

DOI:10.13205/j.hjgc.202603014

王庆伟,周伟娟,杜婷,等.白云石碳化法制备抗菌氧化镁工艺及其结构调控研究[J].环境工程,2026,44(3):155-167.

WANG Q W, ZHOU W J, DU T, et al. Research on the preparation of antibacterial magnesium oxide by dolomite carbonation and its structural regulation[J]. Environmental Engineering, 2026, 44(3): 155-167.

白云石碳化法制备抗菌氧化镁工艺及其结构调控研究

王庆伟^{1,2,3} 周伟娟¹ 杜婷¹ 郝泰旭¹ 文波¹ 颜旭^{1,2,3} 史美清^{1,2,3*}

(1. 中南大学冶金与环境学院,长沙 410083; 2. 有色金属强化冶金新技术全国重点实验室,长沙 410083;
3. 国家重金属污染防治工程技术研究中心,长沙 410083)

摘 要:针对全球微生物耐药性加剧的严峻挑战,研发高效、绿色的抗菌材料已成为当前材料科学领域的迫切需求。以湖南某地天然白云石为原料,采用白云石碳化法开展抗菌氧化镁(MgO)的可控制备工艺研究,重点探究重镁水热解方式(喷雾热解与真空热解)及前驱体煅烧条件对产物微观结构的调控机制。通过系统优化工艺参数,确定白云石最佳煅烧条件为1000℃煅烧180 min,碳化终点pH=7.5,此条件下镁的回收率最高。进液速率30 mL/min,220℃下喷雾热解可制备出形貌规整的空心球形 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 前驱体;将该前驱体在600℃下以10℃/min的升温速率煅烧3 h后,成功获得具有高比表面积(49.43 m²/g)、纳米级粒径(d_{50} =222.47 nm)以及多级孔道结构的高活性MgO。抗菌性能测试表明,该MgO料对大肠杆菌的杀菌率达到100%,最低杀菌浓度为0.5 mg/mL,展现出优异的抗菌效能。实验通过构建“工艺-结构-性能”的调控体系,为基于天然白云石制备高性能、环境友好型纳米抗菌材料提供了可靠的理论依据与技术支撑。

关键词:白云石;氧化镁;抗菌性能;喷雾热解;工艺-结构-性能

Research on the preparation of antibacterial magnesium oxide by dolomite carbonation and its structural regulation

WANG Qingwei^{1,2,3}, ZHOU Weijuan¹, DU Ting¹, HAO Taixu¹, WEN Bo¹, YAN Xu^{1,2,3}, SHI Meiqing^{1,2,3*}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. National Key Laboratory of New Technologies for Nonferrous Strengthened Metallurgy, Changsha 410083, China; 3. Chinese National Engineering Research Center for Control & Treatment of Heavy Metal Pollution, Changsha 410083, China)

Abstract: In response to the severe global challenge of increasing microbial resistance, developing efficient and environmentally friendly antibacterial materials has become an urgent demand in the field of materials science. This research used natural dolomite from a region in Hunan as the raw material and investigated the controllable preparation process of antibacterial magnesium oxide (MgO) via the dolomite carbonation method, focusing on the regulation mechanisms of the microstructure of the product through heavy magnesium hydrolysis methods (spray pyrolysis and vacuum pyrolysis) and precursor calcination conditions. By systematically optimizing the process parameters, the optimal calcination conditions for dolomite were determined to be 1000 °C for 180 minutes, with a carbonation endpoint pH of 7.5, under which the magnesium recovery efficiency achieved the highest. Spray pyrolysis at a feed rate of 30 mL/min and 220 °C produced well-shaped hollow spherical $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ precursors; when this precursor was calcined at 600 °C with a heating rate of 10 °C/min for 3 hours,

收稿日期:2026-01-22; 修改日期:2026-02-09; 接收日期:2026-02-25

基金项目:湖南省科技创新计划(2025RC3034);江西省重点研发计划项目(20252BCF320029)

第一作者:王庆伟(1982—),男,教授,主要研究方向为冶金环境工程新技术。qw_wang@csu.edu.cn

* 通信作者:史美清(1989—),女,讲师,主要研究方向为固废资源化。shimeiqing0925@csu.edu.cn

high-activity MgO with a high specific surface area ($49.43 \text{ m}^2/\text{g}$), nanoscale particle size ($d_{50}=222.47 \text{ nm}$), and a hierarchical porous structure was successfully obtained. Antibacterial tests showed that this MgO material achieved a 100% sterilization efficiency against *Escherichia coli*, with a minimum bactericidal concentration of 0.5 mg/mL , demonstrating excellent antibacterial efficacy. By constructing a "process-structure-performance" regulation system, this study provides reliable theoretical guidance and technical support for the preparation of high-performance, environmentally friendly nanostructured antibacterial materials based on natural dolomite.

Keywords: dolomite; magnesium oxide; antibacterial properties; spray pyrolysis; process-structure-performance

0 引言

细菌与病毒的传播所引发的流行性疾病,给人类身体健康以及生命安全带来了极为严峻的威胁^[1-2],同时微生物耐药性危机正威胁全球公共卫生安全^[3]。《柳叶刀》(*The Lancet*)发表的最新全球疾病负担研究(GBD)等权威分析显示,当前抗菌素耐药性(antimicrobial resistance, AMR)已成为重大公共卫生威胁。每年约有127万人直接死于耐药性细菌感染,另有495万人的死亡与抗菌素耐药性相关^[4]。抗菌素耐药性不仅对人类健康、动物健康造成严重危害,还深刻影响粮食生产与生态环境,进而阻碍多项联合国可持续发展目标的实现^[5]。在此背景下,研发高效、绿色且不易引发耐药性的抗菌材料,成为保障公共卫生安全的迫切需求。

在抗菌材料领域,金属及金属氧化物无机抗菌剂因抗菌效果显著备受关注,其中,银、铜、锌、钛及其氧化物的研究最为广泛^[6-7]。然而,银系材料存在成本高昂、稳定性不足的缺陷,光催化类抗菌材料则受限于效率较低且依赖紫外光照的应用场景^[8]。相比之下,氧化镁(MgO)作为绿色抗菌材料的典型代表^[9],不仅具备更持久的抗菌效能,还拥有优异的热稳定性、化学惰性及良好的环境相容性,展现出替代传统抗菌剂的巨大潜力。有研究表明,MgO纳米颗粒对革兰氏阳性菌与阴性菌均具有显著抑杀作用^[10]。但其抗菌活性高度依赖于材料自身的结构特性、抗菌机制复杂且多方面协同作用,主要包括活性氧物质(ROS)的生成、细胞膜破坏以及离子释放和pH值改变等^[11-12]。纳米MgO的抗菌机制主要基于其纳米尺度特性:一方面,纳米颗粒尺寸小、比表面积大,可增强与细菌表面的接触;另一方面,表面丰富的缺陷(如氧空位)可促进活性氧物种生成或导致局部pH变化,破坏细菌细胞膜并引起内容物泄漏,最终导致细菌死亡^[13-16]。这一机制也体现了纳米材料在抗菌应用中的普适原理,即通过调控粒径、比表面积

及表面化学状态,可显著提升其与微生物的相互作用强度及生物效应。最新研究指出,纳米MgO的立方晶型、粒径、比表面积、结晶度及表面缺陷(如氧空位)的丰富程度,是调控其抗菌性能的关键结构因素^[17]。通常粒径越小、比表面积越大、表面缺陷越丰富的MgO,其抗菌活性越高。这一规律为通过精准调控材料结构以优化其性能提供了明确方向。

为了获得具有理想抗菌结构的MgO,其制备方法至关重要。目前,MgO的制备方法主要包括固相化学合成法^[18]、气相化学沉积法^[19]、溶胶凝胶法^[20]、水热法^[21]及白云石碳化法^[22]等。其中,白云石碳化法以天然矿物 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 为原料,具有资源丰富、工艺简单、成本低廉的优势,尤其契合我国白云石储量丰富的国情,有助于实现低品位资源的高值化利用,符合绿色可持续理念。然而,传统方法常面临产物比表面积小、粒径大且分布不均、结构致密等问题,导致材料活性受限^[23],限制了其在高端抗菌材料领域的应用。

