北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

# MIL-100(Fe)处理杨木的阻燃性能研究

曹婷 张晔 孙子清 王明枝

# Flame retardant properties of MIL-100 (Fe) treated poplar wood

Cao Ting, Zhang Ye, Sun Ziqing, Wang Mingzhi

引用本文:
曹婷, 张晔, 孙子清, 王明枝. MIL-100(Fe)处理杨木的阻燃性能研究[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(1):152-162. doi: 10.12171/j.1000-1522.20230225
Cao Ting, Zhang Ye, Sun Ziqing, Wang Mingzhi. Flame retardant properties of MIL-100 (Fe) treated poplar wood[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(1):152-162. doi: 10.12171/j.1000-1522.20230225

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20230225

**您可能感兴趣的其他文章**
**Articles you may be interested in**

植酸三聚氰胺处理木材阻燃性能研究
Flame retardant properties of phytic acid and melamine treated wood
北京林业大学学报, 2020, 42(4): 155-161. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20190406

复合硅改性热处理杨木的制备及性能
Preparation and properties of heat-treated poplar wood modified with composite silicon modifier
北京林业大学学报, 2021, 43(1): 136-143. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20200266

木基金属功能复合材料研究进展
Progress of wood based metal functional composites
北京林业大学学报, 2019, 41(3): 151-160. https://doi.org/10.13332/j.1000-1522.20180382

纳米CuO/硅溶胶制剂处理杨木性能的研究
Research on the performance of poplar wood treated by nano-CuO/silica sol formulations
北京林业大学学报, 2021, 43(11): 109-117. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20210299

一种速生材榫接合节点增强方法
Investigation on a method of increasing mortise and tenon joint strength of a fast growing wood
北京林业大学学报, 2017, 39(4): 101-107. https://doi.org/10.13332/j.1000-1522.20160400

填缝型微波膨化木基金属复合材料制备及其性能表征
Preparation and property characterization of crack-filled type microwave puffed wood based metal composites
北京林业大学学报, 2021, 43(10): 118-125. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20210209

DOI:10.12171/j.1000−1522.20230225

# MIL-100(Fe) 处理杨木的阻燃性能研究

曹 婷 张 晔 孙子清 王明枝
（木质材料科学与应用教育部重点实验室，北京林业大学材料科学与技术学院，北京 100083）

**摘要:【目的】**为提高木材的阻燃抑烟性能，本研究采用金属有机框架材料（MOF）作为新型阻燃剂，选用 MIL-100(Fe) 处理木材，制备一种绿色环保的阻燃材料，旨在为木材阻燃提供新思路。**【方法】**以 MIL-100(Fe) 为阻燃剂，采用常压浸泡（W-JP 组）和真空加压浸渍（W-JZ 组）两种方法，在木材体内原位合成 MIL-100(Fe)。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射和傅里叶变换红外光谱分析处理材形貌结构；采用氮气吸附法对处理材的孔隙结构进行表征；采用极限氧指数、热重测试、锥形量热测试评估处理材的热稳定性和阻燃抑烟性能；最后采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱对残炭进行形貌结构表征并进行机理分析。**【结果】**两种处理方法均可在木材内原位合成 MIL-100(Fe)，其中 W-JZ 组有更多的 MIL-100(Fe) 前驱体溶液进入木材内部并完成结晶，质量增长率达 24.36%，形成的晶体结构更完整均匀，尺寸更小。MIL-100(Fe) 处理材表现出良好的热稳定性，其中 W-JZ 组残炭率提升了 39.99%，热质量损失速率峰值降低了 26.47%。MIL-100(Fe) 处理材的总热释放量和总烟释放量降低，阻燃抑烟性能良好。MIL-100(Fe) 发挥凝聚相与气相阻燃作用。其分解过程中可释放不可燃气体稀释可燃气体浓度，同时利用多级孔结构吸附烟气。分解后形成的 $Fe_3O_4$ 催化木材脱水反应生成致密的炭层，阻止热量和氧气的传递及可燃性挥发产物的释放。**【结论】**本研究采用 MIL-100(Fe) 阻燃剂处理木材，有效提高了木材的热稳定性与阻燃抑烟性能，丰富了现有木材阻燃体系。

**关键词：**木材阻燃；速生杨木；原位合成；金属有机框架材料 (MOF)
**中图分类号：**S781.7 **文献标志码：**A **文章编号：**1000−1522(2024)01−0152−11
**引文格式：**曹婷，张晔，孙子清，等. MIL-100(Fe) 处理杨木的阻燃性能研究［J］. 北京林业大学学报，2024，46(1)：152−162.
Cao Ting, Zhang Ye, Sun Ziqing, et al. Flame retardant properties of MIL-100 (Fe) treated poplar wood[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(1): 152−162.

## Flame retardant properties of MIL-100 (Fe) treated poplar wood

Cao Ting Zhang Ye Sun Ziqing Wang Mingzhi
(Key Laboratory of Wood Material Science and Application of Ministry of Education, School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract:**［**Objective**］In order to improve the flame retardant and smoke suppression performance of wood, metal organic framework material (MOF) was used as a new flame retardant and MIL-100(Fe) was used to treat wood to prepare a green and environmentally friendly flame retardant material, aiming to provide a new idea for wood flame retardant.［**Method**］Using MIL-100(Fe) as flame retardant, MIL-100(Fe) was synthesized in situ in wood by atmospheric pressure immersion (W-JP group) and vacuum immersion (W-JZ group). Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to analyze the morphology and structure of MIL-100 (Fe) treated wood. Nitrogen adsorption method was used to characterize the pore structure of MIL-100 (Fe) treated wood. The limiting oxygen index, thermogravimetric test and cone calorimetry test were used to evaluate the thermal stability and flame retardant and smoke suppression performance of MIL-100 (Fe) treated wood. Finally, SEM and FTIR were used to characterize the morphology and structure of the carbon

**收稿日期:** 2023−09−05 **修回日期:** 2023−12−20
**基金项目:** 中央高校基本科研业务费专项（2019JQO3013）。
**第一作者:** 曹婷。主要研究方向：木材保护与改性。Email: changfengkooky@163.com 地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
**责任作者:** 王明枝，副教授。主要研究方向：木材保护与改性。Email: wmingzhi@bjfu.edu.cn 地址：同上。
**本刊网址:** http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

residue and analyze the mechanism. [**Result**] MIL-100(Fe) could be synthesized in situ in wood by both treatment methods, and more MIL-100(Fe) precursor solution in the W-JZ group entered the wood and crystallized with a mass gain rate of 24.36%, resulting in a more complete and uniform crystal structure and smaller size. MIL-100 (Fe) treated wood showed good thermal stability, and the carbon residue rate of the W-JZ group increased by 39.99% and the peak thermal mass loss rate decreased by 26.47%. The total heat release and total smoke release of MIL-100 (Fe) treated wood were reduced, and the flame retardant and smoke suppression performance was good. MIL-100(Fe) exerted the synergistic effect of gas phase and condensed phase flame retardant. In the process of decomposition, it released non-combustible gases to dilute the concentration of combustible gases, and at the same time adsorbed the smoke by utilizing the multi-stage pore structure. The $Fe_3O_4$ formed after decomposition catalyzed the dehydration reaction of wood to form a dense charcoal layer, which prevented the transfer of heat and oxygen and the release of flammable volatile products. [**Conclusion**] In this study, MIL-100 (Fe) treated wood is successfully prepared by in-situ synthesis method, which effectively improves the thermal stability and flame retardant and smoke suppression properties of wood, and enriches the existing wood flame retardant system.

