

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2026060

聚乙二醇诱导合成 Cu-MOF 及其对相变储能木材的阻燃机制

郭玺, 张家豪, 杨晨, 胡家俊, 任雨婷, 孙伟圣

(浙江农林大学化学与材料工程学院, 浙江杭州 311300)



摘要: 为解决相变储能木材在建筑应用中的火灾隐患问题, 针对金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 在相变材料中难分散、易团聚、浸渍改性效果差等难题, 提出一种基于相变介质的 MOFs 诱导合成策略, 以聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 2000 同时作为反应溶剂和相变单元, 将 MOFs 的合成和分散过程合二为一, 制备 Cu-MOF/PEG。分别采用 PEG2000 和 Cu-MOF/PEG 浸渍轻木 (*Ochroma lagopus*) 木材, 获得相变储能木材 (PEG/DW) 和阻燃相变储能木材 (Cu-MOF/PEG/DW)。结果表明, Cu-MOF 在 PEG 中成功合成, Cu-MOF/PEG 的晶体结构、粒径和形貌与采用传统溶剂 N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-Dimethylformamide, DMF) 溶剂合成的 Cu-MOF_(DMF) 一致; PEG2000 和 Cu-MOF/PEG 均能有效填充木材孔隙, Cu 元素在 Cu-MOF/PEG/DW 中分布均匀。由于 Cu-MOF/PEG/DW 的增重率比 PEG/DW 降低 35.6% ($P < 0.05$), Cu-MOF/PEG/DW 的熔融和结晶热焓值降低至 113.5 J/g 和 108.8 J/g, 结晶和熔融的相变温度分别降低 1.7 °C 和 1.3 °C, 热焓值和相变温度变化较小, 仍具备优异的相变储热能力; 增重率降低也导致 Cu-MOF/PEG/DW 表面升温时间较 PEG/DW 减少了 35 s。由于 Cu 元素及有机配体中含氮基团的协同阻燃抑烟作用, Cu-MOF/PEG/DW 的极限氧指数较 PEG/DW 提升 29.8% ($P < 0.05$); 在锥形量热仪 600 s 测试周期内, 其热释放总量下降 17%, 烟释放总量降低 91.7%, 燃烧无滴落现象。研究克服 MOFs 与相变储能木材难以高效复合的技术瓶颈, 为制备兼具良好储热性能和火灾安全性的绿色节能建材提供新途径。

关键词: 金属有机框架材料; 聚乙二醇; 相变储能木材; 阻燃; 极限氧指数

中图分类号: S781.7; S784; TU55 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694 (2026) 03-0030-08

Polyethylene Glycol-Mediated Synthesis of Cu-MOF and Its Flame-Retardant Mechanism on Phase Change Energy Storage Wood

GUO Xi, ZHANG Jiahao, YANG Chen, HU Jiajun, REN Yuting, SUN Weisheng

(College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

Abstract: This study proposed a new metal-organic frameworks (MOFs) synthesis strategy based on phase change media to solve the fire hazards associated with phase change energy storage wood in building applications and address challenges such as poor dispersibility, aggregation tendency, and ineffective impregnation modification of MOFs in phase change materials. By using polyethylene

收稿日期: 2026-04-27; 修改日期: 2026-05-15

基金项目: 国家木竹产业技术创新战略联盟科研计划课题“相变储能实木复合地板制造关键技术研究”(Tiawbi2024-03); 中国博士后科学基金面上项目“热管理木材高效辐射制冷体系的可控构筑及其相变储能协效控温机制”(2024M752871)。

作者简介: 郭玺 (1991—), 男, 副教授。Email: guoxi@zafu.edu.cn

通讯作者: 孙伟圣, 男, 正高级工程师。Email: 20150014@zafu.edu.cn

glycol (PEG) 2000 simultaneously as both a reaction solvent and phase change unit, the synthesis and dispersion of MOFs were integrated into a single process, enabling the preparation of Cu-MOF/PEG. *Ochroma lagopus* was then impregnated with PEG 2000 and Cu-MOF/PEG to produce phase change energy storage wood (PEG/DW) and flame-retardant phase change energy storage wood (Cu-MOF/PEG/DW), respectively. Results showed that Cu-MOF was successfully synthesized within PEG, exhibiting well-defined crystalline structures, with particle size and morphology consistent with Cu-MOF synthesized using the conventional solvent N,N-dimethylformamide. Both PEG 2000 and Cu-MOF/PEG were effectively filled into wood pores, and copper elements were uniformly distributed in Cu-MOF/PEG/DW. Due to the 35.6% lower weight gain rate of Cu-MOF/PEG/DW than PEG/DW, the melting and crystallization enthalpies decreased to 113.5 and 108.8 J/g, respectively, and the crystallization and melting temperatures decreased by 1.7 °C and 1.3 °C, respectively. The slight decrease in enthalpy and phase transition temperature indicated that Cu-MOF/PEG/DW still exhibited excellent phase change heat storage capacity. The lower weight gain also reduced the surface heating time by 35 s compared with PEG/DW. In addition, the synergistic flame-retardant and smoke-suppressing effects of Cu and nitrogen-containing groups in organic ligands increased the limiting oxygen index (LOI) of Cu-MOF/PEG/DW by 29.8% ($P < 0.05$). During the 600 s cone calorimeter test, the total heat release decreased by 17%, total smoke release reduced by 91.7%, and no dripping occurred during combustion. This research overcame the technical barrier of efficiently combining MOFs with phase change energy storage wood, offering a new method for developing green, energy-efficient building materials with excellent thermal storage performance and enhanced fire safety.

