

DOI: 10.31319/2519-2884.46.2025.18

УДК 66.088

Гуляєв В.М., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0002-4991-6250, e-mail: vgulyaev@dnepro.net

Кравченко О.В., д.т.н., професор, ORCID: 0009-0006-8833-3441,

e-mail: alkravchenko59@gmail.com

Головань С.С., здобувач третього (доктор філософії) рівня, e-mail: dnepr7878@i.ua

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

Gulyaev Vitalii, Doctor of technical sciences, Professor of the Department of Chemical and Biological Technologies, Rector

Kravchenko Oleksandr, Doctor of technical sciences, Professor of the Department of Chemical Biological Technologies

Golovan Sergii, postgraduate student

Dniprovsky State Technical University, Kamianske

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ УТВОРЕННЯ ГІДРОГЕН ПОЛІОКСИДІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПРИ ДІЇ НЕРІВНОВАЖНОЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ПЛАЗМИ

Розглянуто електрохімічні процеси, які відбуваються на нерозчинених анодах високої поляризації, ймовірність різних маршрутів при утворенні гідроген пероксиду та його полімерних сполук. Проведено дослідження термодинамічних процесів утворення поліоксидів у водних розчинах при впливі нерівноважної низькотемпературної плазми, виявлено особливості одержання гідроген поліоксидів. Термодинамічні розрахунки процесів отримання гідроген поліоксидів з H_2O показали, що процес супроводжується виділенням тепла, значення зміни вільної енергії Гіббса негативні, що вказує на самовільний характер процесу утворення гідроген поліоксидів.

Ключові слова: гідроген поліоксиди; нерівноважна низькотемпературна плазма; термодинамічні процеси; вільна енергія; анод; поляризація; гідроген.

The electrochemical processes occurring on undissolved anodes of high polarization, the probability of different routes in the formation of hydrogen peroxide and its polymeric compounds are considered. The thermodynamic processes of polyoxide formation in aqueous solutions under the influence of non-equilibrium low-temperature plasma were studied, and the processes of hydrogen polyoxide production were investigated. Thermodynamic calculations of the processes of hydrogen polyoxides formation from H_2O showed that the process is accompanied by heat generation, the value of the change in the Gibbs free energy is negative, which indicates the spontaneous nature of the process of hydrogen polyoxides formation.

Keywords: hydrogen polyoxides; nonequilibrium low-temperature plasma; thermodynamic processes; free energy; anode; polarization; hydrogen.

Постановка проблеми

На сучасному етапі розвитку хімії високих енергій, зокрема нерівноважної низькотемпературної плазми (ННТП), дослідження рідкофазних процесів є першим кроком на шляху створення нових технологій та обладнання, які відрізняє висока ефективність та можливість їх широкого застосування на практиці. Унікальність методу ННТП полягає в тому, що один електрод розташований у рідкій фазі, а інший винесений на деяку відстань від поверхні рідини, дозволяє ініціювати в одному реакторі суміщені процеси різного типу. Особливий інтерес становлять пероксидні сполуки гідрогену, які можна отримати під дією ННТП.

Як відомо, ці речовини є сильними окислювачами й активно застосовуються в процесах глибокого окислення, в яких основними реагентами є оксигенвмісні радикали типу OH , що утворюються при каталітичному розкладі пероксиду водню. Окислювальна здатність і швидкість процесу у цих методах у десятки або навіть сотні разів перевищує традиційні. Одночасно з очевидними перевагами, необхідно відзначити і ряд недоліків, головним з яких є швидке падіння концент-

рації окиснювача, що веде до зменшення швидкості процесу. Це ускладнює реалізацію технологій даного типу в місцях використання та збільшує їхню вартість. Однією з можливостей уникнути недоліку є реалізація технології в одному пристрої, де могли б протікати суміщені процеси отримання окиснювача, його каталітичного розкладання з утворенням оксигенвмісних радикалів з високою реакційною здатністю та їх взаємодія з рідинами, що містять небажані домішки, які підлягають рекуперації чи руйнуванню. Технології даного типу можна віднести до умовно безреагентних, оскільки вони не вимагають доставки та зберігання хімічних реактивів у місцях використання. На даний момент є лише кілька прикладів реалізації таких методів на практиці — це процеси електро- або фотоелектро-Фентона. Вони є досить перспективними, а їхнє активне використання зараз стримується відносно високими витратами електроенергії при електролізі, а також складністю виготовлення та експлуатації електролізерів проточного типу для таких процесів. Таким чином, виникає необхідність розробки нових ефективних методів, які дозволять отримати аналогічний або навіть кращий результат за меншої вартості пристроїв та знижених енерговитрат.