**Key words:** wood flame retardant; fast-growing poplar wood; in-situ synthesis; metal organic framework material (MOF)

木材作为一种绿色环保材料，强重比高、可加工性强且装饰效果好，广泛应用于家具、室内装修和建筑等领域。但木材是一种可燃性材料[1]，其燃烧时会导致火势蔓延并伴随着大量烟气产生，造成人员伤亡[2]，因此必须对木材进行阻燃抑烟处理。木材阻燃处理是指将阻燃剂以浸渍、浸泡或涂刷等不同方式引入木材细胞壁、细胞腔或表面，从而达到阻燃目的[3]。木材传统阻燃剂种类繁多，按照阻燃元素可分为卤系阻燃剂、磷–氮系阻燃剂、金属氧化物类阻燃剂等。其中，卤系阻燃剂阻燃效率高但卤素燃烧时会产生有毒有害的烟气，从而引发环境安全问题[4]；磷–氮系阻燃剂环境无毒，发挥协同阻燃作用，但存在易流失、阻燃耐久性差[5]、烟气释放量高[6−7]的问题；金属氧化物阻燃剂兼具阻燃和抑烟功能[8]，但由于其水溶性与分散性差，需要高添加量才能达到效果[9]。因此，目前木材阻燃剂的研究在追求高效能的同时也要注重绿色环保，其中的一大发展方向是开发有机和无机功能化新型阻燃剂。

金属有机框架（metal organic framework，MOF）材料是由金属离子与有机配体结构通过自组装方式得到的一种高孔隙度、结构可控的有序晶体框架物[10−11]。MOF 作为一种有机–无机杂化材料，其中的有机配体提供阻燃基团[12]，金属离子发挥催化成炭和转化烟气的作用[13−14]，可综合应用于阻燃领域[15]。Hou 等[16]将 Fe-MOF（MIL-53）和 Co-MOF（ZIF-67）两种 MOF 材料用作聚苯乙烯的阻燃添加剂，提高聚苯乙烯处理材料的热稳定性和阻燃性，同时抑制有毒苯乙烯低聚物的释放。Zhang 等[17]使用水热法在木材中合成 Ni-MOF 有机骨架，磷酸镍的存在促进了炭层的形成并改善其完整性，提高了木纤维增强聚乳酸复合材料的热稳定性。Chen 等[18]制备了一种锆基 MOF（UiO-66）并首次加入到聚苯乙烯基体中，有效降低了处理材料的总排烟释放量、热释放峰值和总热释放量。Zhu 等[19−20]尝试在巴沙木基体中原位制备了 Cu-UiO-66 和 Co/Zn-ZIF 两种 MOF 材料并进行阻燃测试，结果发现处理材总热释放量有所下降并表现出较好的自熄特性。张旭鹏等[21]利用不同方法制备了一系列新型 MOF@木材并探究其阻燃性能，结果表明 MOF 材料促进木材成炭，其热稳定性得到提升。

目前已有研究证明 MOF 材料在木材阻燃方向的应用潜力，但鲜少有人探究其在抑烟性能的应用。MIL-100（Fe）是由法国凡尔赛大学拉瓦锡材料学院 Ferey 课题组报道的 MOF 材料[22]，环保无毒，合成工艺简单，有良好的水热稳定性；其发达的孔结构、大比表面积赋予其优异的吸附性能[23−24]，具有吸附烟气的潜力；过渡金属元素 $Fe^{3+}$ 也能发挥催化作用[25−26]，达到良好的阻燃抑烟效果[27−28]。

本研究利用真空加压浸渍法与常压浸泡法首次在速生杨木内原位合成 MIL-100（Fe）晶体，制备一种绿色环保的阻燃材料。考察不同处理工艺对材料合成及其阻燃抑烟性能的影响，并简要分析其阻燃机理，提升速生杨木性能的同时丰富木材阻燃剂体系。

## 1　材料与方法

### 1.1　材　料

速生青杨（*Populus cathayana*）统一购自东北林场，气干密度为 0.48 g/cm$^3$，含水率约为 12%。所选试样无明显缺陷，氢氧化钠（NaOH）、均苯

三甲酸($C_9H_6O_6$，简称 $H_3BTC$)、四水合氯化亚铁($FeCl_2·4H_2O$)、无水乙醇均为分析纯，购于上海麦克林生化科技有限公司。本实验用水均为去离子水。

### 1.2 MIL-100（Fe）前驱体溶液配制

MIL-100(Fe)原料 Fe、$H_3BTC$、NaOH 和 $H_2O$ 的摩尔比为 1.6∶1.0∶3.0∶880，称取 4.56 g 的 NaOH，溶解至 112 mL 的去离子水中待用；称取 7.98 g 的均苯三甲酸，分批加入上述溶液，搅拌至澄清，制成溶液 1。称取 12.09 g 的 $FeCl_2·4H_2O$，溶解至 486 mL 的去离子水中，搅拌至澄清，制成溶液 2。

### 1.3 MIL-100（Fe）处理材的制备

采用常压浸泡和真空加压浸渍两种方法在木材上原位合成 MIL-100(Fe)，分别记作 W-JP(常压浸泡)、W-JZ(真空加压浸渍)。其中浸泡组设置 48 和 72 h 两个时间变量，分别记作 W-JP-48 和 W-JP-72。速生杨木试样尺寸为 20 mm(径向)×20 mm(弦向)×5 mm(轴向)，每组 8 个木块，共 4 组，放置 60 ℃ 的烘箱烘至绝干，称量质量并记录。

在搅拌状态下，将 W-JP-48 和 W-JP-72 两组试样装入溶液 2 的烧杯中，再将溶液 1 缓慢滴入，用蓝盖试剂瓶压住，防止试样浮起；W-JP-48 组保持搅拌 48 h，W-JP-72 组搅拌 72 h。浸泡后取出试样，用去离子水和无水乙醇依次洗涤 3 次，放置在 60 ℃ 的烘箱中烘干至质量恒定，称量质量并记录。将装有 W-JZ 组试样的烧杯放入浸渍罐中保持 30 min 真空状态，将溶液 2 通过浸渍罐吸入烧杯，加压至 0.5 MPa，保持 2 h。浸渍后取出试样，擦干表面液体，室温干燥 24 h，按上述方法将溶液 1 浸入试样。浸渍后取出试样，用去离子水和无水乙醇依次洗涤 3 次，室温下干燥 24 h，放置在 60 ℃ 的烘箱中烘干至质量恒定，称量质量并记录。

### 1.4 MIL-100（Fe）处理材质量增长率的计算

按照式(1)测定处理材的质量增长率 $W$(%)。试样尺寸为 20 mm(径向)×20 mm(弦向)×5 mm(轴向)。

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：$m_0$ 为处理前木材试样绝干质量，g；$m_1$ 为处理材试样绝干质量，g。

### 1.5 MIL-100（Fe）处理材的表征

#### 1.5.1 扫描电子显微镜–能谱测试

将试样切成小块，干燥后对木片进行真空喷金处理，采用扫描电子显微镜(ZEISS Gemini 300 型)观察试样纵切面形貌。采用能谱仪(Smartedx 型)进行能谱扫描。

#### 1.5.2 傅里叶变换红外光谱分析测试

用粉碎机(DFT-50 型)将试样粉碎，过 100 目筛，将试样与溴化钾粉末混合压片，使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet IS 10 型)进行测试。采集分辨率为 4 $cm^{-1}$，扫描范围为 400～4 000 $cm^{-1}$。

#### 1.5.3 X 射线衍射分析测试

将试样粉碎过 100 目筛后压片处理，利用 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE 型)进行连续扫描，电压为 40 kV，电流为 40 mA，衍射角扫描区间为 5°～50°，扫描速率为 2°/min。

#### 1.5.4 $N_2$ 吸附测试

首先将试样在 80 ℃ 下真空脱气 8 h，试样孔隙表面的吸附杂质分子。利用全自动比表面积及孔径分布仪(ASAP 2460 型)测试，氮气为吸附介质，温度 77.4 K，吸附–脱附的相对压力 $p/p_0$（$p$ 为吸附压力，$p_0$ 为氮气在 77.4 K 下的饱和蒸汽压）在 0.010～0.995 之间。根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型[29]得到比表面积，利用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型[30]计算得到孔容、平均孔径等参数。

### 1.6 MIL-100（Fe）处理材的阻燃性能测试

#### 1.6.1 热重测试

将试样粉碎后过 100 目筛，取 8～10 mg 试样置于热重分析仪(TG 209F3 型)进行检测。条件为氮气气氛，升温速率为 10 ℃/min，加热温度范围为 20～800 ℃。

#### 1.6.2 极限氧指数测试

试样尺寸为 150 mm(轴向)×6 mm(弦向)×3 mm(径向)。参照 GB/T 2406.2—2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为》，采用极限氧指数仪(M606B 型)测试极限氧指数。

#### 1.6.3 锥形量热测试

试样尺寸为 100 mm(轴向)×100 mm(弦向)×10 mm(径向)。燃烧性能测试按照 ISO 5660-1:2015《建筑材料热释放速率与烟产生速率实验方法》，采用锥形量热仪(FTT0007 型)进行测试。热辐射功率为 50 kW/$m^2$，每组进行 3 次平行实验，测试参数包括热释放速率、热释放速率峰值、总热释放量、烟释放速率、总烟释放量、有效燃烧热、质量损失速率等燃烧性能参数。

