

## 耐水高温隔热材料的制备、性能及应用

简 洋, 姜勇刚, 冯军宗, 李良军, 胡艺洁, 冯 坚

(国防科技大学空天科学学院, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

**摘 要:** 高温隔热材料兼具耐高温、低密度和低热导等性能, 已广泛应用于航空航天、石油化工等领域, 然而, 高孔隙率使其极易吸水而导致隔热性能下降, 因此, 耐水高温隔热材料成为当前研究热点。本文综述了陶瓷纤维隔热瓦、陶瓷纤维隔热毡、氧化硅气凝胶 3 类常见高温隔热材料的耐水性能实现方法: 陶瓷纤维瓦大多采用高发射涂层增强高温稳定性与防水性; 陶瓷纤维毡通过静电纺丝和表面改性实现耐水性能; 氧化硅气凝胶则通过有机疏水基团改性和水热辅助干燥等方法提升耐水性。本文还指出现阶段耐水材料面临的挑战, 如开发更高温下使用的材料、简化耐水工艺、探索新型耐水隔热材料体系、进行材料智能设计和创新等, 并展望了未来发展方向。兼具耐水性的高温隔热材料将在更多场景中发挥优势, 实现更广泛应用。

**关键词:** 陶瓷纤维隔热瓦; 陶瓷纤维隔热毡; 气凝胶隔热材料; 耐水; 隔热

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0718-15

网络出版时间: 2024-12-27



随着世界工业、航空航天等领域的快速发展, 高温隔热材料面临着更为严格和多样化的要求<sup>[1-2]</sup>: 通常需要具备较低的热导率、较轻的密度、较高的机械强度<sup>[3]</sup>、更好的高温尺寸稳定性等优点。目前, 常见的高温隔热材料, 主要有陶瓷纤维隔热瓦、陶瓷纤维隔热毡<sup>[4]</sup>、氧化硅气凝胶<sup>[5-6]</sup>等, 其极高的微米和纳米孔隙抑制了气相传热<sup>[7]</sup>, 降低了固相热传导从而显示出优异的隔热性能, 在减少热量传递、提高能源利用效率方面发挥着关键作用。

然而, 由于水的热导率较高(常温下为  $0.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), 上述高孔隙率隔热材料的热导率会随着环境湿度的增大而升高<sup>[8]</sup>, 隔热性能下降<sup>[9-12]</sup>。例如, 与液态水直接接触后, 在毛细管力的作用下氧化硅气凝胶的纳米多孔结构会发生坍塌<sup>[13]</sup>, 使隔热性能降低甚至失效。对许多要求材料在潮湿或淋雨环境下兼具隔热性能的应用场景不利, 例如, 需长期经受雨淋的建筑外墙、高水位和多雨雪季节地区的石油化工高温直埋管道、需穿越云层的高速飞行器<sup>[14]</sup>等, 阻碍了上述材料在高温隔热领域的发展和應用。为了克服高温隔热材料因易吸水而导致隔

热耐久性性能下降的问题, 国内外研究者通过涂层改性、共溶胶法、化学气相沉积(CVD)等方法, 对高温隔热材料进行耐水化研究, 取得了显著进展。

本文对当前常用的耐水陶瓷纤维隔热瓦、陶瓷纤维隔热毡、氧化硅气凝胶 3 类常见高温隔热材料进行系统阐述, 介绍了其耐水性能实现方法(见图 1)、性能以及材料在不同领域的应用现状, 对耐水高温隔热材料的发展趋势进行展望, 为未来的研究方向提供参考。

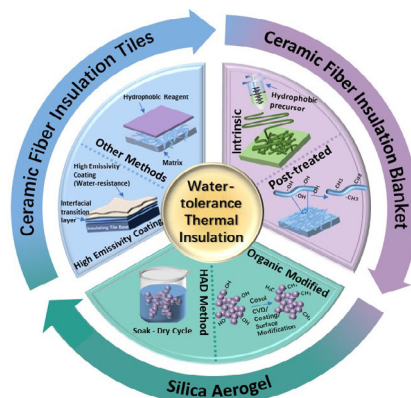


图 1 耐水高温隔热材料的制备方法

Fig. 1 Preparation methods of water resistant high temperature insulation materials

收稿日期: 2024-08-29。 修订日期: 2024-10-08。

基金项目: 湖南省重点研发计划项目(2022GK2027); 湖南省自然科学基金(2023JJ30632); 国防科技重点实验室基金(6142907230101)。

第一作者: 简 洋(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 姜勇刚(1979—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-08-29.

Revised date: 2024-10-08.

First author: JIAN Yang (2000—), female, Master candidate.

E-mail: yang\_jane19@163.com

Correspondent author: JIANG Yonggang (1979—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jygemail@nudt.edu.cn

# 1 耐水陶瓷纤维隔热瓦的制备

陶瓷纤维隔热瓦是一类由耐高温的陶瓷纤维(如硅酸盐纤维、氧化铝纤维、莫来石纤维、硼硅酸盐纤维等)经过原料混合、成型、干燥、烧结及后处理等多个步骤制成的刚性多孔材料。它以其优良的隔热性、轻质特性和出色的耐久性著称,是美国航天飞机和 X 系列飞行器大面积及特殊部位大量应用的热防护材料<sup>[15]</sup>。

第一代陶瓷纤维隔热瓦是由全石英纤维为主要组成的 LI 隔热瓦(可耐受室温至 1260 °C 条件下 100 次循环<sup>[16]</sup>); 第二代隔热瓦 FRCI 由石英纤维、硼硅酸铝纤维和少量碳化硅作为遮光剂构成, 目前陶瓷纤维隔热瓦已发展至第三代, 分别是: 可在 1530 °C 重复使用<sup>[17]</sup>的 3 层纤维复合增强隔热瓦: 氧化铝增强热屏蔽材料 AETB、尺寸稳定性更好, 力学性能更优异的高温特性材料 HTP、热导率进一步降低的含硼隔热瓦 BRI。

隔热瓦具有密度低、孔隙率高等优点, 但同时呈现出脆性大、易吸水等不足<sup>[18]</sup>。为了改善上述问题, 对于耐水隔热瓦的研究均聚焦在连续性涂层方面, 它不仅能够有效防水、耐冲击、抗热震, 还需具备高辐射率<sup>[19]</sup>, 从而满足飞行器在严苛使役环境下耐水、隔热和可重复使用的要求。目前, 高发射涂层主要由提高辐射性能的发射剂(也称辐射剂)、与发射剂和基体结合的高温黏结剂以及其他添加剂组成<sup>[20]</sup>。对于陶瓷纤维隔热瓦的耐水实现方法, 可分为高发射率涂层和其他耐水方法 2 类。

## 1.1 高发射率涂层

高发射率涂层可在隔热瓦表面形成一层致密结构, 在表面受热时, 不仅可以辐射掉大部分入射热量, 同时还可以防止外部的水进入内部多孔结构, 以此来提高隔热瓦的耐水性。陶瓷纤维隔热瓦高辐射率涂层的研究历经单相玻璃层、反应固化玻璃层、纤维增韧隔热涂层、高效钽基涂层、氧化物高发射涂层等, 国内外进行了大量的研究工作。

早在 1976 年, NASA 便提出在低密度石英纤维隔热瓦上制备双组分<sup>[21]</sup>和 3 组分<sup>[22]</sup>覆硅胺釉涂层的方法来制备耐水隔热瓦, 上述 2 种涂层制得的隔热瓦表面致密, 避免单一组分缺陷问题, 具有高发射率和良好的耐水性能。但涂层制备过程需要重复煅烧, 容易造成基体变形, 导致涂层的抗热震性能不足。而后, 成分和工艺改进的反应固化玻璃涂层 RCG<sup>[23]</sup>、纤维增韧隔热涂层 TUFI<sup>[24]</sup>等涂层均成功

用于美国航天飞机中。上述可重复使用的耐水陶瓷纤维隔热瓦, 必须在执行不同飞行任务期间进行检查, 并再次注入硅氧烷进行防水<sup>[25]</sup>。随后, 对于陶瓷纤维隔热瓦的耐水涂层研究进展至高效钽基涂层 HETC<sup>[26]</sup>, 通过调整二硅化钽、二硅化钼(用于抑制钽化合物的氧化)、六硼化硅、硼酸盐的比例, 可形成功能梯度结构, 由该涂层制得的隔热瓦具有高抗冲击性, 使用温度高于 1650 °C。

目前, 高发射率涂层的研究向着多层复合以及梯度功能涂层方向发展, 制备多层结构以适应基体与涂层的匹配度是目前研究较多的领域, 如图 2 所示, MoSi<sub>2</sub> 与 SiC 在高温下发生反应形成 Mo<sub>4.8</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>0.6</sub>(式 1), 而由式(2)可知, 熔融态的 SiO<sub>2</sub> 能有效填补涂层表层产生的裂缝与孔隙<sup>[27]</sup>。

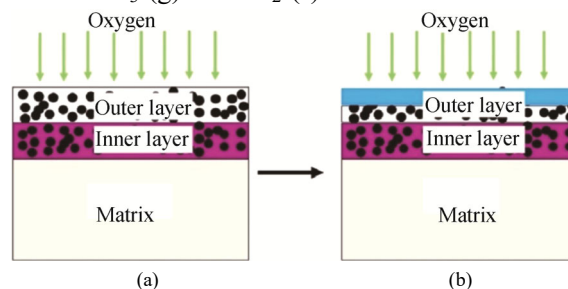
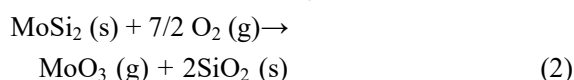
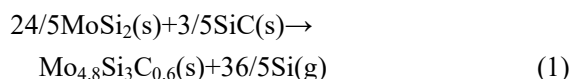


图 2 MoSi<sub>2</sub> 双层过渡涂层形成过程<sup>[27]</sup>

Fig. 2 Formation process of MoSi<sub>2</sub> double-layer transition coating<sup>[27]</sup>

裴雨辰等<sup>[28]</sup>制得了一种表面钝化的氧化铝纤维刚性隔热瓦多层复合材料, 由多孔氧化铝纤维基体、表面钝化氧化铝致密陶瓷层、高发射率热障涂层、低催化系数玻璃外层构成, 高发射率涂层实现了耐水性能, 可长时间耐受 1600 °C 高温且可重复使用。关克田等<sup>[29]</sup>公开了一种氧化铝连续纤维夹层结构柔性隔热瓦的制备方法, 采用缝合氧化铝连续纤维布表层与氧化铝连续纤维毡中间层, 涂覆辐射剂(二硅化钼、碳化硅或硼化硅其一或组合)和填料(金属硅粉、碳化硅纤维、氧化铝纤维其一或组合)混合的表面涂层达到耐水耐高温的性能。其所述的隔热瓦可在 1650 °C 高温下工作 100 h, 具有优异的耐久性、成型性、稳定性、高辐射性和耐水性能。

梯度涂层可显著改善涂层与基体热膨胀系数不同而导致受热时膨胀程度不匹配而开裂、剥落的问题。孙陈诚等<sup>[30]</sup>以 MoSi<sub>2</sub> 和玻璃料等制备高辐射涂

