

# 自供电电解海水析氯杀菌防污系统的研究与设计

王皓民, 雷龙林, 汪国庆

(海南大学材料科学与工程学院南海海洋资源利用国家重点实验室, 海口 570228)

**摘要:** 以风驱动旋转圆盘摩擦纳米发电机(WRD-TENG)为主体, 结合太阳能电池, 储能锂电池、时控开关成功构建了时间精准操控的自供电电解析氯系统。测试结果表明: 尺寸稳定阳极(DSA 电极)电解析氯 20 min 产生的活性氯对铜绿假单胞菌和金黄色葡萄球菌有明显的杀灭效果, 杀菌率都达到 95% 以上。自供电系统的太阳能电池和 WRD-TENG 可以单独或同时收集能源, 并且输出具有互补性, 锂电池和时控开关赋予了复合系统储能和时间精准操控的特性, 复合体系可以成功驱动电解析氯体系。

**关键词:** 电解析氯; 自供电; 杀菌防污; 摩擦纳米发电机; 太阳能电池

**中图分类号:** TG174.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1005-748X(2024)01-0067-09

随着人口数量增长和人类活动增加, 许多废水和工业污水不按规定排入海洋, 导致多种有害细菌和藻类大量繁殖<sup>[1]</sup>, 海洋环境受到巨大的挑战。越来越严重的生物污垢, 对海洋中的各种设备和材料造成了巨大的影响, 如水下光学传感器在海洋环境中不可避免会受到生物污损的影响<sup>[2-4]</sup>, 导致光学传感器的寿命变短、精度下降<sup>[5-7]</sup>。目前, 应用最广泛的防污方法是采用防污涂层杀死污损生物并防止生物污损形成, 但是防污涂层不仅透光度差, 还会对其他海洋生物产生毒性, 破坏海洋生态环境。近年来, 电解海水氯化系统由于不影响光学设备使用、杀菌剂产量可控并对环境没有危害等优点受到人们的关注<sup>[8-9]</sup>。氯消毒的主要原理是依靠其与水反应生成的 HOCl 和 OCl<sup>-</sup>, HOCl 的分子量小而且呈中性, 可以穿透细菌的细胞壁, 而 OCl<sup>-</sup> 的强氧化性可以彻底杀灭细菌<sup>[10-11]</sup>。

由 Ru<sup>-</sup>、Ir<sup>-</sup> 基复合金属氧化物(MMO)组成的尺寸稳定阳极(DSA 电极)是一种常见的析氯电极, 广泛应用于氯碱工业中<sup>[12-16]</sup>。氯碱工业的反应环境是酸性的, 且氯离子含量较高, 此条件通常抑制析氧反应(OER)而利于析氯反应(CER)。目前关于

DSA 电极 OER 和 CER 选择性的研究报道较多<sup>[17-19]</sup>, PETRYKIN 等<sup>[19]</sup> 制备了钴掺杂二氧化钨电催化剂, 研究发现 OER 选择性的转变可能与 OER 中材料的有限活性有关<sup>[19]</sup>。然而, 海洋环境的电解条件与氯碱体系不同, 低氯离子浓度的弱碱性海水不利于 CER 的发生, 有关 DSA 电极电解海水杀菌防污的应用也鲜见报道。

电解海水析氯系统通常需要外接电源, 这无疑极大地增加了施工难度和成本。随着社会的发展, 摩擦纳米发电机(TENG)应运而生<sup>[20]</sup>, 它可以收集生活中许多不可见的纳米能源及可再生的清洁能源并将其转化为电能<sup>[21-33]</sup>。在海洋环境中, 水波能、风能和太阳能等清洁能源随处可见, 通过 TENG 将其收集并转化为电能驱动电解海水系统是一种便捷、低成本、能源利用率高以及环境友好的方法。JIANG 等<sup>[34]</sup> 设计了一种由独立式 TENG 和热电发电机组成的混合设备, 用于收集热流体的热能和动能。GAO 等<sup>[35]</sup> 设计了一种多层链接 TENG, 这种 TENG 收集振动能产生电力, 并可以将印染废水中高毒性的 4-二甲基氨基偶氮苯间接地降解为 CO<sub>2</sub>。尽管 TENG 在混合能源采集方面和电化学应用方面已取得了一定成果, 但是 TENG 收集能源发电的过程会受到外界因素的严重影响, 因而存在输出不稳定以及不能精确控制等问题, 而目前关于输出稳定、时间精准控制的 TENG 自供电析氯复合体系的研究报道较少。

笔者验证了 DSA 电极在海水环境中的杀菌性能

收稿日期: 2022-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(51963008, 52261045)

通信作者: 汪国庆(1970-), 教授, 博士, 从事海洋防护蚀、防污损特种涂层研究, 18621891965, wangguoqing@hainanu.edu.cn

以及杀菌广谱性。并且设计了自供电系统,以解决析氯体系需要外部电源供电的不便性,WRD-TENG 结合太阳电池后形成混合能源采集系统,进一步引入锂电池和时控开关使复合体系具有储能和时间精准控制的特性。并验证了该复合自供电系统的可行性。

## 1 试验

### 1.1 原料与仪器

氯化钠、氯化钾、无水乙醇、胰蛋白胨、酵母粉、磷酸高铁均购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯级;天然海水取自青岛中科院海洋研究所;玻璃纤维环氧树脂覆铜板(FR4)购自深圳伟众电子厂;聚四氟乙烯薄膜(PTFE)、全氟乙烯丙烯共聚物薄膜(FEP)、聚氯乙烯薄膜(PVC)购自上海深远橡塑制品厂;太阳能电池板产自良光新能源科技有限公司;锂电池产自天津力神电池股份有限公司;时控开关模块产自一易电子科技有限公司;电阻、电容器产自深圳市科比电子科技有限公司;变压器产自北京耀华德昌电子有限公司;DSA 产自宝鸡吉恩特科技材料有限公司;石墨棒电极产自天津艾达恒晟科技发展有限公司。