Key words: metal-organic frameworks; polyethylene glycol; phase-change energy storage wood; flame retardancy; limiting oxygen index

相变储能木材凭借优异的储释热能力和温度调控特性, 在建筑节能领域展现出巨大的应用潜力^[1-2]。然而, 常用的烷烃类固-液相变材料具有极强的易燃性^[3], 而木材也具有一定的火灾风险^[4], 这严重制约了相变储能木材的实际应用。因此, 有效提升相变储能木材的阻燃性能十分必要^[5]。

金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 是一种由金属离子与有机化合物配位形成的有机-无机杂化材料^[6], 其有机配体通常携带磷、氮等阻燃基团, 金属离子则能发挥催化成炭和转化烟气作用^[7-8]。MOFs 还具有孔隙度高、比表面积大等特点^[9], 这使其在木材阻燃方面具有独特的优势。一般来说, MOFs 和木材的复合方式主要有两种, 一是将 MOFs 合成提纯后配制成浸渍液, 对木材进行浸渍处理^[10]; 二是将合成 MOFs 的前驱体浸入木材, 使其在木材孔隙结构中原位生长^[11]。然而, 以上复合策略均不适用于相变储能木材的阻

燃改性。若将 MOFs 与相变材料配成浸渍液, 会因相变材料黏度过大导致严重的颗粒团聚, 从而在浸渍时堵塞木材孔隙, 影响改性效果^[12]。若先在木材内部原位生成 MOFs, 又会挤占有限的储能空间, 导致相变储热能力大幅下降^[13]。此外, 传统的 MOFs 合成依赖大量有机溶剂, 后续洗涤、提纯等工艺也较为繁琐^[14]。

针对上述难题, 笔者提出一种基于相变介质的 MOFs 诱导合成策略。首次利用聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 作为反应溶剂及相变单元制备阻燃相变复合材料 (Cu-MOF/PEG), 再利用其浸渍轻木 (*Ochroma lagopus*) 木材, 获得阻燃相变储能木材 (Cu-MOF/PEG/DW)。研究旨在解决传统 MOFs 制备工艺复杂、分离提纯困难及其在相变材料中分散性差的问题, 突破 MOFs 与相变储能木材难以高效复合的技术瓶颈。

1 材料与方法

1.1 试验材料

轻木气干密度为 0.12 g/cm^3 ，购自福州某公司。制备规格为 $1\,000\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ （轴向 $\times$ 弦向 $\times$ 径向）试样备用。

三水合硝酸铜（ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、氢氧化钠（ NaOH ）、亚硫酸钠（ Na_2SO_3 ）、聚乙二醇（PEG）2000、均苯三甲酸（ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ ）、工业级N,N-二甲基甲酰胺（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ），外购。

1.2 主要试验设备

磁力搅拌器（RCT Basic）、真空干燥箱（DHG-9245A）、冷场扫描电子显微镜（SU8010）、X射线衍射仪（XRD-6100）、差示扫描量热仪（Q2000）、红外热成像仪（UTi320E）、氧指数测定仪（JF-3）、锥形量热仪（VOUCH 6810）。

1.3 试验方法

1.3.1 Cu-MOF的制备 传统Cu-MOF的制备方法参考文献15，作为对照。将 13.36 mmol 三水合硝酸铜溶解于 50 mL N,N-二甲基甲酰胺（N,N-Dimethylformamide, DMF）中配制溶液A，另将 8.42 mmol 均苯三甲酸溶解于 50 mL DMF中得到溶液B。将溶液A逐滴加入溶液B中，在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下搅拌 2 h 。冷却至室温后静置 12 h ，离心收集蓝色沉淀，经DMF洗涤3次， $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h 获得蓝色粉末，记为 $\text{Cu-MOF}_{(\text{DMF})}$ 。

以PEG作为反应溶剂及相变单元制备Cu-MOF的方法，为前期预实验研究所得。将 25 mL PEG2000置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下加热至完全熔化为液态，缓慢加入 10.9 mmol 三水合硝酸铜，不断搅拌直至溶液澄清无沉淀，得溶液C；同样，在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下，将 6.81 mmol 均苯三甲酸搅拌溶于 25 mL PEG2000中，得溶液D。将溶液C缓慢加入溶液D中， $80\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 12 h ，获得Cu-MOF/PEG。离心收集蓝色沉淀，用DMF洗涤3次，经 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h 获得蓝色粉末，用于扫描电子显微镜（scanning electron microscope, SEM）表征。