层并应用于隔热瓦表面,基体的孔隙被涂层所填充,表面光滑,具备致密的梯度结构,水滴能够长时间停留,不易渗透,防水效果在辐射系数大于 0.85 时更优。Shao 等<sup>[31]</sup> 设计了添加  $\text{SiB}_6$  的  $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$ -硼硅酸盐玻璃多相梯度涂层(包括顶部致密玻璃层、表面多孔涂层和界面过渡层),顶部的致密涂层具有防水和抗氧化的双重功能,而多孔涂层则旨在提升附着力和抗热震性,梯度涂层与基体附着良好。

## 1.2 其他耐水方法

除高发射率涂层外,研究者也采用表面疏水改性、无高发射率的涂层或两者结合的方法来实现陶瓷纤维隔热瓦的耐水性能。

肖沅谕等<sup>[32]</sup>在制得的隔热瓦试样表面刷涂 WPS-5 疏水试剂,隔热瓦疏水处理后有较低的吸水率(0.33%)和稳定的介电常数,并且在湿热条件下其介电性能和稳定性仍优异(见图 3a 和图 3b)。Yang 等<sup>[33]</sup>在石英纤维隔热瓦基体上通过烧结得到玻璃相的方法,制得无放射性、具有良好防水性能  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃涂层。程洪浩等<sup>[34]</sup>采取疏水改性与涂层结合的方法:先用六甲基二硅氮烷溶液对隔热瓦表面进行疏水改性,再喷涂改性有机硅树脂的方法,如图 3c~图 3f,隔热瓦表面形成一层致密的表面防水涂层,涂层同时起到使基体的表面强度提升的作用。

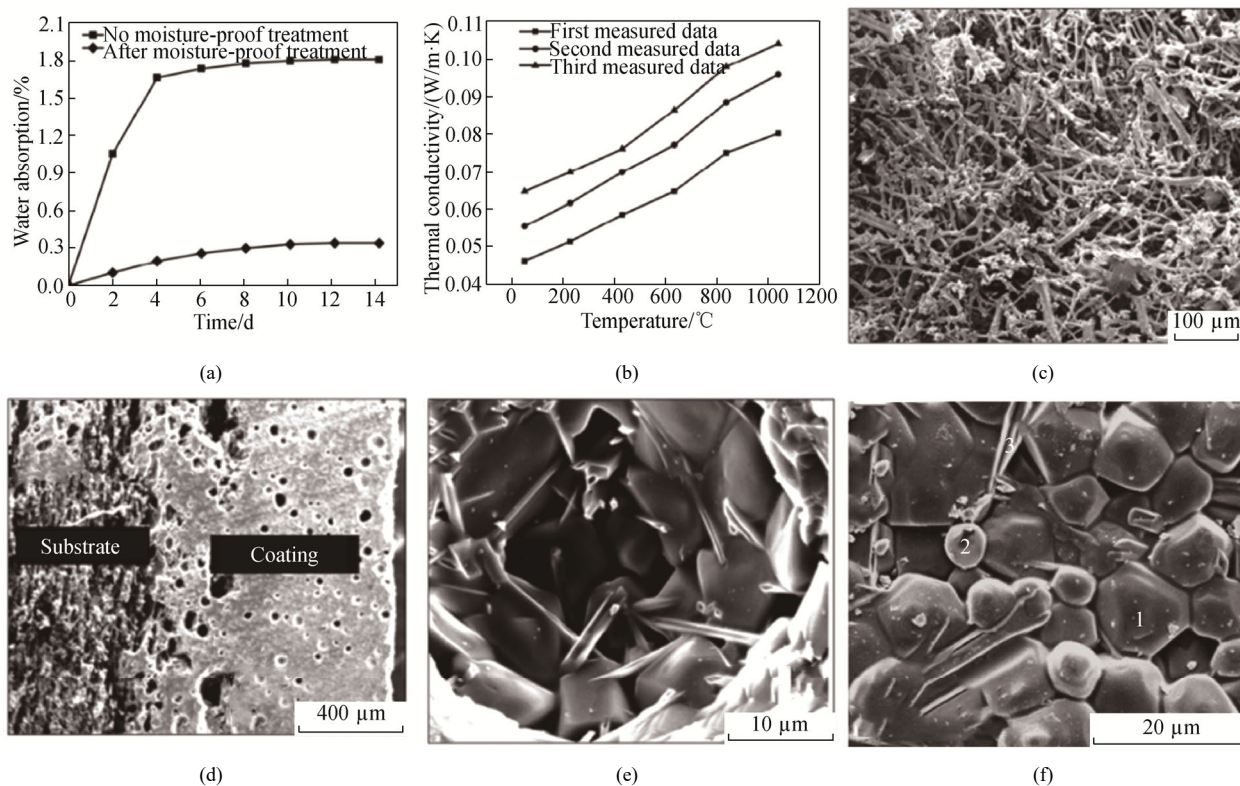


图3 石英纤维瓦(a)在 40 °C 和 90% R.H. 下吸水率随时间的变化, (b)导热系数和温度曲线<sup>[32]</sup>;  $\text{SiO}_2$  纤维瓦 SEM 照片(c)基材, (d)涂层试样截面, (e)涂层内部孔隙, (f)涂层表面俯视图<sup>[33]</sup>

Fig. 3 Quartz fiber tile (a) Water absorption varies with time at 40 °C and 90% R.H., (b) Thermal conductivity and temperature curves<sup>[32]</sup>; SEM images of  $\text{SiO}_2$  fiber tile (c) substrate, (d) cross section of the coated sample, (e) a pore inside the coating, (f) top view of the coating surface<sup>[33]</sup>

陶瓷纤维隔热瓦已历经三代的发展,目前研究多集中于发射率和抗氧化性能的提升。高发射率涂层增强了陶瓷纤维隔热瓦的辐射散热能力,提高热防护效率,使其具备一定抗冲刷性和耐水性,多应用于飞行器高温环境(>1200 °C)的热防护;表面疏水改性、无高发射率的耐水涂层适用于普通场景下的隔热,制备方法简单,也具有一定的表面强化功能。

陶瓷纤维隔热瓦耐水性能实现方法的相关研究

并不多且仍集中于涂层的方法,且对于涂层的防水性能未见系统的测试和分析报道。另外,涂层与基体的结合也很重要,研究者们多采用多层或多组分涂层来改善材料的表面性能,功能梯度涂层也是目前研究的新领域。

## 2 耐水陶瓷纤维隔热毡的制备

陶瓷纤维隔热毡是一种由高纯度陶瓷纤维材料

制成的、具有优良隔热性能的柔软毡状材料, 具有耐高温、低密度、可弯曲、易安装等优点, 使其在包括航空航天在内的多个领域广泛应用<sup>[35]</sup>。

相较于传统陶瓷纤维毡, 耐水陶瓷纤维隔热毡在接触水分或潮湿环境时仍能保持优异的隔热、保温等效果。近年来, 制备耐水纤维毡的方法从涂层逐渐扩展至表面修饰、化学气相沉积(CVD)等, 应用领域也由航空航天扩大至化工工业隔热, 如炉窑、石化等。关于耐水陶瓷纤维毡, 可按照耐水性能实现方法分为本征耐水陶瓷纤维毡和后处理陶瓷耐水纤维毡 2 种类型。

## 2.1 本征耐水陶瓷纤维毡

本征耐水陶瓷纤维毡是指其自身固有的、不需要额外处理而得到的耐水陶瓷纤维毡。静电纺丝制备本征耐水陶瓷纤维毡成为近年来研究的热点, 该方法一般步骤是通过配制前驱体溶液、喷丝、固化等过程, 在材料表面形成特殊的微纳结构, 从而实现耐水性能。

余煜玺等<sup>[36]</sup>以聚碳硅烷为前驱体, 通过静电纺丝后热解得到柔性碳化硅纤维毡, 在 1200 °C 无明显

的质量损失, 水接触角大于 130°, 并给出疏水性的原因是纤维毡中固有的层次微纳米结构的结合。如图 4 所示, Peng 等<sup>[37]</sup>使用静电纺丝得到 YSZ/SiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜, 基于纤维各向异性和孔洞状态而达到疏水性且高温处理后仍能保持其疏水性, 具有极高的力学性能[纤维膜拉伸强度达(5.9±0.8) MPa]。

在静电纺丝过程中, 还常采用掺杂金属的方法制备耐水纤维毡。Murillo 等<sup>[38]</sup>采用静电纺丝技术, 利用银纳米颗粒(AgNPs)在纺丝聚合物基体(PEO/CS/AgNPs)内的充分分布, 依靠化学还原合成工艺, 逐步进行浸涂工艺。纳米纤维毡外表面的 AgNPs 使其润湿性发生了重要变化, 具有固有的疏水性, 其水接触角值从 23.4°±1.3°(PEO/CS)变化到 97.7°±5.3°(PEO/CS/AgNPs); Chen 等<sup>[39]</sup>通过静电纺丝技术成功合成了含有聚丙烯酸-丙烯酰胺共聚物的醋酸纤维素纳米纤维薄膜[CA-P(AA-AM)], 并进一步引入了金属离子, 制备出了 CA-P(AA-AM)-金属离子复合纳米纤维膜。这一改性过程显著提升了膜的表面疏水性, 对于优化提升纳米纤维膜的耐水和力学性能具有重要意义。

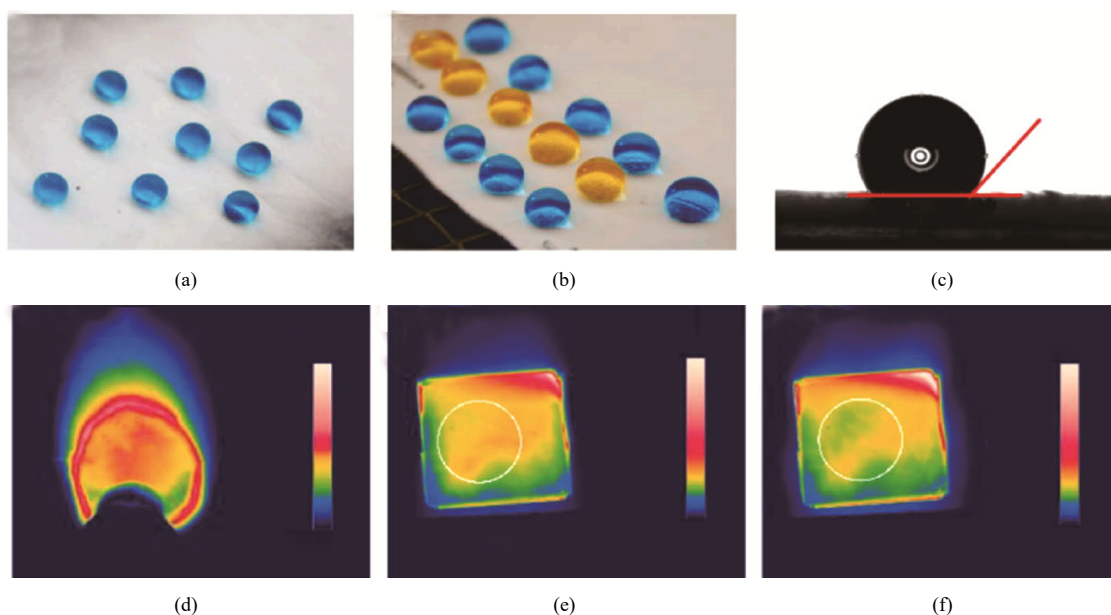


图 4 YSZ/SiO<sub>2</sub> 纳米纤维膜 (a~c)热处理至(a)1000 °C, (b)1200 °C后的 YSZ/SiO<sub>2</sub> NFMs 疏水照片, (c)热处理至 1200 °C 后的 YSZ/SiO<sub>2</sub> NFMs 接触角; (d~f)YSZ/SiO<sub>2</sub> NFMs 冷表面红外图像, (e)60 s 后, (f)180 s 后<sup>[37]</sup>