试验仪器有 CHI760c 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),LDZM-40KCS 型高压灭菌锅(上海申安医疗器械厂),Anycubic 型 3D 打印机(深圳纵维立方科技公司),美国 Keithley 公司产 6514 静电计,NI 采集板卡、LabVIEW 采集系统(美国 National Instruments 公司),PLS-SXE 300D 型氙灯光源(泊菲特科技有限公司)及伺服电机(杭州简蓝机械科技有限公司)。

### 1.2 细菌的培养

将酵母粉、胰蛋白胨和磷酸高铁溶解到海水中,经磁力搅拌后得培养基。其中,铜绿假单胞菌培养基(2216E)中酵母粉、胰蛋白胨和磷酸高铁的质量浓度分别为 1 g/L,5 g/L,0.01 g/L;金黄色葡萄球菌培养基(LB)中酵母粉、胰蛋白胨和氯化钠的质量浓度分别为 5 g/L,10 g/L,10 g/L。将培养基转移到高压灭菌锅中,进行 121 °C 灭菌处理,灭菌完毕后冷却至室温,两种培养基中分别加入 1%(质量分数)绿铜假单胞菌和金黄色葡萄球菌,盖上封口膜转移到 37 °C 的恒温摇床(180 r/m)中摇晃培养 18~24 h,直到细菌含量达到  $10^8$  CFU/mL。进行杀菌试验时将菌液浓度稀释到  $10^4$  CFU/mL。对于固体培养基的配制,按照上述比例额外加入 20 g/L 琼脂粉,在高压

灭菌锅中 121 °C 灭菌后完全溶解,随后在超净台中,将其倒入一次性培养皿中冷却、封存、备用。

### 1.3 测试与表征

铜绿假单胞菌是革兰氏阴性菌,金黄色葡萄球菌是革兰氏阳性菌,以此两种菌为试验对象评价了解析海水析氯的杀菌效果和杀菌广谱性。具体方法如下:首先将电极放在灭菌海水中,采用计时电位法给电极施加 30 mA/cm<sup>2</sup> 恒定电流,分别电解 10,20,30 min。每次电解完成分别取出 500 μL 电解液与等体积的菌液混合并静置 30 min,之后继续将混合物稀释到适当的浓度。将 50 μL 稀释菌液按照浓度梯度滴加到固体培养基中,摇晃均匀。将固体培养基放置于 37 °C 恒温培养箱中培养 48 h 后,通过平板计数法计算菌落数。杀菌率根据公式(1)计算得出。

$$\text{杀菌率} = (1 - N_x / N_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $N_x$  为杀菌后的细菌数; $N_0$  为原始菌液中的细菌数。

使用 COMSOL(Multiphysics 5.6)软件对特制的 WRD-TENG 进行仿真模拟。使用伺服电机控制旋转速度,并采用 Keithley 6514 静电计,NI 采集板卡,和 LabVIEW 采集系统对 WRD-TENG 的基础摩擦输出信号(开路电压  $V_{oc}$ 、短路电流  $I_{sc}$  和转移电荷量  $Q_{sc}$ )、电容器充电曲线、电阻负载后摩擦输出信号以及变压后摩擦输出信号进行采集。使用氙灯光源控制光照强度,同时使用上述体系对太阳能电池的电输出信号、锂电池的电输出信号以及复合体系电输出信号进行采集。最后直接通过电解析氯过程产生的气泡量,对比 WRD-TENG 和复合体系的析氯性能,并且验证复合体系的可行性。

### 1.4 WRD-TENG 的设计与制作

WRD-TENG 由多层结构组成,定子和转子的半径都是 15 cm,定子表面直接加工得到两部分完整但却互相断开的铜膜,每个扇形区域的角度为 1.5°,总共 120 对。而转子的表面只有和定子一样的内圈铜膜,定子背面有两个电极点可以分别连通定子表面的两部分铜膜。如图 1 所示,WRD-TENG 最外层是两层亚克力保护基板,中间是由转子、FEP 摩擦层、定子组成的摩擦发电部分。值得注意定子下是一层泡沫,泡沫可以使定子和转子接触更加柔和紧密,定子和转子的接触面积会直接影响 WRD-TENG 的输出。