### 1.7 残炭形貌分析

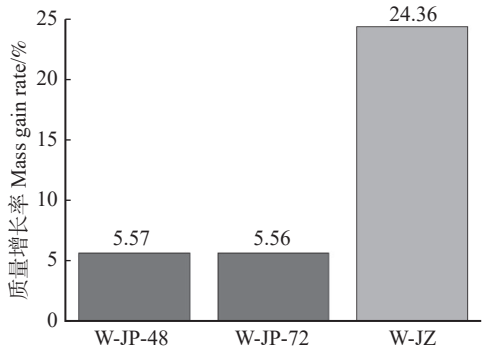
采用扫描电子显微镜(ZEISS Gemini 300 型)研究试样的残炭形貌，并使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet IS 10 型)对其化学结构进行分析，具体方法同 1.5.1 和 1.5.2。

## 2 结果与分析

### 2.1 MIL-100（Fe）处理材的质量增长率

图 1 为不同处理组的质量增长率。图 1 表明：

MIL-100(Fe)前驱体溶液具有良好的渗透性，能有效地进入木材内部；在原料配比一致的情况下，W-JZ 组的质量增长率比 W-JP 组的质量增长率有明显的提升，这说明加压有助于浸渍液由高浓度到低浓度向木材渗透，同时真空条件有利于木材管腔内的气体逸出，为浸渍液进入木材内部提供良好的通道；而浸泡时间的长短对处理材的质量增长率几乎无影响，说明浸泡 48 h 基本达到稳定。




W-JP-48 为常压浸泡 48 h 材，W-JP-72 为常压浸泡 72 h 材，W-JZ 为真空加压浸渍材。W-JP-48 is 48 h-atmospheric pressure immersion wood, W-JP-72 is 72 h-atmospheric pressure immersion, and W-JZ is vacuum pressurized impregnation wood.

图 1　W-JP-48、W-JP-72 和 W-JZ 的质量增长率

Fig. 1　Mass gain rate of W-JP-48, W-JP-72, W-JZ

### 2.2　MIL-100（Fe）处理材微观形貌分析

采用扫描电子显微镜观察未处理材和处理材的微观形貌(图 2)。从图 2a～d 可以看到：未处理材纵切面的导管与纹孔呈中空状态，且导管内壁与纹孔腔表面干净平滑。这种天然的孔隙结构和木材本身丰富的极性基团为 MIL-100(Fe)晶核负载及晶体生长提供了充分条件。图 2e～l 为 W-JP 组处理材的扫描电镜图。W-JP 组表面及其内部导管壁、纹孔处负载着形貌完整且棱角分明的晶体，尺寸为 1 μm 左右。随着浸泡时间的延长，导管内壁负载的晶体更多，分布更均匀。搅拌时间的延长可以促进前驱体的结晶，晶核更容易锚定，形成更多的结晶位点，从而促进晶体均匀生长。对比表面与内部形貌图可知：浸泡处理使前驱体溶液在体外结晶，从而导致晶体基本附着在表面，难以进入木材。由图 2m～p 可知：相较于浸泡处理，W-JZ 组表面和内部纵切面分布更为密集的晶体，晶体尺寸更小，平均 300 nm 左右。这是因为真空加压浸渍工艺促使更多的前驱体溶液进入木材并完成结晶。由图 2q～s 可知：处理组负载晶体的区域分布着一定量的 C、O、Fe、Na 等元素，其中 Fe 元素为 MIL-100(Fe)的特征元素。以上表明 MIL-100(Fe)前驱体溶液在木材体内成功完成结晶。

### 2.3　木材-MIL-100（Fe）处理材化学结构分析

不同处理组与未处理材、MIL-100(Fe)的 X 射线衍射分析结果见图 3a。未处理材和处理材均在 $2\theta$ = 15.6°、22.2°和 34.8°显示出 3 个纤维素的特征衍射峰，分别对应于木材纤维素的(101)、(002)与(040)晶面，说明改性对纤维素结晶区无影响。W-JP-48、W-JP-72 组和 W-JZ 组处理材在 $2\theta$ = 6.2°、10.2°和 11.0°出现 3 个 MIL-100(Fe)的特征衍射峰，证明了 MIL-100(Fe)晶体在木材中均完成原位生长。

红外光谱分析结果如图 3b 所示。3 350 $cm^{-1}$ 处的峰代表羟基(—OH)的伸缩振动，2 880 $cm^{-1}$ 处的峰代表 C—H 的伸缩振动，1 730 $cm^{-1}$ 处的峰代表半

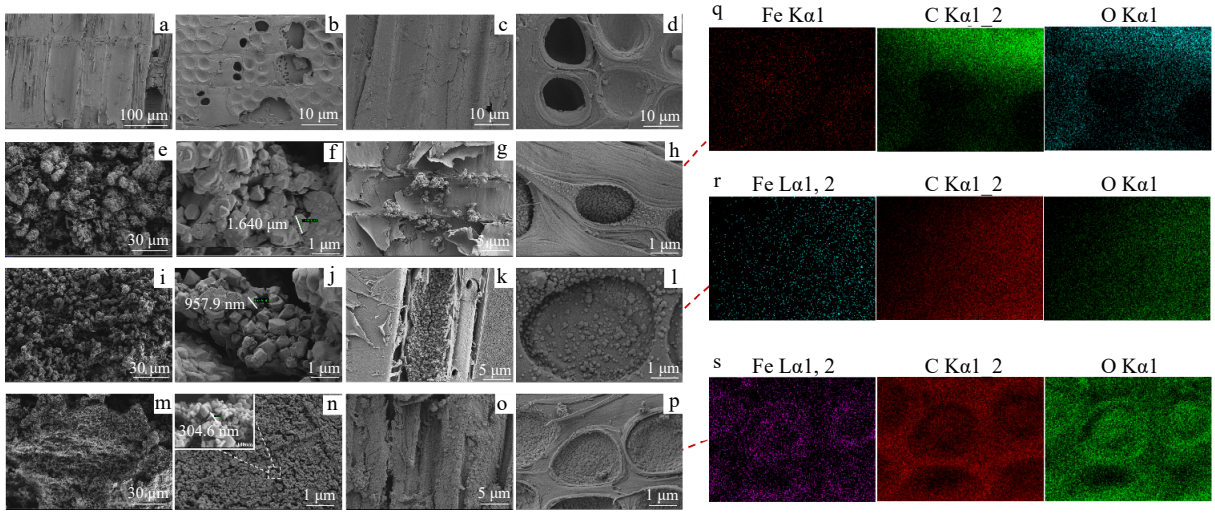



图 2　未处理材(a～d)、W-JP-48(表面 e～f、内部 g～h)、W-JP-72(表面 i～j、内部 k～l)、W-JZ(表面 m～n、内部 o～p)的扫描电镜图以及 W-JP-48(q)、W-JP-72(r)、W-JZ(s)内部的能谱元素图

Fig. 2　SEM images of untreated wood (a-d), W-JP-48 (surface: e and f, interior: g and h), W-JP-72 (surface: i and j, interior: k and l) and W-JZ (surface: m and n, interior: o and p) and the EDS elemental mapping analysis of W-JP-48 (q), W-JP-72(r), W-JZ (s)

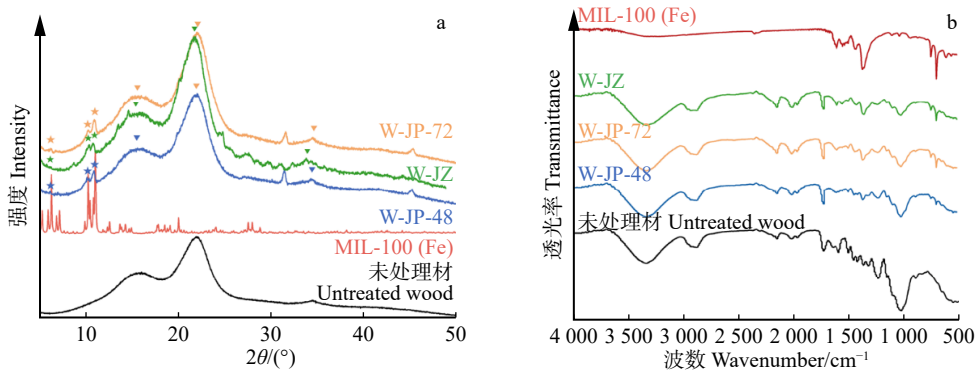



图 3 未处理材、MIL-100(Fe)、W-JP-48、W-JP-72 和 W-JZ 的 X 射线衍射图(a)以及傅里叶红外光谱图(b)