Реальною альтернативою електрохімічним способам є плазмохімічний метод. Відомо, що при впливі нерівноважної низькотемпературної плазми на розчин на поверхні міжфазного кордону рідина/газ можуть відбуватися різноманітні хімічні реакції, у тому числі за участю молекул води, яка в даному випадку є вихідною речовиною в процесі утворення гідроген поліоксидів. Практична можливість розробки плазмохімічних систем даного типу нерозривно пов'язана з розвитком уявлень про процеси синтезу гідроген поліоксидів, що протікають у тонкому шарі на міжфазному кордоні рідина/плазма, вплив переокисних сполук на закономірності рекуперації неорганічних речовин, окислювальної деструкції органічних сполук.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Гідроген пероксид H_2O_2 знаходить широке застосування в паперовій, текстильній, пластмасовій, фармацевтичній, хімічній і металургійній промисловості. Гідроген пероксид H_2O_2 є чотирьох-атомною молекулою, яка містить рекордну питому кількість кисню порівняно з іншими сполуками. Молекула H_2O_2 має у своєму складі пероксидну групу $-\text{O}-\text{O}-$, яка багато в чому визначає властивості цієї сполуки. При стандартному тиску та температурі H_2O_2 є рідиною, густина якої дорівнює $1,45 \text{ г/см}^3$, кристалізується при температурі $-0,41^\circ\text{C}$ з утворенням тетрагональної кристалічної ґратки [1]. При швидкому охолодженні гідроген пероксиду він потрапляє в нерівноважну область переохолодженої рідини, перетворюючись на прозору склоподібну масу. Температура кипіння H_2O_2 становить 1502°C . Характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрі: 370 та 880 см^{-1} , 1390 та 1266 см^{-1} , $3598,7$ та $3610,7 \text{ см}^{-1}$ (3400 см^{-1} — для рідкого H_2O_2).

Гідроген пероксид поєднується з водою в будь-яких співвідношеннях, утворюючи дигідрат з температурою плавлення — $52,0^\circ\text{C}$, розчиняється у спирті та ефірі, може утворювати кристалічні сольвати загальної формули $\text{R}\cdot n\text{H}_2\text{O}_2$, які використовуються як тверді носії гідроген пероксиду, наприклад, $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Гідроген пероксид є слабкою кислотою з константою дисоціації $2,63\cdot 10^{-12}$ (30°C). Середні солі H_2O_2 лужних та лужноземельних металів називають пероксидами. При розчиненні у воді вони схильні до гідролізу з утворенням H_2O_2 , особливо в кислих розчинах.

Розчини H_2O_2 , особливо концентровані, є сильними окиснювачами. При дії 65 %-ного розчину H_2O_2 на папір, тирсу та інші горючі речовини вони займаються. Менш концентровані розчини знебарвлюють органічні барвники, наприклад, індиго. Окислювальна дія розведених розчинів гідроген пероксиду найбільше проявляється в кислому середовищі, але можливе окислення і в лужному середовищі. У ряді випадків H_2O_2 може виступати і як відновник.

Чистий гідроген пероксид термічно стійкий, при 20°C його концентрація зменшується приблизно на 0,5 % на рік. У присутності іонів перехідних металів, а також під дією світла та при нагріванні швидкість деструкції різко збільшується і розкладання H_2O_2 може відбуватися із вибухом. Стабільність водних розчинів H_2O_2 зростає зі збільшенням концентрації іонів гідроксонію, досягаючи максимального значення при $\text{pH } 3,5\text{—}4,5$.

Реакція розкладання H_2O_2 часто протікає за радикально-ланцюговим механізмом [2, 3], каталізатор ініціює утворення первинних радикалів на стадії зародження ланцюга. Так, у суміші водних розчинів гідроген пероксиду та іонів Fe^{2+} (реактив Фентона) йде реакція перенесення електрона з іону Fe^{2+} на молекулу H_2O_2 з утворенням іону Fe^{3+} та вкрай нестабільного аніон-

радикалу $[\text{H}_2\text{O}_2]^\bullet$, який відразу ж розпадається на аніон OH^- та вільний гідроксильний радикал $\bullet\text{OH}$. Останній має дуже високу окисну активність, стандартний потенціал гідроксил-радикалу ($E^0 = 2,78 \text{ В}$) на 1 В перевищує відповідну величину для H_2O_2 . Отриманий радикал може як окислювати неорганічні та органічні сполуки, так і реагувати з H_2O_2 з утворенням нового активного радикалу $\text{HO}_2^\bullet$.