### 1.5 WRD-TENG 的发电原理与仿真试验

图 2 展示了 WRD-TENG 的发电原理。由于摩

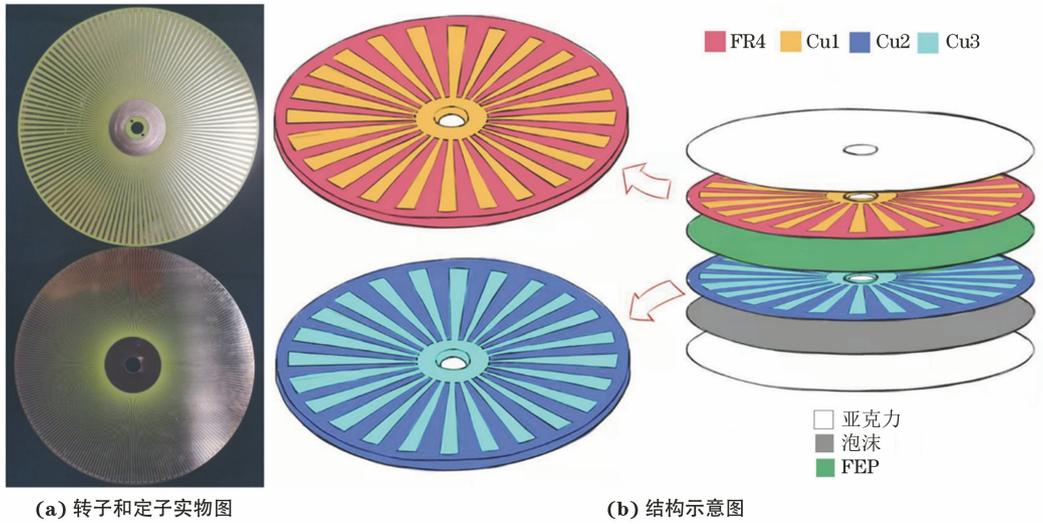
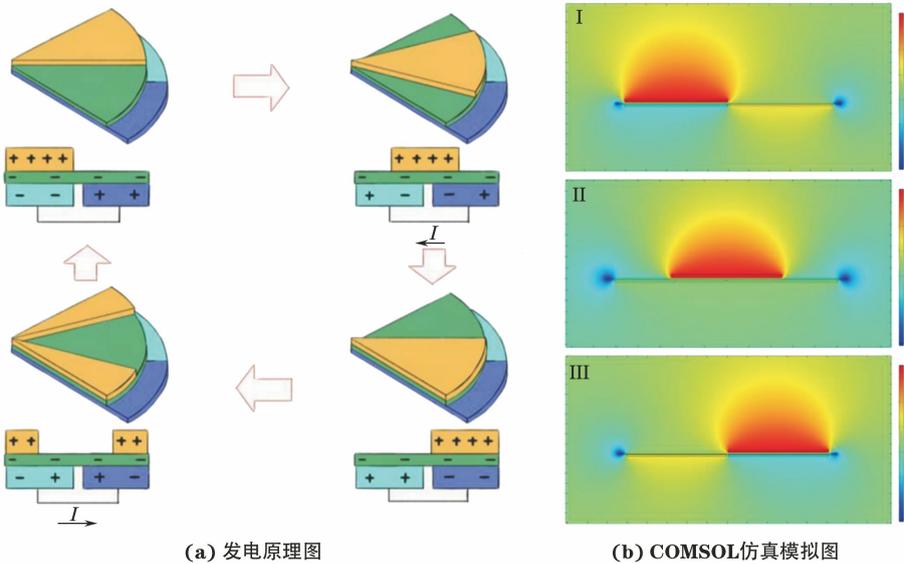


图 1 转子和定子实物图及 WRD-TENG 的结构示意图

Fig.1 Physical diagram of rotor and stator (a) and structural diagram of WRD-TENG (b)



(a) 发电原理图

(b) COMSOL 仿真模拟图

图 2 WRD-TENG 的发电原理图和 COMSOL 仿真模拟图

Fig.2 Schematic diagram (a) and COMSOL simulation diagram (b) of WRD-TENG for power generation

擦材料铜和 FEP 的摩擦电负性不同,在旋转摩擦一定时间后,FEP 表面会带有足量的负电荷而转子的铜表面带有对应的正电荷。初始状态下转子的铜电极 1 对准定子的铜电极 3,由于静电感应和摩擦起电的耦合作用,铜电极 2 的电子会通过导线转移到铜电极 3 以保证正负电荷对等。随着转子转动,铜电极 1 到达铜电极 2 和铜电极 3 的中间,此时铜电极 2 和铜电极 3 电势差为零,电子从铜电极 3 回到铜电极 2 产生电流。进一步转动,铜电极 1 到达铜电极 2 上,此时铜电极 3 的电子也由于静电感应和摩擦起电的耦合作用转移到铜电极 2。最后旧的铜电极 1 离开这个范围,新的铜电极 1 进入这个范围,铜电极 2 和铜电极 3 之间的电势差又回到零,电子

从铜电极 2 回到铜电极 3,此时产生一个相反的电势,随着转子不断转动得到一个交流的电势信号。采用有限元模拟方法使用 COMSOL 软件对不同旋转角度下的叉指铜电极与 FEP 膜之间的电位分布进行了理论模拟。图 2(b)展示了器件定子上的铜电极 2 与铜电极 3 在开路状态下的感应电势随着旋转角度的变化情况。以实际装置为基础,模拟的器件为实际 120 对电极对中的一对,半径 15 cm,旋转角度  $1.5^\circ$ 。电位变化的模拟结果与发电原理一致,这进一步解释了交流信号产生的原因。

### 1.6 复合系统的设计与制作

复合系统主要由三个部分组成,第一个部分是能源采集体系,由收集风能的 WRD-TENG 和收集

太阳能的太阳能电池板组成。第二个部分是电能储存体系,由锂电池组成。第三个部分是电解析氯体系,由电解析氯电极组成。由图3可见:风杯直接连接在WRD-TENG顶部,WRD-TENG通过面板先变压再整流,随后与两块并联的太阳能电池并联,接