Fig. 3 X-ray diffraction patterns (a) and FTIR patterns (b) of untreated wood, MIL-100 (Fe), W-JP-48, W-JP-72 and W-JZ

纤维素的羰基(—C═O),1 230 $cm^{-1}$ 处的峰代表木质素酚羟基(C—O)。上述 4 个特征峰木材在处理前后无明显差异。相较于未处理材,处理材在 1 610 和 1 370 $cm^{-1}$ 处出现的吸收峰为有机配体均苯三甲酸羧基官能团(—COO—)的特征吸收峰[31]; 766 $cm^{-1}$ 处出现的特征峰代表苯环的伸缩振动[32]; 712 $cm^{-1}$ 处出现的峰是铁基金属有机骨架的指纹峰,归属于 $Fe_3O$ 结构,为 MIL-100(Fe)的特征峰[33],说明 $Fe^{3+}$成功与羧基配位,进一步证明 MIL-100(Fe)成功在木材体内结晶。

### 2.4 木材-MIL-100(Fe)处理材孔隙结构特征

通过氮气吸附法可以表征处理材内部孔隙结构,未处理材与处理材的氮气等温吸附–脱附曲线见图 4,具体孔隙特征结果见表 1。依据国际纯粹化学与应用化学联合会的分类,未处理材与处理材的曲线均属于Ⅳ型等温线,其中未处理材的吸附滞后环属于 H3 型,这表明其孔径分布较宽,孔隙结构主要为大孔、介孔以及极少量微孔结构[34]。由表 1 可知,未处理材的氮气吸附容量、孔容和比表面积较低。相比之下,处理材的比表面积大大提升,W-JZ 组从 0.98 $m^2/g$ 升至 33.26 $m^2/g$,而 W-JP 组最高可至 68.13 $m^2/g$,这可能与 MOF 晶体尺寸大小有关,MOF 晶体尺寸减小,比表面积可能有所下降[35]。同时,处理材的 BJH 孔容增大了 6 ~ 9 倍,孔隙增多;平均孔径则下降至 2 nm 左右,微孔结构增加。这是因为结晶成功的 MIL-100(Fe)本身具有发达的孔隙结构与极高的比表面积,从而增大处理材的孔隙度,丰富其孔隙结构并赋予其良好的吸附性能。

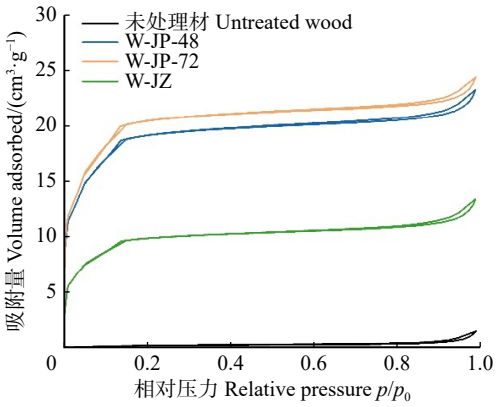



图 4 未处理材、W-JP-48、W-JP-72 和 W-JZ 的 $N_2$ 吸附–脱附等温曲线

Fig. 4 $N_2$ adsorption-desorption isotherms curves of untreated wood, W-JP-48, W-JP-72 and W-JZ

表 1 未处理材、W-JP-48、W-JP-72、W-JZ 的 $N_2$ 吸附结果

Tab. 1 $N_2$ absorption results of untreated wood, W-JP-48, W-JP-72 and W-JZ

| 试样 Sample | BET比表面积 BET specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$) | BJH法累积孔容 BJH cumulative volume of pore/($cm^3 \cdot g^{-1}$) | 平均孔径 Average pore diameter/nm |
|---|---|---|---|
| 未处理材 Untreated wood | 0.98 | 0.002 319 | 9.83 |
| W-JP-48 | 62.20 | 0.019 594 | 2.32 |
| W-JP-72 | 68.13 | 0.019 935 | 2.22 |
| W-JZ | 33.26 | 0.012 931 | 2.50 |

### 2.5 MIL-100(Fe)处理材的热稳定性

图 5 为未处理材与处理材在氮气氛围下热重和微分热重曲线,具体数据如表 2 所示。通过热重曲线可知,未处理材主要分为 3 个热解阶段。第一热解阶段为室温至 200 ℃,初始质量损失很小,热解速率较低,主要是木材内部水分的蒸发。第二热解阶段为 200 ~ 500 ℃,是木材主要热解阶段,质量损失最大且迅速。此时半纤维素、纤维素组分脱水、重排、分解,产生挥发性物质、可燃气体等热解产物,最大热质量损失速率的横坐标对应纤维素的降解温度[36];木质素持续热解生成残炭。第三热解阶段为 500 ~ 800 ℃,质量损失小,速率较为平缓;此阶段木材热解基本结束,残炭进一步分解。到 800 ℃ 时,未处理材质量残余率为 15.83%。由图 5b 与表 2 可知

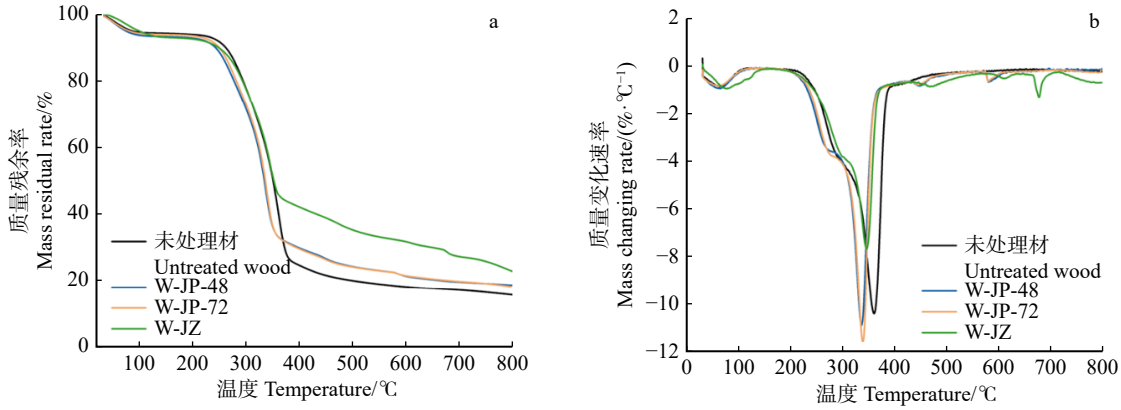



图 5　未处理材、W-JP-48、W-JP-72 和 W-JZ 的热重(a)和微分热重曲线(b)

Fig. 5　TG (a) and DTG (b) curves of untreated wood, W-JP-48, W-JP-72 and W-JZ

**表 2　未处理材、W-JP-48、W-JP-72、W-JZ 的热重分析结果**

Tab. 2　TG and DTG analysis results of untreated wood, W-JP-48, W-JP-72 and W-JZ

| 试样 Sample | $T_{5\%}$/℃ | $T_{10\%}$/℃ | $T_{max}$/℃ | $M_{max}$/% | 残炭率(800 ℃) Carbon residue rate (800 ℃)/% | 残炭提高率 Residual carbon increase rate/% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 未处理材 Untreated wood | 90.62 | 264.09 | 361.97 | 10.35 | 15.83 | |
| W-JP-48 | 79.23 | 245.27 | 337.62 | 10.84 | 19.78 | 24.95 |
| W-JP-72 | 86.31 | 253.21 | 341.65 | 11.53 | 19.37 | 22.36 |
| W-JZ | 93.34 | 241.17 | 336.71 | 7.61 | 22.16 | 39.99 |

注: $T_{5\%}$、$T_{10\%}$、$T_{max}$分别为试样质量损失5%、质量损失10%、质量损失速率最大时的温度, $M_{max}$ 为试样的最大质量损失率。Notes: $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{max}$, respectively represent the temperature of 5% masst loss, 10% mass loss and the maximum mass loss rate of the sample, and $M_{max}$ represent the maximum mass loss rate of the sample.