1.3.2 相变储能木材的制备 将轻木置于 Na_2SO_3 （ 0.4 mol/L ）和 NaOH （ 2.5 mol/L ）的混合溶液（ $1\,500\text{ mL}$ ）中煮沸处理 12 h ，用去离子水蒸煮、清洗，得脱木素木材（delignified wood, DW）。

将DW浸没于 250 mL PEG2000或Cu-MOF/PEG中，在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、 -0.1 MPa 条件下真空浸渍 30 min ；随后转入加压浸渍罐，在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.5 MPa 压力下处理 30 min 。最后，将试样转移至真空干燥箱，在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至无泄漏发生，即得相变储能木材（PEG/DW）或阻燃相变储能木材（Cu-MOF/PEG/DW）。

1.4 性能表征

1.4.1 结构表征 使用SEM对 $\text{Cu-MOF}_{(\text{DMF})}$ 和Cu-MOF/PEG的粉末以及DW、PEG/DW、Cu-MOF/PEG/DW的横切面、弦切面进行观察，并进行能谱扫描获得Cu-MOF/PEG/DW的元素组成及分布。利用X射线衍射仪对 $\text{Cu-MOF}_{(\text{DMF})}$ 和Cu-MOF/PEG的晶体结构进行分析，扫描角度 $5^\circ\sim 60^\circ$ ，扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。每组测试1个样品。

1.4.2 增重率 DW在真空干燥箱中绝干，称取初始质量；浸渍试样干燥至恒重后，再次称质量。计算浸渍后质量与初始质量之差，差值除以初始质量，即得到增重率。每组测量6个样品，结果取平均值。

1.4.3 热性能表征 利用差示扫描量热仪测试PEG/DW、Cu-MOF/PEG/DW的储热能力。精确称取（ 5 ± 0.2 ）mg粉末样品于密闭铝坩埚中。采用氮气保护，升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，测试温度区间 $0\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ ，每组测试1个样品。利用红外热成像仪记录PEG/DW、Cu-MOF/PEG/DW在加热环境下的表面温度变化情况，将样品置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温加热垫上，实时记录 100 s 内表面温度。

1.4.4 燃烧性能表征 采用氧指数测定仪测试PEG/DW、Cu-MOF/PEG/DW试样的极限氧指数（limiting oxygen index, LOI），每组测量6个样品。将试样裁切规格为 $100\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ （轴向 $\times$ 弦向 $\times$ 径向），利用锥形量热仪进行燃烧性能测试，热辐射功率为 50 kW/m^2 ，每组测试1个样品。

1.5 数据分析

使用SPSS软件进行数据分析。采用单因素方差分析（analysis of variance, ANOVA）判定PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW两组之间增重率和极限氧指数的差异显著性。数据统计分析设定95%置信水平，假设检验显著性水平 $\alpha=0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 Cu-MOF的微观形貌与化学结构

2.1.1 微观形貌 Cu-MOF_(DMF)和Cu-MOF/PEG宏观上均呈现为蓝色粉末,其微观形貌如图1所示。Cu-MOF/PEG展现出不规则的多面体结构,晶体颗粒呈聚集状交互共生,粒径为200~500 nm。Cu-MOF/PEG形貌特征和粒径与传统方法合成的Cu-MOF_(DMF)一致^[15],但晶体聚集程度不同。这主要是因为PEG黏度较大,阻碍Cu-MOF/PEG晶体颗粒自由移动,从而使聚集程度降低。

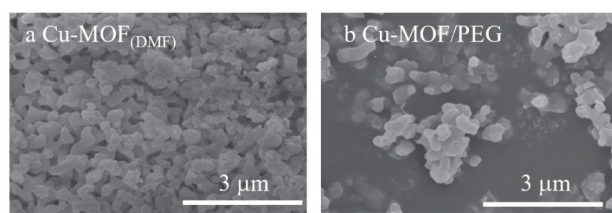


图1 Cu-MOF_(DMF)和Cu-MOF/PEG的微观形貌
Fig.1 Microscopic morphology of Cu-MOF_(DMF) and Cu-MOF/PEG

2.1.2 化学结构 XRD谱图如图2所示。Cu-MOF/PEG分别在 $2\theta=7.16^\circ$ (200)、 9.81° (220)、 12.04° (222)、 13.9° (300)处出现特征衍射峰,这些峰位与Cu-MOF_(DMF)以及文献报道的Cu-MOF的XRD谱图^[16]完全匹配,证明在PEG中成功合成具有标准晶体结构的Cu-MOF材料。