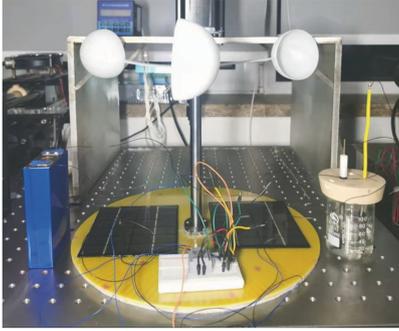


图3 复合体系的实物图

Fig.3 Physical diagram of composite system

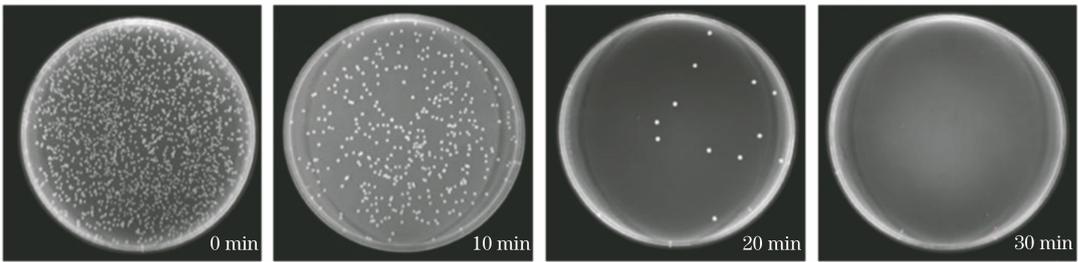
着连接在锂电池上,最后连接在电解析氯体系上形成完整的复合系统。

## 2 结果与讨论

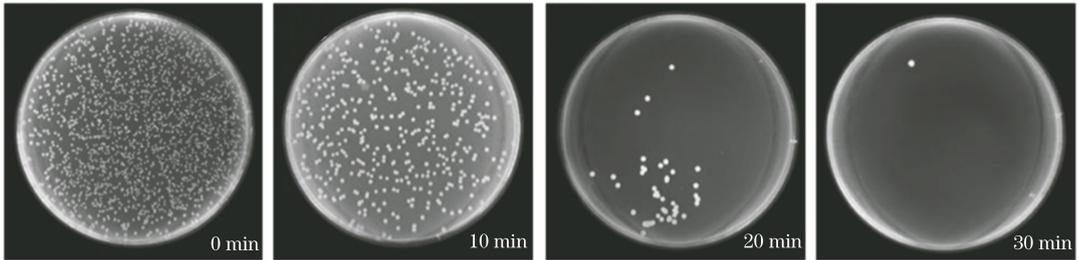
### 2.1 电解海水析氯杀菌性能测试

由图4可见:电解10 min,菌落的数量大幅减少,并且随着电解时间的延长,其对两种细菌的杀灭效果都越来越明显;当电解时间达到30 min时,平板上几乎没有菌落生长。活性氯具有很好的杀菌效果和广谱性。

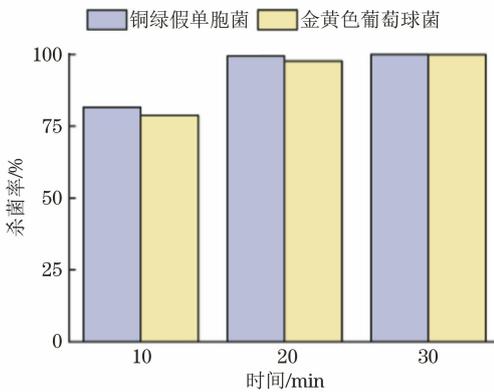
由图4还可见:电解10 min,有效氯质量浓度达到139.8 mg/mL,且两种菌的杀菌率均大于75%;电解20 min时有效氯质量浓度达到263.9 mg/mL,且两种菌的杀菌率均大于75%;电解时间达到30 min时,有效氯质量浓度达到372.8 mg/mL,且两种菌的杀菌率接近100%,即电解20 min可以高效杀灭细菌。



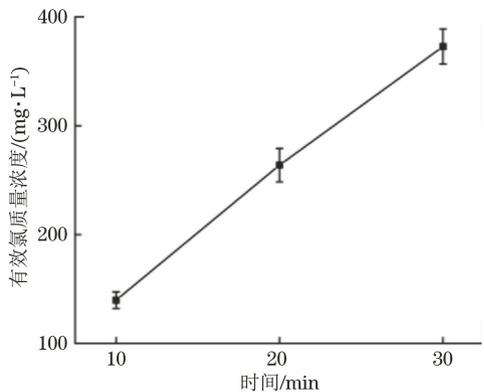
(a) 铜绿假单胞菌



(b) 金黄色葡萄球菌



(c) 杀菌率



(d) 有效氯浓度

图4 在不同电解时间下两种菌的平板图、杀菌率和有效氯浓度

Fig.4 Plate diagram (a, b), germicidal rate (c) and available chlorine concentration (d) of two kinds of bacteria under electrolysis condition for different periods of time

### 2.2 转速和摩擦介质对 WRD-TENG 性能的影响

一般来说,转速变化会直接影响 TENG 的输出,为了考察转速对 WRD-TENG 输出性能的影响,选取 WRD-TENG 的转速为 100,200,300 r/m。由图 5 可见:随着 WRD-TENG 转速增加,开路电压从 136.8 V 增加到 169.1 V,短路电流从 0.484 mA 增加到 0.661 mA,转移电荷从 0.37  $\mu\text{C}$  增加到 0.53  $\mu\text{C}$ 。考虑到户外风速情况,未在更大转速条件下进行试验,本次试验结果表明转速越大,WRD-TENG 的输出性能越好。

摩擦电介质材料作为摩擦纳米发电机的重要组

成部分,对摩擦纳米发电的输出性能起着决定性作用。从摩擦电介质材料系列表中选取了 PTFE、FEP 和 PVC 三种常见的高输出性能负摩擦电介质材料,将这三种材料分别加入 WRD-TENG 系统中,以对比研究它们在 WRD-TENG 中的输出性能。由图 5 还可见:三者的开路电压分别为 167.1 V、132.1 V 和 118.9 V,短路电流分别为 0.662 mA、0.495 mA 和 0.455 mA,转移电荷分别为 0.48  $\mu\text{C}$ 、0.37  $\mu\text{C}$  和 0.32  $\mu\text{C}$ 。这三种介质材料都具有较高的输出性能,很适合作为摩擦纳米发电机的摩擦电材料,而对于 WRD-TENG 而言 FEP 是最适合的。