处理材在第一热解阶段的损失质量略微高于未处理材，这归因于 MIL-100(Fe)自身存在的结合水和溶剂分子的挥发。在第二热解阶段，W-JZ 组热质量损失速率明显低于未处理材，最大热质量损失速率的温度更早。这是因为 MIL-100(Fe) 中的金属离子提供的 Lewis 酸性位点可催化纤维素的热解向低温脱水炭化方向进行，促进生成更多的残炭，从而提高木材的热稳定性。而 W-JP 组的热解速率有小幅度的上升，这可能是表面未配位的有机配体分解所致。在热解第三阶段，处理材相比未处理材热质量损失减少、残炭率增加，其中 W-JZ 组残炭提高率为 39.99%。综上，MIL-100(Fe)处理有利于残炭的生成与热稳定性的提升。

### 2.6　MIL-100（Fe）处理材的阻燃性能

极限氧指数是指材料在氧–氮混合气体中维持燃烧所需要的最低氧气浓度，极限氧指数越高，材料在空气中的可燃性越低。处理材的极限氧指数如图 6 所示，未处理材的极限氧指数为 26.1%，经过处理后极限氧指数有所提升，均达到了阻燃材料的行业标准(极限氧指数 > 27%)。其中 W-JZ 组相较于 W-JP 组效果更为明显，相较于未处理材极限氧指数提升了 31.8%。这说明 MIL-100(Fe)晶体的加入能够延缓木材的燃烧，使其在空气中更容易自熄，有效提高木材的阻燃性能。

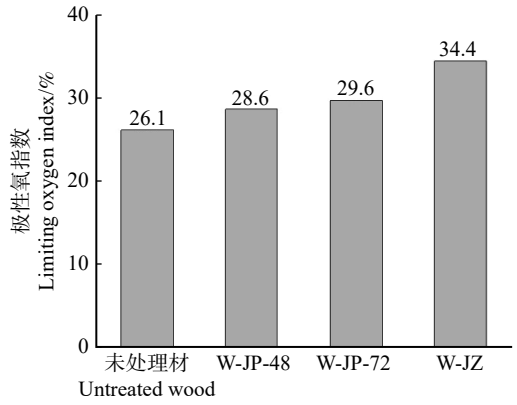



图 6　未处理材、W-JP-48、W-JP-72 和 W-JZ 的极限氧指数

Fig. 6　Limiting oxygen index of untreated wood, W-JP-48, W-JP-72 and W-JZ

### 2.7　锥形量热分析

#### 2.7.1　热释放特性

采用锥形量热仪进行燃烧测试，热释放特性结果如表 3、表 4 所示。点燃时间是指材料表面受热到持续出现燃烧时所用的时间，用来评估材料的耐火性能。火灾指数是点燃时间与热释放速率第一个峰值的比值，火灾指数越大，轰燃时间越延后。相较于未处理材，W-JZ 组的点燃时间延后，火灾指数显著提升，这说明 MIL-100(Fe)能在一定程度上降低木

**表 3 未处理材、W-JP-48、W-JP-72 和 W-JZ 的总热释放值与热释放速率结果**

Tab. 3 Total heat release and heat release rate results of untreated wood, W-JP-48, W-JP-72 and W-JZ

| 试样 Sample | $p_1$/(kW·m$^{-2}$) | $t_1$/s | $p_2$/(kW·m$^{-2}$) | $t_2$/s | $T_H$/(MJ·m$^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 未处理材 Untreated wood | 258.920 | 15.00 | 290.542 | 225.00 | 65.943 |
| W-JP-48 | 254.667 | 10.00 | 255.758 | 150.00 | 52.834 |
| W-JP-72 | 268.669 | 10.00 | 247.081 | 180.00 | 49.306 |
| W-JZ | 205.699 | 20.00 | 235.992 | 270.00 | 55.594 |

注：$p_1$为第一热释放速率峰值；$t_1$为第一热释放速率峰值出现时间；$p_2$为第二热释放速率峰值；$t_2$为第二热释放速率峰值出现时间；$T_H$为总热释放量。Notes: $p_1$ is the first heat release rate peak, $t_1$ is the time of the first heat release rate peak, $p_2$ is the second heat release rate peak, $t_2$ is the time of the second heat release rate peak, and $T_H$ is total heat release.

**表 4 未处理材、W-JP-48、W-JP-72 和 W-JZ 的热释放特性**

Tab. 4 Heat release results of untreated wood, W-JP-48, W-JP-72 and W-JZ

| 试样 Sample | $t_{TI}$/s | $F_{PI}$/(m$^2$·s·kW$^{-1}$) | 平均有效燃烧热 Average effective heat of comb/(MJ·kg$^{-1}$) | 质量损失率 Mass loss ratio/% | 平均质量损失速率 Average mass loss rate/(g·s$^{-1}$·m$^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 未处理材 Untreated wood | 13.00 | 0.050 | 17.861 | 86.73 | 0.070 |
| W-JP-48 | 9.00 | 0.035 | 15.323 | 83.11 | 0.041 |
| W-JP-72 | 8.00 | 0.030 | 17.579 | 83.93 | 0.039 |
| W-JZ | 18.00 | 0.088 | 15.623 | 72.97 | 0.046 |

注：$t_{TI}$为点火时间，$F_{PI}$ 为火灾指数。Notes: $t_{TI}$ is the time to ignition, and $F_{PI}$ is the fire performance index.

材燃烧的潜在危险，提高木材的耐火性能。热释放速率($H_R$)和总热释放量($T_H$)是材料耐火性能的评价指标。$H_R$ 和 $T_H$ 的值越大，代表材料燃烧所释放的热量越多，火焰传播速度越快。图 7 是未处理材与处理材的热释放速率和总热释放量曲线，具体数据如表 3 所示。由图 7b 可知，未处理材有两个热释放速率峰 $p_1$ 和 $p_2$。其中 $p_1$ 是由木材热解产生的可燃性产物所导致，$p_2$ 则是燃烧后期表面炭层破裂再燃烧所导致[37]。处理材的总热释放量和热释放速率峰值均低于未处理材，这是因为 MIL-100(Fe)的催化作用促使木材形成延伸的固体炭层，有效隔绝燃烧过程中热量和可燃性气体，减少热量释放[38]。其中 W-JZ 组热释放速率峰值出现时间滞后，这是因为其含有更多的 MIL-100(Fe)晶体，产生的炭层更为致密，稳定性更好。W-JP 组出现热释放速率峰值左移的现象有可能归因于其表面未配位有机物的燃烧[39]，这也证明了燃烧初期阶段 W-JP 组燃烧热的小幅度提升。

### 2.7.2 烟释放特性

烟释放特性是评价材料抑烟效果的重要指标。总烟释放量($T_S$)反映材料燃烧时释放的烟气量，烟释放速率($R_S$)表示单位面积的材料单位时间内的产烟量。图 8 为处理材的烟释放曲线，具体数据如表 5 所示。未处理材烟释放速率曲线中存在两个峰值，第一个峰值代表木材中水分与挥发性物质释放过程，第二个峰值表示残炭再燃烧产生的烟气。由图 8 可知：在前期燃烧过程中(0～250 s)，W-JP 组的烟释放量与烟释放速率略高于未处理材。这是因为表面未配位的有机配体含量较高，产生的挥发性物质较多。而 W-JZ 组的总烟释放量相较于未处理材一直有所降低，实际火灾过程中更有利于人员逃生。在燃烧中后期阶段，处理材的总烟释放量和烟释放速率降低，呈现良好的抑烟效果。结合表 1 数据可知：这是因为 MIL -100(Fe)具有大比表面积和高孔隙度的结构特点，能够有效吸附产生的烟气。处理材形成的致密炭层也能隔绝烟气的释放。W-JZ