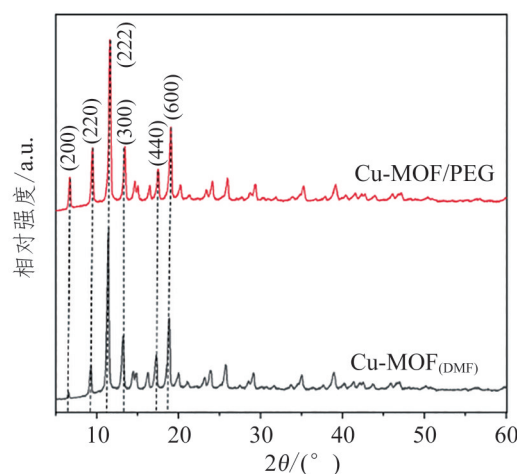
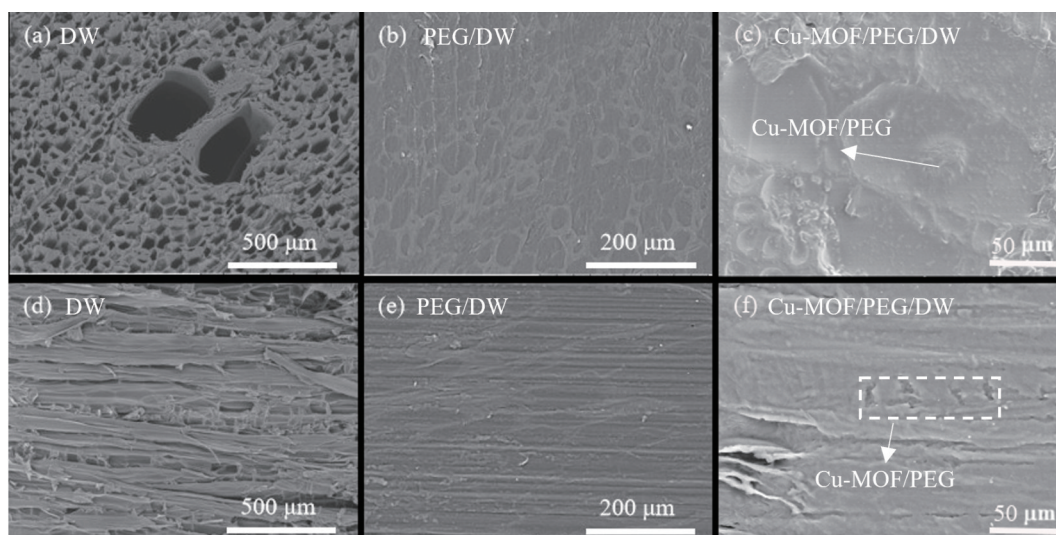


图2 Cu-MOF_(DMF)和Cu-MOF/PEG的XRD谱图
Fig.2 XRD patterns of Cu-MOF_(DMF) and Cu-MOF/PEG

2.2 Cu-MOF/PEG/DW的形貌结构

DW、PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的横切面与弦切面微观形貌如图3所示。由图3a可知,DW具有丰富的孔隙结构,这种多孔结构为相变材料的浸渍填充提供了理想的载体^[17]。图3b和图3e显示,PEG/DW的横切面和弦切面较DW都更光滑,说明PEG浸渍填充效果良好。Cu-MOF/PEG/DW内部孔隙也被Cu-MOF/PEG充分填充,但表面不如PEG/DW平整(图3c和图3f)。这是因为Cu-MOF/PEG晶体颗粒及其团聚体固化后形成微观起伏和不规则的轮廓特征^[18]。

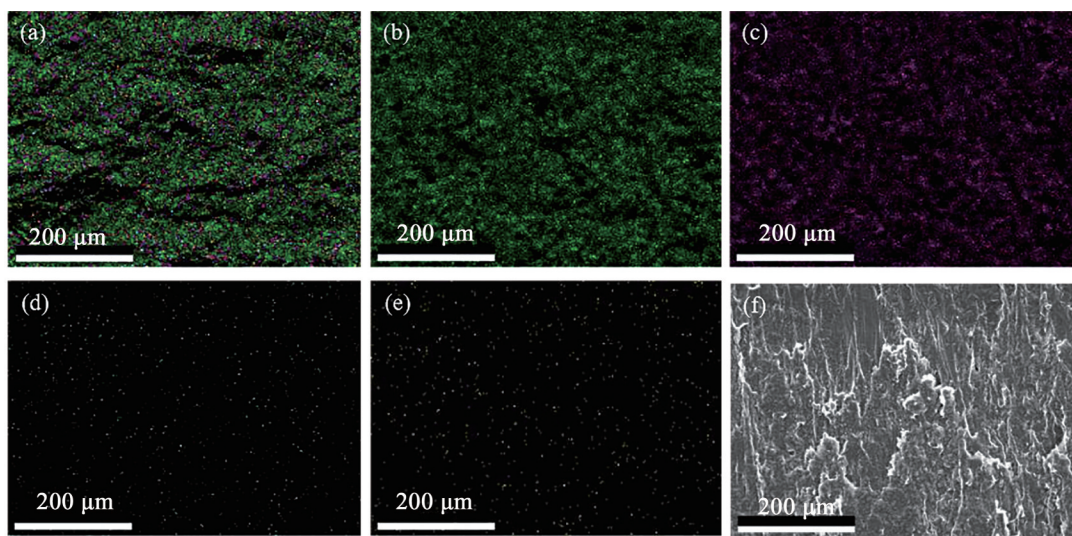


注:a、b、c为横切面,d、e、f为弦切面。

图3 DW、PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的微观形貌
Fig.3 Microscopic morphology of DW, PEG/DW, and Cu-MOF/PEG/DW

