

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, 针对金属有机框架材料 (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<sub>(PEG)</sub>, 随后分别采用 PEG2000 和 Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 浸渍轻木 (*Ochroma lagopus*) 木材, 获得了相变储能木材 (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, 其晶体结构规则, 粒径和形貌与采用传统溶剂 N, N-二甲基甲酰胺溶剂合成的 Cu-MOF<sub>(DMF)</sub> 一致; PEG2000 和 Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 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 低 35.6% ( $P < 0.05$ ), Cu-MOF/PEG/DW 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了 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; 得益于 Cu 元素的引入, 表面升温速度较 PEG/DW 提升了 35 s, 有利于表面热量快速传递至内部; Cu 元素及有机配体中含氮基团的协同阻燃抑烟作用, 使 Cu-MOF/PEG/DW 的极限氧指数 (limiting oxygen index, LOI) 较 PEG/DW 提升了 29.8% ( $P < 0.05$ ); 锥形量热仅 600 s 测试周期内, 其热释放总量下降了 17%, 烟释放总量降低了 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 (XXXX) XX-0001-09

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

收稿日期: 2026-04-27; 修改日期: 2026-05-29

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 are integrated into a single process, enabling the preparation of Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>. *Ochroma lagopus* was then impregnated with PEG 2000 and Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> to produce phase change energy storage wood (PEG/DW) and flame-retardant phase change energy storage wood (Cu-MOF/PEG/DW), respectively. Results show that Cu-MOF was successfully synthesized within PEG, exhibiting well-defined crystalline structures, its particle size and morphology consistent with Cu-MOF synthesized using the conventional solvent N,N-dimethylformamide. Both PEG 2000 and Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> effectively filled the wood pores, and copper elements were uniformly distributed in Cu-MOF/PEG/DW composite. Due to the weight gain rate of Cu-MOF/PEG/DW is 35.6% lower than that of PEG/DW, the melting and crystallization enthalpies of Cu-MOF/PEG/DW decreased to 113.5 and 108.8 J/g, respectively; the phase transition temperatures of crystallization and melting decreased by 1.7 °C and 1.3 °C, respectively. The decrease in enthalpy and phase transition temperature was small, and it still has excellent phase change heat storage capacity. Owing to the introduction of Cu, the surface heating response time was shortened by 35 s compared with PEG/DW, facilitating the rapid transfer of surface heat into the interior. In addition, the synergistic flame-retardant and smoke-suppressing effects of Cu and the nitrogen-containing groups in the organic ligands increased the limiting oxygen index (LOI) of Cu-MOF/PEG/DW by 29.8% compared with PEG/DW. ( $P < 0.05$ ) compared to PEG/DW. During a 600 s cone calorimeter test, total heat release of Cu-MOF/PEG/DW decreased by 17%, total smoke release reduced by 91.7%, and no dripping occurred during combustion. This research overcomes the technical barrier of efficiently combining MOFs with phase change energy storage wood, offering a new methods 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<sup>[1-2]</sup>。然而, 常用的烷烃类固-液相变材料具有极强的易燃性<sup>[3]</sup>, 而木材也具有一定的火灾风险<sup>[4]</sup>, 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力十分必要<sup>[5]</sup>。

金属有机框架材料 (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<sup>[6]</sup>, 其有机配体通常携带磷、氮等具有阻燃性能的基团, 金属离子则能发挥催化成炭和转化烟气的作用<sup>[7-8]</sup>。此外, MOFs 还具有孔隙度高、比表面积大等特性<sup>[9]</sup>, 这使其在木材阻燃、抗菌、吸附等功能性改良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<sup>[10]</sup>; 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<sup>[11]</sup>。然而, 以上复合策略均不适用于相变储能木材的阻燃改性。若将合成好的 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<sup>[12]</sup>。若先在木材内部原位生成 MOFs, 又必然会挤占有限的储能空间, 导致相变储能能力大幅下降<sup>[13]</sup>。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<sup>[14]</sup>。

针对上述难题, 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) 同时作为反应溶剂及相变单元, 制备一种新型阻燃相变复合材料 (Cu-MOF/PEG), 再利用其浸渍轻木 (*Ochroma lagopus*) 木材, 以获得阻燃相变储能木材 (Cu-MOF/PEG/DW)。本研究旨在克服传统 MOFs 制备、分离、提纯工艺复杂, 且在相变材料中分散性差的难题, 突破 MOFs 和相变储能木材难以高效复合的技术瓶