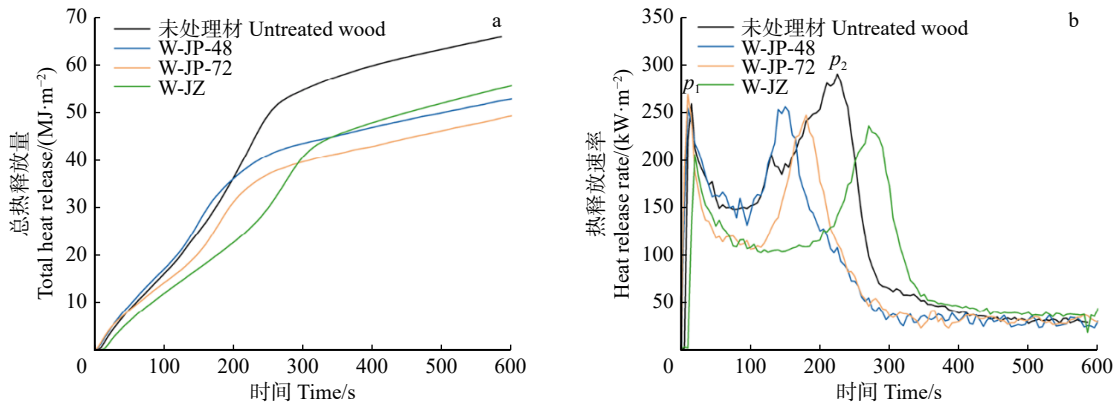



图 7 未处理材、W-JP-48、W-JP-72 和 W-JZ 的总热释放量(a)与热释放速率曲线(b)

Fig. 7 Total heat release (a) and heat release rate (b) of untreated wood, W-JP-48, W-JP-72 and W-JZ

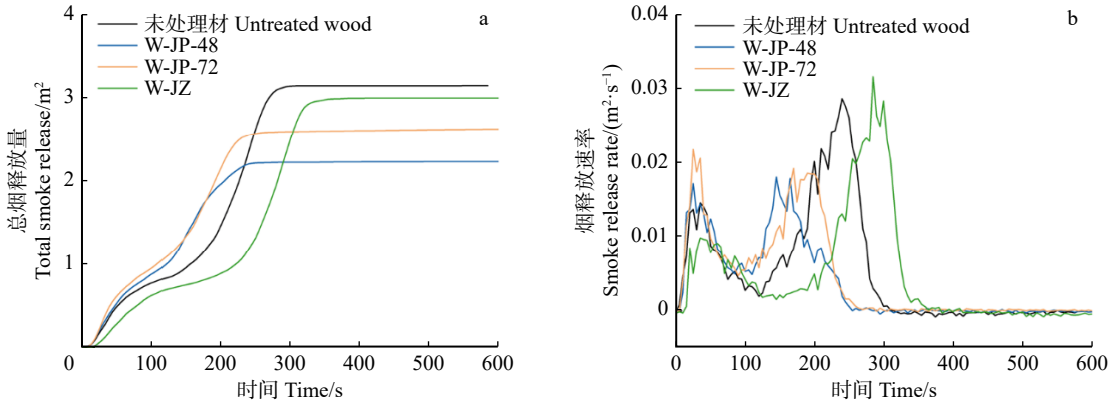



图 8　未处理材、W-JP-48、W-JP-72 和 W-JZ 的总烟释放量(a)与烟释放速率曲线(b)

Fig. 8　Total smoke release (a) and smoke release rate (b) of untreated wood, W-JP-48, W-JP-72 and W-JZ

**表 5　未处理材与处理材的烟释放特性**

Tab. 5　Smoke release characteristics of untreated wood, W-JP-48, W-JP-72 and W-JZ

| 试样 Sample | $T_{SR}$/(m²·m⁻²) | $T_{S250}$/m² | $T_{Smax}$/m² | $R_{Smax}$/(m²·s⁻¹) |
|---|---|---|---|---|
| 未处理材 Untreated wood | 354.642 | 2.628 | 3.151 | 0.029 |
| W-JP-48 | 254.235 | 2.219 | 2.237 | 0.018 |
| W-JP-72 | 298.720 | 2.575 | 2.629 | 0.019 |
| W-JZ | 339.483 | 1.320 | 3.003 | 0.028 |

注:$T_{SR}$为单位面积的总烟释放量;$T_{S250}$为250 s时的总烟释放量;$T_{Smax}$ 为最大总烟释放量;$R_{Smax}$为最大烟释放速率。Notes: $T_{SR}$ is total smoke release per surface area, $T_{S250}$ is total smoke release at 250 s, $T_{Smax}$ is max. of total smoke release, and $R_{Smax}$ is max. of smoke production rate.

组烟释放速率第二个峰值小幅度的提高归因于木材红热燃烧过的延长[40−41]以及铁氧化物与炭层反应有关[42];其比表面积较 W-JP 组低,吸附烟气的能力也有所下降。

## 2.8　MIL-100(Fe)处理材的阻燃抑烟机理

### 2.8.1　阻燃机理的定性评估

有效燃烧热表征可燃性挥发气体在气相火焰中的燃烧程度,是衡量火焰抑制的重要指标。热质量损失热和质量损失速率表征材料在一定火焰强度下热裂解、挥发和燃烧的程度,是评价其凝聚相阻燃效果的指标[43]。由表 3 可知处理材的平均有效燃烧热值降低,说明 MIL-100(Fe)在燃烧过程中发挥一定气相阻燃作用。处理材热质量损失和速率的降低说明 MIL-100(Fe)具有凝聚相阻燃作用,能有效促进木材炭化,并发挥阻隔保护效应[44]。

### 2.8.2　残炭分析

图 9 为试样的残炭宏观、微观形貌和傅里叶红外光谱图。由图 9a ~ d 可知,未处理材在燃烧后只

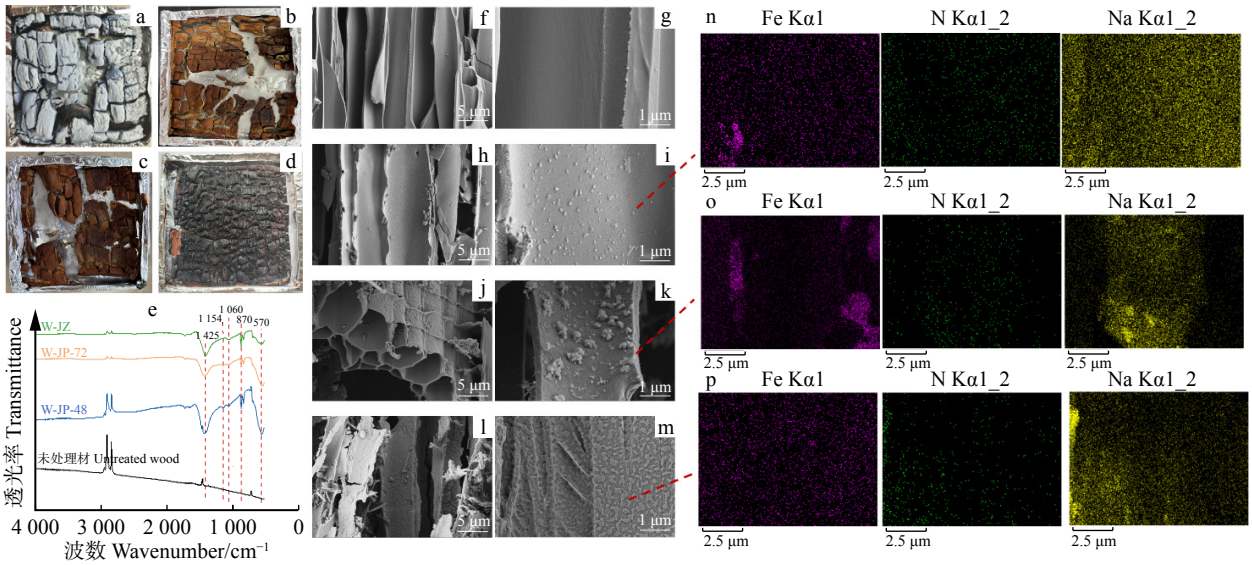



图 9　未处理材(a、f、g)、W-JP-48(b、h、i、n)、W-JP-72(c、j、k、o)和 W-JZ(d、l、m、p)的残炭宏观、微观形貌及红外谱图(e)

Fig. 9　Macroscopic and microscopic appearances of the char residue from untreated wood (a, f, g), W-JP-48 (b, h, i, n), W-JP-72 (c, j, k, o), W-JZ (d, l, m, p) and FTIR patterns (e)