图4显示Cu-MOF/PEG/DW的元素分布,可以看出Cu-MOF/PEG/DW主要由C、O、N、Cu四种元素构成,质量分数分别为51.57%、40.99%、2.71%和4.74%。Cu元素在Cu-MOF/PEG/DW中分

布均匀,没有明显的集聚。Cu元素是Cu-MOF/PEG的特征元素,这表明Cu-MOF/PEG成功浸渍入木材中,且在木材内部没有发生明显的团聚现象。



注:a元素总分布图;b~e分别为C、O、N、Cu元素分布图;f取样部位。

图4 Cu-MOF/PEG/DW的元素分布

Fig.4 Element distribution of Cu-MOF/PEG/DW

2.3 Cu-MOF/PEG/DW的热性能

PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的DSC曲线如图5所示。PEG/DW的结晶、熔融热焓值分别为120.9、124.4 J/g,而Cu-MOF/PEG/DW的分别为108.8、113.5 J/g,较PEG/DW分别下降13.2%和12.3%。原因主要有两方面:一是Cu-MOF本身不具备储热能力,其作为非相变成分降低了体系中PEG的质量分数;二是浸渍过程中部分Cu-MOF/PEG团聚颗粒可能堵塞木材孔隙,使Cu-MOF/PEG/DW增重率显著减少($P < 0.05$),增重率平均值由PEG/DW的 $(178.4 \pm 5.1)\%$ 降低至Cu-MOF/PEG/DW的 $(142.8 \pm 3.1)\%$ 。除热焓值外,Cu-MOF/PEG/DW的相变温度较PEG/DW略有降低,结晶和熔融的相变温度分别降低了1.7℃和1.3℃,这一现象源于Cu-MOF和PEG分子间的相互作用,Cu-MOF对PEG分子链段运动的限制作用降低了其结晶与熔融速率,故而导致相变温度区间向低温方向偏移^[19-20]。综上,Cu-MOF/PEG/DW的热焓值和相变温度降低较小,仍具备优异

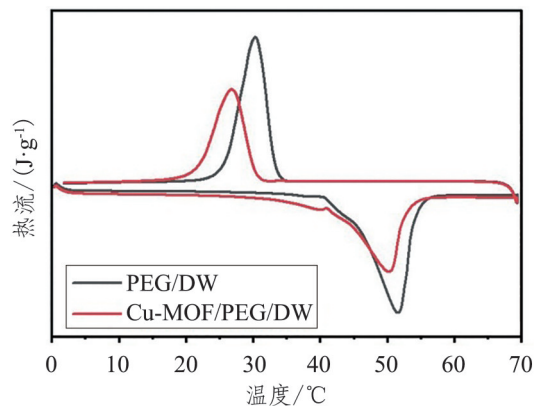


图5 PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的DSC曲线

Fig.5 DSC curves of PEG/DW and Cu-MOF/PEG/DW

图6为DW、PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW在80℃加热条件下的红外热像图。从图6中可以明显看出,DW表面温度变化较快,仅30 s就达到80℃。而PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW表面温度变化则相对较为缓慢。特别是PEG/DW,其表面温度达到80℃需要100 s。这主要得益于其内部PEG的储热作用,在升温过程中PEG能通过相变吸收大量热量,进而降低升温速率^[22]。

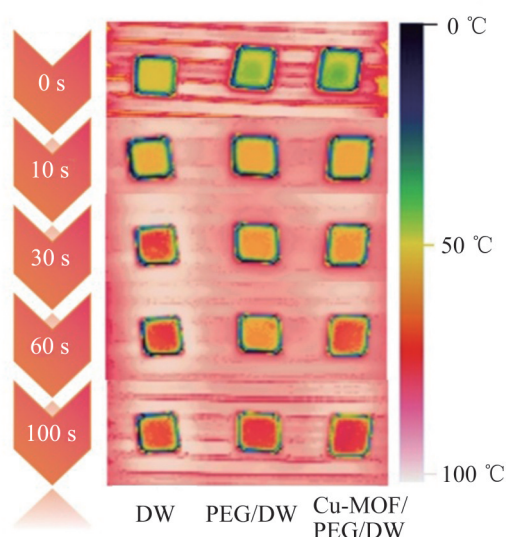


图6 DW、PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的红外热成像
Fig.6 Infrared thermal images of DW, PEG/DW and Cu-MOF/PEG/DW

Cu-MOF/PEG/DW也含有大量PEG,但升温时间较PEG/DW减少35 s,控温性能较PEG/DW有所下降。究其原因,主要是Cu-MOF/PEG/DW增重率下降,导致热焓值低于PEG/DW,储热能力减弱。此外,Cu元素的加入可导致热响应速度加快。这一特性对火灾安全具有重要价值:火灾初期,Cu-MOF/PEG/DW可通过快速热响应将表面热量转移至内部,促使PEG更早启动相变吸热,避免材料表面温度过高而引燃,为人员疏散和初期灭火争取关键时间窗口。