基于此,本研究以湖南某地白云石为原料,系统研究白云石碳化法制备MgO工艺,重点探究重镁水热解方式(喷雾热解、真空热解)以及前驱体煅烧条件对产物微观结构的调控规律。通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、比表面积及孔径分析(BET)等手段对材料进行表征,分析工艺-结构之间的内在联系,并基于材料的结构特征,结合已有文献报道的MgO抗菌机理,探讨其作为环境友好型抗菌材料的应用潜力,为高性能抗菌MgO的绿色、可控制备提供理论依据与技术参考。

1 材料与方法

1.1 原料试剂

选用湖南某矿区白云石为主要原料,化学试剂包括:工业级 CO_2 ,分析纯柠檬酸、酚酞、无水乙醇、酵母提取物、琼脂粉、胰蛋白胨、NaCl。实验用水均为实验室自制纯水。为确保实验准确性,液体培养基、

生理盐水及相关玻璃器皿和采样枪头均经高压蒸汽灭菌处理。

1.2 MgO 制备工艺

白云石碳化法制备 MgO 的工艺流程如图 1 所示,主要包括白云石煅烧、消化、碳化、重镁水热解、前驱体煅烧 5 个步骤。

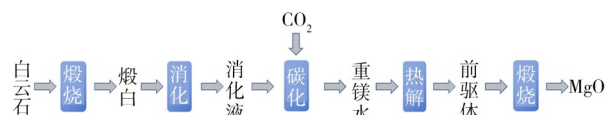


图1 白云石碳化法工艺流程

Figure 1 Process flow of dolomite carbonation method

1.2.1 白云石煅烧与消化

将破碎后的白云石置于马弗炉内,在 800~1200 °C 下煅烧 1~5 h,制得主要成分为 CaO 和 MgO 的“煅白”。按固液比为 1 g:15 mL~1 g:30 mL 将煅白投入纯水中,在 50~90 °C 下加热搅拌反应 1.5~2.5 h 进行消化,随后熟化 10~15 h 形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浊液。最后,经 100 目筛网过滤去除不溶残渣,获得消化液。

1.2.2 碳化与钙镁分离工艺

碳化阶段通过精确调控 pH 值以实现钙镁的高效分离。向去除残渣的消化液中持续通入 CO_2 ,通过实时监测反应终点 pH,促使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化为可溶性 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ (即重镁水),而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转化为 CaCO_3 沉淀。经抽滤分离,获得滤渣,烘干后称重,同时收集滤液(重镁水),取 50 mL 静置 2 h,待自然析晶,测得结晶产物质量及钙镁含量比,以此对比不同反应终点 pH 条件下获得的重镁水溶液的过饱和度。

1.2.3 重镁水热解制备前驱体

为探究热解方式对前驱体结构的影响,采用喷雾热解与真空热解 2 种方法处理重镁水,其核心在于促使 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 分解并转化为轻质碳酸镁前驱体。

喷雾热解:通过喷雾干燥机将重镁水雾化,使其在设定进口温度下与热空气瞬时接触,水分迅速蒸发并促使 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 分解,直接获得前驱体粉末。实验系统考察了热解温度(200, 220, 240 °C)与进液速率(20, 30, 40 mL/min)对前驱体形貌、组成及晶体结构的影响。

真空热解:在加热式真空反应器中进行,重镁水在设定温度及减压条件下搅拌热解,晶体析出后经洗涤、过滤及干燥得到前驱体。本研究主要考察热

解温度(50, 60, 70, 80 °C)与时间(30, 60, 90, 120, 150 min)对前驱体特性的影响。

1.2.4 前驱体煅烧条件对 MgO 性质的影响

基于对 MgO 前驱体热分解行为及晶化过程的广泛研究,并结合典型工艺实践以及能耗因素,通常将煅烧温度控制在 600 °C 左右^[24-27],能够有效兼顾前驱体的充分分解、目标产物结晶度的优化以及能耗的合理控制。因此,该实验在煅烧温度 600 °C 条件下研究煅烧时间(1, 3, 5, 8, 15 h)和升温速率(5, 10, 15, 20 °C/min)对生成 MgO 的影响。

1.3 MgO 抗菌实验

在评估抗菌材料的性能时,最小抑菌浓度(MIC)和最低杀菌浓度(MBC)是 2 个核心指标^[28]。MIC 是能够有效抑制细菌生长和繁殖的最低浓度, MBC 是指能杀死 99.9% 细菌所需的最低浓度。这两者的数值大小直接反映了抗菌材料在达到预定抗菌效果时所需的浓度水平。通常情况下, MIC 或 MBC 的数值越小,表示该材料在较低浓度下即能展现出优异的抗菌能力。

参照 GB/T 21510—2008《纳米无机材料抗菌性能检测方法》^[29],本文采用 MBC 测试和菌落计数法测定 MgO 的抗菌性能,所用菌株为大肠杆菌(*Escherichia coli*, *E. coli*),来自北纳创联生物科技有限公司,具体测试方法如下。

培养基制备:使用 LB 液体培养基,在 1 L 去离子水中加入胰蛋白胍 10 g、酵母提取物 5 g、NaCl 10 g,溶解后调节溶液 pH 至 7.2~7.4;固体培养基即在液体培养基的基础上额外加入 15 g 琼脂粉。

抗菌实验:在液体培养基中加入适量菌种,在适宜条件下培养至 $\text{OD}_{600}=1\sim 1.2$,得到细菌原液,将细菌原液稀释后得到细菌悬浊液。在一定量的生理盐水中加入 1 mL 已活化好的菌液($\text{OD}_{600}=1.0$),并加入适量 MgO 样品,在温度为 37 °C、转速为 170 r/min 环境中培养 24 h,并设置不加 MgO 样品的为空白对照。将空白对照和加入制备的 MgO 的菌悬液(100 μL)均匀涂布到固体培养基中,放入 37 °C 的恒温培养箱中,24 h 后取出,观察细菌菌落的生长情况,计算平板上的菌落数及杀菌率(每个实验组设 3 个平行样),并测定 MgO 的 MBC。

1.4 表征分析方法

1.4.1 物相组成测试

XRD:采用德国布鲁克 D8 Advance 型衍射仪,

Cu K α 辐射,扫描范围 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,分析物相组成及结晶度。

1.4.2 微观形貌及结构特征测试

采用日本电子 JSM-IT700HR 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌,并配合牛津 Xplore 30 能谱仪(EDS)进行微区元素分析;利用美国麦克 ASAP 2460 型物理吸附仪,通过液氮温度下的 N_2 吸附-脱附测试,并基于 BET 法和 BJH 模型计算样品的比表面积、孔容及孔径分布;同时,采用德国耐驰 STA-449F3 同步热分析仪,在空气气氛中设定升温速率从室温升至 900°C ,通过热重-差热分析(TG-DTA)表征前驱体的热分解行为。活性分析:采用柠檬酸中和法^[30-31]测 MgO 活性。在 $50\text{ mL } 0.2\text{ mol/L}$ 的柠檬酸溶液中加入 $0.1\text{ g } MgO$ 样品并搅拌,滴入 2~3 滴酚酞指示剂,按下秒表记录溶液变为红色所需的时间,用时间长短(柠檬酸活性值 CAA 值)来表征 MgO 活性的大小,CAA 值越小, MgO 活性越高。每个样品平行测定 3 次,计算平均值为 MgO 的 CAA 值。

2 结果与讨论

2.1 白云石制备重镁水工艺研究

2.1.1 白云石组分分析

图 2 为白云石原矿表征分析结果。SEM 图观察显示其呈典型的致密块状与粒状集合体形貌;EDS 分析表明样品主要由 Mg、Ca、C 和 O 元素组成,在 $0\sim 10\text{ keV}$ 能量范围内未发现明显杂峰,说明样品纯度高、杂质含量极低;进一步利用 XRD 进行物相鉴定,其衍射峰与 $CaMg(CO_3)_2$ 标准卡片(PDF#36-0426)高度吻合,仅在 2θ 约 29.24° 处存在 1 个归属于 $CaCO_3$ (PDF#05-0586)的弱衍射峰。上述结果相互印证,证实所用原料为高纯度白云石,其主要物相为 $CaMg(CO_3)_2$ 。

2.1.2 煅烧条件优化

采用同步热分析仪研究了空气环境下,由常温(25°C)升至 1200°C 白云石受热分解和失重吸放热情况,结果见图 3。TG-DTA 分析确定了白云石的剧烈分解温度区间为 $600\sim 910^{\circ}\text{C}$ 。在此之后继续升温时样品无失重。

