碳的氧化烯的聚环氧烷共聚物。

17. 一种用于传热流体的腐蚀抑制剂,所述传热流体的电导率小于 $200 \mu S/cm$,该腐蚀抑制剂包含

唑化合物,和

基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种,其中所述基于硅氧烷的表面活性剂是通式 $R_3-Si-[O-Si(R)_2]_x-OSiR_3$ 的聚硅氧烷,其中 R 是具有 1-200 个碳的烷基或聚环氧烷共聚物, x 是 0-100, 并且所述聚硅氧烷具有至少一个 R 基团,其中该 R 基团是一种或多种具有 2-6 个碳的氧化烯的聚环氧烷共聚物。

腐蚀抑制剂、抑制腐蚀的传热流体和其用途

[0001] 本申请要求 2004 年 9 月 8 日提交的美国临时申请 60/607,898 的权益。

发明领域

[0002] 本发明涉及腐蚀抑制剂、具有低电导率的抑制腐蚀的传热流体,并且更具体地说涉及用于包括与传热系统热连通的能源的应用和制品的抑制腐蚀的传热流体。

[0003] 发明背景

[0004] 与能源热连通的传热系统已经被使用以调节在能源作业期间产生的热量。例如,机动车辆已经使用冷却剂和冷却系统,其传递和散逸作为汽油驱动的内燃机的副产物而产生的热量。在这种情况下,冷却剂和冷却系统确保发动机在最佳环境下工作和不遭受不希望的高温。

[0005] 然而,现在期望的是传统的汽油驱动的内燃机的替代物,特别是那些解决了有关环境和自然资源使用方面的公众关注问题的替代物。结果,新能源技术持续发展,特别是那些改进能量效率的技术。已经开发的替代能源的实例包括但不限于电池、燃料电池、太阳能电池或光电池和由蒸汽冷凝、天然气、柴油、氢气和 / 或类似物驱动的内燃机。上述替代能源可以单独使用或者结合使用,如用于混合动力型交通工具中的那些。

[0006] 虽然上述替代能源与汽油驱动的内燃机相比常常改进了能量效率,但是它们仍然需要使用传热系统和传热流体。特别地,对于维持最佳工作条件,特别是对于温度而言,传热系统和传热流体是必需的。

[0007] 然而,令人遗憾地,传统的现有技术的冷却系统和冷却剂不适用于替代能源或对替代能源来说不是最优的,特别是对使用电或电荷的那些而言。例如,传统的现有技术的冷却剂通常特征为极高的电导率,常常为 $3000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 或更多。高电导率的传热流体与基于电的替代能源一起使用能够导致电击、增加腐蚀和 / 或电流短路。

[0008] 因而,常规传热流体不适用于替代能源,特别是基于电的替代能源。

[0009] 因为燃料电池的清洁和高效的运转,所用它是一种特别有吸引力的替代能源。在许多应用中,已经建议使用燃料电池。

[0010] 例如,已经建议燃料电池替代目前汽车中所用的内燃机。若干不同类型的燃料电池目前正在开发,并且似乎有希望用于汽车应用。示意性实例包括质子交换膜或聚合物电解质膜 (PEM) 燃料电池、磷酸 (PA) 燃料电池、熔融碳酸盐 (MC) 燃料电池、固体氧化物 (SO) 燃料电池和碱性燃料电池。

[0011] 燃料电池组件一般地包括阳极、阴极和两电极间的电解质。通常,在阳极发生氧化反应 (例如 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$),在阴极发生还原反应 (例如 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)。在电极处发生的电化学反应是放热的,即它们产生热量。

[0012] 用燃料电池成功替换内燃机需要实现并且保持最佳工作条件,即燃料电池必须实现所期望的电流密度水平,却不破坏燃料电池元件。因此需要控制在电化学反应期间所产生的放出的热量。

[0013] 例如,为实现最佳的工作条件,控制 PEM 燃料电池组件的正常工作温度以便其保

持在 60℃至 95℃。因为电化学反应的放热性质,期望的是使用一种传热流体或者多种传热流体以使电极组件保持在处于期望的工作温度范围内的工作温度。然而,电荷的存在使得将燃料电池与现有技术的传热系统或传热流体一起使用变得有挑战性。

[0014] 此外,为产生足够的功率,基于燃料电池的汽车发动机可具有许多燃料电池,它们串联在一起而形成燃料电池组。单独的燃料电池的工作电压可为 0.6-1.0V DC。在一个实例中,预期 100-600 个单独的燃料电池可串联连接。因而,汽车燃料电池组两端的 DC 电压可以是非常高的,一般地为 125-450V DC。

[0015] 汽车燃料电池组中所用的单独燃料电池的传热流体系统也承受前述相同电压。为预防或最小化电击危害,传热流体必须具有极低电导率。为了减少传热流体系统中的分路电流和使系统效率降低最小化,燃料电池传热流体的低电导率也是所期望的。

[0016] 因此需要提供一种用于与替代能源热连通的传热系统中的“低电导率”传热流体。

[0017] 除低电导率以外,与替代能源一起使用的传热流体还必须具有高热容、低粘度和高导热率。上述性能有助于最小化压降和降低泵功率的需要同时仍然满足传热需要。在与替代能源一起使用的传热流体中,优良的表面湿润性也是所期望的。具有优良的表面润湿特性的传热流体有助于在恒定流速的条件下降低压降。

[0018] 所期望的传热流体的另一重要特征是耐腐蚀性。与替代能源一起使用的许多传热流体系统常常具有若干金属元件。存在于与替代能源一起使用的传热系统中的例证性金属包括铁和非铁合金如不锈钢、铝、黄铜、钎焊合金等。然而,由于与传热流体接触,上述金属易受腐蚀侵害。