颈, 为MOFs在相变储能木材领域的应用开辟新途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

轻木气干密度 $0.12\text{ g/cm}^3$ , 购自福州宏兰德新能源科技有限公司。制备规格为 $1000\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ (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( $\text{NaOH}$ )、亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、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的制备参考文献[15], 作为对照。将 $13.36\text{ mmol}$ 三水合硝酸铜溶解于 $50\text{ mL}$ 的N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF)中配制溶液A, 另将 $8.42\text{ mmol}$ 均苯三甲酸溶于 $50\text{ mL}$ 的DMF中得溶液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 $2\text{ h}$ 。后待溶液冷却至室温后静置 $12\text{ h}$ , 离心收集蓝色沉淀。沉淀经DMF洗涤3次后,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 $24\text{ h}$ 获得蓝色粉末, 命名 $\text{Cu-MOF}_{(\text{DMF})}$ 。

PEG作为反应溶剂及相变单元Cu-MOF的制备方法为前期预实验研究所得。将 $25\text{ mL}$ 的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 $10.9\text{ mmol}$ 三水合硝酸铜, 不断搅拌直至溶液澄清无沉淀, 即得溶液C; 同样, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下, 将 $6.81\text{ mmol}$ 均苯三甲酸搅拌溶于 $25\text{ mL}$ 的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 $12\text{ h}$ 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 $24\text{ h}$ 获得蓝色粉末, 命名 $\text{Cu-MOF}_{(\text{PEG})}$ 。

**1.3.2 相变储能木材的制备。**将轻木置于 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ( $0.4\text{ mol/L}$ )和 $\text{NaOH}$ ( $2.5\text{ mol/L}$ )的混合

溶液( $1500\text{ mL}$ )中煮沸处理 $12\text{ h}$ , 后用去离子水去蒸煮、清洗, 得脱木素木材(delignified wood, DW)。将DW浸没于 $250\text{ mL}$ PEG2000或 $\text{Cu-MOF}_{(\text{PEG})}$ 中, 在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-0.1\text{ MPa}$ 条件下真空浸渍 $30\text{ min}$ ; 随后转入加压浸渍罐, 在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.5\text{ MPa}$ 压力下处理 $30\text{ min}$ 。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( $\text{Cu-MOF}/\text{PEG}/\text{DW}$ )。

### 1.4 性能表征

**1.4.1 结构表征** 使用扫描电子显微镜(SEM)对 $\text{Cu-MOF}_{(\text{DMF})}$ 和 $\text{Cu-MOF}_{(\text{PEG})}$ 的粉末以及DW、PEG/DW、Cu-MOF/PEG/DW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, 每组测试1个样品。利用X射线衍射仪对 $\text{Cu-MOF}_{(\text{DMF})}$ 和 $\text{Cu-MOF}_{(\text{PEG})}$ 的晶体结构进行分析, 扫描角度 $5\sim 60^\circ$ , 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ , 每组测试1个样品。

**1.4.2 增重率** 将DW置于真空干燥箱中干燥至绝干, 称取初始质量。将浸渍处理后的试样干燥至恒重后称取浸渍后质量, 增重率为浸渍后质量减去初始质量, 所得差值除以初始质量, 每组测量6个样品。

**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 $5\pm 0.2\text{ mg}$ 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 $100\text{ s}$ 内表面温度。

**1.4.4 燃烧性能表征** 采用氧指数测定仪对PEG/DW、Cu-MOF/PEG/DW的极限氧指数(limiting oxygen index, LOI)进行测试, 每组测量6个样品。将试样裁切为 $100\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ (轴向 $\times$ 弦向 $\times$ 径向), 进行燃烧测试, 每组测试1个样品。利用锥形量热仪对PEG/DW、Cu-MOF/PEG/DW的燃烧性能进行测试, 热辐射功率为 $50\text{ kW}/\text{m}^2$ , 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 (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，统计显著性被设定为 95% 的置信水平。

## 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<sub>(DMF)</sub> 和 Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 宏观上均呈现为蓝色粉末，其微观形貌如图 1 所示。Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 展现出不规则的多面体结构 (图 1b)，晶体颗粒呈聚集状交互共生，粒径尺寸为 200~500 nm。Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 形貌特征和粒径大小与传统方法合成的 Cu-MOF<sub>(DMF)</sub> 一致<sup>[5]</sup>，但晶体聚集程度不同。这主要是因为 PEG 作为溶剂黏度较大，阻碍了 Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 晶体颗粒自由移动，从而使聚集程度降低。