对比不同煅烧时间($60\sim 210\text{ min}$)下样品的质量损失率(表 1)及消化溶解效果(图 4)发现:煅烧时间 $< 120\text{ min}$ 时分解不完全,消化性差;煅烧时间达到 180 min 时,质量损失趋于稳定(约 46.8%),且消化后浆料活性高、溶解充分。因此,确定最佳煅烧条件为煅烧温度为 1000°C 时,煅烧时间 $\geq 120\text{ min}$,且最优消

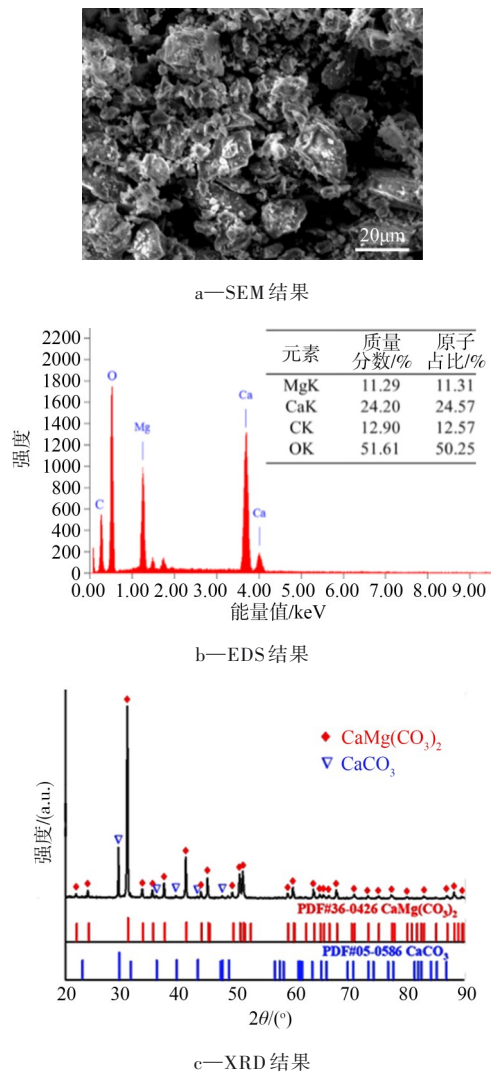


图 2 白云石原矿的微观形貌、元素组成及物相分析

Figure 2 Microscopic morphology, elemental composition, and phase analysis of dolomite ore

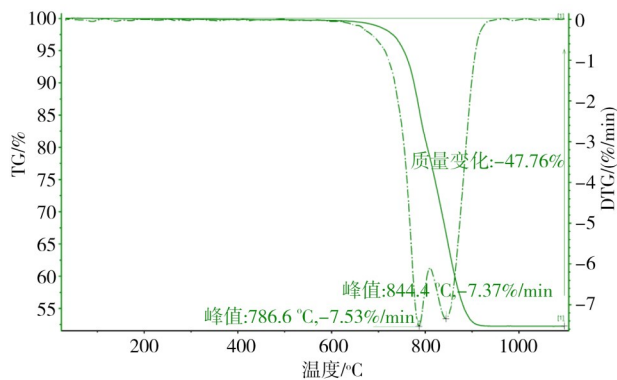


图 3 白云石 TG-DTA 图(空气气氛)

Figure 3 TG-DTA curves of dolomite (in air)

化效果的煅烧时间为 180 min 。

2.1.3 碳化反应终点确定

在持续机械搅拌下向消化液中通入 CO_2 进行碳

表1 不同煅烧时间白云石重量损失与损失率

Table 1 Weight losses and loss rates of dolomite with different calcination times

序号	煅烧时长/min	初始质量/g	煅烧后质量/g	质量损失率/%
1	60	54.494	38.156	29.98
2	90	52.038	32.804	36.96
3	120	58.074	31.370	45.98
4	150	53.184	28.390	46.62
5	180	52.884	28.129	46.81
6	210	46.992	24.918	46.97

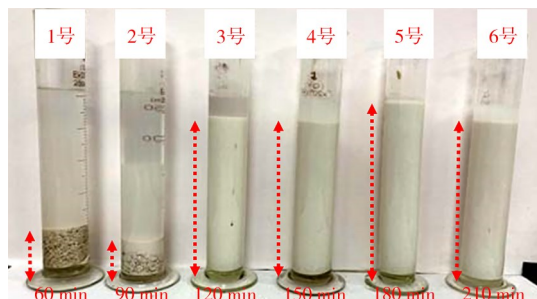


图4 不同煅烧时间白云石样品消化溶解效果

Figure 4 Dissolution of dolomite samples with different calcination times

化,此过程中,绝大部分的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将在反应开始后不久迅速转化为 CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 则因为溶解速率的限制,直接转化为 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$,由此实现钙镁分离。通过系统调节反应终点pH(7.26~10.00),考察了pH对滤渣质量、重镁水自然析晶产物质量的影响,结果如表2所示。可知:随着pH降低,滤渣质量先减少后增加,滤渣质量减少主要是由于消化液中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化为 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 进入溶液中,随后少量增加可能是由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 碳化形成 MgCO_3 ;同时,重镁水结晶量先增加后降低,表明重镁水溶液的过饱和度和度先增加后减小;当终点pH降至7.5时,滤渣质量较少,重镁水结晶量最高,即此时其过饱和度最大。继续降低pH,则结晶量减少,说明pH=7.5为该体系中实现镁高效回收的最优反应终点。

进一步研究不同pH条件对钙镁结晶纯度的影

表2 溶液pH值对结晶产生量的影响

Table 2 Effect of solution pH on crystallization yield

序号	反应终点pH	滤渣质量/g	重镁水结晶质量/g
1	10.00	4.986	0.057
2	9.50	4.781	0.082
3	9.00	3.044	0.413
4	8.50	2.617	0.566
5	8.00	2.464	0.593
6	7.50	2.687	0.617
7	7.26	2.842	0.524

响,测定了pH值为9.0、8.5、8.0、7.5时上清液结晶钙镁质量比,结果见表3。pH=7.5时镁含量最高且钙含量最低,因此选择pH=7.5为碳化终点。

表3 不同pH值上清液结晶的钙镁质量比

Table 3 Calcium and magnesium mass ratios of supernatant crystals at different pH values

序号	pH	镁质量分数/%	钙质量分数/%
a	9.0	95.46	4.54
b	8.5	96.55	3.45
c	8.0	97.30	2.70
d	7.5	98.27	1.73

上述实验结果表明:白云石最优煅烧条件为1000℃煅烧180min,此条件下可使白云石分解较彻底,同时产生的煅白消化性能较好;碳化工序应控制反应终点pH为7.5,此时重镁水中镁含量最高,钙镁分离效果最佳。后续研究热解方式对前驱体结构的影响均在此条件下制备重镁水。

2.2 重镁水热解方式对前驱体结构的影响

2.2.1 喷雾热解对前驱体结构的影响

图5为不同热解温度(200,220,240℃)和进液速率(20,30,40 mL/min)条件下热解重镁水得到的前驱体XRD图。可知:喷雾热解产物在 2θ 为 13.7° 、 21.1° 、 30.6° 等处出现特征峰,与 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF# 20-0669)标准卡片匹配。这是由于雾化液滴在高温气流中瞬间完成水分蒸发与盐分分解,反应迅速, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 直接脱水形成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,来不及进一步向更稳定的碱式碳酸镁转化;而进液速率变化引起的衍射峰差异,主要反映了热解过程中“热历程”不同所导致的产物在结晶度、晶粒尺寸和微观结构上的差异。

不同喷雾热解条件得到的前驱体表面形貌如图6所示。可知:产物均呈高度规整的空心球形结构,球壳表面光滑。这是典型的喷雾干燥过程形成的“气球”结构,液滴表面快速固化形成外壳,内部液体气化产生压力导致膨胀并最终形成中空。工艺参数(热解温度、进液速率)的微调主要影响球的完整性及分散度,在220℃、30 mL/min条件下形貌最优。

在该优化条件下制备的前驱体样品, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 粒径分布及 N_2 吸附-脱附特性见图7。粒径分布曲线显示,样品呈较窄的粒度分布,其中值粒径(d_{50})为4455 nm。 N_2 吸附-脱附等温线在较高相对压力(p/p_0 接近1)区间内吸附量较低(约 $10 \text{ cm}^3/\text{g}$)