Пов'язані в комплекс-іони металів зазвичай значно посилюють каталітичну активність, наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ порівняно з Cu^{2+} [4]. Аналогічну дію мають іони Mn^{2+} , пов'язані в комплекси з деякими органічними сполуками. У ряді випадків висока швидкість розкладання H_2O_2 спостерігається навіть у присутності слідів домішок, які майже не виявляються аналітично. Так, одним із найбільш ефективних каталізаторів виявився золь металевого осмію: висока каталітична активність спостерігалася навіть при розведенні 1:10⁹ [5]. Активними каталізаторами також є колоїдні розчини паладію, платини, іридію, золота, срібла та оксиди ряду перехідних металів — MnO_2 , Co_2O_3 , PbO_2 та ін. [6].

Оскільки у водних розчинах майже завжди є сліди різних каталізаторів, навіть до розведених розчинів H_2O_2 при їх тривалому зберіганні додають інгібітори та стабілізатори, які блокують дію каталізаторів за рахунок їх зв'язування у неактивні хімічні сполуки.

Гідроген пероксид має універсальну протимікробну дію [6]. До нього чутливі грампозитивні та грам-негативні бактерії, віруси, багато видів патогенних грибів. Протимікробна дія H_2O_2 пов'язана з його високою окисною активністю. При розкладанні H_2O_2 під дією мікробних і тканинних протеаз виділяються оксигенвмісні радикали і синглетний кисень, які окислюють сульфгідрильні та гідроксильні групи білків і ліпідів, при цьому викликають загибель бактерій, вірусів і грибів, а також призводять до загибелі токсинів, які накопичуються внаслідок життєдіяльності патогенної мікрофлори. Висока популярність використання гідроген пероксиду в медицині пов'язана з тим, що він добре переноситься шкірою та слизовими оболонками, не накопичується в організмі при тривалому застосуванні, у малих кількостях не виявляє токсичної та алергічної дії.

Гідроген пероксид є продуктом великотоннажної хімії, світове виробництво якого становить близько 2,2 мільйона тон на рік [7].

У промисловості H_2O_2 отримують декількома методами, які перераховано нижче.

1. Електрохімічним.
2. Реакціями автоокиснення алкілантрагідрокінонів.
3. Отриманням H_2O в H_2/O_2 паливному елементі.
4. Безпосередньою взаємодією водню і кисню у водному середовищі.
5. Плазмохімічним методом.

У роботах [7—10] була показана можливість отримання H_2O_2 з високою селективністю та ефективністю при протіканні газофазної реакції у H_2/O_2 нерівноважній плазмі. Цей метод має ряд переваг у порівнянні з трифазним прямим синтезом H_2O_2 .

1. Процес є гомогенним (реалізується в газовій фазі).
2. Для його здійснення потрібна мінімальна кількість реагентів, тільки H_2 і O_2 .
3. На відміну від рідкофазних та гетерогенних реакцій, відсутні дифузійні труднощі.
4. Процес є екологічно безпечним та легко керованим.

Одержання гідроген пероксиду може бути реалізовано при впливі нерівноважної низькотемпературної плазми на водні розчини.

Формулювання мети дослідження

Метою роботи є дослідження технології сумісного отримання гідроген поліоксидів з рідких середовищ в нерівноважній низькотемпературній плазмі шляхом розвитку уявлень про процеси, які відбуваються в тонкому шарі на міжфазній межі рідина/плазма. Для цього необхідно розглянути термодинамічні процеси утворення поліоксидів у водних розчинах при впливі нерівноважної низькотемпературної плазми та виконати термодинамічні розрахунки для процесів утворення гідроген поліоксидів.

Виклад основного матеріалу

Методика експериментальних досліджень полягала у наступному. При отриманні гідроген поліоксидів як основних об'єктів дослідження, використана дистильована вода електроп-

ровідністю $6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ та природна вода із середнім вмістом солей 280 мг/дм^3 (рН 7,2). Газова фаза являла собою $\text{H}_2\text{-O}_2$ суміш з парами води.