Fig. 4 (a-c)Hydrophobic photographs of YSZ/SiO<sub>2</sub> NFMs, after heat-treated to (a) 1000 °C, (b) 1200 °C, (c) Contact angle of YSZ/SiO<sub>2</sub> NFMs after heat treatment to 1200 °C; (d-f) infrared image of the cold surface of YSZ/SiO<sub>2</sub>NFMs, (e) after 60 s, (f) after 180 s<sup>[37]</sup>

静电纺丝法可以制备细直径、比表面积大的耐水陶瓷纤维毡, 同时还可对纤维的排列进行定向控制, 对于改善纤维毡的耐水性能有着良好的优势。但静电纺丝技术需要维持精细的电场和拥有稳定的

液体喷头, 以确保制造出高质量的纤维毡。同时, 许多工艺参数也需要进行严格控制, 如溶液浓度、流量、抽风速度、环境湿度和温度等。这种多因素交互作用和保证一致性的要求使得静电纺丝技术的

设备复杂度较高。未来本征耐水陶瓷纤维毡的研究方向会向着更多功能化、优化生产工艺、拓展其更多的应用领域的方向发展。

## 2.2 后处理耐水陶瓷纤维毡

后处理耐水陶瓷纤维毡是指材料经过涂层、化学气相沉积、表面修饰等表面后处理方法获得的耐水陶瓷纤维毡。

同上述耐水陶瓷隔热瓦一样,实现陶瓷纤维隔热瓦的耐水性能研究也从涂层开始。美国专利 US4151800<sup>[40]</sup>提出在纤维毡外层采用涂有二氧化钛颜料的有机硅树脂,这种涂层不仅具备防水功能,还因其独特的热光学性能,确保了空气动力学的流

畅性,适用于航天器中温度不超过 480 °C 的区域。陶瓷纤维柔性隔热毡表面的热防护涂层经历了 DC92、C-9、PCC 等几代的改进<sup>[41]</sup>: DC92 通过气相沉积技术,在涂层表面应用甲基三甲氧基硅烷与醋酸的混合溶液作为疏水剂,以实现特定的防水性能;为了改进 DC92 涂层在辐射率方面缺陷,研发了 C-9 涂层。C-9 涂层由胶态硅溶胶与不定形的 SiC 或 SiB<sub>6</sub> 构成,采用异丙醇作为溶剂,显著提升了涂层的辐射率性能;PCC 则改进了耐温性不足的问题。

图 5 对比了 PCC 和 C-9 涂层随温度变化的规律。由图 5 可以看出, PCC 涂层较 C-9 涂层辐射率更高,耐温性更佳。

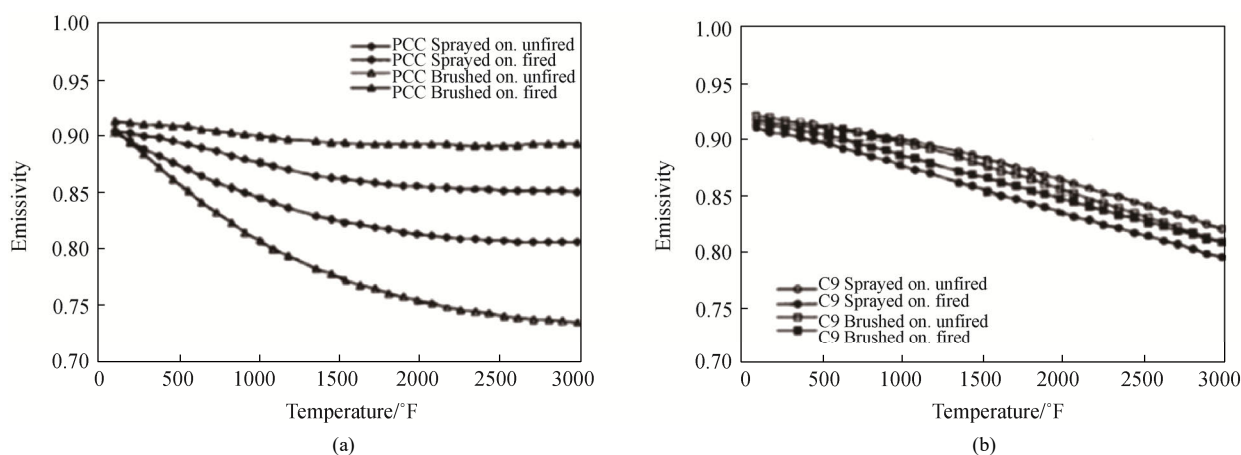


图 5 (a)PCC 涂层 (b)C-9 涂层辐射率随温度变化曲线<sup>[41]</sup>  
Fig. 5 (a) PCC coating (b) C-9 coating emissivity curve with temperature<sup>[41]</sup>

近年来,后处理纤维毡的实现耐水性能的方法也从涂层扩展到包括表面改性、化学气相沉积等在内的各种表面处理手段。许多研究致力于将陶瓷纤维毡表面改为疏水疏油性,从而应用于原油泄露清理。Guo 等<sup>[42]</sup>以聚乙烯醇(PVA)与硅胶共混溶液为原料,通过氟烷基硅烷(FAS)改性静电纺纯氧化硅纳米纤维毡。经 FAS 修饰后,纤维毡的表面润湿性由亲水亲油性转变为疏水性和疏油性,其最大水接触角为 154°,油接触角为 144°,且在高温 450 °C 的环境下,这种材料依然能够保持其优异的双疏性。Hua 等<sup>[43]</sup>采用四氯硅烷(SiCl<sub>4</sub>)和三甲基氯硅烷[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>ClSi],通过一步气相沉积反应,在陶瓷纤维表面形成低表面能甲基化的氧化硅化合物的同时,构建出粗糙结构,也可使材料表面由两性性转变为双疏性。相关研究为液-液和气-液相中油污染的去除提供了一种有效且可持续的环保解决方案。

此外,耐水陶瓷隔热纤维毡与其他材料复合后可改善其力学性能,从而更好地应用于不同需求领域。Huang 等<sup>[44]</sup>将双网络聚酰亚胺和与石英

纤维毡结合(见图 6),开发出一种具有较好的力学机械性能(可逆弯曲 15%、压缩 60%应变)、高疏水性、低密度隔热柔性复合材料(PI/QFF-P5),在高温条件下兼具热防护和可逆变形的能力,作为柔性隔热材料在航天探索的宽温度范围展现出巨大应用前景。

静电纺丝法制备本征耐水陶瓷纤维毡具有生产效率高、可精细调控等优点,可制备出不同性能的耐水陶瓷纤维毡,但工艺环境要求较高,设备较为复杂;通过特定的后处理工艺(涂层、CVD、表面改性)等,可以在纤维表面或内部形成耐水层或引入耐水基团,从而显著提高纤维毡的耐水性能。后处理工艺还可以增强其他性能,如强度、韧性、耐磨性等,且可以根据具体需求选择不同的后处理方法和工艺参数,这有助于拓宽耐水陶瓷纤维毡的应用领域,提高其整体性能。

耐水陶瓷纤维毡在长时间使用过程中,其表面的耐水性可能会因为环境、摩擦、洗涤等因素而逐渐减弱。改善柔性陶瓷纤维毡耐水性能的持久性是

未来研究的方向之一。耐水陶瓷纤维毡在追求高耐水性的同时,也需要保持足够的力学性能以满足实

际应用需求。如何在保证耐水性的同时提高力学性能,也是未来耐水纤维毡研究中面临的问题。

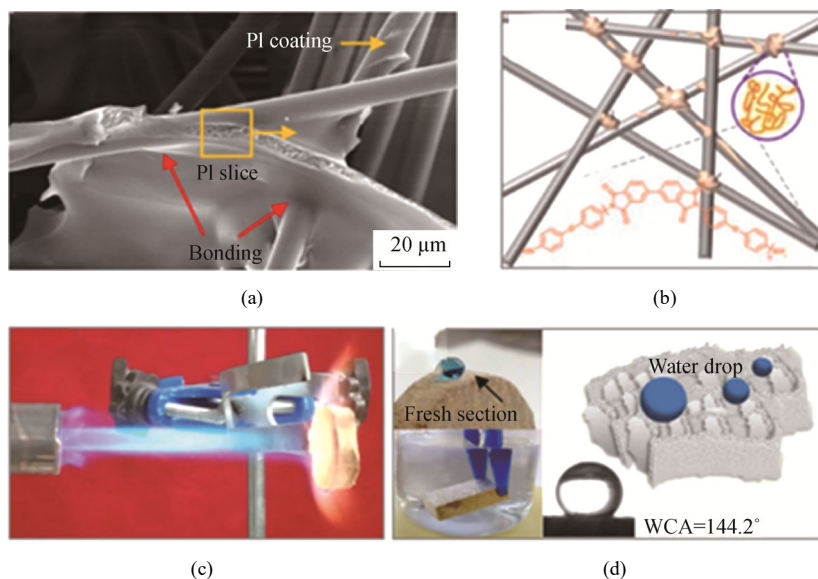


图 6 (a)PI/QFF-P5 的 SEM 照片; (b)PAA 浸渍纤维示意图; (c)PI/QFF-P5 对 1200 °C 火焰的热防护; (d)水滴和浸渍润湿过程,以及 PI/QFF-P5 的疏水行为<sup>[44]</sup>

Fig. 6 (a) SEM images of PI/QFF-P5. (b) Schematic of fibers impregnated by PAA. (c) Thermal protection from 1200 °C flame by PI/QFF-P5. (d) Water dropping and immersion wetting processes, and the hydrophobic behavior of PI/QFF-P5<sup>[44]</sup>

### 3 耐水氧化硅气凝胶隔热材料的制备

氧化硅( $\text{SiO}_2$ )气凝胶是一种具有纳米多孔网络结构的轻质固态材料,以其高孔隙率、低密度、低热导率在隔热领域受到广泛关注。 $\text{SiO}_2$ 气凝胶的制备通常需要经历溶胶-凝胶、老化、干燥等步骤。通过溶胶-凝胶过程使前驱体获得初步的纳米结构凝胶骨架,再经过干燥将湿凝胶中的液体置换成气体<sup>[45]</sup>,从而得到 90%以上体积均为空气的、具有纤细骨架结构的轻质低密度氧化硅气凝胶材料,在航空航天<sup>[46]</sup>、工业窑炉等领域成为隔热材料的首选。然而, $\text{SiO}_2$ 气凝胶纤细的纳米多孔结构也会因水的表面张力而被破坏,进而导致隔热性能衰退。