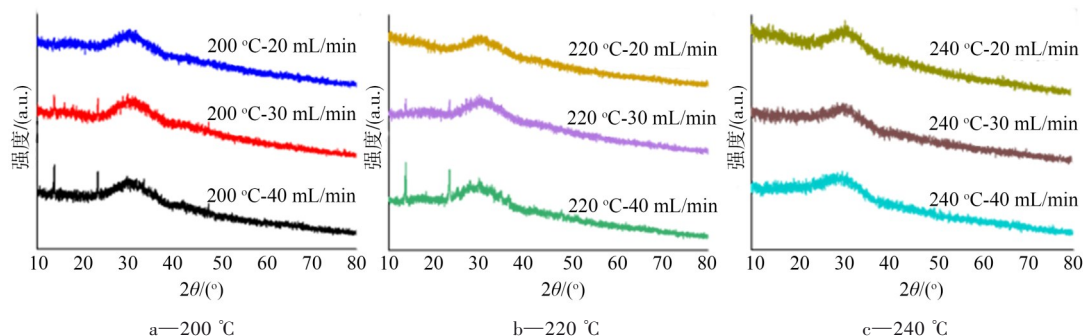


图 5 不同喷雾热解条件制备的前驱体XRD图谱

Figure 5 XRD patterns of precursors prepared under different spray pyrolysis conditions

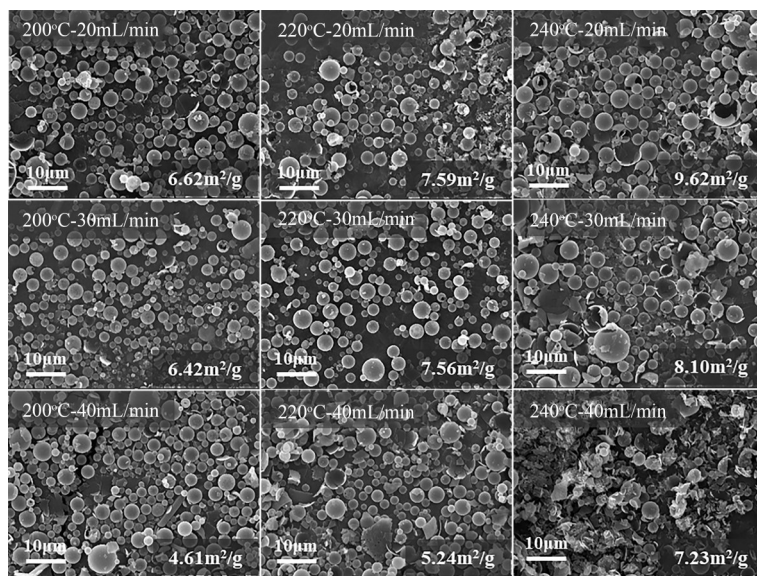
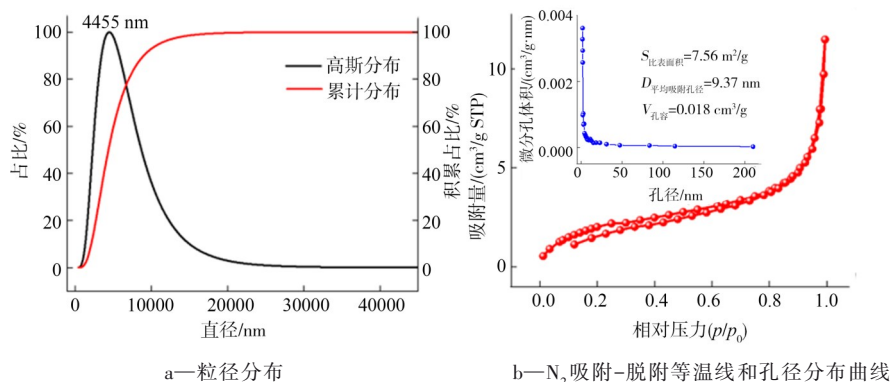


图 6 喷雾热解制备的前驱体SEM图像

Figure 6 SEM images of precursors prepared by spray pyrolysis

STP, STP 表示标准温压 (standard temperature and pressure), 表明样品中介孔含量有限。该等温线属于 IV 型并伴有 H_3 型回滞环。BJH 孔径分布显示其孔径介于 1.7~210 nm, 平均孔径为 9.37 nm, 总孔容为

$0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。BET 比表面积测定值为 $7.56 \text{ m}^2/\text{g}$ 。尽管比表面积不高, 但其规整的球形形貌与空心结构为后续煅烧过程中获得高比表面积 MgO 提供了有利的结构基础。

图 7 220 °C-30 mL/min 制备的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 粒径分布及 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线Figure 7 Particle size distribution, N_2 adsorption-desorption isotherms, and pore size distribution of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ prepared at 220 °C and 30 mL/min

2.2.2 真空热解对前驱体的影响

与喷雾热解的瞬时过程不同,真空热解是在温度(50~80℃)和减压环境下进行的相对缓慢的分解-结晶过程。影响真空热解的主要因素有热解温度和热解时间。

在不同热解温度(50, 60, 70, 80℃)下对重镁水进行真空热解,系统考察了热解温度对前驱体形成的影响。不同真空热解温度下得到的前驱体XRD结果见图8a。可知:所有温度条件下所得前驱体的物相组成基本一致,主要以碱式碳酸镁 $[4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 为主,并伴有少量 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。热解温度的变化对产物相组成影响不显著,但随着温度升高,前驱体的XRD衍射峰强度呈增强趋势。

前驱体形貌受温度影响较大,详见图8b。在50℃时,产物为表面光滑的粗大棒状晶体($d_{50} \approx 24 \mu\text{m}$)。随着温度升至70℃,棒状晶体表面开始溶解,并“生长”出密集的片状次级结构,形成独特的“片层覆盖棒状”最终演变为“片状集合体”,粒径显著减小($d_{50} \approx 3.1 \mu\text{m}$)。随温度提高,BET比表面积增大,在70℃热解60 min条件下达到最大值27.31 m^2/g (图8d),孔径分布较宽(图8c)。而这种形貌演变可能与不同温度下晶体成核与生长速率以及溶液结构的改变有关。高温(80℃)下,片状晶体发生严重团聚,比表面积下降。

70℃下热解获得的前驱体比表面积最大,因此,将重镁水在70℃下分别热解30, 60, 90, 120, 150 min,探究热解时间对前驱体的影响,产物XRD结果如图9a所示。产物主物相是 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和少量的 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,随着热解时间的延长,部分 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 逐渐转变为 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,但还有少量未完全转化的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。这符合重镁水逐步热解的相变路径。

由不同热解时间产生的前驱体SEM图像和BET图(图9b、d)可知,随热解时间延长,前驱体形貌与粒径呈阶段性演变:初期产物为棒状与片状集合体,粒径较大;热解至60 min时,棒状结构表面溶解、片状晶析出,粒径细化,比表面积显著增大。此后,片晶发生团聚,堆积密度提升,导致粒径反增,比表面积下降。因此,最优热解时间为60 min时,前驱体粒径最小($d_{50} = 2.77 \mu\text{m}$),比表面积达峰值(BET = 43.91 m^2/g)。

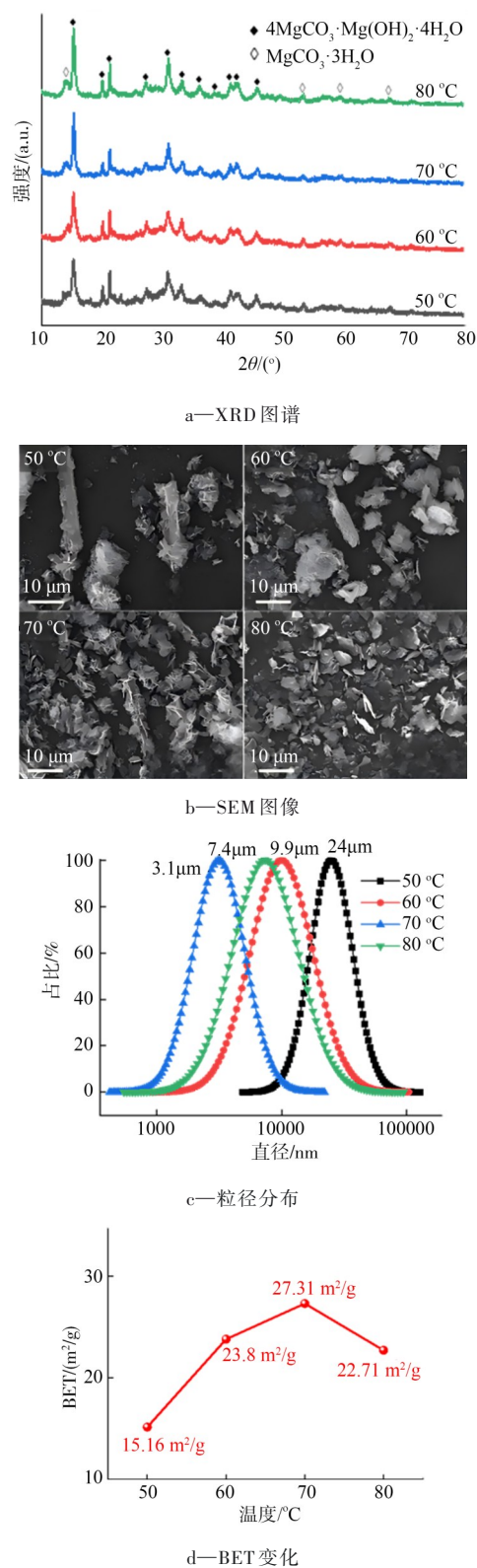


图8 不同真空热解温度下制备的前驱体的物相及结构特征
Figure 8 Phase and structural characteristics of precursors prepared at different vacuum pyrolysis temperatures