有灰白色的灰分，处理材的表面形成了红棕色的炭层。其中 W-JP 组的残炭量较少，且炭层在受热过程中发生断裂，W-JZ 组的炭层则完整致密。由处理材的残炭微观形貌（图 9f ~ p）中观察到大量粗糙结构，其中 W-JZ 组最为明显。这进一步佐证了 MIL-100(Fe)在催化成炭方面具有较好的效果，有利于维持木材强度和结构完整性。图 9e 为残炭的红外分析，未处理材残炭在 870、1 060 和 1 154 $cm^{-1}$ 处的葡萄糖环 C1 位 C—H 伸缩变形、面内吡喃环伸缩振动和 β-(1-4)-糖苷键连接的 C—O—C 伸缩振动处的纤维素特征吸收峰基本消失，表明纤维素在燃烧过程中化学结构发生剧烈变化[45–46]。处理材残炭则保留上述特征峰，说明经过处理后一定程度上保护了木材化学结构。同时，处理材残炭在 570 $cm^{-1}$ 处均出现 $Fe_3O_4$ 特征峰，由此证明 MIL-100(Fe)燃烧分解的产物是 $Fe_3O_4$[47]。以上可证明在燃烧过程中，木材体内的 MIL-100(Fe) 受热分解成 $Fe_3O_4$，并催化木材生成更多紧密连续、稳定性提升、阻隔保护作用增强的固体炭层。

### 2.8.3 阻燃抑烟机理综合分析

综上所述，MIL-100(Fe)的阻燃抑烟机理如图 10 所示。在燃烧过程中，处理材中 MIL-100(Fe)晶体吸热分解，暴露配位不饱和的铁金属位点，形成丰富的 Lewis 酸位点，催化木材纤维素脱水反应，促进其热解中间产物左旋葡聚糖向固相炭层转化，从而减少可燃性物质的产生[25–26]。MIL-100(Fe)热解产物为 $Fe_3O_4$、—CH 游离基团、水。其中 $Fe_3O_4$ 与木材热解固体产物共同形成致密的炭层，阻止热量、氧气的传递同时抑制可燃性挥发物、烟气的释放，发挥物理屏障作用。—CH 可以中和 $O_2$ 形成不可燃气体 $CO_2$，水则迅速变成水蒸气，带走燃烧热量的同时稀释气相中的可燃性气体浓度[16]。除此之外，由于 MIL-100(Fe) 具有大比表面积和多级孔结构，具有吸附燃烧过程中产生的烟气的性能[48]。

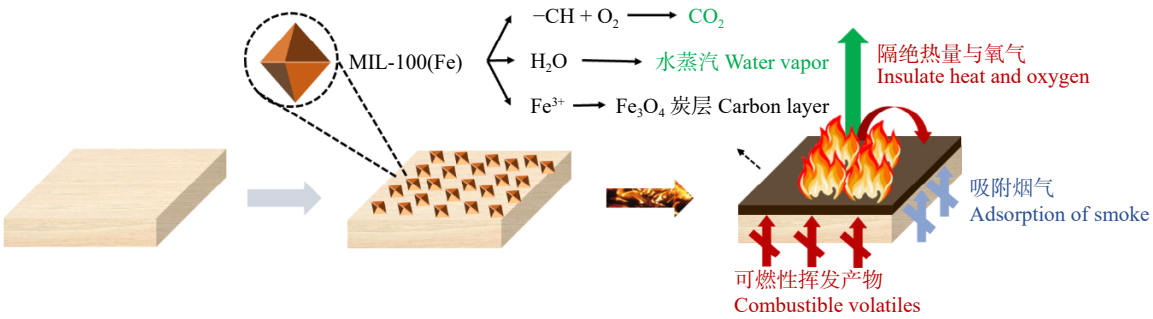



图 10 MIL-100(Fe)处理材的阻燃机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of flame retardant mechanism of MIL-100(Fe) treated wood

## 3 结 论

本研究采用常压浸泡和真空加压浸渍两种方法在木材体内原位合成 MIL-100(Fe)，探究浸泡时间、处理方法对 MIL-100(Fe)在木材体内结晶的影响；利用热重分析仪、锥形量热仪、扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪等考察分析了 MIL-100(Fe)处理材的热稳定性、阻燃抑烟性能和阻燃机理。主要研究结论如下。

（1）成功在木材体内原位合成 MIL-100(Fe)，其中真空加压浸渍法能促进更多 MIL-100(Fe)前驱体溶液进入木材体内并完成结晶，形成的晶体结构更完整均匀，尺寸更小。同时浸泡时间的延长能有效促进结晶。

（2）MIL-100(Fe) 中的金属离子提供的 Lewis 酸性位点可催化纤维素的热解向低温脱水炭化方向进行，促进生成更多的残炭，从而提高木材的热稳定性。

（3）MIL-100(Fe)处理材阻燃抑烟性能提升，总热释放量和总烟释放量有效降低。孔隙丰富的 MIL-100(Fe)发挥气相与凝聚相阻燃协同作用，稀释可燃性气体浓度的同时吸附烟气，分解后生成的 $Fe_3O_4$ 催化木材脱水反应形成致密炭层，阻止热量和氧气的传递以及可燃性挥发产物的释放。

本研究采用 MIL-100(Fe)处理木材，有效提高了木材的热稳定性与阻燃抑烟性能，开发了一种绿色环保、性能高效的新型阻燃剂，丰富了现有木材阻燃体系，为木材阻燃处理提供了一种新思路。

## 参 考 文 献

[1] 侯伦灯, 刘景宏, 杨远才, 等. 马尾松胶合板阻燃技术的研究 [J]. 木材工业, 2000, 14(2): 6−8.
Hou L D, Liu J H, Yang Y C, et al. Research on flame retardant masson pine plywood[J]. China Wood Industry, 2000, 14(2): 6−8.

[2] Naeher L P, Brauer M, Lipsett M, et al. Woodsmoke health effects: a review[J]. Inhalation Toxicology, 2007, 19(1): 67−106.

[3] 吕文华, 赵广杰. 木材/木质处理材料阻燃技术现状及发展趋势 [J]. 木材工业, 2002, 16(6): 31−34.

Lü W H, Zhao G J. Current situation and development trend of wood/wood composites fire-retarding technology[J]. China Wood Industry, 2002, 16(6): 31−34.

[4] 王思涛, 许志刚, 刘智敏. 典型卤代阻燃剂的样品处理技术及分析检测研究进展 [J]. 化学研究与应用, 2023, 35(5): 1031−1040.
Wang S T, Xu Z G, Liu Z M. Research progress on sample pretreatment and detection methods of halogenated flame retardants[J]. Chemical Research and Application, 2023, 35(5): 1031−1040.

[5] Lee H, Chen G C, Rowell R M. Thermal properties of wood reacted with a phosphorus pentoxide-amine system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(4): 2465−2481.

[6] 王晓蒙, 王明枝, 李黎. 分子筛对聚磷酸铵处理杨木吸湿性与阻燃性能的影响 [J]. 西南林业大学学报, 2015, 35(1): 82−85.
Wang X M, Wang M Z, Li L. Effect of zeolite on the hygroscopicity and fire retardant properties of poplar wood treated with APP[J]. Journal of Southwest Forestry University, 2015, 35(1): 82−85.

[7] 储德淼. 基于阻燃/热处理联合改性杨木表面功能层构建与性能研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
Chu D M. Manufacturing and characterizing of the surface functional layer on poplar using combined treatment of fire retardancy and thermal modification[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2019.

[8] Qu H Q, Wu W H, Wu H J, et al. Thermal degradation and fire performance of wood treated with various inorganic salts[J]. Fire and Materials, 2011, 35(8): 569−576.

[9] 王飞, 刘君良, 吕文华. 木材功能化阻燃剂研究进展 [J]. 世界林业研究, 2017, 30(2): 62−66.
Wang F, Liu J L, Lü W H. Research progress in wood functional fire-retardants[J]. World Forestry Research, 2017, 30(2): 62−66.

[10] 王静, 梁斌, 席满意. 金属有机框架 (MOFs) 在阻燃高分子材料方面的应用 [J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 249−52.
Wang J, Liang B, Xi M Y. Application of MOFs in flame retardant polymer material[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(10): 249−52.

[11] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 673−674.

[12] Zhang J, Li Z, Shao Z B, et al. Hierarchically tailored hybrids via interfacial-engineering of self-assembled UiO-66 and prussian blue analogue: novel strategy to impart epoxy high-efficient fire retardancy and smoke suppression[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400(17): 1−12.

[13] 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(12): 1−10.