[0019] 因此需要提供在与替代能源一起使用的传热系统中的抑制腐蚀的传热流体,其使腐蚀最小化并且延长了传热系统的使用寿命。更具体地说,仍然需要低电导率传热流体,其抑制与替代能源热连通的传热系统的腐蚀。

发明内容

[0020] 公开了一种用于电导率不大于 200 μ S/cm 的传热流体的腐蚀抑制剂,该腐蚀抑制剂包含唑(azole)化合物,和基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种。

[0021] 还公开了一种抑制腐蚀的传热流体,该传热流体的电导率不大于 200 μ S/cm 并且包含腐蚀抑制剂,所述腐蚀抑制剂包含唑化合物和基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种。

[0022] 还公开了一种传热系统,其包括循环回路,其限定了抑制腐蚀的传热流体的流动路径,所述抑制腐蚀的传热流体的电导率小于 10 μ S/cm 并且包含所公开的腐蚀抑制剂。

[0023] 公开了一种由替代能源驱动的组件,该组件包括替代能源和与该替代能源热连通的传热系统,该传热系统包括循环回路,该循环回路限定了液体流动路径,和与替代能源热连通的抑制腐蚀的传热流体,该抑制腐蚀的传热流体的电导率小于 10 μ S/cm 并且包含腐蚀抑制剂,所述腐蚀抑制剂包含唑化合物,和基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种。在一个示范性实施方案中,替代能源包括燃料电池,其包括电极组件,所述电极组件包括阳极、阴极和电解质。

[0024] 最后,公开了一种制备抑制腐蚀的传热流体的方法,该方法包括将腐蚀抑制剂添

加到电导率小于 $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 的传热流体中,所述腐蚀抑制剂包含唑化合物和基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种。

附图说明

[0025] 图 1 是包括替代能源和传热系统(更具体地说是混合动力型交通工具冷却系统)的例证性组件的示意图。

具体实施方式

[0026] 所公开的用于包括替代能源(特别是燃料电池)的组件中的抑制腐蚀的传热流体特征可以在于具有极低电导率。

[0027] 如本文中所用,术语“传热流体”是指流体或液体,其能够从第一点到第二点传递和/或散逸一定量的热能。在一个实施方案中,所公开的传热流体可被称为冷却剂。在另一个实施方案中,所公开的传热流体也可被称为防冻剂,因为一些传热流体能起到冰点降低剂的作用。

[0028] 如本文中所用,术语“低电导率”泛指电导率不大于 $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。在一个实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体的电导率将小于 $150\ \mu\text{S}/\text{cm}$,而在另一个实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体的电导率将小于 $50\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

[0029] 在其它实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体的电导率将为 $0.02\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 至不大于 $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。在一个实施方案中,用于燃料电池的所公开的抑制腐蚀的传热流体的电导率将为 $0.2\ \mu\text{S}/\text{cm}$ – $100\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。在另一个实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体的电导率将为 0.05 –小于 $50\ \mu\text{S}/\text{cm}$,而在一个示范性实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体的电导率将为 0.05 –不大于 $25\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。在特别示范性实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体的电导率将为 0.05 –不大于 $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。在一个特别示范性实施方案,所公开的抑制腐蚀的传热流体的电导率将为 0.05 –不大于 $5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

[0030] 所公开的抑制腐蚀的传热流体的电导率可通过使用 ASTM D1125 中所述的检测方法(即“Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water”)或等价方法来测量。

[0031] 如本文中所用,“抑制腐蚀的传热流体”是指具有足够量的一种或多种腐蚀抑制剂的传热流体,使得浸于所述流体中的金属元件的腐蚀速率降低,相比于在除了不含任何腐蚀抑制剂以外各个方面都相同的传热流体中所述金属元件的腐蚀而言。

[0032] 在一个实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体将包含腐蚀抑制剂,该腐蚀抑制剂含有唑化合物,和基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其结合中的至少一种。在另一个实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体,除所需腐蚀抑制剂以外,将包含至少一种醇。在一个示范性实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体将包含所需的腐蚀抑制剂、至少一种醇和水。在另一个示范性实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体将包含所需要的腐蚀抑制剂、水、至少一种醇和任选地着色剂、润湿剂、消泡剂、抗微生物剂、去沫剂、苦味剂(bitterant)、非离子分散剂或其组合中的一种或多种。

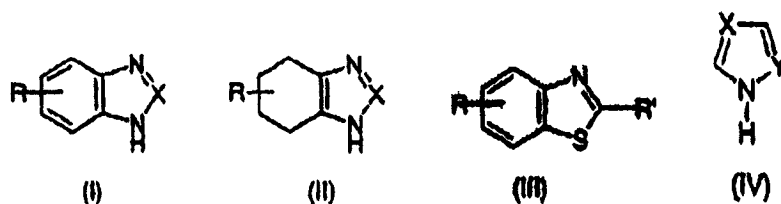
[0033] 如本文中所用,“传热流体”是指腐蚀抑制剂和醇或水/醇混合物的浓缩溶液以及所述浓溶液与水(优选去离子水)混合的稀释溶液。还将理解,虽然传热流体可以作为主

要由一种或多种醇和腐蚀抑制剂组成的浓缩溶液被购买、运输或者使用,但是在加入燃料电池中或者用于燃料电池中之前,上述浓缩物将常用水、特别是去离子水稀释。1 : 4 至 4 : 1 (去离子水 : 传热流体) 的稀释比是典型的,其中 40% : 60% 至 60% : 40% 的比值被用于一个示范性实施方案中。因此,如本文中所用,术语“传热流体”是指所公开的传热流体的浓缩溶液和稀释溶液两者。