#### 3.1 氧化硅气凝胶遇水性能衰变机理

关于水对气凝胶的微观结构产生的影响及机理,杨海龙等<sup>[47]</sup>对比了氧化硅气凝胶在无水乙醇和去离子水中浸泡并进行常温常压干燥的微观结构变化:在气凝胶水浸泡后固相热导率增大约 1 倍,固体骨架本征热导率升高 64%(乙醇浸泡后性质基本不变),颗粒间接触面积增大,并指出这可能是由于发生了氧化硅溶解-再沉淀的过程所致。

对于气凝胶在不同潮湿程度环境下的变化也有相关研究。Miner 等<sup>[48]</sup>将氧化硅气凝胶暴露于不同的环境湿度下,以探究其力学性能和表面性质的变

化,环境相对湿度由 12%~70%变化过程中,气凝胶的质量、杨氏模量、不可恢复应变都有不同程度的增加,当相对湿度达到 70%以上时,样品完全失效。为探究水蒸气对非晶硅纳米颗粒的热阻影响,Meng 等<sup>[49]</sup>用非平衡分子动力学模拟(NEMD)进行研究。

图 7 为包围液态水层的无定形硅板的模拟快照,由图 7 可见,黄色和红色球分别代表硅原子和氧原子,绿色球代表板面硅醇的氢原子,水分子中的氢原子则以白色球显示。NEMD 分析结果表明,在水蒸气环境下,纳米颗粒表面硅烷醇基团的形成使颗粒间液桥增大,导致热阻降低,当相对湿度超过 15%(环境湿度),热阻降低趋缓。

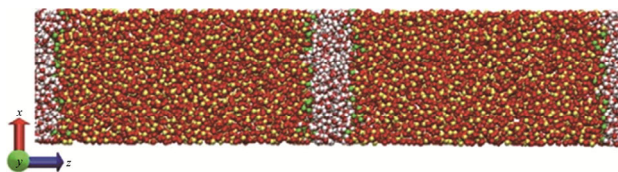


图 7 包围液态水层的无定形硅板的模拟快照<sup>[49]</sup>

Fig. 7 A simulated snapshot of an amorphous silicon plate that surrounds a layer of liquid water<sup>[49]</sup>

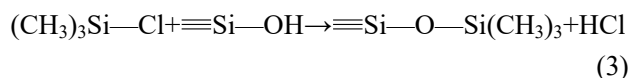
有关耐水和亲水气凝胶的差异,Wagh 等<sup>[50]</sup>比较了 MTMS(甲基三甲氧基硅烷)修饰的疏水气凝胶和亲水气凝胶理化性质的不同,疏水气凝胶(80%)光透过率小于亲水气凝胶(95%),在 200 °C 时失去疏

水性。亲水气凝胶吸水迅速, 5 min 内质量可达 4~5 倍, 而疏水气凝胶即使置于水面 1 年, 吸附量也仅小于自身质量的 2%。

总之, 水对气凝胶理化性质的影响在于增大了颗粒间的接触, 且环境湿度增大会导致气凝胶的隔热性能下降甚至失效, 而经表面修饰后的耐水气凝胶对于水的敏感程度明显小于普通的亲水气凝胶。但有关气凝胶理化性质与水作用之间的关系规律研究并不多, 气凝胶遇水的性能衰减机理也并未有明确的结论和阐述。

根据气凝胶耐水性能实现的原理, 气凝胶耐水实现方法可分为 2 类, 分别是有机疏水基团改性法和水热辅助干燥法。有机疏水基团改性法制得的耐水气凝胶性能来源于其表面包括碳氢化合物、卤素和硝基的大量疏水基团, 如式 3(以三甲基氯硅烷为例), 目前, 大部分研究工作中使用的较为有效的疏水性改性策略是在气凝胶表面将疏水性 Si—R(R 为 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 等)取代亲水性—OH 基团的方法来降低水对气凝胶结构的影响<sup>[51]</sup>; 而水热辅助干燥法则是通

过增强气凝胶骨架使其具备耐水性能, 经受泡水—烘干循环但结构不受到破坏, 仍旧较好的保持隔热性能。



### 3.2 有机疏水基团改性的制备方法

#### 3.2.1 共溶胶法

共溶胶法是将硅氧烷溶液和含有疏水基团的有机化合物混合作为功能性前驱体, 进行溶胶—凝胶反应直接形成疏水气凝胶的过程。在这个过程中, 极性较弱的甲基基团替换表面极性较强的羟基基团, 减少表面羟基基团的含量, 降低气凝胶表面在潮湿环境下氢键的形成, 最终形成疏水气凝胶。通常使用 TEOS(硅酸乙酯)/TMCS(三甲基氯硅烷)、MTMS/TEOS、TMOS(四甲氧基硅烷)/TMES(三甲基乙炔基硅)等共前驱体制备耐水氧化硅气凝胶<sup>[52]</sup>。例如, Pisal 等<sup>[53]</sup>以 MTES 和 TEOS 为共前驱体, 通过调控二者摩尔比 ( $M=0\sim0.75$ )来测试其性能变化, 发现  $M=0.75$  时疏水性能最好(疏水角 170°)。

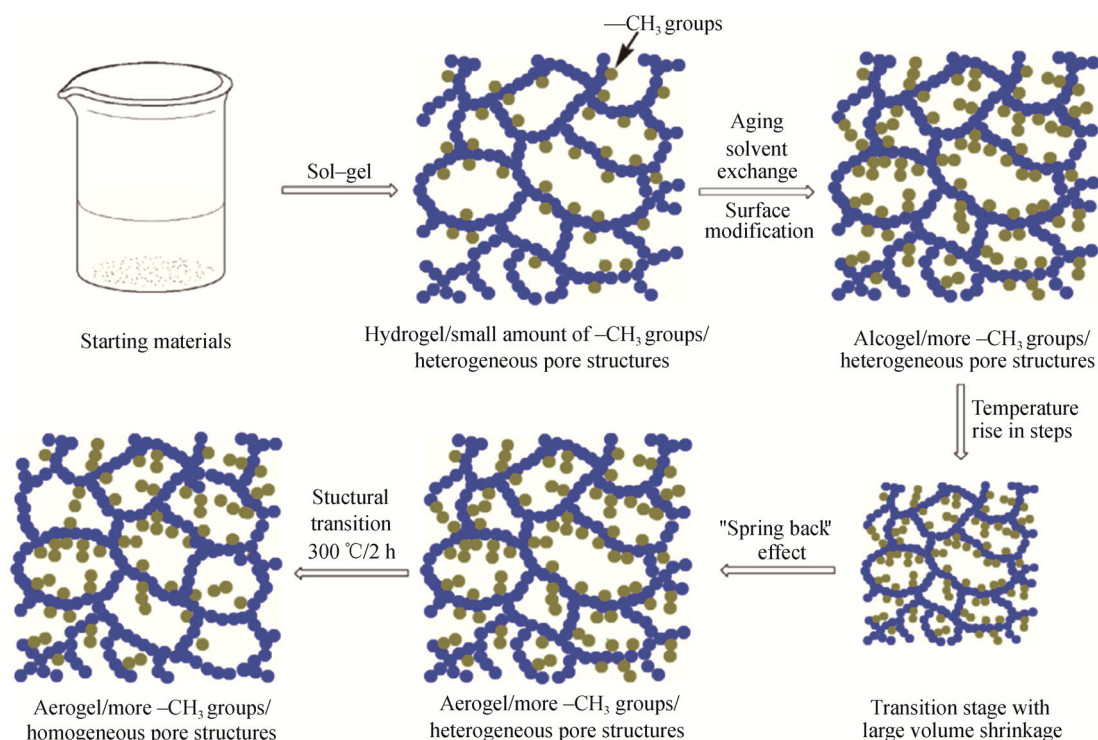


图 8 共溶胶法制备气凝胶过程(常压干燥)<sup>[54]</sup>

Fig. 8 Aerogel preparation process by common precursor method(ambient pressure drying)<sup>[54]</sup>

Wu 等<sup>[54]</sup>利用共前驱体法使 MTMS 和 TEOS 发生水解和缩合制备得到柔性疏水氧化硅气凝胶, 如图 8, MTMS 的每个单体均含有 1 个无法水解的甲基基团(—CH<sub>3</sub>)及 3 个能够水解的甲氧基(—OCH<sub>3</sub>),

TEOS 则具备 4 个均可水解的乙氧基(—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), MTMS 前驱体的—CH<sub>3</sub>基团在溶胶—凝胶过程中保持不变, 进而提供一定的疏水性和柔性。

Wu 等<sup>[54]</sup>以 MTMS 和 TEOS 为共前驱体, 制备

了高透光率(约 90%)和高疏水性的氧化硅气凝胶,得到的气凝胶的氧化硅颗粒直径在 20~30 nm 左右,疏水角可达 153.9°且具有良好的柔韧性。

Zhang 等<sup>[55]</sup>采用溶胶-凝胶法及常压干燥法,以 MTMS 为前驱体,PP 毡为增强相制得了疏水氧化硅气凝胶复合材料,导热系数仅为  $0.020 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,在 450 °C 具有稳定的疏水性,疏水角为 152.8°。共溶胶法可以省去表面修饰的步骤,但结构较为脆弱,且在引入功能性前驱体的过程中,因含有一定的有机疏水基团,可能会对其他性能如隔热性、防火性等产生一定的影响。因此,在制备过程中需要综合考虑各种性能之间的平衡。

**3.2.2 后处理法** 后处理耐水气凝胶是指在气凝胶制备完成后,通过一系列的后处理步骤,增强其耐水性能,从而得到能够在潮湿环境中保持优良性能的气凝胶材料。

在气凝胶的后处理过程中,可以采用多种方法来提高其耐水性,目前常用的后处理方法包括化学气相沉积、表面修饰、涂层改性、热处理等。其基本原理是,通过后处理减少气凝胶表面的亲水基团含量,从而达到耐水性能。

#### 1) 化学气相沉积

化学气相沉积方法是将湿凝胶暴露于含有一  $\text{CH}_3$  的蒸汽中,使其表面的亲水性  $-\text{OH}$  经历脱水 and 缩合步骤,将  $\text{Si}-\text{OH}$  转化为  $-\text{CH}_3$  基团以获得疏水性,赋予其耐水的特性。