综上,2种热解方式的对比结果如表4所示。真空热解能获得较高比表面积的前驱体,但形貌受参

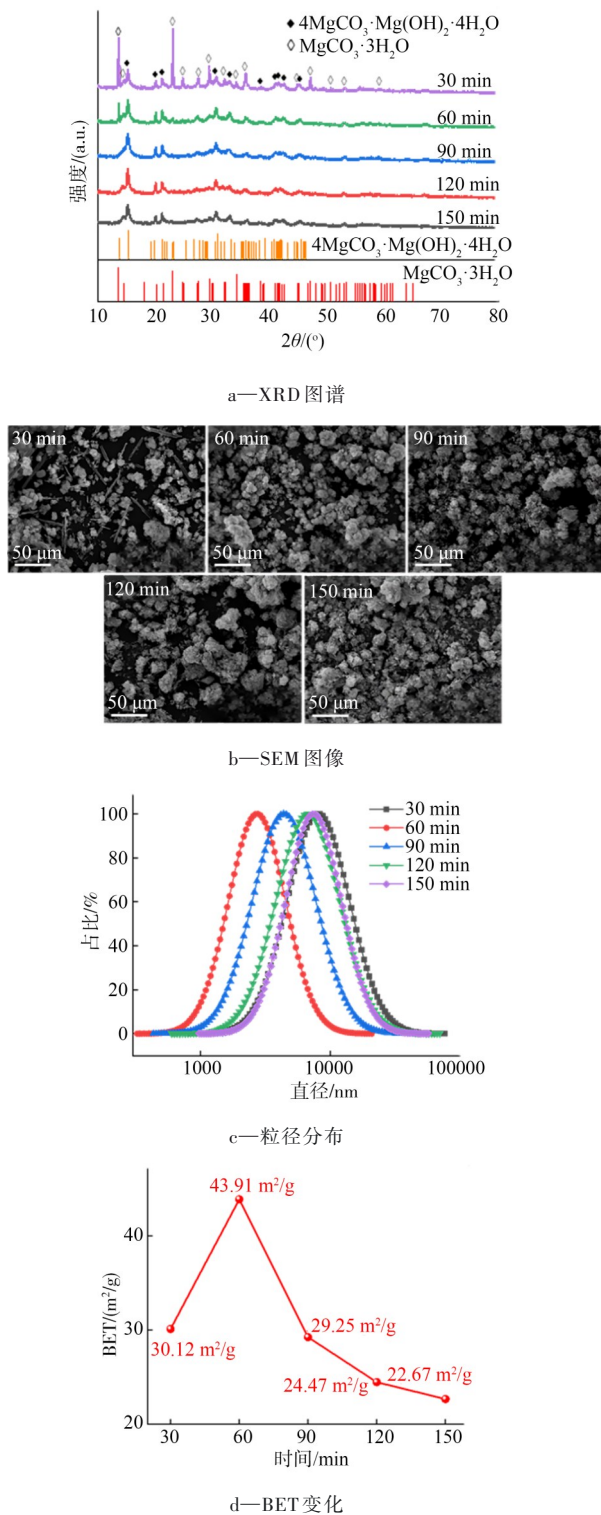


图 9 不同真空热解时间制备的前驱体的物相及结构特征

Figure 9 Phase and structural characteristics of precursors prepared with different vacuum pyrolysis times

数波动影响大,重现性控制要求高,且片状结构在煅烧中易堆叠致密化。喷雾热解在控制产物形貌均一性、粒径分布及工艺稳定性方面展现出显著优势。其获得的空心球形 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结构独特,为通过后

续煅烧制备具有继承性球形貌、高孔隙率和高比面积的纳米结构 MgO 提供了绝佳的前驱体。因此,选择喷雾热解 (220°C , 30 mL/min) 产物作为深入煅烧研究及性能探讨的模型前驱体。

表 4 不同热解方式制备的前驱体综合测试结果

Table 4 Comprehensive test results of precursors prepared by different pyrolysis methods

热解方式	组成	形貌	粒径 $d_{50}/\mu\text{m}$	比表面 积/ (m^2/g)
喷雾热解 (220°C - 30 mL/min)	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	空心球形	4.5	7.56
真空热解 (70°C - 60 min)	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	片状集合体	2.77	43.91

喷雾热解与真空热解所得前驱体在形貌上呈现鲜明差异(空心球形 vs. 片层棒状),其根源在于二者遵循截然不同的形成路径:前者受动力学控制的非平衡态快速过程主导,而后者则由热力学主导的近平衡态缓慢过程所决定。在喷雾热解中,雾化液滴经历快速干燥与分解。极高的溶剂蒸发速率使液滴表面瞬时形成一层致密的非晶或微晶外壳,此过程受传质与界面张力控制,抑制了晶体的各向异性生长。随后,内部前驱体盐类分解产生的气体(如 CO_2 、 H_2O)在受限空间内膨胀,推动外壳塑形,最终动力学“冻结”为介稳的空心球形貌。该形貌并非体系自由能最低的体现,而是快速非平衡过程中界面能与气相膨胀动力相互竞争的瞬时结果。相反,真空热解在较低温度下进行,使得体系有充分时间(数十分钟至数小时)趋向热力学平衡。离子在溶液中缓慢扩散、成核,并依循晶体本征的各向异性生长习性进行排列。特定晶面因表面能较低而优先生长,驱动晶体沿二维横向生长(片状生长),上述片状生长过程不断重复和扩展,最终导致棒状结构逐渐演变为片状轻质 MgCO_3 。

2.3 前驱体煅烧条件对 MgO 性质的影响

2.3.1 煅烧时间对生成 MgO 的影响

为研究煅烧时间对 MgO 物相演化的影响,将喷雾所得前驱体于 600°C 下分别煅烧 1, 3, 5, 8, 15 h, 不同煅烧时间对产物晶体结构影响见图 10。由图 10a XRD 结果可看出:所有产物均在 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面出现特征衍射峰,与 MgO 标准卡片 (PDF45-0946) 高度吻合,表明延长煅烧时间并未改变产物的物相组成。对于短期煅烧(1, 3 h)衍

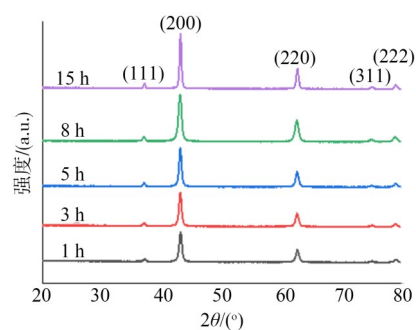
射峰相对宽化,强度较弱。这表明晶体尺寸较小、结晶度相对较低,晶体内部可能存在较多缺陷或晶格畸变,这种结构状态对应着较高的比表面积和表面能。随着煅烧时间延长,所有特征衍射峰的强度显著增强,峰形变得更加尖锐。这一现象直接反映了MgO晶粒的持续生长和结晶完整性的不断提高。晶体在长时间热作用下,通过原子扩散和重排,消除部分缺陷,使晶格排列更加有序。