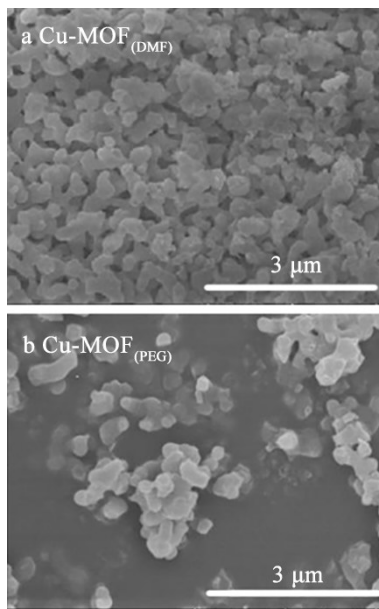


图 1 Cu-MOF<sub>(DMF)</sub> 和 Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 的微观形貌

Fig.1 Microscopic morphology of Cu-MOF<sub>(DMF)</sub> and Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>

#### 2.1.2 化学结构

图 2 是 Cu-MOF<sub>(DMF)</sub> 和 Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 的 XRD 谱图。Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 分别在  $2\theta=7.16^\circ(200)$ 、 $9.81^\circ(220)$ 、 $12.04^\circ(222)$ 、 $13.9^\circ(300)$  处出现了特征衍射峰，这些峰位与 Cu-MOF<sub>(DMF)</sub> 以及文献报道的 Cu-MOF 的 XRD 谱图完全匹配<sup>[6]</sup>，证明在 PEG 中成功合成了具有标准晶体结构的 Cu-MOF 材料。

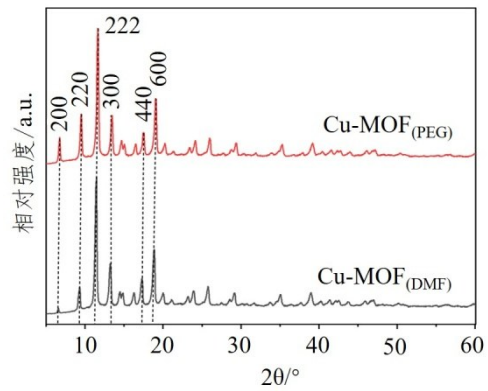


图 2 Cu-MOF<sub>(DMF)</sub> 和 Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of Cu-MOF<sub>(DMF)</sub> and Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>

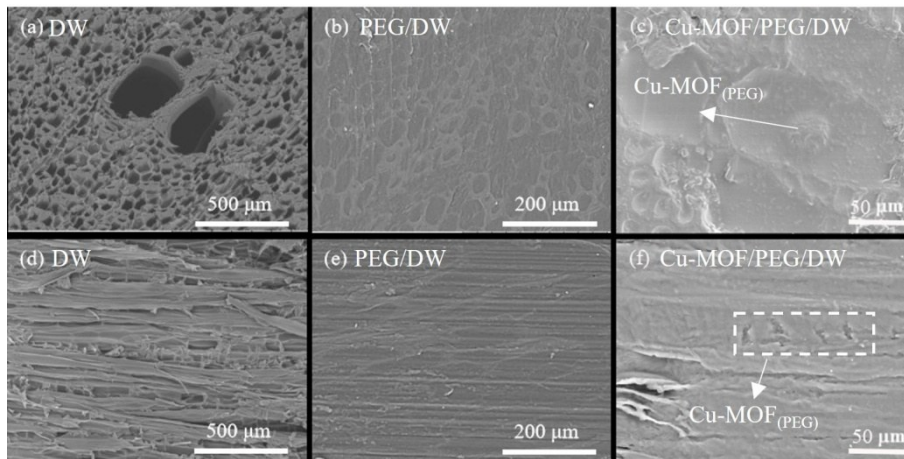
### 2.2 Cu-MOF/PEG/DW 的形貌结构

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<sup>[17]</sup>。从图 3b 和图 3c 可以看出，PEG/DW 的横切面和弦切面较 DW 都更为光滑，没有任何孔隙，这说明 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，但表面并没有 PEG/DW 平整 (图 3c 和图 3f)。这是因为 Cu-MOF/PEG 中含有大量的 Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 晶体颗粒及其团聚体，PEG 固化后形成了微观起伏和不规则的轮廓特征<sup>[18]</sup>。