[0034] 合适的唑化合物是具有 1-4 个氮原子的五杂环化合物。示意性实例包括以下通式 (I)、(II)、(III) 和 (IV) 的咪唑类、三唑类、噻唑类和四唑类,如苯并三唑,甲苯并三唑,烷基苯并三唑如 4- 甲基苯并三唑、5- 甲基苯并三唑和丁基苯并三唑等,苯并咪唑,卤代苯并三唑如氯甲基苯并三唑,四唑,被取代的四唑,噻唑类如 2- 巯基苯并噻唑等。

[0035] 在一个实施方案中,唑化合物将是通式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) :

[0036]



[0037] 其中 R 是 H 或卤素如 Cl 或 Br, 或 C_1-C_{20} 烷基; R' 是 H、 C_1-C_{20} 烷基、或者 SH 或 SR 基团中的至少一个; X 是 N、C-SH 或 CH; Y 选自 N、C-R 或 CH 基团, R 定义如上。在一个示范性实施方案中,唑化合物将是通式 (I), 其中 X 是 N。在一个特别示范性实施方案中,唑化合物将是通式 (I), 其中 X 是 N, R 是 H 或具有 1 至小于 10 个碳的烷基。

[0038] 如本文中所用,术语“烷基”包括具有规定数目的碳原子的支链和直链饱和脂肪族烃基团。如本文中所用,术语 C_1-C_7 烷基是指具有 1- 约 7 个碳原子的烷基。当 C_0-C_n 烷基与另一基团结合使用时,例如,杂环烷基 (C_0-C_2 烷基), 则所指明的基团,在本例中是杂环烷基,是通过单个共价键 (C_0) 直接连接,或者通过具有规定数目的碳原子 (在本例中是 1- 约 2 个碳原子) 的烷基链连接。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、3- 甲基丁基、叔丁基、正戊基和仲戊基。

[0039] 合适的唑化合物的示意性实例包括苯并三唑、甲苯并三唑 (tolyltriazole)、甲基苯并三唑 (methyl benzotriazoles) 即 4- 甲基苯并三唑和 5- 甲基苯并三唑、丁基苯并三唑、巯基苯并噻唑、苯并咪唑、卤代苯并咪唑如氯甲基苯并三唑等。在一个实施方案中,唑化合物将是苯并三唑、甲苯并三唑或巯基苯并噻唑中的一种,然而在一个示范性实施方案中,唑化合物将是苯并三唑。

[0040] 在一个实施方案中,唑化合物在抑制腐蚀的传热流体中的含量可以是 1ppm- 约 5000ppm, 然而在一个示范性实施方案中,唑化合物的含量将是 10ppm- 约 500ppm, 基于传热流体的总重量。

[0041] 除唑化合物以外,所公开的用于低电导率传热流体的腐蚀抑制剂需要基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种。

[0042] 如本文中所用,基于硅氧烷的表面活性剂泛指聚硅氧烷和含至少一个硅-碳键的有机硅烷化合物。

[0043] 在一个实施方案中,合适的聚硅氧烷一般是那些被认为具有通式 $R''_3-Si-[O-Si(R'')_2]_x-OSiR''_3$ 的聚硅氧烷,其中 R'' 是具有 1-200 个碳的烷基或者聚环

氧烷共聚物, x 可以是 0-100。在一个示范性实施方案中, 合适的聚硅氧烷将具有至少一个是亲水基团的 R'' 基团, 如一种或多种具有 2-6 个碳特别 2-4 个碳的氧化烯的聚环氧烷共聚物。

[0044] 本领域技术人员应该理解的是, 结构未知的或者在所述通式范围之外的市售可得聚硅氧烷也可适用于所公开的腐蚀抑制剂和燃料电池传热流体。

[0045] 例如, 在一个实施方案中, 合适的聚硅氧烷可以通过类似于合适的市售可得聚硅氧烷来进行定义, 如 Silwet[®] 硅氧烷表面活性剂 (获自 GE Silicones/OSi Specialties) 及其他类似的硅氧烷-聚醚共聚物 (可获自 Dow Corning 或其它供应者)。在一个示范性实施方案中, 合适的基于硅氧烷的表面活性剂将例如是 Silwet[®] L-77、Silwet[®] L-7657、Silwet[®] L-7650、Silwet[®] L-7600、Silwet[®] L-7200、Silwet[®] L-7210 等。

[0046] 合适的有机硅烷化合物是那些含至少一个硅-碳键的甲硅烷化合物, 其能够在水存在下水解而形成硅烷醇, 即具有一个或多个 Si-OH 基团的化合物。在一个实施方案中, 合适的有机硅烷化合物是具有通式 $\text{RSi}(\text{OZ})_3$ 的那些, 其中 Z 基团可以是芳族基、环脂族基、烷基、烷氧基或亚烷基, 并且可以包含杂原子如 N、S 等, 所述杂原子是以官能团如氨基、环氧基等的形式存在。在一个实施方案中, 合适的有机硅烷化合物是具有通式 $\text{Z}'\text{Si}(\text{OZ})_3$ 的那些, 其中 Z' 可以是芳族基、环脂族基、烷基、烷氧基或亚烷基中的至少一种, 并且可以包含杂原子如 N、S 等, 所述杂原子是以官能团如氨基、环氧基等的形式存在, 而 Z 是具有 1-5 个碳的烷基。

[0047] 本领域技术人员还应该理解的是, 结构未知的或者在所述通式范围之外的市售可得有机硅烷也可适用于所公开的腐蚀抑制剂和燃料电池传热流体。

[0048] 例如, 在一个实施方案中, 合适的有机硅烷可以通过类似于合适的市售可得有机硅烷来进行定义, 如 Silquest[®] 或 Formasil[®] 表面活性剂 (获自 GE Silicones/OSi Specialties 及其它供应者)。在一个示范性实施方案中, 合适的基于硅氧烷的表面活性剂将举例如下: Formasil891、Formasil 593、Formasil 433、Silquest Y-5560 硅烷 (即聚氧化烯烷氧基硅烷)、Silquest A-186 (2-(3,4-环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷)、Silquest A-187 (3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷) 或其它 Silquest 硅烷 (可获自 GE Silicones, Osi Specialties 或其他的供应者) 等。