При виникненні розряду ННТП між зовнішнім електродом (анодом) та поверхнею електроліту він мав форму конуса, спрямованого до зовнішнього електрода. Для підтримки розряду використано напругу близько 600 В, а електричний струм, в залежності від умов, підтримувався в діапазоні 0,002—0,2 А.

Гравіметричні вимірювання проводили на лабораторних аналітичних вагах, а рН електролітів контролювали за допомогою універсального іономера ЕВ-74.

Процеси, що протікають у водних розчинах при дії ННТП, можна умовно розділити на електрохімічні (перетворення на електродах) [11] і плазмохімічні (контактний вплив на рідкофазні системи ультрафіолетового випромінювання зарядженими частинками, які утворюються при іонізації газового середовища та ультразвуковому випромінюванні).

Проведено термодинамічний аналіз процесів, які відбуваються в розчинах води при дії неврівноваженості низькотемпературної плазми. Тепловий ефект реакції розраховували з теплоти утворення по наслідкам з закону Гесса при термодинамічній температурі 298 К.

Термодинамічні дані для реакцій утворення гідроген пероксиду реакціями



наведені в табл. 1. Всі реакції є екзотермічними та протікають із мінімальним вивільненням тепла.

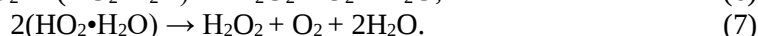
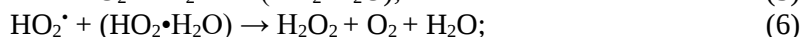
Таблиця 1. Тепловий ефект та вільна енергія Гіббса реакцій утворення гідроген пероксиду при температурі 298 К

Реакція	ΔH^0 , кДж	ΔG^0 , кДж
(1)	-265,0	-190,7
(2)	-210,9	-167,3
(3)	-420,5	-366,9

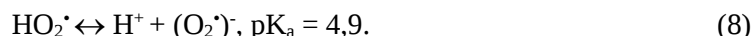
При обчисленні вільної енергії Гіббса використовували відповідні значення для продуктів реакції та початкових речовин [12]. За відсутності цих даних у літературі розрахунки енергії Гіббса для ряду речовин були проведені з використанням ентальпії та ентропії утворення в рівнянні:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4)$$

Негативні значення енергії Гіббса вказують на можливість спонтанного утворення перекису водню по всіх трьох маршрутах. У той же час, згідно з [13,14], головний реагент, що бере участь у утворенні гідроген пероксиду, вважається гідроксирадикальним. Цей радикал утворює комплекс з водою, полегшує процес утворення гідроген пероксиду:



Відповідно до [15, 16], гідродіоксил-радикал є слабкою кислотою і утворює в процесі дисоціації супероксид іон-радикал:



При підвищенні рН даний іон-радикал також вступає в хімічні перетворення з утворенням, в результаті гідроген пероксиду:



Розраховані розподіли молекулярних та іонних форм радикалів при різних рН розчинів. До рН 4 основною формою радикалів є HO_2 (не менше 90 %) і основний внесок в утворення гідроген пероксиду чинять процеси (5—7). При рН > 6 ситуація кардинально змінюється. Тут переважає іонна форма радикалів $(\text{O}_2\cdot)^-$ і протікають реакції (9—11). У діапазоні рН між 4 і 6

кількості молекулярної та іонної форм радикалів співставні і можуть одночасно реалізовуватися обидва механізми утворення гідроген пероксиду.

На підставі термодинамічних даних, наведених у [17], нами розраховано теплові ефекти реакцій утворення гідроген поліоксидів, а для оцінки ймовірності їхнього протікання — вільні енергії Гіббса. Результати розрахунків наведено у табл. 2.

Таблиця 2. Тепловий ефект та вільна енергія Гіббса реакцій утворення гідроген поліоксидів при температурі 298 К

Реакція	ΔH^0 , кДж	ΔG^0 , кДж
1	-4,14	-124,06
2	-55,89	-194,67
3	-103,8	-261,46
4	-158,22	-335,24
5	-198,72	-394,06
6	-251,29	-465,49
7	-298,29	-531,35
8	-350,99	-602,89

З отриманих даних видно, що процеси утворення гідроген поліоксидів йдуть із виділенням тепла, кількість якого збільшується зі зростанням числа атомів кисню в молекулі. Оскільки у всіх випадках отримано негативну зміну вільної енергії Гіббса, то можемо передбачити, що відбувається мимовільний перебіг процесів полімеризації у водних розчинах з утворенням водню поліоксидів різного складу. Разом з тим, слід зазначити, що, збільшення атомів кисню в молекулі полімеру призведе до великих кінетичних труднощів у процесі полімеризації, пов'язаних із зростанням стеричних проблем та зростанням ентропійної складової.