从能谱图 (图 4) 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%。图 4e 表明，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<sub>(PEG)</sub> 的特征元素，这表明 Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 成功浸渍到了木材中，且在木材内部没有发生明显的团聚现象。

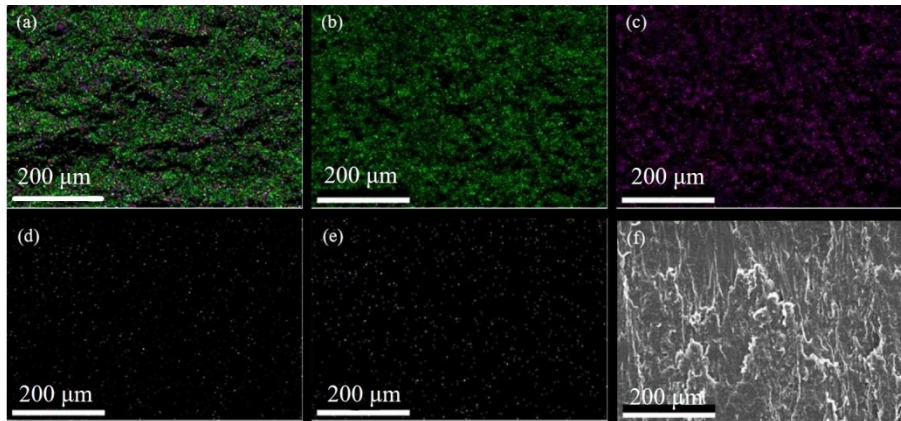
### 2.3 Cu-MOF/PEG/DW 的热性能

PEG/DW 和 Cu-MOF/PEG/DW 的 DSC 曲线如图 5 所示。PEG/DW 的结晶和熔融热焓值分别为 120.9 J/g 和 124.4 J/g，而 Cu-MOF/PEG/DW 为 108.8 J/g 和 113.5 J/g，较 PEG/DW 分别下降了 13.2% 和 12.3%。原因主要有两方面，一是 Cu-MOF<sub>(PEG)</sub> 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<sub>(PEG)</sub> 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



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的横切面与弦切面微观形貌  
Fig.3 Microscopic morphology of DW, PEG/DW, and Cu-MOF/PEG/DW



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

重率平均值由PEG/DW的 $(178.4 \pm 5.1)\%$ 降低至Cu-MOF/PEG/DW的 $(142.8 \pm 3.1)\%$ 。除热焓值以外，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 $1.7^\circ\text{C}$ 和 $1.3^\circ\text{C}$ ，这一现象源于Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>和PEG分子间的相互作用，Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>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<sup>[19-20]</sup>。综上，Cu-MOF/PEG/DW的热焓值和相变温度降低较小，仍具备优异的相变储能能力<sup>[21]</sup>。

图6为DW、PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW在 $80^\circ\text{C}$ 加热条件下的红外热像图。从图中可以明显看出，DW表面温度变化较快，仅30 s就达到 $80^\circ\text{C}$ 。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

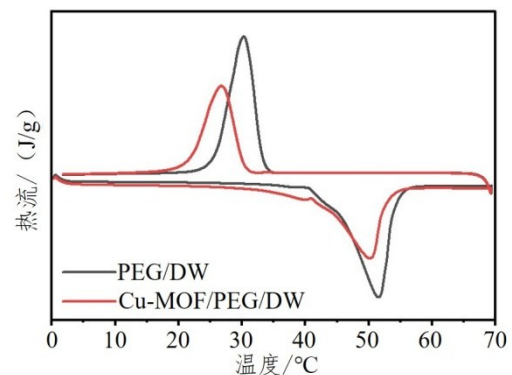


图5 PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的DSC曲线  
Fig.5 DSC curves of PEG/DW and Cu-MOF/PEG/DW

温度达到 $80^\circ\text{C}$ 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，进而减低升温速率<sup>[22]</sup>。Cu-MOF/PEG/DW也含有大量PEG，但升温时间较PEG/DW