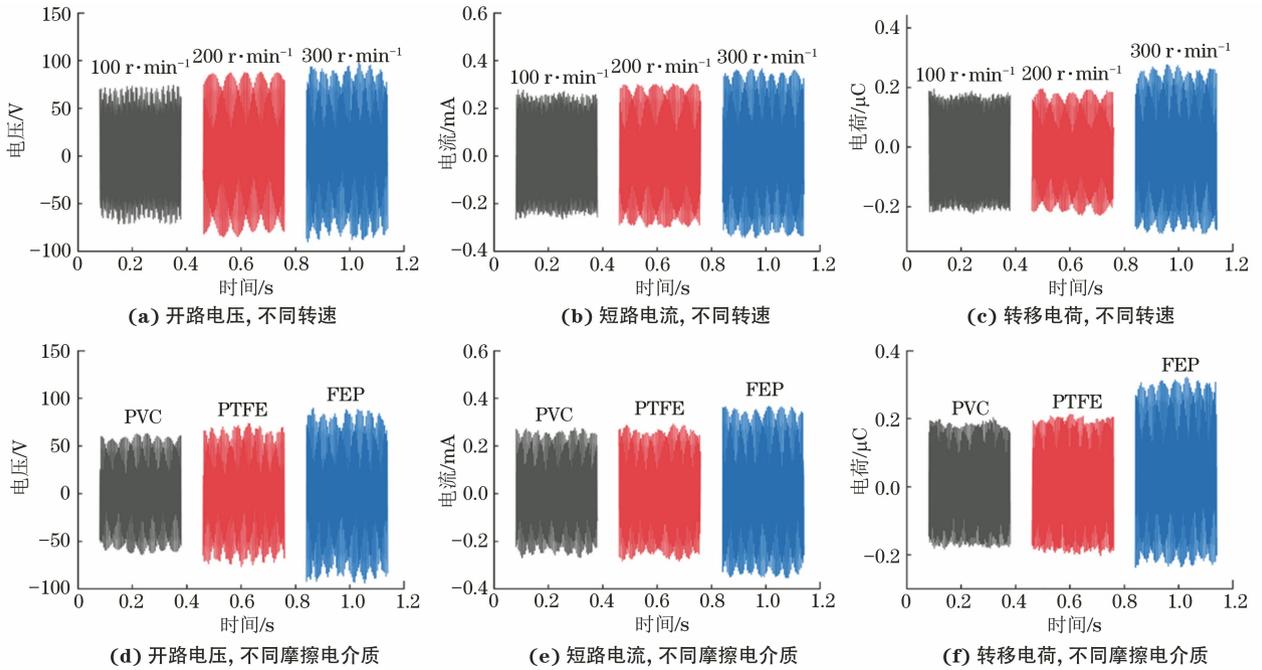


图 5 转速以及摩擦电材料对 WRD-TENG 的开路电压、短路电流和转移电荷的影响

Fig. 5 Effects of rotational speed and friction dielectric material on  $V_{OC}$  (a, d),  $I_{SC}$  (b, e) and  $Q_{SC}$  (c, f) of WRD-TENG

### 2.3 变压器对 WRD-TENG 性能的影响

TENG 的输出是高电压低电流的,这种输出极大限制了它的应用,且不能驱动需要低电压高电流的电解析氯电极。在本设计中,WRD-TENG 还要

承担给锂电池充电的任务,如果电流过小充电效率也会特别低,通过变压器调整电流和电压可以解决这一问题。图 6(a)和(b)展示了 WRD-TENG 经过不同变压器变压后的开路电压和短路电流,可以看

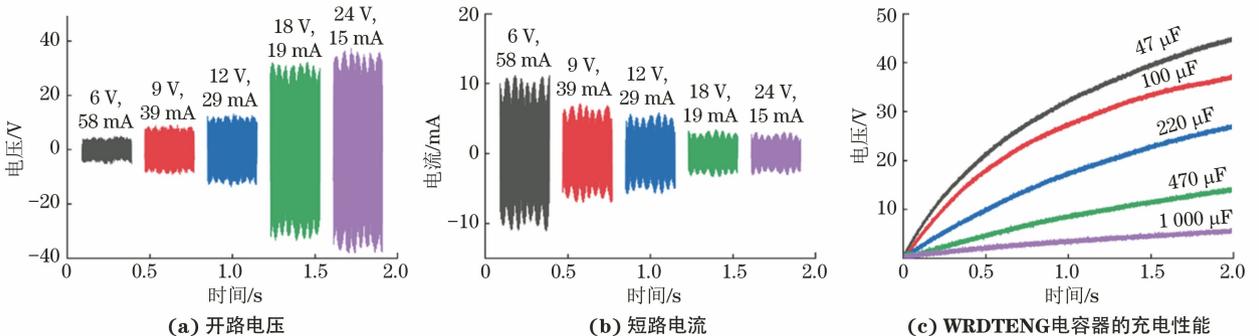


图 6 WRD-TENG 在不同变压器处理后的开路电压、短路电流及 WRD-TENG 电容器的充电性能

Fig. 6  $V_{OC}$  (a) and  $I_{SC}$  (b) of WRD-TENG after different transformer treatment and charging characteristic of WRD-TENG (c)

出变压器匝数越多,所得电流越大、电压越小。本试验中可以根据自供电系统以及电解析氯电极自身的需求调整使用不同规格的变压器。

进一步测量实际应用中给电容器充电的输出性能,如图 6(c)所示,随着电容量逐渐变大,在同样的时间内可以充到的电压更低。

### 2.4 外部负载对 WRD-TENG 性能的影响

图 7 展示了不同负载电阻下 WRD-TENG 的输出电压、电流和功率。结果显示:当外部电阻逐渐变小时,输出电流上升,输出电压下降;当外部电阻逐渐变大时,则呈现完全相反的趋势。WRD-TENG 的功率在低阻区先上升,在负载电阻为 100 kΩ 时最大(22.7 mW),在高阻区下降。