2.4 Cu-MOF/PEG/DW的阻燃抑烟性能

图7为DW、PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的LOI测试结果。根据GB/T 2406.2—2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为 第2部分:室温试验》,LOI<21%属于易燃材料,21%≤LOI≤26%为可燃材料,LOI>26%则属于难燃材料。DW的LOI为21.4%,PEG/DW的LOI降至17.1%,而Cu-MOF/PEG/DW的LOI提升至22.2%,较PEG/DW提升了29.82% ($P<0.05$),阻燃性能得到改善。Cu-MOF/PEG/DW阻燃性能提升源于Cu-MOF/PEG的双重作用,Cu-MOF/PEG本身具备难燃特性,在燃烧过程中附着在木材表面形成物理屏障^[23];Cu-MOF/PEG加速热量向木材内部传递,促使PEG更早吸热相变^[24]。这种协同效应降低了Cu-MOF/PEG/DW的燃烧风险。

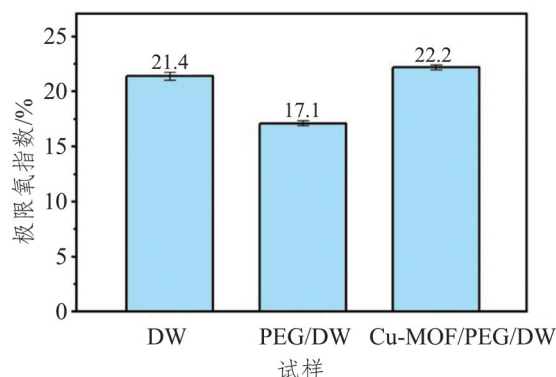


图7 DW、PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的极限氧指数
Fig.7 LOI of DW, PEG/DW and Cu-MOF/PEG/DW

PEG/DW与Cu-MOF/PEG/DW的垂直燃烧测试如图8所示。实验显示,PEG/DW在点火10 s后迅速引燃,火焰沿样品表面快速蔓延。离开引燃火焰后,PEG/DW仍在燃烧,直至30 s时全部燃烧殆尽。相比之下,Cu-MOF/PEG/DW在相同引燃条件下未发生持续燃烧,且离开引燃火焰后能自行熄灭,无燃烧滴落现象。这证明Cu-MOF/PEG能有效提升Cu-MOF/PEG/DW的阻燃性能。

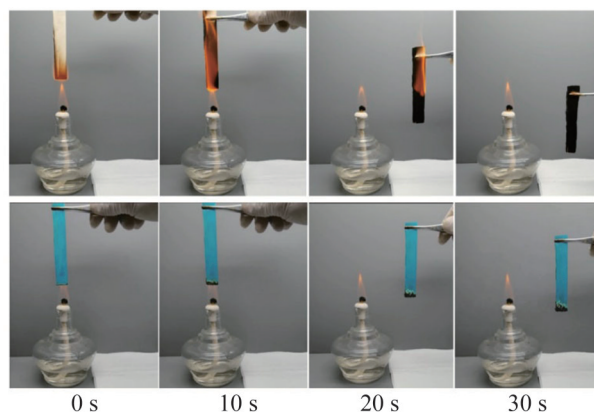


图8 PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的燃烧测试
Fig.8 Combustion test of PEG/DW and Cu-MOF/PEG/DW

PEG/DW与Cu-MOF/PEG/DW的锥形量热测试结果如图9和图10所示。

图9显示,PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的热释放速率曲线均有两个峰,说明其主要有两个快速燃烧阶段。两者第一个峰的强度和位置基本一致,这是木材燃烧放热所致。PEG/DW的热释放速率峰值出现在第二个峰,为898.98 kW/m²,这是其内部PEG燃烧导致的。PEG属于易燃材料,被引燃后会瞬间释放大量热量。相比之下,

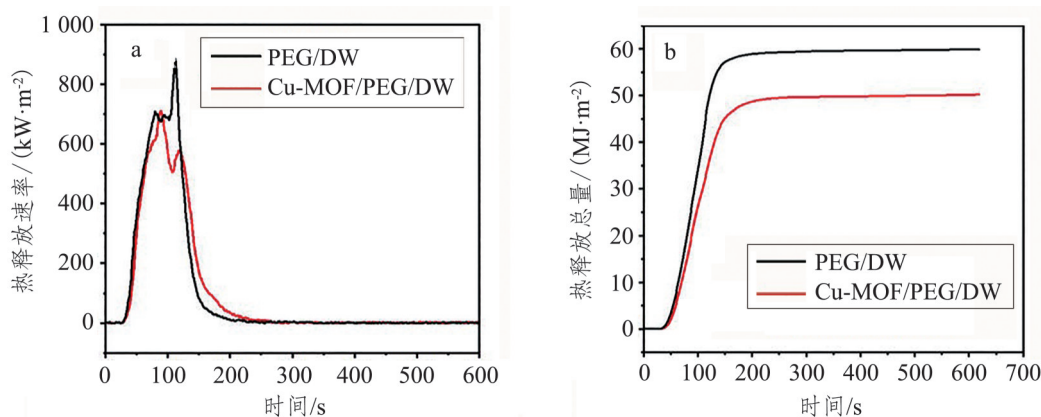


图9 PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的热释放速率(a)和热释放总量(b)

Fig.9 Heat release rate (a) and total heat release (b) of PEG/DW and Cu-MOF/PEG/DW