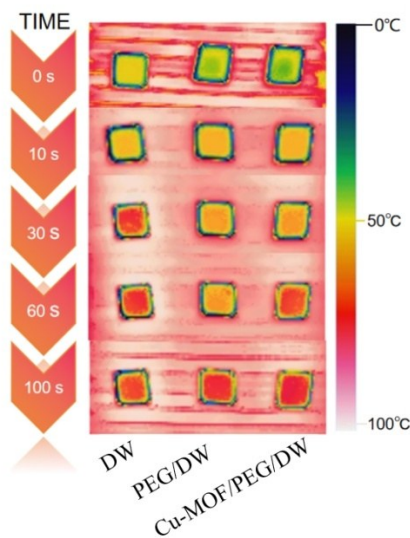


图6 DW、PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的红外热成像图

Fig.6 Infrared thermal images of DW、PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW

减少了35 s控温性能较PEG/DW有所下降。究其原因，主要是因为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-MOF<sub>(PEG)</sub>在木材内部均匀分散，优化了其热传导路径，从而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了关键时间窗口。

#### 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。根据GB/T 2406《氧指数法测定燃烧行为》， $LOI < 21\%$ 属于易燃材料， $21\% \leq LOI \leq 26\%$ 为可燃材料， $LOI > 26\%$ 则达到难燃材料标准。DW的LOI为21.4%，属可燃材料。PEG/DW的LOI降至17.1%，成为具有火灾隐患的易燃材料。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。其阻燃效果的提升源于Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>的双重作用，Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>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<sup>[23]</sup>；此外，Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>加速了热量向木材内部传递，促使PEG更早吸热相变<sup>[24]</sup>。当发生火灾时，这种协同效应降低了Cu-

MOF/PEG/DW的燃烧风险。

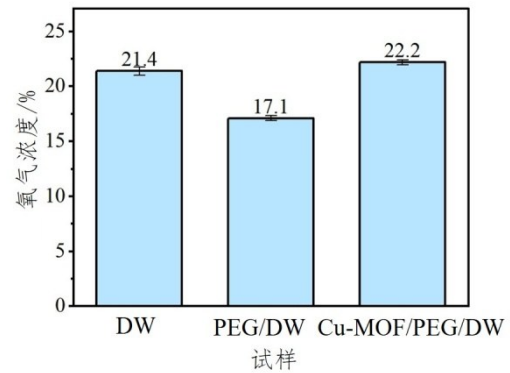


图7 DW、PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的极限氧指数  
Fig.7 LOI of DW, PEG/DW and Cu-MOF/PEG/DW

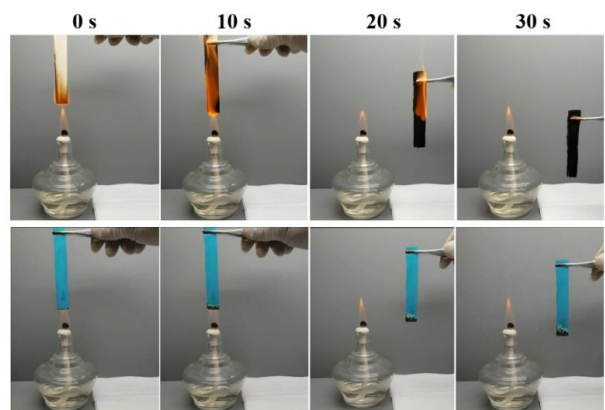


图8 PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的燃烧测试  
Fig.8 Combustion test of PEG/DW and Cu-MOF/PEG/DW

PEG/DW与Cu-MOF/PEG/DW的实际燃烧测试如图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，且无燃烧滴落现象。这证明Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>能有效提升Cu-MOF/PEG/DW的阻燃性能。

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

从图9a可以看出，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，这是材料表面木材燃烧大量放热所致。PEG/DW热释放速率峰值出现在第二个峰，为

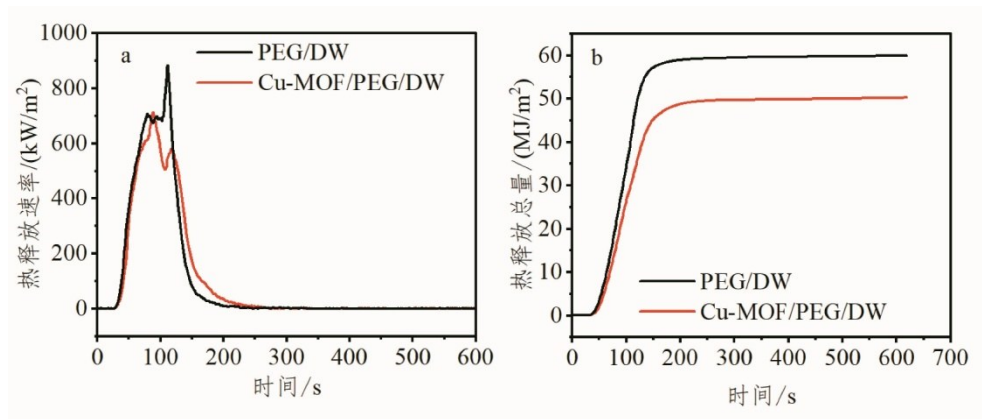


图9 PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的热释放速率(a)和热释放总量(b)