不同煅烧时间获得的产物形貌、粒径分布及BET变化曲线如图10b、c、d所示。可知:煅烧时间过短(1 h)时,前驱体分解不完全,产物比表面积极低($3.98 \text{ m}^2/\text{g}$)。当煅烧时间延长至3 h,前驱体得以充分分解,分解气体(H_2O 、 CO_2)的剧烈逸出过程在继承的球形骨架内产生大量孔道,形成了比表面积最大($49.43 \text{ m}^2/\text{g}$)、粒径细小均匀($d_{50}=222.47 \text{ nm}$)的空心球形MgO,但延长煅烧时间,球形MgO遭到破坏且形成不同程度的团聚现象,造成比表面积逐渐减小。

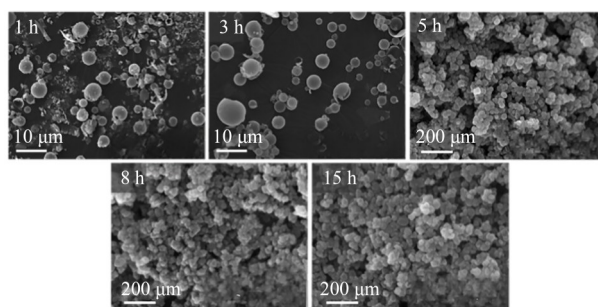
进一步对不同煅烧时间下生成的MgO进行活性测试,结果如图11所示。可知:随着煅烧时间延长,MgO的CAA值先减小后增大,其活性则先增大后减小。煅烧3 h时生成的MgO活性最高。这是由于当煅烧时间过短时,前驱体内部温度低于表面会造成热分解不均匀,且存在部分未分解完全的前驱体,MgO的活性相对较低;继续延长煅烧时间至5~15 h,MgO晶粒持续生长并伴随团聚,导致比表面积逐渐下降,颗粒形貌由球形向不规则片层及颗粒状转变,活性同步降低。综上,选择煅烧3 h为最佳煅烧时间,可得形貌较好、比表面积大、活性高的MgO。

2.3.2 升温速率对生成MgO的影响

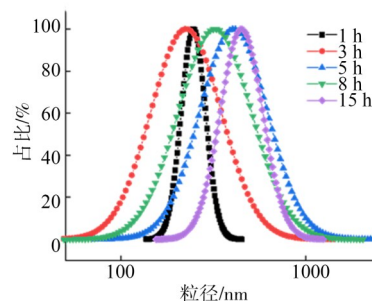
探究在不同升温速率下煅烧对MgO的影响,产物XRD图如图12a所示。可知:升温速率的变化未对产物物相组成产生影响,不同条件下所得产物均为纯相MgO(PDF45-0946),衍射谱图中未检测到杂质峰,表明产物具有较高纯度。升温速率从 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 增大到 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,主要衍射峰[如(200)面]的峰强显著增强,同时半高宽略有减小,说明适当加快升温速率可促进MgO结晶度的提高和晶粒的生长;但过快加热可能导致前驱体内部产生较大的热应力,分解过程剧烈且不均匀,不利于形成长程有序的完美晶格,从而降低了整体结晶度,由 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 继续增大至 $15, 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,衍射峰强度反而呈减弱趋势。因此 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率为较优的速率条件。



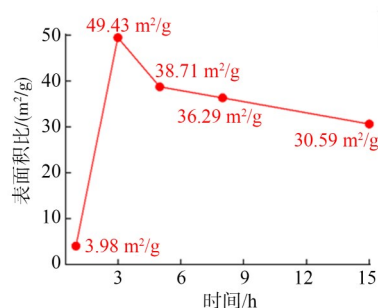
a—XRD 图谱



b—SEM 图像



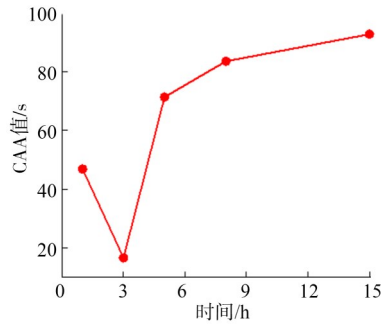
c—粒径分布



d—BET 变化

图10 不同时间煅烧 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 煅烧产物物相及结构特征
Figure 10 Phase and structural characteristics of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ products calcined at different times

不同升温速率煅烧产物形貌、粒径分布及BET变化曲线如图12b、c、d所示。可知:在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下,产物呈现出最为完整且分散良好的空心球形貌,与之对应的粒径分布曲线最为陡峭集中,表明颗粒尺寸高度均匀, $d_{50}=222.47 \text{ nm}$ 。这一结构优

图 11 不同时间煅烧 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 产物 CAA 值变化Figure 11 Variation of CAA values of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ products calcined at different times

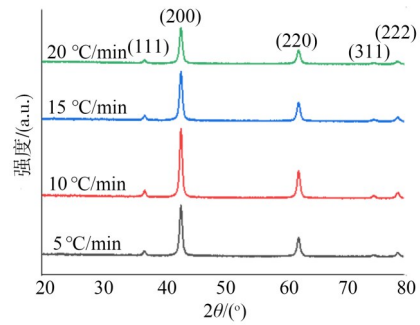
势直接关联于其最优的比表面积($49.43 \text{ m}^2/\text{g}$)与孔结构特性,因为完整的球形骨架与均匀的尺寸分布最大限度地保留了由前驱体分解所产生的高表面积和多孔特征。相比之下,过低或过高的升温速率均会导致球形结构破裂、颗粒团聚或尺寸分布展宽,从而引起比表面积的下降。因此, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率是实现形貌完整性、颗粒均一性与高比表面积三者之间最佳平衡的关键工艺参数,该条件下获得的特殊多孔纳米结构为其提供大量表面活性位点与吸附界面,进而为发挥高效的环境抗菌性能奠定理想的材料基础。

CAA 测试结果见图 13。可知: MgO 的活性随升温速率的提高呈先升高后降低的趋势,并在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时达到最佳($\text{CAA}=16.6 \text{ s}$)。过慢的升温($5^\circ\text{C}/\text{min}$)有利于晶体有序生长与缺陷修复,导致活性下降;适中的升温速率($10^\circ\text{C}/\text{min}$)可在前驱体分解过程中有效保留晶格畸变与表面缺陷,从而提升反应活性;而过快升温($20^\circ\text{C}/\text{min}$),则可能因热应力引起结构不均,不利于活性位点的形成。该变化规律与 SEM 和 BET 所揭示的微观结构演变一致,共同表明 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 为获得高活性、高表面反应性 MgO 的最优工艺条件。综上,选用 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率可在颗粒形貌完整性、均一性与高比表面积之间实现最佳平衡,从而制备出高活性 MgO 。

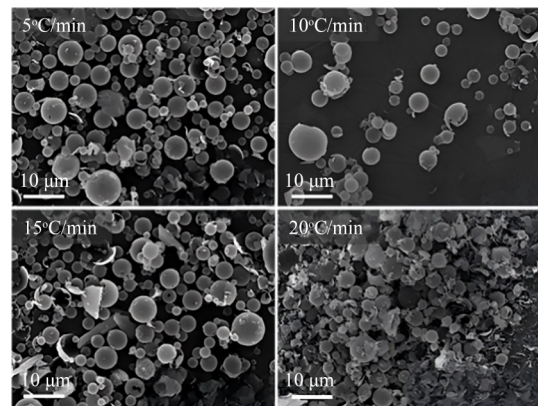
2.4 MgO 抗菌实验研究

2.4.1 活性 MgO 抗菌性能测试

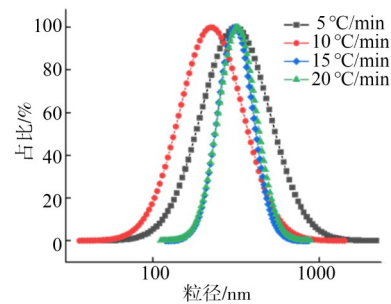
将上述最优条件制备的高活性 MgO 与市售纳米 MgO 进行抗菌实验,结果如图 14 所示。可知:经抗菌性能检测,空白样平板有 81 个菌落,稀释倍数为 100 倍,因此空白样共有 8100 个菌落(初始菌浓度为 $8.1 \times 10^4 \text{ CFU/mL}$),相比之下掺入市售纳米 MgO 虽有一定