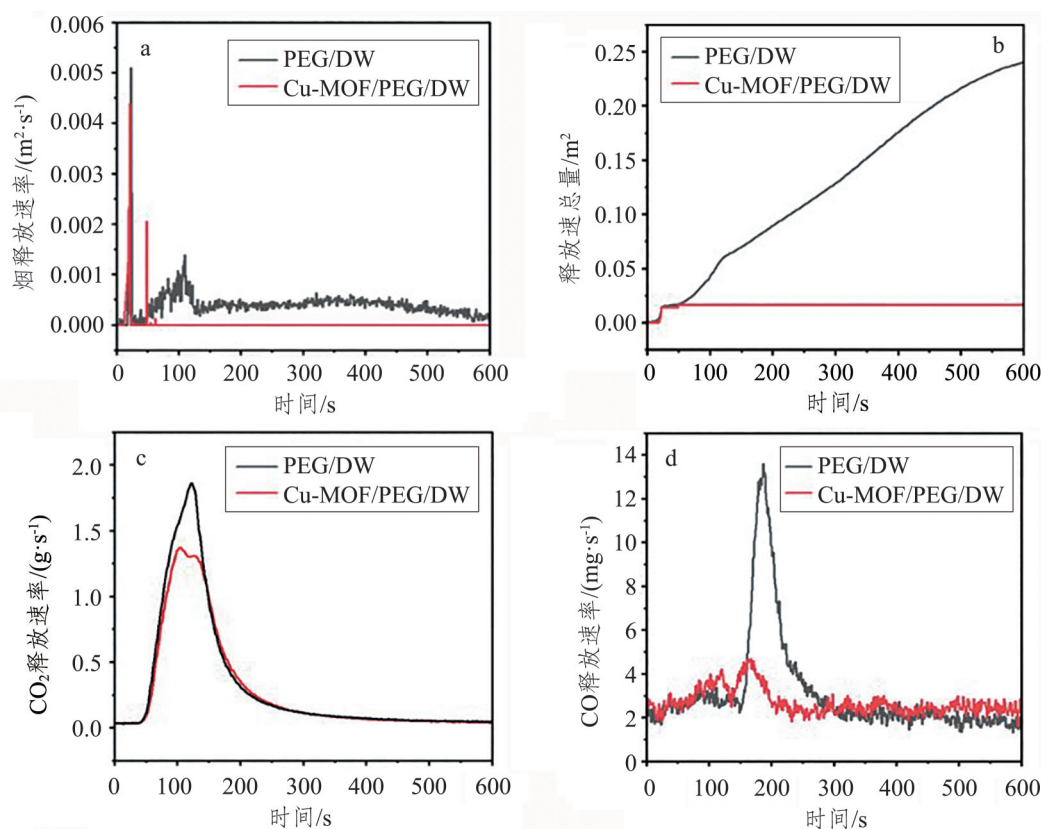


图10 PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的烟释放测试结果

Fig.10 Smoke release test results of PEG/DW and Cu-MOF/PEG/DW

Cu-MOF/PEG/DW 的热释放速率峰值强度仅为 680.07 kW/m^2 ，较 PEG/DW 降低 24.4%，总热释放量降至 49.98 MJ/m^2 ，下降 17.0%。其原因一方面是 Cu-MOF/PEG/DW 增重率下降，导致其内部易燃组分 PEG 的含量相对降低；另一方面是 Cu-MOF/PEG 能催化木材形成固体炭层^[23]，有效隔绝燃烧过程中的热量和可燃性气体，降低 PEG 的放热强度。

烟释放特性是评价材料抑烟效果与安全性的指标。如图 10 所示，Cu-MOF/PEG/DW 的烟释放速率和烟释放总量均明显优化。PEG/DW 在 600 s 内持续释放烟雾，烟释放总量达 0.24 m^2 。而 Cu-MOF/PEG/DW 仅在 50 s 内有烟释放行为，且烟释放总量仅 0.02 m^2 ，较 PEG/DW 降低 91.7%。这得益于 Cu-MOF/PEG 的催化成炭作用，有效阻隔挥发性烟气逸出；同时 Cu-MOF/PEG 具有高比表

面积和高孔隙度, 通过物理吸附作用捕获部分烟雾颗粒^[23], 进一步降低Cu-MOF/PEG/DW的烟释放量。

Cu-MOF/PEG/DW的CO₂释放速率峰值从PEG/DW的1.85 g/s降至1.37 g/s, 降幅25.9%; CO释放速率峰值从13.6 mg/s骤降至4.6 mg/s, 降幅66%。在燃烧初期(150 s内), Cu-MOF/PEG/DW的CO释放量略高于PEG/DW。这是由于Cu-MOF/PEG中的Cu元素催化木材和PEG发生热解, 燃烧前期低温条件下热解不完全, 导致CO瞬时释放量更高。但在燃烧中后期, Cu-MOF/PEG/DW的CO释放速率和释放量则明显降低。一是因为Cu-MOF/PEG的孔结构在高温下对CO分子产生选择性吸附; 二是因为Cu元素的催化氧化作用促使CO向CO₂转化^[23]。综上所述, Cu-MOF/PEG不仅通过抑制燃烧反应降低气体总释放量, 还能有效减少CO的生成, 提升Cu-MOF/PEG/DW火灾安全性。