已有许多研究聚焦于通过气相疏水改性技术,旨在显著提升气凝胶的疏水性能<sup>[56]</sup>。Zhao 等<sup>[57]</sup>将疏水氮化硼(BN)通过 CVD 沉积到  $\text{SiO}_2$  气凝胶表面(见图 9),沉积层有降低气凝胶的表面能、抑制  $\text{SiO}_2$  结晶从而提高材料热稳定性的作用,制得的材料表面接触角达到 144.3°,疏水破坏温度可达 700 °C;Wang 等<sup>[58]</sup>将明胶物理凝胶与甲醛交联反应随后冷冻干燥得到明胶-甲醛(cGel)气凝胶,采用甲基三氯硅烷(MTCS)进行热化学气相沉积,这种材料以其卓越的弹性、柔顺性和耐水性脱颖而出,被视为大规模清除海洋油污的高效吸附剂。

微纳陶瓷纤维经组装成轻质、高孔隙纤维气凝胶,能有效利用其柔韧性和低热导特性,克服传统陶瓷隔热纤维的脆性和高热导缺陷<sup>[59]</sup>; Tong 等<sup>[60]</sup>引入一种独特的低温(100 °C)化学气相沉积法(LTCVD),在  $\text{NH}_3$  的催化下实现了纳米纤维之间的交联,强化了  $\text{SiO}_x$  涂层和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  气凝胶的框架,获得了具有超弹性和疏水性的气凝胶复合材料。

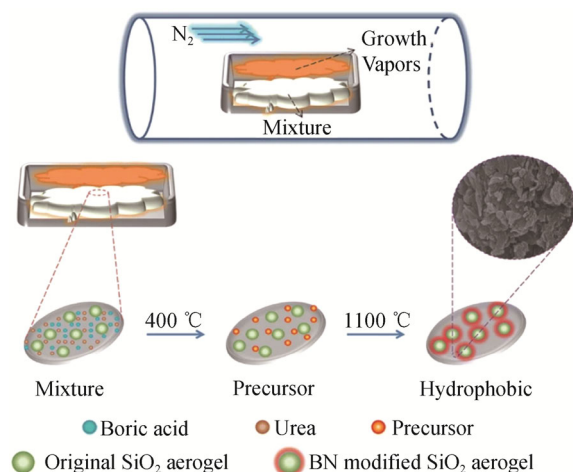


图 9 CVD 法在  $\text{SiO}_2$  气凝胶颗粒表面沉积 BN 膜的过程<sup>[57]</sup>

Fig. 9 The process of deposition BN film on the surface of  $\text{SiO}_2$  aerogel particles by CVD method<sup>[57]</sup>

#### 2) 表面修饰

耐水气凝胶表面修饰原理主要是通过改变其表面的化学性质,增加其非极性基团的比例,从而减少与水分子之间的相互作用,实现表面的耐水性。通常通过使用能与羟基发生反应的疏水性化合物(称为表面改性剂)来实现。在气凝胶的制备过程中,可以添加含有长链烷基(如甲基、乙基等)的硅烷偶联剂。这些硅烷偶联剂的一端可以与气凝胶表面的羟基发生化学反应,形成共价键,而另一端则带有非极性的长链烷基。这样,通过化学反应,气凝胶表面的羟基被非极性的长链烷基所取代,从而实现了表面的疏水化。

表 1 为不同表面改性剂的耐水耐高温性能。由表 1 可知,Rao 等<sup>[61]</sup>使用了 10 种有机硅烷化合物对氧化硅气凝胶进行表面改性处理并对比其疏水性和物理性质,发现当覆盖表面的烷基数量逐渐增多时接触角也随之呈现增大的趋势,275 °C 条件下所有疏水剂均能保持稳定,但 HMDZ 和其他三烷基有机硅烷有更高的热稳定性(300 °C)。Sanz-Moral<sup>[62]</sup>等更精确地选择了 TMES、OTES、CTMS 3 种疏水剂,发现改变操作压力也可以改变气凝胶的疏水功能化程度。

Shi 等<sup>[63]</sup>探究影响  $\text{SiO}_2$  气凝胶的光学透明性的因素,用六甲基二硅氮烷(HDMS)作为疏水剂,并特别关注疏水剂的浓度与样品性能的关系,发现 HDMS 浓度的变化对高透明  $\text{SiO}_2$  气凝胶的微观结构和性能并未产生明显的影响,该材料在航空航天观测窗有良好的应用前景。

Zhao 等<sup>[64]</sup>用 HMDZ 作为表面改性剂,提出了

一种利用两步溶胶–凝胶和常压干燥法相结合的绝热疏水氧化硅气凝胶粉的制备策略，制得的气凝胶粉末透明度高、导热系数低( $0.053 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )，水接触角可达  $149^\circ$ ，制备过程高效环保，可用于大规模工业生产。

表 1 不同表面改性剂的耐水耐高温性能<sup>[61, 63]</sup>

Table 1 Water and high temperature resistance properties of different surface modifiers<sup>[61, 63]</sup>

| Hydrophobing agent | Contact angle/( $^\circ$ ) | Weight increase in aerogel after keeping for 3 months in water/% | Thermal stability/ $^\circ\text{C}$ |
|--------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| MTMS               | 94                         | 7%                                                               | 277                                 |
| DMCS               | 100                        | 13%                                                              | 275                                 |
| DMDC               | 119                        | 7%                                                               | 298                                 |
| TMCS               |                            | Hydrophobic powder                                               | 290                                 |
| TMSCA              |                            | Hydrophobic powder                                               | 300                                 |
| TMBS               |                            | 9%                                                               | 300                                 |
| TMMS               | 123                        | 9%                                                               | 295                                 |
| TMES               | 100                        | 12                                                               | 300                                 |
| TMS                | 0                          | >100%                                                            | <100                                |
| HMDZ               | 133                        | 5%                                                               | 300                                 |
| HDMS               | 136                        |                                                                  | 300                                 |

### 3) 涂层改性

气凝胶涂层的改性旨在改善气凝胶的原始表面特性，赋予其卓越的耐水性。为实现这一改性，研究人员常采用聚硅氧烷改性硅酸盐涂料进行表面刷涂。在此过程中，含疏水基团的有机物会与硅酮溶液混合，随后通过溶胶–凝胶法，这些疏水性官能团会与硅凝胶表面的羟基发生化学结合，形成一层具

有疏水性的涂层，如此气凝胶的表面便能够展现出卓越的耐水性能。与此同时，致密的涂层还可以增强气凝胶表面硬度，使其具有良好的抗疲劳性、耐磨性或引入其他功能性等。何辉等<sup>[65]</sup>在氧化硅气凝胶复合材料表面刷涂聚硅氧烷改性硅酸盐涂料，涂层增强了气凝胶的耐磨性，可在  $450^\circ\text{C}$  保持至少 1800 s 的疏水性。

An 等<sup>[66]</sup>开发了一种各向异性陶瓷纤维气凝胶复合材料(如图 10)，通过原位三氯硅烷涂层实现疏水性，该陶瓷气凝胶复合材料具有低密度( $0.05 \text{ g/cm}^3$ )、大应变可恢复压缩性(>50%)、优异的抗疲劳性能(设定应变为 50%的 100 次循环)和低导热系数( $0.0224 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。关于耐水性能，该团队还特别关注了制得的 C-FRAero 样品的隔热性能是否可循环，在环境湿度(R.H.)为 60%和 80%的吸湿导热系数测量结果显示在高湿度环境下，材料的导热性会有所增加，然而在经历  $60^\circ\text{C}$  的干燥处理后可以完全恢复至原始状态。

图 11 描述了氧化硅气凝胶有机疏水基团改性(共溶胶法和表面后处理法)的流程与反应机理。由图 11 可见，此制备方法可获得耐水与隔热性能兼备的气凝胶处理，但疏水基团改性后的气凝胶耐温性不足，在高温下易失去耐水性。此外，由于通过表面修饰将疏水性有机基团接枝到凝胶骨架上，引入了有机基团，也存在潜在的火灾危险<sup>[67]</sup>。未来需要对于提高耐温性、如何降低其热危害进行更深入的研究。

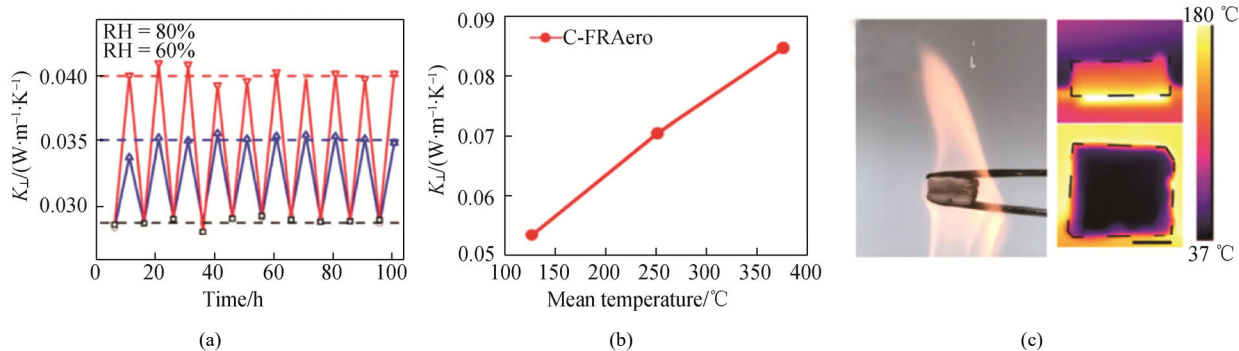


图 10 气凝胶复合材料 C-FRAero: (a)在 60%和 80% R.H.下湿度循环的导热系数  $K_{\perp}$  (沿厚度方向); (b)C-FRAero 在不同温度下的高温  $K_{\perp}$ ; (c)C-FRAero 的耐火性能<sup>[66]</sup>

Fig. 10 Thermal properties of C-FRAero<sup>[66]</sup>: (a) Thermal conductivity  $K_{\perp}$  (along the thickness direction) with humidity cycling at 60% and 80% R.H. (b) High-temperature  $K_{\perp}$  of C-FRAero under different temperatures. (c) Fire-resistance performance<sup>[66]</sup>

### 3.3 水热辅助干燥法

为了解决氧化硅气凝胶骨架纤细，因水的表面张力太高，导致遇水后气凝胶三维纳米多孔骨架坍塌的问题。姜勇刚等提出一种新型水热辅助干燥工

艺制备耐水氧化硅气凝胶<sup>[69]</sup>，该气凝胶不同于上述有机疏水基团改性，仅通过增强纳米孔骨架稳定性使其吸水烘干后仍能保持原有性能，且能经受多个吸水–烘干循环。制备过程中无需有机溶剂置换，也

不使用易燃易爆的乙醇溶剂作为干燥介质。用水热辅助干燥制得的气凝胶可耐高温, 制备工艺绿色安全, 成本低廉。

同时, 对水热辅助干燥工艺制得的气凝胶纤维复合材料进行 750 °C 加热—泡水—烘干循环, 基于循环后材料热导率和压缩强度的变化测试其耐水性能<sup>[70]</sup>。

由图 12 还可以看出, 相较于超临界干燥制得的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶 1 次循环就出现明显裂纹、颗粒骨架被破坏的情形, 水热辅助干燥工艺制得的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶经历 5 次泡水循环后仍保持最初的完整性, 这是因为气凝胶的骨架结构得到了显著增强, 能够有效抵抗水的表面张力。