[0049] 其他适合的有机硅烷, 其被认为是市售可得的并且举例说明合适的基于硅氧烷的表面活性剂, 包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷及具有类似结构但不同碳数的其他此类基于硅氧烷的表面活性剂。

[0050] 在一个实施方案中, 基于硅氧烷的表面活性剂在抑制腐蚀的传热流体中的含量可以是 0.01wt% - 约 10wt%, 基于传热流体的总重量, 然而在一个示范性实施方案中, 基于硅氧烷的表面活性剂在抑制腐蚀的传热流体中的含量将是 0.02wt% - 约 2wt%, 基于传热流体的总重量。

[0051] 除了或者代替基于硅氧烷的表面活性剂,抑制腐蚀的传热流体也可包含二氧化硅。如本文中所用,术语“二氧化硅”是指胶态二氧化硅、纳米形态的二氧化硅或者其结合。术语“胶态二氧化硅”和“二氧化硅”在本文中可互换使用。虽然不希望受限于特定的理论,据信特定平均粒度的二氧化硅的使用改进了燃料电池传热流体的传热效率和/或热容量。

[0052] 在一个实施方案中,合适的胶态二氧化硅将具有约 1nm 至约 200nm 的标称粒度。在一个示范性实施方案中,合适的胶态二氧化硅的平均粒度将为约 1nm 至约 100nm,而在一个特别示范性实施方案中,合适的胶态二氧化硅的平均粒度将为约 1nm 至约 40nm。

[0053] 具有适当粒度的合适的胶态二氧化硅是市售可得的:以 Ludox[®] 商标,从 DuPont 或者 Grace Davidson;以 Nyacol[®] 或 Bindzil[®] 商标,从 Akzo Nobel 或 Eka Chemicals;以 Snowtex[®] 商标,从 Nissan Chemical。合适的二氧化硅的其他供应商包括 Nalco 等。

[0054] 在一个实施方案中,胶态二氧化硅在抑制腐蚀的传热流体中的用量将不大于 10,000ppm,而在一个示范性实施方案中,胶态二氧化硅的用量将小于 2000ppm。

[0055] 还应当认识到,抑制腐蚀的传热流体的腐蚀抑制剂也可包含基于硅氧烷的表面活性剂和胶态二氧化硅的组合。在一个实施方案中,腐蚀抑制剂将包含唑化合物和所公开的硅氧烷化合物的组合。在一个特别示范性实施方案中,腐蚀抑制剂将由唑和硅氧烷组合组成。

[0056] 在一个实施方案中,抑制腐蚀的传热流体还将包含一种或多种非导电的着色剂,其是非离子或弱离子种类,在提供传热流体着色所需的着色剂使用浓度下,其可溶于或分散于至少一种醇或醇和水的混合物中。如本文中所用,术语“非导电”涉及这样的着色剂,当以基于标准溶液的总重量最高浓度不大于 0.2wt% 被引入去离子水标准溶液中时,其使得电导率的增加小于约 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。在一个示范性实施方案中,合适的非导电着色剂在燃料电池工作条件(即温度一般为约 40°C - 约 100°C)下在醇和水的混合物中具有优良的稳定性。

[0057] 在一个实施方案中,非导电着色剂基本上没有由于在含水醇或烷撑二醇溶液中水解而形成离子种类的官能团。如本文中所用,“基本上没有”是指这样一种量,其未超过将导致抑制腐蚀的传热流体的电导率高于 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的量。在另一个实施方案中,非导电着色剂基本上没有选自以下的官能团:羧酸根、磺酸根、膦酸根、季铵类、带正电荷的基团和带负电荷的基团。带正电荷的基团的示意性实例包括 Na^+ 、 Cu^{2+} 、 $-\text{N}^+\text{R}_3$ (其中 R 可以是氢、 C_1 - C_{20} 烷基或含芳环的基团)、 Fe^{3+} 、其组合等。带负电荷的基团的示意性实例包括 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、其组合等。

[0058] 合适的传热流体着色剂可以包含以下发色团中的至少一种:蒽醌、三苯甲烷、二苯甲烷、含偶氮化合物、含双偶氮化合物、含三偶氮化合物、含重氮化合物、咕吨、吡啶、茛、酞菁、氮杂轮烯、亚硝基、硝基、二芳基甲烷、三芳基甲烷、甲、吲达胺、吡嗪、嘧啶、噻吩、喹啉、靛青、靛酚、内酯、氨基酮、羟基酮、1,2-二苯乙烯、噻唑、一种或多种共轭芳族基、一种或多种共轭杂环基(例如, stilbene, 和/或 bestriazeryl 氨基-stilbene, 和/或吡啶, 和/或香豆素(coumarine)型分子或其混合物),一种或多种共轭碳-碳双键(例如胡萝卜素),和其组合。在一个示范性实施方案中,传热流体着色剂将包含二芳基甲烷、三芳基甲烷、三

苯甲烷、二苯甲烷、一种或多种共轭芳族基、偶氮或其组合中的至少一种。在一个特别示范性实施方案中,传热流体着色剂将包含至少一种或多种共轭芳族基作为发色团。

[0059] 在另一个实施方案中,非导电着色剂将包含亚烷基氧基或烷氧基和如上所述的至少一种发色团。在一个实施方案中,着色剂中所含的发色团将选自蒽醌、三苯甲烷、二苯甲烷、含偶氮化合物、含双偶氮化合物、含三偶氮化合物、含氮化合物、一种或多种共轭芳族基、一种或多种共轭杂环基和其组合。

[0060] 或者,合适的非导电着色剂可以描述为具有以下通式的那些着色剂:

[0061]
$$R \{A_k [(B)_n R^1]_m\}_x$$

[0062] 其中 R 是有机发色团,其选自蒽醌、三苯甲烷、二苯甲烷、含偶氮化合物、含双偶氮化合物、含三偶氮化合物、含重氮化合物、咕吨、吡啶、茛、噻唑、一种或多种共轭芳族基、一种或多种共轭杂环基或其组合;A 是所述发色团中的连接部分并且选自 O、N 或 S;k 是 0 或 1;B 选自一种或多种含 1-8 个碳原子的亚烷基氧基或烷氧基;n 是 1-100 的整数;m 是 1 或 2;x 是 1-5 的整数;和 R^1 选自 H、 C_1-C_6 烷基或含 1-8 个碳原子的烷氧基或其组合。

[0063] 在一个示范性实施方案中,合适的非导电着色剂是具有以上通式的那些着色剂,其中 A 是 N 或 O;B 选自一种或多种含 2-4 个碳原子的亚烷基氧基结构,n 来自于 1-30,m 是 1 或 2,X 优选 1 或 2, R^1 优选 H 或 C_1-C_4 烷基或含 1-6 个碳原子的烷氧基。

[0064] 非导电着色剂可由各种已知方法制备,如描述于美国专利 4,284,729、美国专利 6,528,564B1 或其它授权给 Milliken & Company, Spartanburg, SC, USA 的专利中的那些。

[0065] 例如,合适的着色剂可以这样制备:将含伯氨基的染料中间体转化成相应聚合化合物并且使用所得化合物制备在分子中具有发色团的化合物。

[0066] 至于偶氮染料,可以这样来完成:根据已知方法,使伯芳族胺与适当量的氧化烯或氧化烯混合物如环氧乙烷等反应,然后使所得化合物与芳族胺的重氮盐偶联。

[0067] 为了制备三芳基甲烷类液体着色剂,使如上所述与氧化烯进行反应的芳族胺与芳族醛缩合,氧化所得缩合产物而形成三芳基甲烷液体着色剂。

[0068] 其他适合的着色剂也可通过这些及其他已知方法来制备。如果使用提纯法的话,可以使用含污染离子种类的着色剂。例证性的提纯和化学分离技术包括:用离子交换树脂处理、反渗透、萃取、吸收、蒸馏、过滤等以及用于去除离子种类和获得非导电的提纯过的着色剂的类似方法。

[0069] 用于所公开的抑制腐蚀的传热流体和方法的合适的非导电着色剂的市售可得实例包括:Liquitint® Red ST 或其它类似的获自 Milliken Chemical of Spartanburg, SC, USA 的聚合物着色剂,或获自 Chromatech of Canton, MI, USA 的着色剂。示意性实例包括以下:Liquitint 红 ST、Liquitint 蓝 RE、Liquitint 红 XC、Liquitint 专利蓝、Liquitint 嫩黄、Liquitint 鲜橙、Liquitint 品蓝、Liquitint 蓝 N-6、Liquitint 亮蓝、Liquitint Supra 蓝、Liquitint 蓝 HP、Liquitint 蓝 DB、Liquitint 蓝 II、Liquitint Exp. 黄 8614-6、Liquitint 黄 BL、Liquitint 黄 II、Liquitint 日光黄、Liquitint Supra 黄、Liquitint 绿 HMC、Liquitint 紫、Liquitint 红 BL、Liquitint 红 RL、Liquitint 樱红、Liquitint 红 II、Liquitint 蟹青、Liquitint 黄 LP、Liquitint 紫 LS、Liquitint 深红、Liquitint 海蓝、Liquitint 绿 HMC、Liquitint 红 HN、Liquitint 红 ST 和其组合。

[0070] 在一个示范性实施方案中,非导电着色剂将是获自 Milliken 的 Liquitint® 红

ST、获自 Chromatech 的 Liquitint® 红 XC、获自 Chromatech 的 Chromatint® 黄 1382 或获自 Chromatech 的 Liquitint® 蓝® RE 中的至少一种,而在特别示范性实施方案中,非导电着色剂将是获自 Chromatech 的 Liquitint® 蓝 RE。

[0071] 在一个实施方案中,非导电着色剂在燃料电池传热流体中的含量为 0-0.2wt%,基于抑制腐蚀的传热流体的总量。在另一个实施方案中,非导电着色剂在传热流体中的含量将为 0.0001-0.1wt%,基于传热流体的总量;而在一个示范性实施方案中,非导电着色剂的用量将为 0.0002-0.05wt%,基于传热流体的总量。

[0072] 用于所公开的传热流体的合适的醇的示意性实例是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、糠醛、乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、丁二醇、丙三醇、丙三醇的单乙基醚、丙三醇的二甲基醚、1,2,6-己三醇、三羟甲基丙烷、甲氧基乙醇或含一种或多种上述醇的组合物。特别合适的醇的示意性实例包括乙二醇、丙二醇、丁基乙二醇、丙三醇、二甘醇等以及其混合物。在一个实施方案中,醇将是乙二醇或 1,2-丙二醇或 1,3-丙二醇,而在一个示范性实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体将包含乙二醇。

[0073] 在一个实施方案中,醇在传热流体中的含量为 10-99.9wt%,基于抑制腐蚀的传热流体的总量。在另一个实施方案中,所述至少一种醇在传热流体中的含量将为 20-99.9wt%,基于传热流体的总量,而在一个示范性实施方案中,所述至少一种醇的用量将为 20-99.9wt%,基于抑制腐蚀的传热流体的总量。