### 2.5 光强和连接方式对太阳能电池输出的影响

图 8 展示了单块太阳能电池以及两块太阳能

电池串、并联后在不同光强下的电流和电压输出。由图 8 可见:单块太阳能电池在不同光强下的电压从 5.3 V 增长到 7.2 V,电流从 3.3 mA 增长到 16.5 mA。太阳能电池串联后,电压明显增大(13.6 V),约是单块太阳能电池条件下的两倍,而电流为 6.9 mA,小于单块太阳能电池条件下的,这主要是因为两块太阳能电池板串联后,内部电阻的变化以及光强不够的共同作用。两块太阳能电池并联后,电流明显增大(27.3 mA),约为单块太阳能电池的两倍,而电压为 6.8 V,小于单块太阳能电池条件下的,这可能是光强不够以及内部电阻的变化共同作用的结果。尽管电池串并联后,电流和电压没有完全增大两倍,但是整体趋势和预计输出是相同的,可以根据自供电系统和电解析氯系统需求选择适当的连接方式。

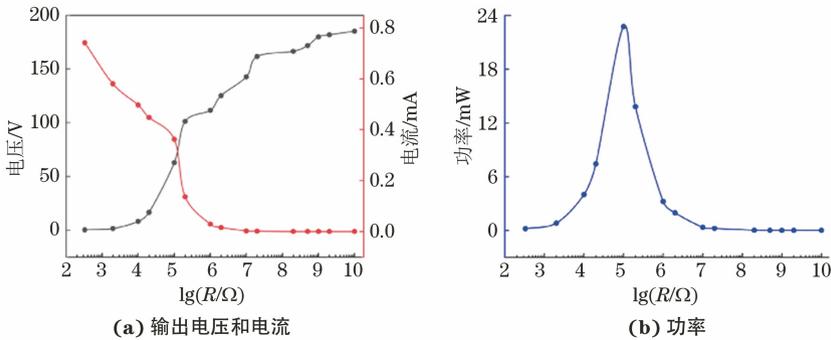


图 7 WRD-TENG 在不同负载电阻下的输出电压、电流和功率

Fig. 7 Voltage and current output (a) and power (b) of WRD-TENG under different load resistor conditions

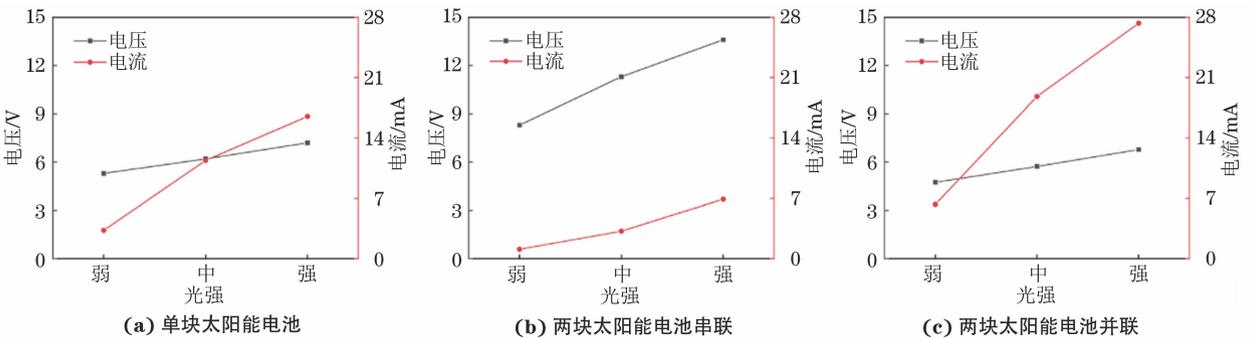


图 8 不同光强下,单块太阳能电池板、两块串联和两块并联的输出

Fig. 8 The output under different light intensities of single solar cell (a), double solar cell in series (b) and double solar cell in parallel (c)

### 2.6 复合系统性能

复合体系可以通过风能驱动收集能源发电,也可以在无风情况下通过太阳能驱动收集能源发电。此外,太阳能输出特性正好与摩擦纳米发电机的输出特性相反,与 WRD-TENG 复合后可以达到互补的效果。由图 9 可见:针对电压,先打开太阳能电池可以收集到一个平稳且较低的电压直流信号,此时打开 WRD-TENG 可以得到约 170 V 交流电压信

号,随后关闭太阳能电池,WRD-TENG 交流信号出现了小幅下降。针对电流,先打开 WRD-TENG 可以收集到一个较低的交流电信号,此时打开太阳能电池板,电流呈现 16~17 mA 的高位交流电信号,随后关闭太阳能电池又会回到单独 WRD-TENG 的交流电信号。由此说明,太阳能电池板和 WRD-TENG 可以分别单独或者一起收集能源发电,一起收集能源时可以达到很好的互补。