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

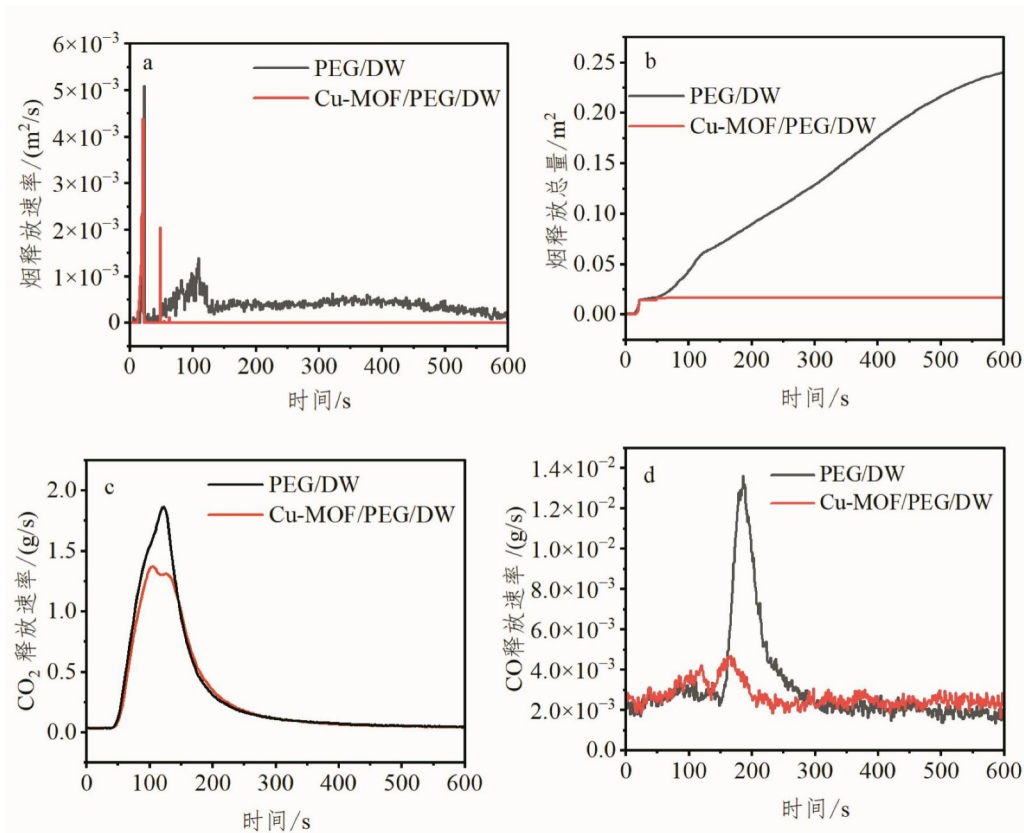


图10 PEG/DW和Cu-MOF/PEG/DW的烟释放测试结果

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

898.98 kW/m<sup>2</sup>, 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, Cu-MOF/PEG/DW的热释放速率峰值强度仅为680.07 kW/m<sup>2</sup>, 较PEG/DW降低了24.4%, 总热释放量降至49.98 MJ/m<sup>2</sup>, 下降了17.0%。其原因一方面是由于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; 另一方面是因为Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>能催化木材形成固体炭

层<sup>[23]</sup>, 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。PEG/DW与Cu-MOF/PEG/DW的烟释放测试结果如图10所示。Cu-MOF/PEG/DW的烟释放速率和烟释放总量均得到明显优化。PEG/DW在600 s内持续释放烟雾, 烟释放总量达0.24 m<sup>3</sup>。而Cu-MOF/PEG/DW仅在50 s内有烟释放行为, 且