[14] Zhang J, Li Z, Qi X L, et al. Recent progress on metal–organic framework and its derivatives as novel fire retardants to polymeric materials[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 1−21.

[15] 王林郁, 黄学梅. MOFs 及其衍生物用于阻燃聚合物材料的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2021, 49(11): 68−73.
Wang L Y, Huang X M. Research progress on MOFs and their derivatives used in flame-retardant polymer material[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(11): 68−73.

[16] Hou Y, Hu W, Gui Z, et al. Preparation of metal–organic frameworks and their application as flame retardants for polystyrene[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(8): 2036−2045.

[17] Zhang L, Chen S, Pan Y T, et al. Nickel metal-organic framework derived hierarchically mesoporous nickel phosphate toward smoke suppression and mechanical enhancement of intumescent flame retardant wood fiber/poly (lactic acid) composites[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(10): 9272−9280.

[18] Chen W, Jiang Y, Qiu R, et al. Investigation of UiO-66 as flame retardant and its application in improving fire safety of polystyrene[J]. Macromolecular Research, 2020, 28(1): 42−50.

[19] Zhu G, Li H, Deng S, et al. In situ growth of bimetallic Co/Zn-ZIF within wood scaffold for enhanced adsorption capacity and improved flame retardancy[J]. Wood Science and Technology, 2022, 56(6): 1657−1673.

[20] Zhu G, Li H, Deng S, et al. In-situ growth of metal-organic framework (Cu–UiO-66) within wood scaffold for improved flame retardancy[J]. Wood Material Science & Engineering, 2022, 18(4): 1171−1178.

[21] 张旭鹏, 朱刚, 邓书端, 等. 新型 MOF@木材处理材料的制备及其染料吸附和阻燃性能研究 [J]. 功能材料, 2023, 54(1): 1208−1214.
Zhang X P, Zhu G, Deng S D, et al. Preparation of a novel MOF@wood composites and their dye adsorption and flame retardant properties[J]. Jorunal of Functional Materials, 2023, 54(1): 1208−1214.

[22] Horcajada P, Surblé S, Serre C, et al. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(iii) carboxylate with large pores[J]. Chemical Communications, 2007, 27: 2820−2822.

[23] Hong D Y, Hwang Y K, Serre C, et al. Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(10): 1537−1552.

[24] Wang H, Rassu P, Wang X, et al. An iron-containing metal-organic framework as a highly efficient catalyst for ozone decomposition[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(50): 16416−16420.

[25] Eibner S, Broust F, Blin J, et al. Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113: 143−152.

[26] 樊晓玲, 辛菲, 蔡丽云. 金属有机骨架材料多功能阻燃聚合物应用研究进展 [J]. 中国塑料, 2021, 35(6): 130−140.
Fan X L, Xin F, Cai L Y. Research progress in applications of MOFs for multifunctional flame retardant polymers[J]. China Plastics, 2021, 35(6): 130−140.

[27] Chen X, Liu L, Zhuo J, et al. Influence of iron oxide brown on smoke-suppression properties and combustion behavior of intumescent flame-retardant epoxy composites[J]. Advances in Polymer Technology, 2015, 34(4): 1−9.

[28] Chen X, Liu L, Zhuo J, et al. Influence of iron oxide green on smoke suppression properties and combustion behavior of intumescent flame retardant epoxy composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119(1): 625−633.

[29] Branaver S, Emmeff P H, Teller E. Adsorption of gases in

multimolecular layers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2): 309−319.

[30] Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances (Ⅰ): computations from nitrogen isotherms[J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73(1): 373−380.

[31] 张宇, 刘湘粤, 毛会玲, 等. 铁盐对制备 MIL-100 (Fe) 的影响及其光催化性能 [J]. 材料工程, 2019, 47(3): 71−78.
Zhang Y, Liu X Y, Mao H L, et al. Effects of iron salts on synthesis of MIL-100(Fe) and photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(3): 71−78.

[32] Zhu X, Li M, Zhang X F, et al. Delignified wood supported MIL-100 (Fe) for fast adsorption removal of tetracycline[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 342: 1−7.

[33] 任倩, 何汉兵, 张丽, 等. CTAB 辅助合成 MIL-100(Fe) 及其 NO-CO 催化性能 [J]. 功能材料, 2018, 49(4): 4018−4023.
Ren Q, He H B, Zhang L, et al. CTAB assisted synthesis of MIL-100 (Fe) and its catalytic properties for NO-CO[J]. Jorunal of Functional Materials, 2018, 49(4): 4018−4023.

[34] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603−619.

[35] Guo C Y, Zhang Y H, Guo Y, et al. A general and efficient approach for tuning the crystal morphology of classical MOFs[J]. Chemical Communications, 2018, 54(3): 252−255.

[36] Lü S, Kong X G, Wang L R, et al. Flame-retardant and smoke-suppressing wood obtained by the in situ growth of a hydrotalcite-like compound on the inner surfaces of vessels[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(41): 16359−16366.

[37] 王凯蒿. 涂覆及浸渍法用于阻燃木材的制备及成炭行为研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
Wang K S. The prerparation of flame-retardant wood by coating and immersion method and study on its char-forming behavior[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.

[38] Zhao S, Yin L, Zhou Q, et al. In situ self-assembly of zeolitic imidazolate frameworks on the surface of flexible polyurethane foam: Towards for highly efficient oil spill cleanup and fire safety[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 1−11.

[39] Wang J, Ai K, Lu L. Flame-retardant porous hexagonal boron nitride for safe and effective radioactive iodine capture[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(28): 16850−16858.

[40] 王真, 吴玉章, 马星霞. 木材及木质复合材料的燃烧发烟规律 [J]. 南京林业大学学报 (自然科学版), 2015, 58(4): 121−126.
Wang Z, Wu Y Z, Ma X X. Smoke regularity of wood and wood-based panels be burned[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition), 2015, 58(4): 121−126.

[41] 吴宇晖, 张少迪, 任自忠,等. 植酸−三聚氰胺处理木材阻燃性能研究 [J]. 北京林业大学学报, 2020, 42(4): 155−161.
Wu Y H, Zhang S D, Ren Z Z, et al. Flame retardant properties of phytic acid and melamine treated wood[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2020, 42(4): 155−161.

[42] 王翠苹, 李勇鹏, 黄飞, 等. 基于热重分析的不同态铁基载氧体与炭黑反应特性的研究 [J]. 热科学与技术, 2017, 16(5): 351−356.
Wang C P, Li Y P, Huang F, et al. Study on reaction characteristics of different iron-based oxygen containers and carbon blacks based on thermogravimetric analysis[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2017, 16(5): 351−356.

[43] Brehme S, Schartel B, Goebbels J, et al. Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly (butylene terephthalate) (PBT): flame retardancy performance and mechanisms[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(5): 875−884.

[44] 张蕾, 常晓雅, 吴静, 等. 4A 分子筛对膨胀型木材阻燃涂料阻燃性能的影响 [J]. 浙江农林大学学报, 2015, 32(1): 156−161.
Zhang L, Chang X Y, Wu J, et al. Fire-retardant properties of an intumescent fire retardant coating for wood using 4A zeolite[J]. Journal of Zhejiang A&F University, 2015, 32(1): 156−161.

[45] Liang J J, Chen J, Wu S B, et al. Comprehensive insights into cellulose structure evolution via multi-perspective analysis during a slow pyrolysis process[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2(8): 1855−1862.

[46] 郭旭, 姚建国, 李鸿豆, 等. 不同燃烧程度木炭的 FTIR 特征对煤中丝质体成因的指示意义 [J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(9): 292−301.
Guo X, Yao J G, Li H D, et al. Quantitative characteristics of chemical structure of charcoal with different combustion degrees by FTIR and their significances for the origin of fusinite in coal[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(9): 292−301.

[47] 常鲲鹏, 赵振杰, 余美东. 溶剂热法制备的 $Fe_3O_4$@C 纳米球结构与性能 [J]. 磁性材料及器件, 2021, 52(5): 7−11.
Chang K P, Zhao Z J, Yu M D. The structure and properties of $Fe_3O_4$ coated carbon nanospheres synthesized by solvothermal method[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2021, 52(5): 7−11.

[48] Zhang S D, Zhao X Q, Peng Y, et al. In-situ synthesis of copper phytate-hierarchically porous MOF-199 hybrid in wood towards multifunctional flame-retardant wood composite[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 204: 1−12.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 曹金珍）