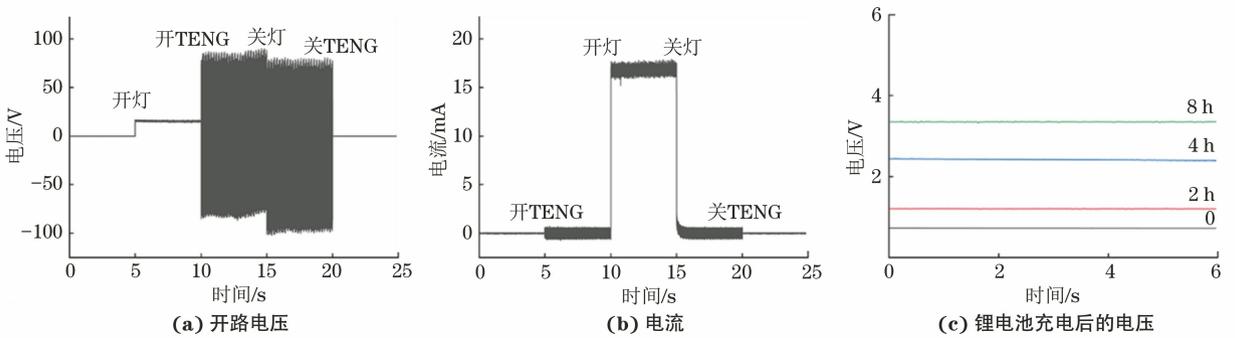


图9 复合系统的开路电压、电路电流及不同充电时间后锂电池的电压图

Fig.9  $V_{oc}$ (a) and  $I_{sc}$ (b) of composite system and voltage of lithium battery after charging for different periods of time (c)

实际应用中,风能和太阳能采集并不规律,为确保整个自供电系统在任何情况下都可以持续运转,WRD-TENG产生的能量需要存储在储能设备中。由图9还可见:放电过后的锂电池电压输出下降到0.72 V,随着充电时间延长,锂电池的电压逐渐增大满电状态(3.35 V),由此可以看出通过复合体系给锂电池储能是完全可行的。

### 2.7 时控开关电路设计以及复合系统验证测试

目前的复合系统会随时收集电能并持续释放电能,这会产生以下两个问题:(1)电能浪费而导致整个体系持续时间大幅下降;(2)持续的放电导致氯离子浓度释放不稳定。基于以上问题,在第二部分和第三部分各加一个时控开关,通过时控开关将三部分分隔且单独控制。通过时控开关不仅可以操控和调整充电时间与放电时间的比例,还可以通过操控电解析氯的时间来控制溶液中活性氯的含量和防污效果。

验证结果表明:通过时控开关可以从时间角度精准控制充电过程,锂电池直接连接在电解析氯体系上,通过锂电池放电可以直接驱动电解海水析氯体系,同样在锂电池和电解析氯体系之间也有一个时控开关,通过时控开关也可以准确控制电解海水的过程。整个系统通过两个时控开关成功把能量采集体系、储能锂电池体系以及电解析氯体系完美分隔,可以保证各个系统之间互不冲突正常运作。

进一步验证了储能体系对电解析氯体系放电后的输出效果,结果显示WRD-TENG经过变压和整流处理后,电流可以直接驱动电催化剂,但是由于WRD-TENG的输出信号是交流信号,只有尖端部分的输出可以驱动电催化剂,驱动效果较差。使用锂电池直接驱动电催化剂,气泡的产量远远大于前者,同时通过时控开关可以避免电能的浪费。即锂电池的驱动效果比WRD-TENG更好,复合系统析

氯是可行的。

## 3 结论

(1)海水电解时间越长活性氯浓度越高,并且活性氯对铜绿假单胞菌和金黄色葡萄球菌都有很好的杀灭效果,电解30 min时杀菌率达到100%。

(2)制作了WRD-TENG,通过COMSOL对WRD-TENG的发电原理进行了仿真模拟。同时对其进行摩擦电输出测试。结果表明,对于WRD-TENG最适合的摩擦介电材料是FEP并且转速越大输出性能越高;变压器处理后短路电流可以提升为19.3 mA;外部负载为100 k $\Omega$ 时功率最大为22.7 mW。

(3)太阳能电池串并联后增强了电压和电流,并且WRD-TENG和太阳能电池的复合体系可以分别单独或共同工作,输出具有互补性。引入锂电池和时控开关设计搭建了自供电时控能源采集系统,通过电解析氯验证试验证实了复合系统的可行性,该自供电电解析氯杀菌防污系统对于水下光学设备的防污防护方面具有潜在的应用价值。

### 参考文献:

- [1] FUSETANI N. Biofouling and antifouling[J]. Natural Product Reports,2004,21(1):94-104.
- [2] JONATHAN S, MCQUILLAN. The anti-bacterial effect of an electrochemical anti-fouling method intended for the protection of miniaturised oceanographic sensors[J]. Journal of Microbiological Methods,2017,141:63-66.
- [3] MURPHY K, SULLIVAN T, HEERY B, et al. Data analysis from a low-cost optical sensor for continuous marine monitoring [J]. Sensors and Actuators B: Chemical,2015,214:211-217.
- [4] RUHALA S S, ZARNETSKE J P. Using in-situ