[0074] 如前所述,水可以存在于所公开的抑制腐蚀的燃料电池传热流体中。在一个示范性实施方案中,将使用去离子水。在一个实施方案中,水在抑制腐蚀的传热流体中的含量将为 0-90wt%,基于传热流体的总量。在另一个实施方案中,水在传热流体中的含量将为 0.1-80wt%,基于传热流体的总量,而在一个示范性实施方案中,水的用量将为 0.1-70wt%,基于抑制腐蚀的传热流体的总量。

[0075] 例如,水可以根本不存在于传热流体的浓缩物形式中,即 0wt%,但是在某些浓缩物中其含量最高可达约 50wt%。对于经稀释的传热流体,水的含量可为 20wt% 直至 90wt%。

[0076] 除了所需的腐蚀抑制剂以外,还可以使用任选的腐蚀抑制剂。上述任选的腐蚀抑制剂包括铝和铝基合金腐蚀抑制剂,铜和铜基腐蚀抑制剂,胺如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、辛胺和吗啉,原硅酸酯(如 US2004/0028971A1 中所描述)等。应当理解的是,上述任选的腐蚀抑制剂仅可以和所公开的所需腐蚀抑制剂一起使用,不能代替所需腐蚀抑制剂来使用。在一个示范性实施方案中,任选的腐蚀抑制剂将是具有含有 1-20 个碳原子的烷基的一种或多种原硅酸四烷基酯。示意性实例包括原硅酸四甲酯、原硅酸酯四乙等。在一个示范性实施方案中,上述原硅酸四烷基酯的用量可以为 0wt% 至 5wt%,基于燃料电池传热流体的总重量。

[0077] 所公开的抑制腐蚀的传热流体也可包含另外的添加剂如着色剂、润湿剂、消泡剂、杀微生物剂、去沫剂、苦味剂、非离子分散剂或其组合,其量最多为 10wt%,基于抑制腐蚀的传热流体的总量。

[0078] 在一个实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体将包含 20-99.9wt% 的至少一种醇或醇混合物、0.1-90wt% 的水、1ppm-5000ppm 的唑化合物,和含量为 0.01wt% -10wt%

的基于硅氧烷的表面活性剂或者含量不大于 10,000ppm 的胶态二氧化硅中的至少一种,基于传热流体的总量,和 0.0-10wt% 的其它任选的传热流体添加剂。在一个示范性实施方案中,所公开的传热流体将包含 20-99.9wt% 的至少一种醇或醇混合物、0.1-90wt% 的水、10ppm-500ppm 的唑化合物,和含量为 0.02wt% -2wt% 的基于硅氧烷的表面活性剂或者含量小于 2000ppm 的胶态二氧化硅中的至少一种,和 0.0-10wt% 的其它传热流体添加剂,基于传热流体的总量。

[0079] 所公开的抑制腐蚀的传热流体可以通过将各种组分混合在一起而制备。通常,优选首先混合醇和水。然后,通过混合和充分搅拌将其它组分和添加剂添加到醇-水混合物中。

[0080] 应将理解的是,所公开的传热流体可用于各种包括一种或多种替代能源的组件中。如本文中所用,术语“替代能源”是指这样的能源技术,其改进了能量效率、环境影响、废物产生和管理问题、自然资源管理等。已经开发的替代能源的实例包括但不限于电池、燃料电池、太阳能电池或太阳能电池板、光电池和由蒸汽冷凝、天然气、柴油、氢气和 / 或类似物驱动的内燃机。在一个实施方案中,术语“替代能源”包括由使用清洁传热系统(即,对传热流体中离子种类浓度没有贡献的传热系统)工作的内燃机驱动的设备。上述替代能源可以单独使用或者结合使用,如用于混合动力型交通工具中的那些。

[0081] 应将理解的是,包括上述替代能源的组件包括任何传统上由内燃机驱动的产品,如机动车辆、船舶、发电机、照明设备(lights)、航空器和飞机、火车或机车、军用运输工具、固定式发动机等。所述组件还包括适当利用替代能源所需的另外的系统或装置,如电动机、DC/DC 变换器、DC/AC 变换器、发电机及其他功率(power)电子设备等。所述组件也可包括适当利用替代能源所需的系统或装置,如电动机、DC/CC 变换器、DC/AC 变换器、发电机及其他功率电子和电气设备等。

[0082] 特别合适的应用是具有需要低导电率的传热流体的传热系统的那些。示意性实例包括玻璃和金属制造方法,其中将高电压 / 电流施加到用于使材料如玻璃或钢保持熔融状态的电极。上述工艺一般地需要具有低导电率的传热流体以冷却电极。

[0083] 所公开的组件将通常包括替代能源和与替代能源热连通的传热系统。在一个实施方案中,传热系统将包括循环回路,其限定了电导率小于 $200 \mu \text{S/cm}$ 的抑制腐蚀的液体传热流体的流动路径。在一个示范性实施方案中,传热系统将包括循环回路,其限定了电导率小于 $200 \mu \text{S/cm}$ 且含腐蚀抑制剂的抑制腐蚀的液体传热流体的流动路径,所述腐蚀抑制剂包含唑化合物,和基于硅氧烷的表面活性剂、胶态二氧化硅或其混合物中的至少一种。

[0084] 在图 1 可见所公开的组件的例证性的实例。在该图中显示了冷却系统的主要元件和主系统元件 16,后者可能需要使用冷却剂或传热流体作为冷却介质。如附图中所示,该组件可以包含内燃机 5,或燃料电池 5 或太阳能电池 5 作为车辆的主能源 7。它还含可再充电的第二电池 12 或任选的超级电容器 13,其可通过车辆再生制动系统进行充电。在这种实施方案中,电池 12 和 / 或超级电容器 13 可作为第二能源。该组件也可包含功率电子器件,如 DC/DC 变换器 10、DC/AC 变换器 10、发电机 8、功率分配装置 9 和 / 或升压变换器 11 等。此外,该组件也可包含燃料电池或太阳能电池“装置平衡”子系统 6。这些可以是空气压缩机、泵、功率调节器等。该组件还包含 HVAC 系统 14,例如,用于车辆内部空间的气候控制的空调系统。这些被归入图 1 所举例说明的组件中的车辆系统 16 中,其可能需要使用冷却剂