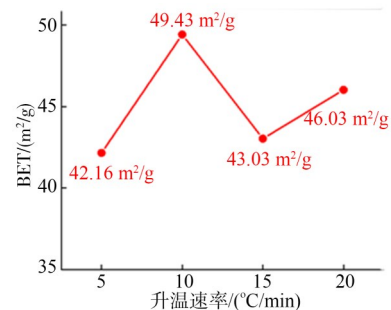
a—XRD 图谱



b—SEM 图像



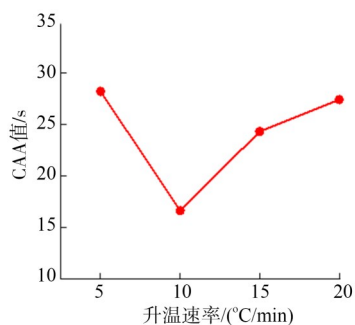
c—粒径分布



d—BET 变化

图 12 不同升温速率煅烧 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 产物物相及结构特征
Figure 12 Phase and structural characteristics of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ products calcined with different heating rates

程度的抗菌效果,但效果不甚显著,而添加最优条件制备的 MgO 的固体培养基表面未出现菌落,杀菌率

图13 不同升温速率煅烧 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 产物 CAA 值变化Figure 13 Variations in CAA values of calcined $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ products with different heating rates

达100%,证明通过工艺优化获得的高活性 MgO 具备优异的抗菌效能。

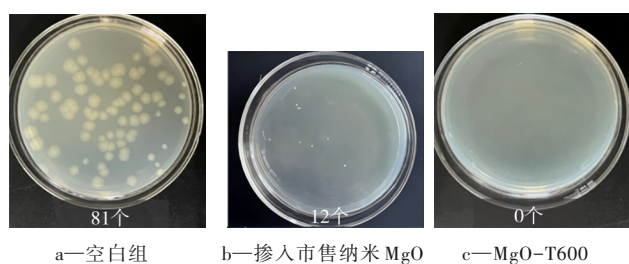
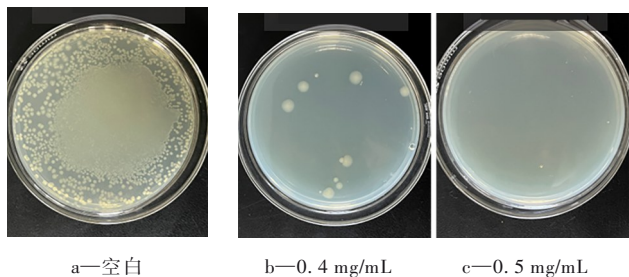
图14 MgO 抗菌效果

Figure 14 Antibacterial effect of magnesium oxide

2.4.2 最低杀菌浓度测试(MBC)

通过 MBC 测试评价不同剂量 MgO 的抑菌活性。以 LB 液体培养基配制 0.4, 0.5 mg/mL MgO 悬液, 采用涂布平板法统计菌落形成单位(CFU), 将无菌落生长的最低浓度定义为 MBC, 测试结果见图 15。可知: 当 MgO 样品浓度 < 0.5 mg/mL 时, 平板上有部分菌落生长, 可判断 MgO 对大肠杆菌的 MBC 为 0.5 mg/mL。

图15 MgO -T600 的 MBC 实验效果实物Figure 15 Minimum bactericidal concentration (MBC) test results of MgO -T600

MgO 纳米颗粒抗菌机制是多方面协同作用的结果: 1) MgO 纳米颗粒表面的缺陷, 尤其是氧空位, 在其抗菌活性中扮演着关键角色。这些表面缺陷能够

与环境中的水分子和氧分子相互作用, 催化生成多种活性氧物质(ROS), 如超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和过氧化氢(H_2O_2)^[32], 这些生成的 ROS 具有强大的氧化能力, 能够攻击细菌细胞内的关键生物大分子, 包括脂质、蛋白质和 DNA。ROS 引起的脂质过氧化会破坏细胞膜的完整性, 导致膜功能障碍; 蛋白质的氧化损伤可能使其变性或失活, 影响细菌的正常代谢活动; DNA 的损伤则会干扰基因复制和表达, 最终导致细菌不可逆损伤和死亡。2) 当 MgO 纳米颗粒处于水环境中时, 尤其是在细菌存在的微酸性环境中(如生物膜界面), MgO 会缓慢溶解并释放出 Mg^{2+} 。虽然 Mg^{2+} 是生物体必需元素, 但高浓度的 Mg^{2+} 在细菌细胞内的积累可能会干扰其正常的生理代谢过程^[33]。3) MgO 纳米颗粒在水溶液中会发生水解反应, 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 并释放出 OH^- , 从而导致周围局部环境的 pH 值显著升高。细菌细胞通常在特定的 pH 值范围内才能维持正常的生理活性和酶功能。pH 值的剧烈升高会破坏细菌的跨膜质子梯度(ΔpH , 细菌细胞膜内外的酸碱度差值), 这是细菌 ATP 合成和物质运输的关键驱动力。跨膜质子梯度的破坏会导致细胞能量产生受阻, 同时高 pH 环境还会抑制细菌细胞内多种酶的活性, 进一步加剧细胞损伤, 从而有效抑制细菌的生长^[17]。

2.4.3 与其他无机纳米抗菌材料的对比

1) 纳米银。

纳米银主要通过释放 Ag^+ 发挥作用, Ag^+ 能够与细菌细胞壁、细胞膜和蛋白质上的硫氢基团结合, 导致蛋白质失活、DNA 损伤以及细胞呼吸抑制。纳米银还能诱导 ROS 生成, 进一步增强抗菌效果^[34]。而 MgO 纳米颗粒在成本、稳定性、颜色保持和生物安全性方面优于纳米银, Mg^{2+} 是人体必需元素, 其细胞毒性远低于 Ag^+ 。虽然纳米银的杀菌速率可能略快, 但 MgO 在长期接触型应用中更具优势。本研究制备的高性能 MgO 摆脱了重金属依赖, 从材料本质层面上规避了环境累积风险与细菌耐药性诱导问题。

2) CuO 。

氧化铜纳米颗粒抗菌机制主要通过释放 Cu^{2+} 发挥抗菌作用, Cu^{2+} 与细菌蛋白质结合, 破坏细胞膜, 并产生 ROS^[35]。 Cu^{2+} 在较高浓度下对环境和生物体可能具有毒性^[36], 且不可避免地伴随生态累积风险、水生生物毒性及潜在的细菌耐药性诱导。而 MgO 在生物安全性方面优于 CuO , Cu^{2+} 的毒性通常高于 Mg^{2+} ,

本研究 MgO 的杀菌作用脱离了重金属溶出路径,依赖于表面氧空位催化的活性氧物理氧化机制,从材料本质层面规避了离子迁移带来的次生环境风险。

3) TiO₂。

TiO₂ 在紫外光照射下产生强氧化性的 ROS (如·OH 和·O₂⁻),这些 ROS 能够分解细菌细胞壁和细胞膜,破坏细菌内部结构^[37]。抗菌活性严重依赖于紫外光照,在黑暗或可见光条件下活性较低。本研究制备的高活性 MgO 从根本上突破了 TiO₂“有光才有效”的应用场景瓶颈,将环境抗菌材料的效能边界从“光响应”拓展至“全时域”,以固废资源化路径回应了绿色材料制造的时代命题。

3 结 论

1) 优化并确立了高效、绿色的前驱体制备工艺。确定了白云石最佳煅烧条件为 1000 °C 煅烧 180 min,碳化终点 pH=7.5,在此条件下上清液结晶镁含量最高,可达 98.27%。采用喷雾热解法(220 °C、30 mL/min)成功制备出形貌规整、分散性好的空心球 MgCO₃·3H₂O 前驱体。

2) 优化了前驱体的煅烧工艺(在 600 °C 下煅烧 3 h、升温速率 10 °C/min),获得了高比表面积(49.43 m²/g)、纳米级粒径(d_{50} =222.47 nm)且继承空心球形结构的高活性 MgO,其活性最高(CAA 值为 16.6 s)。

3) 在初始菌浓度为 8.1×10⁴ CFU/mL 条件下,最优条件制备的高活性 MgO 对大肠杆菌的杀菌率达 100%,MBC 为 0.5 mg/mL,抗菌性能优异。