3 结论

1) PEG2000可替代传统有机溶剂N, N-二甲基甲酰胺实现Cu-MOF的高效合成, Cu-MOF/PEG的晶型结构、粒径和化学结构与Cu-MOF_(DMF)相比无差异。通过浸渍Cu-MOF/PEG成功制备阻燃相变储能木材(Cu-MOF/PEG/DW)。Cu-MOF/PEG充分填充Cu-MOF/PEG/DW内部孔隙, 且在木材中没有发生团聚现象。

2) 由于Cu-MOF/PEG/DW的增重率比PEG/DW低35.6% ($P < 0.05$), Cu-MOF/PEG/DW的熔融和结晶热焓值较相变储能木材(PEG/DW)分别下降13.2%和12.3%, 但仍可以满足相变储能木材对热管理功能的基本要求。此外, 增重率降低也导致Cu-MOF/PEG/DW的表面升温时间较PEG/DW减少了35 s。

3) Cu-MOF/PEG/DW的极限氧指数较PEG/DW提升了29.8% ($P < 0.05$), 燃烧过程中无滴落现象, 且离开引燃火焰后能自行熄灭。得益于Cu-MOF/PEG的催化成炭作用以及高比表面积和孔隙度, Cu-MOF/PEG/DW的热释放总量下降17.0%, 烟释放总量降低91.7%。

参考文献:

- [1] 陈颖, 姜庆辉, 辛集武, 等. 相变储能材料及其应用研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(7): 1-10.
CHEN Y, JIANG Q H, XIN J W, et al. Research status and application of phase change materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(7): 1-10.
- [2] LIU Y F, LYU Z S, ZHOU J Z, et al. Muscle-inspired formable wood-based phase change materials[J/OL]. Advanced Materials, 2024, 36(39): e2406915. DOI: 10.1002/adma.202406915.
- [3] LIU Y S, CAO X X, YANG M F, et al. Flame-retardant wood-based composite phase change materials based on polydopamine functionalized carbon dots for efficient solar-to-thermal energy storage[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2025, 8(6): 400.
- [4] LIU K Y, ZHOU J Z, LIU Y F, et al. Flame retardant wood-based phase change materials with inorganic hydrated salt for thermal energy storage[J/OL]. Industrial Crops and Products, 2025, 227: 120825. DOI: 10.1016/j.indcrop.2025.120825.
- [5] YANG X M, SHI T, WANG X D, et al. Typical applications and flame-retardant strategies for organic phase-change materials[J/OL]. Carbon Energy, 2025, 7(11): e70079. DOI:10.1002/cey2.70079.
- [6] 王栋. 金属有机框架基阻燃剂在阻燃领域的研究进展[J]. 中国塑料, 2024, 38(2): 118-125.
WANG D. Research progress in metal-organic framework-based flame retardants in flame-retardant polymers[J]. China Plastics, 2024, 38(2): 118-125.
- [7] PAN Y T, ZHANG Z D, YANG R J. The rise of MOFs and their derivatives for flame retardant polymeric materials: a critical review[J/OL]. Composites Part B: Engineering, 2020, 199: 108265. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108265.
- [8] NABIPOUR H, WANG X, SONG L, et al. Metal-organic frameworks for flame retardant polymers application: a critical review[J/OL]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 139: 106113. DOI:10.1016/j.compositesa.2020.106113.
- [9] IDUMAH C I, IWUCHUKWU F U, OKOYE I, et al. Flame retardant mechanisms of metal organic frameworks (MOFs) polymeric nanoarchitectures[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2024, 63(2): 161-187.
- [10] 杨泰. P-N-Si基复合阻燃剂协效改性杨木制备及其阻燃抑烟性能研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2025.
- [11] TU K K, PUÉRTOLAS B, ADOBES-VIDAL M, et al. Green synthesis of hierarchical metal-organic framework/wood functional composites with superior mechanical properties[J/OL]. Advanced Science, 2020, 7(7): 1902897. DOI:10.1002/advs.201902897.
- [12] 曹婷. MIL-100(Fe)@木材的制备与性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2024.
- [13] HUANG G S, HUANG C, TAO Y L, et al. Localized heating driven selective growth of metal-organic frameworks (MOFs) in wood: a novel synthetic strategy for significantly enhancing MOF loadings in wood[J/OL]. Applied Surface Science, 2021, 564: 150325. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150325.
- [14] 王卷刚. 过渡金属超分子配位聚合物的构建与结构研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2008.
- [15] 陈志远. Cu基MOF复合材料的制备及其在光催化还原CO₂中的应用[D]. 扬州: 扬州大学, 2025.
- [16] ZHAO J J, NUNN W T, LEMAIRE P C, et al. Facile conversion of hydroxy double salts to metal-organic frameworks using metal oxide particles and atomic layer deposition thin-film templates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(43): 13756-13759.

(下转第56页)