或传热流体以便温度控制。类似于其它车辆冷却系统,所举例说明的实例中的组件还包含冷却剂循环泵 1、冷却剂流动路径 4、冷却剂箱 2、辐射器或热交换器 3 和风扇 15。所述风扇可以被外部冷却源,例如具有其自己的冷却介质的不同的(或分离的)冷却系统取代。

[0085] 在一个实施方案中,替代能源将是燃料电池。应该理解的是,燃料电池与所公开的传热系统和流体热连通,所公开的传热流体的电导率在一个实施方案中将不大于 $10 \mu\text{S/cm}$ 。在含燃料电池的特别示范性实施方案中,所公开的传热流体的电导率将为 0.02 – 不大于 $10 \mu\text{S/cm}$ 。在一个特别示范性实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体的电导率将为 0.05 – 不大于 $5 \mu\text{S/cm}$ 。

[0086] 所公开的抑制腐蚀的传热流体可用于许多不同类型的燃料电池中,所述燃料电池包括电极组件和与电极组件或燃料电池热连通的传热流体,所述电极组件包括阳极、阴极和电解质。在一个实施方案中,传热流体可包含在由与所述燃料电池热连通的循环回路或传热流体流动通道限定的通道或流动路径中或者在其中流动。

[0087] 例证类型的合适的燃料电池包括 PEM(质子交换膜或聚合物电解质膜)燃料电池、AFC(碱性燃料电池)、PAFC(磷酸燃料电池)、MCFC(熔融碳酸盐燃料电池)、SOFC(固体氧化物燃料电池)等。在一个示范性实施方案中,所公开的抑制腐蚀的传热流体将用于 PEM 和 AFC 燃料电池中。

[0088] 单数形式的不定冠词“一个”或“一种”和定冠词“一”包括复数对象,除非由上下文明显确定相反的除外。“任选的”或“任选地”是指随后所描述的事件或情况可能或者未必发生,并且该描述包括其中事件发生的情况和其中事件不发生的情况。与数量一起使用的修饰词“约”包括所述值在内并且具有由上下文确定的含义(例如,包括与特定数量的测量值有关的误差度)。

[0089] 虽然参考优选的实施方案已经描述了本发明,但本领域技术人员应该理解的是可以进行各种变化并且在不偏离本发明范围的情况下可以对其要素进行等价替换。此外,在不背离其本质范围的条件下可以作出许多变体以使特定情形或材料适应于本发明的教导。因此,本发明不限于如所公开的作为进行本发明所预期的最佳方式的特定实施方案,相反本发明将包括全部属于所附权利要求范围的实施方案。

[0090] 实施例 1

[0091] 使用恒电流点蚀电位检测 (galvanostatic pitting potential test) (Modified ASTM D6208 检测方法) 来评价含各种腐蚀抑制剂的燃料电池传热流体的防腐蚀效能,所述恒电流点蚀电位检测用来在恒电流极化下确定铝合金 3003 的再钝化电位。评价了 6 种检测溶液,每一溶液含基础溶液和表 1 中第 2 列中所示的抑制剂中的一种。设计检测方法以快速且可再现地测量抑制剂缓解铝和其合金的点蚀的相对效能。从所述检测中获得的点蚀保护电位(或再钝化电位)是所检测的腐蚀抑制剂防止持续点蚀的量度。更偏正的点蚀电位表明该抑制剂在所述检测条件下在为铝 3003 提供抗点蚀保护中更有效。检测条件包括作为电极的铝 3003、室温、阳极电流密度 $100 \mu\text{A/cm}^2$ 。

[0092] 表 1

基础溶液	抑制剂 (ppm)	点蚀保护电位 (V/AgAgCl)
50%乙二醇+50ppm Cl^-	空白 5000Ludox [®] TMA Silwet [®] L-7650 500Nyacol [®] 215	-0.4925 -0.4508 -0.4502 -0.4484
50%乙二醇+100ppm Cl^-	空白 500Nyacol [®] 215	-0.4966 -0.4838

[0093] [0093] 表 1 中给出的结果表明两种胶态二氧化硅产品,即 Ludox[®] TMA(天然的 pH 胶态二氧化硅,标称粒度 22nm)和 Nyacol[®] 215(胶态二氧化硅,标称粒度 4nm)是有效的铝腐蚀抑制剂。硅氧烷聚醚共聚物,Silwet[®] L-7650(MW = 3000 道尔顿,全 EO,侧链型硅氧烷聚醚共聚物)也是一种有效的铝腐蚀抑制剂。在该检测条件下,胶态二氧化硅 Nyacol[®] 215 是最有效的铝腐蚀抑制剂。

[0094] 实施例 2

[0095] 使用 Modified ASTM D1384 检测来评价所公开的抑制腐蚀的传热流体的抑制腐蚀作用。使用 52wt% 的二醇和 48% 的去离子水的基础溶液。根据表 2 列 1 来制备 5 个检测样品和空白。检测条件包括温度 88℃,而检测时间为 336 小时。一件铸铝试件和一件黄铜试件用来确定由与各种检测溶液接触而引起的腐蚀程度。注:负的质量损失值表明该试件样品在检测结束时重量增加。BZT 是苯并三唑。