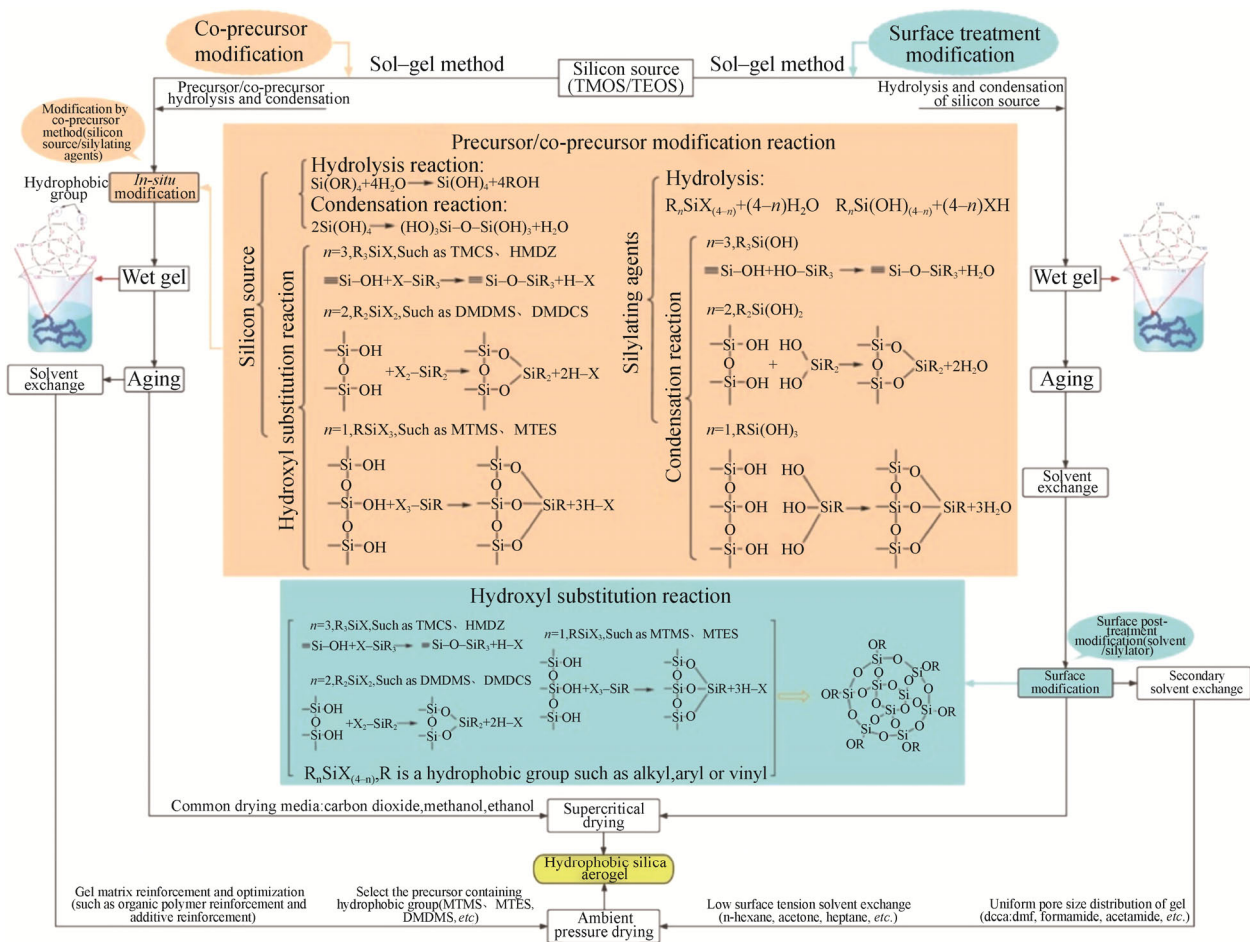


图 11 SiO<sub>2</sub> 气凝胶有机疏水基团改性(共溶胶法和表面后处理法)的流程与反应机理<sup>[68]</sup>

Fig. 11 Process and reaction mechanism of SiO<sub>2</sub> aerogel organic hydrophobic group modification (co-sol and surface treatment method)<sup>[68]</sup>

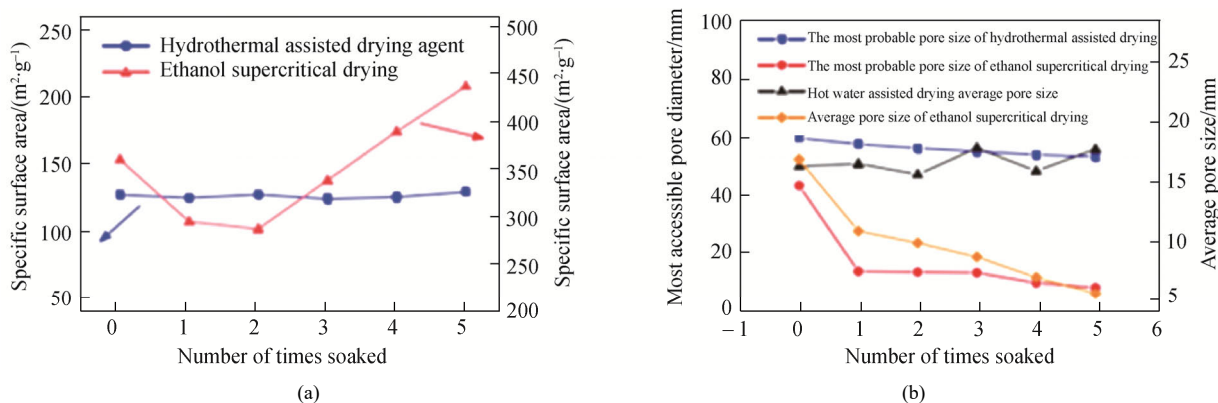


图 12 2 种干燥工艺制得的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶经泡水循环后(a)比表面积(b)孔径曲线变化曲线<sup>[70]</sup>

Fig. 12 Changes in (a) specific surface area and (b) pore size distribution curves of SiO<sub>2</sub> aerogels produced by two drying processes after water immersion cycles<sup>[70]</sup>

表 2 为不同耐水制备工艺的性能及应用, 对于耐水氧化硅气凝胶的制备工艺, 有机疏水基团改性(共溶胶法、后处理法)本质上都是气凝胶表面的亲水基团被取代成耐水的有机疏水基团, 需选择合适的疏水改性剂, 但当温度超过特定阈值时, 有机基团会发生热分解, 导致气凝胶的耐水性丧失, 这对于材料的耐高温性能( $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$ )产生了一定限制, 且多数研究也未关注材料保持耐水性能的极限温度; 水热辅助干燥工艺通过增强纳米骨架使其泡水后隔

热性能基本不发生变化, 工艺过程简单。

耐水氧化硅气凝胶目前已有大量研究, 并趋向于多种材料复合的功能气凝胶, 此类材料赋予其更多的应用领域, 如电磁屏蔽、自清洁、传感器等。耐水气凝胶的研究多集中于疏水, 对于材料的耐水循环测试性能的研究较少, 不利于目前关于可重复使用的热点研究。未来期望通过优化制备工艺和配方, 可以制备出既耐水又具有良好隔热性能的气凝胶材料, 以满足高湿度环境中隔热材料的需求。

表 2 耐水气凝胶材料的制备及性能<sup>[55, 70–76]</sup>Table 2 Preparation and properties of water-tolerant aerogel materials<sup>[55, 70–76]</sup>

| Water-tolerance aerogel type |                                                  | Method               | WCA/( $^{\circ}$ ) | Hydrophobic temperature / $^{\circ}\text{C}$ | Thermal conductivity/<br>( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) | Density/<br>( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | Application                         | References |
|------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|--------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| Co-sol                       | HSAC                                             | Precursor MTMS       | 152.8              | $<450$                                       | 0.020                                                                       | 0.088                                         | Wet insulation                      | [55]       |
|                              | SiO <sub>2</sub> /PTFE                           | Precursor MTMS       | 140                | 340                                          | 0.064 43                                                                    | 0.087 4                                       | Wet insulation                      | [71]       |
|                              | SiO <sub>2</sub>                                 | Precursor MTES       | 145.6              | 350                                          | 0.0338                                                                      | 0.092–0.107                                   | Petroleum pipeline                  | [72]       |
|                              | BN-modified SiO <sub>2</sub> aerogel             | CVD                  | 144.3              | 700                                          | 0.09                                                                        |                                               |                                     | [57]       |
|                              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> | Fluorinated coating  | 140                |                                              | 0.021.6                                                                     | 0.003 4                                       | Petroleum pipeline                  | [73]       |
|                              | ANFs aerogel                                     | TF coating           | 122.3              | $-30\sim200$                                 | 0.034                                                                       | 0.049                                         | Wearable thermal protection devices | [74]       |
|                              | PSBA                                             | Surface modification | 145                |                                              | 0.038                                                                       | 0.050 47                                      | Self-cleaning electronic skin       | [75]       |
| Surface post-treatment       | G–STA                                            | Surface modification | 143.7              |                                              | 0.024                                                                       | 0.074                                         | Petroleum pipeline                  | [76]       |
|                              | SiO <sub>2</sub>                                 | HAD                  |                    |                                              | 0.085 07                                                                    | 0.20                                          | Aircraft                            | [70]       |
| Hydrothermal assisted drying |                                                  |                      |                    |                                              |                                                                             |                                               |                                     |            |

## 4 总结与展望

本文对耐水性能陶瓷纤维隔热瓦、陶瓷纤维隔热毡、气凝胶等 3 类常用的耐水高温隔热材料的研究、制备和应用进行了综述。陶瓷纤维隔热瓦多用高发射涂层, 提升高温稳定性和防水性; 陶瓷纤维隔热毡通过涂层实现耐水功能, 已发展至化学气相沉积等相对先进的技术; 气凝胶隔热材料则主要通过有机疏水基团改性, 包括共溶胶法、化学气相沉积、表面改性等方法赋予其耐水性能, 水热辅助干燥方法是一种通过增强纳米骨架从而实现耐水性能的新方法。

耐水高温隔热材料以其低密度、优异的耐水性和卓越的隔热性能, 在建筑、化工、航空航天等潮湿且高温的场景展现出广泛的应用前景。虽然耐水隔热材料的研究已经取得了一定进展, 但仍存在一些问题和挑战需要解决。未来的研究可以从以下几个方面展开:

1) 更高的耐水性能保持温度。当前, 高温窑炉、工业设备等许多应用场景对材料的耐水性能保持温度提出了更高的要求。如何确保材料在高温环

境仍然能够维持其良好的耐水性能, 成为了该领域研究的重要课题。未来的研究将深入探索材料在高温条件下的微观结构变化, 以及这些变化如何影响其疏水性能, 并创新开发出能在更高温度下保持耐水性能的材料, 从而满足更多复杂和苛刻的应用场景需求。

2) 更简单的耐水性能实现工艺。当前的耐水性能实现方法, 主要是通过涂层改性、表面修饰、共溶胶法、化学气相沉积(CVD)等繁杂工艺步骤实现。未来的研究可致力于开发更为简便、高效的耐水性能实现方法工艺, 这些新工艺需确保材料在简化处理后的耐水性能不受影响。通过这一方向的研究, 不仅能够提高生产效率, 还能进一步推动该领域的技术创新和产业升级。