- optical sensors to study dissolved organic carbon dynamics of streams and watersheds: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575: 713-723.
- [5] MILLS G, FONES G. A review of in situ methods and sensors for monitoring the marine environment[J]. *Sensor Review*, 2012, 32(1): 17-28.
- [6] DELAUNEY L, COMPÈRE C, LEHAITRE M. Biofouling protection for marine environmental sensors[J]. *Ocean Science*, 2010, 6(2): 503-511.
- [7] MANOV D V, CHANG G C, DICKEY T D. Methods for reducing biofouling of moored optical sensors[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2004, 21(6): 958-968.
- [8] ZHANG S, XI J, WU J, et al. Design of an efficient antifouling strategy for underwater optical window based on chlorine generation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 634: 127922.
- [9] LOU S, WANG P, MA B, et al. Biofouling protection for marine optical windows by electrolysis of seawater to generate chlorine using a novel Co-based catalyst electrode [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 638: 128270.
- [10] DUKAN S, BELKIN S, TOUATI D. Reactive oxygen species are partially involved in the bacteriocidal action of hypochlorous acid [J]. *Archives of biochemistry and biophysics*, 1999, 367(2): 311-316.
- [11] MOURAD K A, HOBRO S. Developing chlorine-based antiseptic by electrolysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 709: 136108.
- [12] CHEN R Y, TRIEU V, ZERADJANIN A R, et al. Microstructural impact of anodic coatings on the electrochemical chlorine evolution reaction [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(20): 7392-7399.
- [13] EXNER K S, ANTON J, JACOB T, et al. Full kinetics from first principles of the chlorine evolution reaction over a RuO<sub>2</sub> (110) model electrode [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(26): 7501-7504.
- [14] GOUDARZI M, GHORBANI M. A study on ternary mixed oxide coatings containing Ti, Ru, Ir by Sol-gel method on titanium[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, 73(2): 332-340.
- [15] JIANG M, WANG H, LI Y, et al. Superaerophobic RuO<sub>2</sub>-based nanostructured electrode for high-performance chlorine evolution reaction[J]. *Small*, 2017, 13(4): 1602240.
- [16] TRIEU V, SCHLEY B, NATTER H, et al. RuO<sub>2</sub>-based anodes with tailored surface morphology for improved chlorine electro-activity[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78: 188-194.
- [17] LIM H W, CHO D K, PARK J H, et al. Rational design of dimensionally stable anodes for active chlorine generation[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(20): 12423-12432.
- [18] KARLSSON R K, CORNELL A. Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(5): 2982-3028.
- [19] PETRYKIN V, MACOUNOVÁ K, OKUBE M, et al. Local structure of Co doped RuO<sub>2</sub> nanocrystalline electrocatalytic materials for chlorine and oxygen evolution[J]. *Catalysis Today*, 2013, 202: 63-69.
- [20] CHEN J, ZHU G, YANG W Q, et al. Harmonic-resonator-based triboelectric nanogenerator as a sustainable power source and a self-powered active vibration sensor [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(42): 6094-6099.
- [21] HOU C, CHEN T, LI Y, et al. A rotational pendulum based electromagnetic/triboelectric hybrid-generator for ultra-low-frequency vibrations aiming at human motion and blue energy applications[J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103871.
- [22] JI Y, ZHANG K, YANG Y. A one-structure-based multieffects coupled nanogenerator for simultaneously scavenging thermal, solar, and mechanical energies [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(2): 1700622.
- [23] PANG Y, CHEN S, CHU Y, et al. Matryoshka-inspired hierarchically structured triboelectric nanogenerators for wave energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104131.
- [24] SHAO H, WEN Z, CHENG P, et al. Multifunctional power unit by hybridizing contact-separate triboelectric nanogenerator, electromagnetic generator and solar cell for harvesting blue energy [J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 608-615.
- [25] WU Z Y, GUO H Y, DING W B, et al. A hybridized triboelectric-electromagnetic water wave energy harvester based on a magnetic sphere[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2349-2356.
- [26] XU L, PANG Y, ZHANG C, et al. Integrated triboelectric nanogenerator array based on air-driven

- membrane structures for water wave energy harvesting[J]. *Nano Energy*, 2017, 31: 351-358.
- [27] CHEN H, XU Y, ZHANG J, et al. Self-powered flexible blood oxygen monitoring system based on a triboelectric nanogenerator[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(5): 778.
- [28] SONG Y, MIN J, YU Y, et al. Wireless battery-free wearable sweat sensor powered by human motion [J]. *Science Advances*, 2020, 40(6): 2375-2548.
- [29] HE X, ZOU H, GENG Z, et al. A hierarchically nanostructured cellulose fiber-based triboelectric nanogenerator for self-powered healthcare products [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(45): 1805540.
- [30] YAO G, KANG L, LI J, et al. Effective weight control via an implanted self-powered vagus nerve stimulation device [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-10.
- [31] FAN C, WU C, WEN G, et al. Development of self-powered bubble velocity sensor for gas - liquid two-phase flow based on triboelectric nanogenerator[J]. *Nanotechnology*, 2020, 32(8): 085503.
- [32] CHENG R W, DONG K, LIU L X, et al. Flame-retardant textile-based triboelectric nanogenerators for fire protection applications[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11):15853-15863.
- [33] WANG Z L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(11):9533-9557.
- [34] JIANG D, SU Y, WANG K, et al. A triboelectric and pyroelectric hybrid energy harvester for recovering energy from low-grade waste fluids [J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104459.
- [35] GAO S, SU J, WANG M, et al. Electrochemical oxidation degradation of azobenzene dye self-powered by multilayer-linkage triboelectric nanogenerator[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 52-58.

## Research and Design of Self-Powered Electrolytic Seawater Chlorination Sterilization and Antifouling System

WANG Haomin, LEI Longlin, WANG Guoqing

(State Key Lab of Marine Resource Utilization in South China Sea, School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

**Abstract:** A wind driven rotating disc friction nano generator (WRD-TENG) as the main body, combining with solar cells, energy storage lithium batteries, and time-controlled switches, and a self powered chlorine analysis system with precise time control was successfully constructed. The test results show that the active chlorine generated by the DSA electrode's electrochemical analysis of chlorine for 20 minutes had a significant killing effect on *pseudomonas aeruginosa* and *staphylococcus aureus*, with all the bactericidal rates over 95%. The solar cells and WRD-TENG of the self-powered system could collect energy separately or simultaneously, and their outputs were complementary. Lithium batteries and time-controlled switches endowed the composite system with energy storage and precise time-control characteristics, and the composite system could successfully drive the electrolytic chlorine evolution system.

**Key words:** electrolytic chlorination; self-power; sterilization and antifouling; triboelectric nanogenerator; solar cell