[0096] 表 2

抑制剂	Al 质量损失 (mg)	黄铜质量损失 (mg)	Al 试件外观	Al 保护等级	溶液电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
空白	-2.1	47.1	16% 的表面局部腐蚀	3 = 最差	0.35
40ppm BZT	-3.8	1.0	70% 表面锈斑化	5	0.38
0.1wt% Silwet L-77	-2.6	33.9	25% 表面锈斑化, 少量局部腐蚀点	5	0.34
0.1wt% Silwet L-77 +40ppm BZT	-3.7	0.9	无明显腐蚀,光洁表面	10 = 最佳	0.38
0.1wt% Silwet L-7650	-3.3	73.1	12% 的表面局部腐蚀	4	0.38
0.1wt% Silwet L-7650 +40ppm BZT	-3.9	0.3	5% 表面锈斑化, 少量局部腐蚀点	7	0.36

[0097] 表 2 中所示的检测结果显示:(1) 两种 Silwet[®] 硅氧烷聚醚共聚物表面活性剂(L-77 和 L-7650) 不导电。溶液的电导率显示在将 0.1wt% 的表面活性剂添加到基础二醇传热流体中以后基本上没有变化。(2) 将 40ppm 的 BZT(苯并三唑)添加到基础传热流体溶液中也未引起溶液电导率任何重大变化。增加不大于 $0.03 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。(3) 铝的一般腐蚀速率全部都在 ASTM D1384 规定的可接受极限之内,即 $< 30\text{mg}$ 重量损失。质量测量表明,与空白溶液(即基础二醇-水传热流体溶液)相比,铸铝试件显示出所检测的全部抑制剂组合在铝局部腐蚀保护中都表现出改进。使用所公开的含 0.1wt% Silwet L-77 和 40ppm BZT 的抑制腐蚀燃料电池传热流体获得了最佳结果。0.1wt% Silwet L-7650 和 40ppm BZT 获得了次佳结果。这些结果说明所公开的含基于硅氧烷的表面活性剂和唑两者的腐蚀抑制剂在传热流体溶液中对防止铝局部腐蚀具有协同正效应。(4) 在没有 BZT 的溶液中,黄铜腐蚀速率全部高于容许极限,即可接受的质量损失规定是小于 10mg。

[0098] 实施例 3

[0099] 使用 Modified ASTM D1384 检测还评价了所公开的抑制腐蚀的传热流体的抑制腐蚀作用。使用 50vol% 的乙二醇和 50vol% 去离子水的基础溶液。根据表 3 列 1 制备两种检测样品和空白。检测条件包括温度 80℃,而检测时间为 336 小时。一件铸铝试件和一件黄铜试件用来确定由与各种检测溶液接触而引起的腐蚀程度。表 3 显示了试件质量损失数据。

[0100] 表 3

抑制剂 (ppm)	铸铝 (mg)	Al 3003 (mg)	黄铜 (mg)	不锈钢 (mg)	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
空白	-3.4	-0.7	20.4	0.0	0.16
200Ludox SK	2.4	0.2	12.9	0.1	0.26
400Ludox SK	3.6	0.4	8.7	0.1	0.38

[0101] 表 3 中所示的结果说明以下问题:(1) Ludox SK,一种天然的 pH 胶态二氧化硅产

品,标称粒度 12 纳米,可以在该检测条件下提供可接受的腐蚀保护。特别地,增加 Ludox SK 浓度,改善了黄铜的腐蚀保护。在该检测条件下,按照 ASTM D1384 试件质量损失规定,单独的 400ppm Ludox SK 足以以为铸铝、Al 3003、黄铜和不锈钢提供令人满意的腐蚀保护。(2) 在 200-400ppm 剂量水平,Ludox SK 使得溶液电导率增加极小。

[0102] 实施例 4

[0103] 确定所公开的基于硅氧烷的表面活性剂在降低 52wt% 二醇和 48% 水溶液的表面张力方面的能力。还检测了若干其它已知的有效降低表面张力的试剂。使用平板法,使用 Kruss K12 表面张力计,SN#96415 来测量表面张力。去离子水的表面张力的测量结果为 72.45,以检测该装置的准确性(与可接受值相比误差 0.5%)。结果示于表 4 中。还在 50wt% 的乙二醇和 50wt% 的去离子水中,使用若干所公开的基于硅氧烷的表面活性剂在不同表面活性剂浓度条件下进行类似的表面张力测量。结果示于表 5 中。

[0104] 表 4

添加剂	添加剂浓度 (%)	表面张力 (mN/m)
无	0	50.37
Silwet L-77	10	21.35
Silwet L-7657	10	23.82
Silwet L-7600	10	23.71
Dehypound HSC 5515	10	29.82
Silwet L-7650	10	24.46
Dow Corning 超级润湿剂 Q2-5211	10	21.44

[0105] 表 5

[0106] 实施例 4- 附加表面张力测量结果

[0107] 表面张力测量结果

[0108] 基础溶液 :50wt% EG 和 50wt% 去离子水

添加剂	Silwet L-7650	Silwet L-7657	Silwet L-77	Dow Corning Q2-5211
浓度 (mg/L)	平均表面张力 (mN/M)	平均表面张力 (mN/M)	平均表面张力 (mN/M)	平均表面张力 (mN/M)
0	51.2	48.82	53.7	55.52
45.5	41.49	30.4	28.81	30.32
115.4	34.48	28.74	25.84	25.99
166.7	33.21	28.24	24.29	24.66
205.9	32.41	27.94	23.45	24.03
250	32.37	27.62	22.86	23.39

[0109] 注：超级润湿剂 Q2-5211 是一种低分子量非离子硅酮聚醚类表面活性剂，可获自 Dow Corning of Midland, MI. Dehypound HSC 5515 是一种基于烷基多糖苷和非离子消泡剂的表面活性剂共混物，可获自 Cognis Corp. of Cincinnati, OH。

[0110] 如表 4 和 5 所示,所公开的基于硅氧烷的表面活性剂在降低基于二醇的传热流体的表面张力方面全都非常有效。在所检测的化合物中,在降低溶液表面张力方面, Silwet L-77 是最有效的。