3) 更新的耐水高温隔热材料体系。在高温隔热材料研究领域, 寻找在高温下仍具有本征不具吸水性或本征耐水性能的新型隔热材料一直是研究的热点之一。这类材料在吸水后能够迅速恢复原有性能, 甚至在某些条件下表现出更优异的性能。未来的研究可将借助第一性原理、人工智能等方法, 进行材料智能设计和制备方法创新来开发新型耐水高温隔

热材料。

此外, 还需关注材料在不同应用场景下的稳定性和耐久性, 以确保其在实际应用中能够长期保持其优异的耐水性能。

#### 参考文献:

- [1] STEYER T E. Shaping the future of ceramics for aerospace applications[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2013, 10(3): 389–394.
- [2] DONG X, SUI G F, YUN Z Q, et al. Effect of temperature on the mechanical behavior of mullite fibrous ceramics with a 3D skeleton structure prepared by molding method[J]. *Mater Des*, 2016, 90: 942–948.
- [3] ZHANG J, DONG X, HOU F, et al. Effects of fiber length and solid loading on the properties of lightweight elastic mullite fibrous ceramics[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(4): 5018–5023.
- [4] HEADLEY A J, HILEMAN M B, ROBBINS A S, et al. Thermal conductivity measurements and modeling of ceramic fiber insulation materials[J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2019, 129: 1287–1294.
- [5] BHEEKHUN N, ABU TALIB A R, HASSAN M R. Aerogels in aerospace: An overview[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2013, 2013: 406065.
- [6] 彭飞, 姜勇刚, 冯坚, 等. 耐高温氧化铝气凝胶隔热复合材料研究进展[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(7): 673–684.  
PENG Fei, JIANG Yong gang, FENG Jian, et al. *J Inorg Mater*, 2021, 36(7): 673–684.
- [7] LONG X, WEI X B, HU M, et al. Anisotropic and high-strength SiO<sub>2</sub>/cellulose nanofiber composite aerogel with thermal superinsulation and superhydrophobicity[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(17): 28621–28628.
- [8] LAKATOS A, SZODRAI F. Measurements of the thermal conductivities of some commonly used insulating materials after wetting[J]. *Environ Eng Manag J*, 2014, 13(11): 2881–2886.
- [9] LIU Y C, ZHENG P P, WU H J, et al. Preparation and dynamic moisture adsorption of fiber felt/silica aerogel composites with ultra-low moisture adsorption rate[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 363: 129825.
- [10] LIU Y C, WU H J, ZHANG Y H, et al. Structure characteristics and hygrothermal performance of silica aerogel composites for building thermal insulation in humid areas[J]. *Energy Build*, 2020, 228: 110452.
- [11] LAKATOS Á. Investigation of the moisture induced degradation of the thermal properties of aerogel blankets: Measurements, calculations, simulations[J]. *Energy Build*, 2017, 139: 506–516.
- [12] HOSEINI A, BAHRAMI M. Effects of humidity on thermal performance of aerogel insulation blankets[J]. *J Build Eng*, 2017, 13: 107–115.
- [13] FORGÁCS A, PAPP V, PAUL G, et al. Mechanism of hydration and hydration induced structural changes of calcium alginate aerogel[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(2): 2997–3010.
- [14] XIE G N, QI W, ZHANG W H, et al. Optimization design and analysis of multilayer lightweight thermal protection structures under aerodynamic heating conditions[J]. *J Therm Sci Eng Appl*, 2013, 5(1): 011011.
- [15] 鲁芹, 胡龙飞, 罗晓光, 等. 高超声速飞行器陶瓷复合材料与热结构技术研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(2): 251–260.  
LU Qin, HU Longfei, LUO Xiaoguang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(2): 251–260.
- [16] 郭琳琳, 陶鑫, 郭安然, 等. 刚性陶瓷隔热瓦涂层的发展及其表面性质[J]. *材料导报*, 2016, 30(19): 119–126.  
GUO Linlin, TAO Xin, GUO Anran, et al. *Mater Rep*, 2016, 30(19): 119–126.
- [17] ROBERT A. DICHARA J C C. METHOD OF MAKING A PERMEABLE CERAMIC TILE INSULATION[P]. US Patent, 6613255B2. 2003–09–02.
- [18] SOMASUNDARAM S, PILLAI A M, RAJENDRA A, et al. High emittance black nickel coating on copper substrate for space applications[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 643: 263–269.
- [19] HE D L, OU D B, GAO H, et al. Thermal insulation and anti-vibration properties of MoSi<sub>2</sub>-based coating on mullite fiber insulation tiles[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(2): 1844–1850.
- [20] 兰志丹, 任伟敏, 安楠, 等. 陶瓷纤维隔热瓦及其高发射涂层的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(12): 4465–4474.  
LAN Zhidan, REN Weimin, AN Nan, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2023, 42(12): 4465–4474.
- [21] JAMES C. FLETCHER J C F R. Two-Component Ceramic Coating for Silica Insulation[P]. US Patent, 3953646. 1976–04–27.
- [22] James C. Fletcher, Alexander Pechman Robert M. Three-component ceramic coating for silica insulation[P]. US Patent, 3955034. 1976–05–04.
- [23] JAMES C F D B L. Reaction Cured Glass and Glass Coatings[P]. US Patent. 4093771. 1978–06–30.
- [24] STEWART D, LEISER D. Characterization of the thermal conductivity for Advanced Toughened Uni-piece Fibrous Insulations[C]//28th Thermophysics Conference. Orlando, FL. Reston, Virginia: AIAA, 1993: 2755.
- [25] HURWITZ F I. Thermal Protection Systems (TPSs)[M]. Cleveland: John Wiley & Sons, Ltd., 2010: 1–5.
- [26] STEWART D A, LEISER D B, DIFIORE R R, et al. High efficiency tantalum-based ceramic composite structures[P]. US Patent, 7767305. 2010–08–03.
- [27] 李伶, 张文苑, 隋学叶, 等. 陶瓷隔热瓦耐高温高辐射率涂层的制备及表征[J]. *现代技术陶瓷*, 2016, 37(2): 131–137.  
LI Ling, ZHANG Wenyuan, SUI Xueye, et al. *Adv Ceram*, 2016, 37(2): 131–137.
- [28] 裴雨辰, 鲁胜, 张凡, 等. 表面初化的氧化铝纤维刚性隔热瓦多层复合材料、涂层组合物、制备方法及其应用[P]. CN Patent, 108455978B. 2021–01–22.  
PEI Yuchen, LU Sheng, ZHANG Fan et al. Surface toughened alumina fiber rigid thermal insulation vadol layer composite, coating composition, preparation method and application. CN Patent, 201810298020B. 2021–01–22.
- [29] 关克田, 孙树人. 一种耐1650℃柔性氧化铝连续纤维隔热瓦制备方法[P]. CN Patent, 115958845A. 2023–04–14.  
Guan Ketian, Sun Shuren. A preparation method of flexible alumina continuous fiber heat insulation tile resistant to 1650℃. CN Patent, 202211658541.4. 2023–04–14.
- [30] 孙陈诚, 何雅玲, 王晓婷, 等. 高辐射涂层对刚性隔热瓦性能的影响[J]. *宇航材料工艺*, 2018, 48(3): 42–46.  
SUN Chencheng, HE Yaling, WANG Xiaoting, et al. *Aerosp Mater Technol*, 2018, 48(3): 42–46.
- [31] SHAO G F, WU X D, CUI S, et al. High emissivity MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-borosilicate glass multiphase coating with SiB6 addition for fibrous ZrO<sub>2</sub> ceramic[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(7): 8140–8150.
- [32] 肖沅谕, 柴笑笑, 牛作哲, 等. SiO<sub>2</sub>基刚性透波隔热瓦的制备与性能[J]. *复合材料科学与工程*. 2021(10): 111–115.