参考文献

- [1] TAYLOR L H, LATHAM S M, WOOLHOUSE M E J. Risk factors for human disease emergence [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2001, 356(1411): 983–989.
- [2] AYESHA, IMRAN M, HAIDER A, et al. Polyvinylpyrrolidone and chitosan-coated magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles for catalytic and antimicrobial activity with molecular docking analysis [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110088.
- [3] WILLIAMS M A, WYNER S N. Antimicrobial resistance: facing the rise of a global threat [J]. *American Journal of Public Health*, 2019, 109(4): 521–522.
- [4] OKEKE I N, KRAKER M E A DE, BOECKEL T P V, et al. The scope of the antimicrobial resistance challenge [J]. *Lancet*, 2024, 403(10442): 2426–2438.
- [5] RADKA A, ALBENA Z. Antimicrobial resistance—causes, threats, solutions [J]. *World Journal of Biology Pharmacy and Health Sciences*, 2022, 12(1): 41–47.
- [6] NIKOLOVA M P, CHAVALI M S, NIKOLOVA M P, et al. Metal oxide nanoparticles as biomedical materials [J]. *Biomimetics*, 2020, 5(2): 1–16.
- [7] BAI R, PENG L, SUN Q, et al. Metallic antibacterial surface treatments of dental and orthopedic materials [J]. *Materials*, 2020, 13(20): 4569.
- [8] 叶俊伟, 杨瑶瑶, 陈弋心, 等. 纳米氧化镁抗菌材料的研究进展 [J]. *化工进展*, 2018, 37(4): 1460–1467.
- [9] YE J W, YANG Y Y, CHEN Y X, et al. Progress of nano-magnesium oxides based antimicrobial materials [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(4): 1460–1467.
- [10] ABINAYA, KAVITHA H P, PRAKASH M, et al. Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles and its applications: a review [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2021, 19: 100368.
- [11] WANG J, WANG X. Antibacterial properties of magnesium oxide nanoparticles and their composites [J]. *AIP Advances*, 2024, 14(2): 025238.
- [12] LI X, ZHAO J, FAN W, et al. Oxygen-vacancy-mediated ROS generation mechanism of MgO nanoparticles against escherichia coli [J]. *Chemistry Select*, 2021, 6(44): 12506–12511.
- [13] SIAW Y M, JEEVANANDAM J, HII Y S, et al. Photo-irradiation coupled biosynthesis of magnesium oxide nanoparticles for antibacterial application [J]. *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, 2020, 393(12): 2253–2264.
- [14] LI X, HONG X, YANG Y, et al. Enhanced antibacterial activity of acid treated MgO nanoparticles on escherichia coli [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(60): 38202–38207.
- [15] ALMONTASSER A, PARVEEN A. Probing the effect of Ni, Co and Fe doping concentrations on the antibacterial behaviors of MgO nanoparticles [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 7922.
- [16] CASTILLO I F, DE MATTEIS L, MARQUINA C, et al. Protection of 18th century paper using antimicrobial nano-magnesium oxide [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2019, 141: 79–86.
- [17] HE Y, INGUDAM S, REED S, et al. Study on the mechanism of antibacterial action of magnesium oxide nanoparticles against foodborne pathogens [J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2016, 14(1): 54.
- [18] YIN Z, LI S, LI X, et al. Effect of pH on the microstructure and antibacterial properties of MgO nanoparticles by microwave-assisted solution combustion [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1009: 176858.
- [19] 管洪波, 王培, 赵璧英, 等. 低温固相法制备高比表面积的纳米 MgO [J]. *催化学报*, 2006(9): 793–798.
- [20] GUAN H B, WANG P, ZHAO B Y, et al. Synthesis of nanometer magnesia with high surface area by solid-state chemical reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006(9): 793–798.
- [21] CHAI Z, TIAN Q, YE J, et al. Hierarchical magnesium oxide

- microspheres for removal of heavy ions from water and efficient bacterial inactivation[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(10): 4408–4419.
- [20] 高慧芳,段慧娟,陈星晖,等.立方体纳米氧化镁的可控合成及其粒度影响因素的探究[J].*应用化工*, 2018, 47(8): 1671–1674.
- GAO H F, DUAN H J, CHEN X H, et al. Controllable synthesis of cubic nanometer magnesium oxide and influence factors researches on particle size [J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(8): 1671–1674.
- [21] 王锐,王珊珊,薛永强.水热均匀沉淀法制备不同粒径的纳米氧化镁[J].*中国陶瓷*, 2020, 56(8): 26–32.
- WANG R, WANG S S, XUE Y Q. Preparation of nano-MgO with different particle sizes by hydrothermal homogeneous precipitation [J]. *Chinese Ceramics*, 2020, 56(8): 26–32.
- [22] 甘宇,曹占芳,王帅,等.白云石碳化法制备高纯氧化镁[J].*轻金属*, 2019(6): 44–49.
- GAN Y, CAO Z F, WANG S, et al. Preparation of high purity magnesium oxide by carbonization from dolomite [J]. *Light Metals*, 2019(6): 44–49.
- [23] 王志强.轻烧白云石碳化法制备碱式碳酸镁[D].北京:北京化工大学, 2013.
- WANG Z Q. Preparation of basic magnesium carbonate by carbonization with light burned dolomite [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [24] CHENG G C, WEI X Z, JING W, et al. Magnesium oxychloride cement prepared by the byproduct of Li_2CO_3 from salt lake and hydrochloric acid [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 199: 042037.
- [25] ZHAO X, YANG H, WU P, et al. The preparation of MgO nanopowders synthesized via an improved polyacrylamide gel method[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(26): 14893–14898.
- [26] 宋达,王俐聪,王泽江,等.煅烧温度对卤水-纯碱蒸汽法制备高纯氧化镁的影响[J].*材料开发与应用*, 2018, 33(1): 83–87, 104.
- SONG D, WANG L C, WANG Z J, et al. Influence of calcination temperature on preparation of highpurity MgO produced from brine and industrial ammonia gas [J]. *Development and Application of Materials*, 2018, 33(1): 83–87, 104.
- [27] 阿旦春,肖学英,文静,等.氢氧化镁制备活性MgO及MOC的工艺研究[J].*矿产综合利用*, 2022(3): 17–26, 57.
- A D C, XIAO X Y, WEN J, et al. Study on the technology of preparing active MgO and MOC from magnesium hydroxide [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(3): 17–26, 57.
- [28] KŁODZINSKA S N, PRIEMEL P A, RADES T, et al. Combining diagnostic methods for antimicrobial susceptibility testing – A comparative approach[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2018, 144: 177–185.
- [29] 全国纳米技术标准化技术委员会纳米材料分技术委员会.纳米无机材料抗菌性能检测方法:GB/T 21510—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- National Technical Committee for Standardization of Nanotechnology, Subcommittee on Nanomaterials. Antimicrobial property detection methods for nano-inorganic materials: GB/T 21510—2008 [S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2008.
- [30] 闻彪,曹海洁,徐晓莹.轻烧氧化镁活性的测定方法研究[J].*耐火与石灰*, 2022, 47(3): 50–53.
- WEN B, CAO H J, XU X Y. Study on determination of chemical activity of light calcined magnesite [J]. *Refractories & Lime*, 2022, 47(3): 50–53.
- [31] 姜双诚,周元芬,龙飞,等.轻质氧化镁的制备,表征与活性研究[J].*化学研究与应用*, 2019, 31(12): 2130–2135.
- JIANG S C, ZHOU Y F, LONG F, et al. Study on the preparation, characterization and activity of light magnesium oxide [J]. *Chemical Research and Application*, 2019, 31(12): 2130–2135.
- [32] HAO Y, LIU B, TIAN L, et al. Synthesis of {111} facet-exposed MgO with surface oxygen vacancies for reactive oxygen species generation in the dark [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(14): 12687–12693.
- [33] LUQUE-AGUDO V, FERNÁNDEZ-CALDERÓN M C, PACHA-OLIVENZA M A, et al. The role of magnesium in biomaterials related infections [J]. *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces*, 2020, 191: 110996.
- [34] FRIPPIAT T, ART T, DELGUSTE C. Silver nanoparticles as antimicrobial agents in veterinary medicine: current applications and future perspectives[J]. *Nanomaterials*, 2025, 15(3): 202.
- [35] KHANDELWAL M, CHOUDHARY S, HARISH, et al. An eco-friendly synthesis approach for enhanced photocatalytic and antibacterial properties of copper oxide nanoparticles using *Coelastrella terrestris* algal extract [J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2024, 19: 4137–4162.
- [36] ZHAN Y, HU H, YU Y, et al. Therapeutic strategies for drug-resistant *Pseudomonas aeruginosa*: metal and metal oxide nanoparticles[J]. *Journal of Biomedical Materials Research, Part A*, 2024, 112(9): 1343–1363.
- [37] WANG J, MA C, LIU C, et al. A surface-engineered multifunctional TiO_2 based nano-layer simultaneously elevates the corrosion resistance, osteoconductivity and antimicrobial property of a magnesium alloy [J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 99: 495–513.