烟释放总量为0.02 m<sup>2</sup>, 较PEG/DW降低了91.7%。这不仅得益于Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>的催化成炭作用, 有效阻隔了挥发性烟气的逸出; 同时Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>具有高比表面积和高孔隙度, 能通过物理吸附作用捕获部分烟雾颗粒<sup>[23]</sup>, 进一步降低Cu-MOF/PEG/DW的烟释放量。

Cu-MOF/PEG/DW的CO<sub>2</sub>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0.0136 g/s骤降至0.0046 g/s, 降幅66%。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<sub>(PEG)</sub>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<sub>(PEG)</sub>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CO<sub>2</sub>转化<sup>[23]</sup>。综上所述, Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>不仅通过抑制燃烧反应降低气体总释放量, 还能有效减少剧毒CO的生成, 大大提升了Cu-MOF/PEG/DW火灾安全性。

### 3 结论

(1) PEG2000可替代传统有机溶剂实现Cu-MOF的高效合成, Cu-MOF<sub>(PEG)</sub>的晶型结构规则, 除聚集形态外, 微观形貌、粒径和化学结构与Cu-MOF<sub>(DMF)</sub>相比无差异。通过浸渍Cu-MOF/PEG成功制备了阻燃相变储能木材(Cu-MOF/PEG/DW), Cu-MOF/PEG充分填充了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, 得益于Cu元素的引入, 表面升温速度较PEG/DW提升了35 s, 有利于表面热量快速传递至内部。

(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<sub>(PEG)</sub>的催化成炭作用以及高比表面积和孔隙度, Cu-MOF/PEG/DW的热释放总量下降了17.0%, 烟释放总量降低了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, Lv Z S, Zhou J Z, et al. Muscle-inspired formable wood-based phase change materials[J]. Advanced Materials, 2024, 36(39): e2406915.
- [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]. Industrial Crops and Products, 2025, 227: 120825.
- [5] Yang X M, Shi T, Wang X D, et al. Typical applications and flame-retardant strategies for organic phase-change materials[J]. Carbon Energy, 2025, 7(11): e70079.
- [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]. Composites Part B: Engineering, 2020, 199: 108265.
- [8] Nabipour H, Wang X, Song L, et al. Metal-organic frameworks for flame retardant polymers application: a critical review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 139: 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]. Advanced Science, 2020, 7(7): 1902897.
- [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]. Applied Surface Science, 2021, 564: 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CO<sub>2</sub>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.

- [17] 王琰, 彭尧, 曹金珍. 木基相变蓄热材料研究进展[J]. 世界林业研究, 2021(6): 45-49.  
WANG Y, PENG Y, CAO J Z. Research progress in wood-based phase change materials for thermal storage[J]. World Forestry Research, 2021(6): 45-49.
- [18] Wang J A, Yue H, Du Z L, et al. Flame-retardant and form-stable delignified wood-based phase change composites with superior energy storage density and reversible thermochromic properties for visual thermoregulation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(9): 3932-3943.
- [19] Chen X, Gao H Y, Tang Z D, et al. Metal-organic framework-based phase change materials for thermal energy storage[J]. Cell Reports Physical Science, 2020, 1(10): 100218.
- [20] 谢成, 刘志明, 吴鹏, 等. 聚乙二醇木材复合相变储能材料的制备及表征[J]. 林业科学, 2012, 48(9): 120-126.  
XIE C, LIU Z M, WU P, et al. Preparation and characterization of polyethylene glycol wood composite phase change materials[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2012, 48(9): 120-126.
- [21] 何林韩, 凌凯莉, 刘士瑞, 等. 脱木素对木基复合相变储热材料封装效率及热性能的影响[J]. 木材科学与技术, 2022, 36(2): 42-47, 59.  
HE L H, LING K L, LIU S R, et al. Effect of delignification on the packaging efficiency and thermal properties of wood-based composite phase change heat storage materials[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2022, 36(2): 42-47, 59.
- [22] Zhang S P, Xiong P, Yang X J, et al. Novel PEG functionalized graphene nanosheets: enhancement of dispersibility and thermal stability[J]. Nanoscale, 2011, 3(5): 2169-2174.
- [23] Zhang G, Wu W H, Yao M, et al. A graphene@Cu-MOF hybrid synthesized by mechanical ball milling method and its flame retardancy and smoke suppression effect on EP[J]. Chemosphere, 2024, 346: 140521.
- [24] Nguyen C C, Tran N M Q, et al. Thermal conductivity of metal - organic frameworks (MOFs) [J]. Chemical Physics Reviews, 2025, 6 (4): 041305.