- XIAO Yuanyu, CHAI Xiaoxiao, NIU Zuozhe, et al. Compos Sci Eng, 2021 (10): 111–115.
- [33] YANG T, LIU S Q.  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass-ceramic coating on a porous silica ceramic substrate[J]. J Alloys Compd, 2014, 600: 51–54.
- [34] 程洪浩, 王艳艳, 王洪升, 等. 一种陶瓷隔热瓦表面涂层的制备方法[P]. CN Patent, 114213156B. 2023–06–16.
- CHENG Honghao, WANG Yanyan, WANG Hongsheng. A preparation method for surface coating of ceramic heat insulation tile[P]. CN Patent, 202111623293. 2023–06–16.
- [35] GUO J Y, SU L J, WU C J, et al. Performance comparison of aerospace high-temperature resistant ceramic fiber felt[J]. Mater Sci Forum, 2021, 1036: 168–174.
- [36] 余煜玺, 陈勇, 吴晓云, 等. 用聚碳硅烷制备柔性疏水型碳化硅纤维毡[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5): 661–666.
- YU Yuxi, CHEN Yong, WU Xiaoyun, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(5): 661–666.
- [37] PENG Y, XIE Y S, WANG L, et al. High-temperature flexible, strength and hydrophobic  $\text{YSZ}/\text{SiO}_2$  nanofibrous membranes with excellent thermal insulation[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(2): 1471–1480.
- [38] MURILLO L, RIVERO P J, SANDÚA X, et al. Antifungal activity of chitosan/poly(ethylene oxide) blend electrospun polymeric fiber mat doped with metallic silver nanoparticles[J]. Polymers, 2023, 15(18): 3700.
- [39] CHEN J, LI N, JIN N S, et al. Metal ions-doped electrospinning nanofiber films with changeable hydrophobic surface and adjustable tensile properties[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2022, 652: 129876.
- [40] DOTTS R L, MARAIA R J, JAMES A S A O S, et al. THERMAL INSULATION PROTECTION MEANS[P]. US Patent, 4151800.1979.
- [41] 林浩, 冯坚, 冯军宗, 等. 非烧蚀防隔热材料表面热防护涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(21): 29–35.
- LIN Hao, FENG Jian, FENG Junzong, et al. Mater Rep, 2015, 29(21): 29–35.
- [42] GUO M, DING B, LI X H, et al. Amphiphobic nanofibrous silica mats with flexible and high-heat-resistant properties[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(2): 916–921.
- [43] HUA Y, DONG T. Multi-functional flame-retardant superhydrophobic ceramic fiber felt: Oil/Water mixture separation and oil mist interception[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2021, 629: 127454.
- [44] HUANG H, YAN X J, JIN X Y, et al. Flexible and interlocked quartz fibre reinforced dual polyimide network for high-temperature thermal protection[J]. J Mater Chem A, 2023, 11(18): 9931–9941.
- [45] 徐凛, 姜勇刚, 李良军, 等. 耐高温 $\text{SiO}_2$ 气凝胶隔热复合材料的重复使用性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版). 2023, 45(4): 411–418.
- XU Lin, JIANG Yong gang, LI Liang jun, et al. J Nanjing Tech Univ: Nat Sci Ed. 2023, 45(4): 411–418.
- [46] 黄睿名, 姜勇刚, 柳凤琦, 等. 氧化物气凝胶高温红外改性研究[J]. 化学进展, 2024, 36(2): 234–243.
- HUANG Ruiming, JIANG Yonggang, LIU Fengqi, et al. Prog Chem, 2024, 36(2): 234–243.
- [47] 杨海龙, 胡子君, 杨景兴, 等. 液体介质处理对纳米隔热材料微观结构的影响[J]. 复合材料学报. 2019, 36(4): 964–971.
- YANG Hailong, HU Zijun, YANG Jingxing, et al. Acta Mater Compos Sin, 2019, 36(4): 964–971.
- [48] MINER M R, HOSTICKA B, NORRIS P M. The effects of ambient humidity on the mechanical properties and surface chemistry of hygroscopic silica aerogel[J]. J Non Cryst Solids, 2004, 350: 285–289.
- [49] MENG F H, LIU J, RICHARDS R F. Effect of water vapor on the thermal resistance between amorphous silica nanoparticles[J]. J Appl Phys, 2018, 124(5): 054303: 1–12.
- [50] WAGH P B, INGALE S V. Comparison of some physico-chemical properties of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels[J]. Ceram Int, 2002, 28(1): 43–50.
- [51] 何飞, 郁万军, 方旻翰, 等. 基于双硅氧烷先驱体制备的氧化硅基气凝胶研究进展[J]. 无机材料学报. 2015, 30(12): 1243–1253.
- HE Fei, YU Wan jun, FANG Min han, et al. J Inorg Mater, 2015, 30(12): 1243–1253.
- [52] LU Y R, LIU Z H, LI X D, et al. Development of water-based thermal insulation paints using silica aerogel made from incineration bottom ash[J]. Energy Build, 2022, 259: 111866.
- [53] JENSEN K I, SCHULTZ J M, KRISTIANSEN F H. Development of windows based on highly insulating aerogel glazings[J]. J Non Cryst Solids, 2004, 350: 351–357.
- [54] WU X D, ZHONG K, DING J, et al. Facile synthesis of flexible and hydrophobic polymethylsilsesquioxane based silica aerogel via the co-precursor method and ambient pressure drying technique[J]. J Non Cryst Solids, 2020, 530: 119826.
- [55] ZHANG J Y, KONG Y, JIANG X, et al. Synthesis of hydrophobic silica aerogel and its composite using functional precursor[J]. J Porous Mater, 2020, 27(1): 295–301.
- [56] WANG S Y, ZHU Z X, ZHONG Y, et al. Comparative studies on the physicochemical properties of *in situ* hydrophobic silica aerogels by ambient pressure drying method[J]. J Porous Mater, 2023, 30(6): 2043–2055.
- [57] ZHAO H Q, LIU J W, DONG M, et al. High-temperature stable and hydrophobic boron-nitride-modified silica aerogels for heat insulation materials[J]. Heat Mass Transf, 2021, 57(11): 1807–1814.
- [58] WANG J, ZHAO D, SHANG K, et al. Ultrasoft gelatin aerogels for oil contaminant removal[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(24): 9381–9389.
- [59] 张晓山, 王兵, 吴楠, 等. 高温隔热用微纳陶瓷纤维研究进展[J]. 无机材料学报, 2021, 36(3): 245–256.
- ZHANG Xiaoshan, WANG Bing, WU Nan, et al. J Inorg Mater, 2021, 36(3): 245–256.
- [60] TONG Z W, ZHANG B J, YU H J, et al.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nanofibrous aerogel with *in situ* growth of  $\text{SiO}_x$  coating and nanowires for oil/water separation and thermal insulation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(19): 22765–22773.
- [61] RAO A V, KULKARNI M M, AMALNERKAR D P, et al. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes[J]. Appl Surf Sci, 2003, 206(1/4): 262–270.
- [62] SANZ-MORAL L M, RUEDA M, NIETO A, et al. Gradual hydrophobic surface functionalization of dry silica aerogels by reaction with silane precursors dissolved in supercritical carbon dioxide[J]. J Supercrit Fluids, 2013, 84: 74–79.
- [63] SHI B L, ZHOU Z L, CHEN Y, et al. Preparation and properties of hydrophobic and highly transparent  $\text{SiO}_2$  aerogels[J]. Ceram Int, 2023, 49(16): 27597–27603.
- [64] ZHAO C, LI Y K, YE W G, et al. Performance regulation of silica aerogel powder synthesized by a two-step Sol-gel process with a fast ambient pressure drying route[J]. J Non Cryst Solids, 2021, 567: 120923.
- [65] 何辉, 姜勇刚, 张忠明, 等. 二氧化硅气凝胶隔热复合材料的高温

- 疏水改性及失效机制[J]. 硅酸盐通报. 2022, 41(5): 1813–1820.
- HE Hui, JIANG Yonggang, ZHANG Zhongming, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2022, 41(5): 1813–1820.
- [66] AN L, WANG J Y, PETIT D, et al. An all-ceramic, anisotropic, and flexible aerogel insulation material[J]. Nano Lett, 2020, 20(5): 3828–3835.
- [67] WU X X, LI Z, JOAO G, et al. Reducing the flammability of hydrophobic silica aerogels by tailored heat treatment[J]. J Nanopart Res, 2020, 22(4): 83.
- [68] 韩松, 张添华, 肖龙恒, 等. 面向溢油污染治理的SiO<sub>2</sub>气凝胶疏水改性的研究进展[J]. 工程科学学报, 2023, 45(6): 949–966.
- HAN Song, ZHANG Tianhua, XIAO Longheng, et al. Chin J Eng, 2023, 45(6): 949–966.
- [69] 姜勇刚, 冯坚, 冯军宗, 等. 一种氧化铝-氧化硅气凝胶隔热复合材料的制备方法[P]. CN Patent, 112592150A. 2021–04–02.
- JIANG Yonggang, FENG Jian, Feng Junzong et al. A preparation method of alumina-silicon oxide aerogel thermal insulation composite material. CN Patent, 202110237466.3. 2021–04–02.
- [70] 李强. 可重复使用二氧化硅气凝胶隔热复合材料制备及性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2021.
- LI Qiang. Preparation and properties of reusable silica aerogel thermal insulation composites[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2021.
- [71] WANG S, SU X L, ZHENG W J, et al. Study on preparation of SiO<sub>2</sub>/PTFE aerogel-like materials via atmospheric drying and their thermal insulation performance[J]. J Sol Gel Sci Technol, 2024, 109(1): 204–214.
- [72] ZHAO Y, LI Y, ZHANG R B. Silica aerogels having high flexibility and hydrophobicity prepared by sol–gel method[J]. Ceram Int, 2018, 44(17): 21262–21268.
- [73] DONG S L, MACIEJEWSKA B, MILLAR R, et al. 3D Electrospinning of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> fibrous aerogels for multipurpose thermal insulation[J]. Adv Compos Hybrid Mater, 2023, 6(5): 186.
- [74] LI M M, CHEN X, LI X T, et al. Controllable strong and ultralight aramid nanofiber-based aerogel fibers for thermal insulation applications[J]. Adv Fiber Mater, 2022, 4(5): 1267–1277.
- [75] MA W C, MA Z, CAI Y F, et al. Elastic aerogel with tunable wettability for self-cleaning electronic skin[J]. ACS Mater Lett, 2020, 2(12): 1575–1582.
- [76] LIU S J, WU X D, LI Y H, et al. Hydrophobic *in situ* SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> composite aerogel for heavy oil thermal recovery: Synthesis and high temperature performance[J]. Appl Therm Eng, 2021, 190: 116745.

## High-Temperature Insulating Materials Tolerant to Water: Preparation, Properties and Applications

JIAN Yang, JIANG Yonggang, FENG Junzong, LI Liangjun, HU Yijie, FENG Jian

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aero-space Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

### Extended Abstract

Novel high-temperature thermal insulation materials (*i.e.*, ceramic fiber insulation materials and aerogels) become research hotspots due to their low density, low thermal conductivity, and superior thermal insulation properties. Ceramic thermal insulation materials can be classified into two categories, *i.e.*, rigid ceramic thermal insulation tiles and flexible ceramic fiber thermal insulation blankets. Ceramic thermal insulation materials serve as one of the primary thermal protection materials on the surfaces of aerospace equipment due to their superior characteristics such as porosity, low thermal conductivity, high-temperature stability, and excellent mechanical properties. Aerogel is a lightweight material with a nano-porous structure. At atmospheric pressure, silica aerogel has the lowest thermal conductivity among any other insulators. In various applications, aerogel increasingly replaces more conventional materials. The skeleton and porous morphology of aerogel can be controlled in a nanoscale to provide various remarkable physical properties, such as ultra-low density, intense adsorption capacity, ultrahigh specific surface area, and ultralow thermal conductivity.

However, the most existing thermal insulation materials are generally isotropic and hydrophilic, significantly limiting their applications in humid environments. The widely used high-temperature thermal insulation materials are typically porous structures, and their nanopores and high specific surface areas contribute to reducing thermal conductivity through a gas-phase heat transfer, thus having superior thermal insulation performance. Nevertheless, their thermal conductivity increases, and this trend intensifies with increasing ambient humidity when porous materials absorb moisture in humid environments, leading to a degraded thermal insulation performance. Moreover, in a direct contact with water, the nanoporous structure of the materials can collapse under capillary forces, causing a significant increase in thermal conductivity.

This review comprehensively represents the implementation methods and performance aspects of water resistance for three commonly used high-temperature thermal insulation materials, *i.e.*, ceramic fiber thermal insulation tiles, ceramic fiber thermal insulation blankets, and silica aerogel. The ceramic fiber thermal insulation tiles enhance their high-temperature stability and water resistance through the application of high-emissivity coatings. The ceramic fiber thermal insulation blankets achieve a water resistance *via* electrostatic spinning and surface modification techniques. For silica aerogel thermal insulation materials, their water resistance is improved *via* modifying their surfaces with organic hydrophobic groups and adopting hydrothermal-assisted drying methods. This review also identifies some challenges for the improvement of the existing materials and provides an outlook on the future development directions.

**Summary and Prospects** This review represents the research advancements in high-temperature insulation materials (*i.e.*, water-resistant ceramic fiber insulation tiles, insulation blankets, and aerogels). Some strategies for enhancing their water resistance, such as the application of high-emissivity coatings, chemical vapor deposition, and modification with organic hydrophobic groups, are described. These materials possess a significant application potential at multiple fields due to their low density, robust water resistance, and efficient thermal insulation properties. Nevertheless, some challenges persist in maintaining water resistance at high temperatures, simplifying manufacturing processes, and developing novel materials. A future research should prioritize enhancing the water resistance of materials at elevated temperatures, streamlining production processes, and innovating novel materials. In addition, the stability and durability of these materials in practical applications also need to be further investigated to facilitate the technological advancements and industrial upgrading.

**Keywords** water-tolerance; thermal insulation; ceramic tile; ceramic blankets; aerogel insulation material