Висновки

Проведено термодинамічні розрахунки і вивчено термодинаміку процесів утворення гідроген поліоксидів, які відбуваються у водних розчинах при впливі нерівноважної низькотемпературної плазми.

Досліджено процеси сумісності отримання гідроген поліоксидів. Виконано термодинамічні розрахунки для процесів одержання гідроген поліоксидів HO_nH ($3 \leq n \leq 10$) з H_2O .

Встановлено, що реалізація відбувається з виділенням тепла. З ростом числа атомів оксигену в молекулі від 3 до 10, ентальпія реакції змінюється з -4,14 до -350,99 кДж. У всіх досліджених випадках отримані негативні значення зміни вільної енергії Гіббса, що вказує на самовільний характер процесів утворення гідроген поліоксидів.

Список використаної літератури

1. Samanta C. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process. *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 350. №. 2. P. 133–149.
2. Hwang, S. Advanced Oxidation / Lee S. (ed.). Encyclopedia of chemical processing. Taylor & Francis US, 2006. 3338 p.
3. Rostam A.B., Taghizadeh M. Advanced oxidation processes integrated by membrane reactors and bioreactors for various wastewater treatments: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. Vol. 8. №. 6. P. 104566.
4. Jung Y.S. et al. Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. *Environmental Technology*. 2009. Vol. 30. №. 2. P. 183–190.
5. Krishna M.V. B. et al. A combined treatment approach using Fenton's reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*. 2001. Vol. 84. №. 2–3. P. 229–240.

6. Bertanza G., Collivignarelli C., Pedrazzani R. The role of chemical oxidation in combined chemical-physical and biological processes: experiences of industrial wastewater treatment. *Water Science and Technology*. 2001. Vol. 44. №. 5. P. 109–116.
7. Zhou J. et al. Direct and continuous synthesis of concentrated hydrogen peroxide by the gaseous reaction of H_2/O_2 non-equilibrium plasma. *Chemical Communications*. 2005. №. 12. P. 1631–1633.
8. Yi Y. et al. A review on research progress in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: noble-metal catalytic method, fuel-cell method and plasma method. *Catalysis Science & Technology*. 2016. Vol. 6. №. 6. P. 1593–1610.
9. Holzer F., Locke B. R. Influence of high voltage needle electrode material on hydrogen peroxide formation and electrode erosion in a hybrid gas–liquid series electrical discharge reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2008. Vol. 28. P. 1–13.
10. Vanraes P., Bogaerts A. Plasma physics of liquids – a focused review. *Applied Physics Reviews*. 2018. Vol. 5. №. 3.
11. Kublanovsky V., Kravchenko A. Water treatment by low temperature glow discharge electrolysis. *International Conference "MICROPOL & ECOHAZARD"*. 17-20 June 2007. Frankfurt on Main, Germany 2007. Vol. 17. P. 20.
12. Lide D. R. (ed.). CRC handbook of chemistry and physics. CRC press, 2004.
13. Fischer H. et al. Diurnal variability, photochemical production and loss processes of hydrogen peroxide in the boundary layer over Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 19. №. 18. P. 11953–11968.
14. Kirkpatrick M.J., Locke B.R. Hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide formation in aqueous phase pulsed corona electrical discharge. *Industrial & engineering chemistry research*. 2005. Vol. 44. №. 12. P. 4243–4248.
15. Ognier S. et al. Analysis of mechanisms at the plasma–liquid interface in a gas–liquid discharge reactor used for treatment of polluted water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2009. Vol. 29. P. 261–273.
16. Flowers B.A. et al. Benchmark thermochemistry of the hydroperoxyl radical. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2004. Vol. 108. №. 15. P. 3195–3199.
17. Martins-Costa M., Anglada J. M., Ruiz-López M. F. Structure, stability, and dynamics of hydrogen polyoxides. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2011. Vol. 111. №. 7–8. P. 1543–1554.

INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC PROCESSES OF FORMATION OF HYDROGEN POLYOXIDES IN AQUEOUS SOLUTIONS UNDER THE ACTION OF NON-EQUILIBRIUM LOW-TEMPERATURE PLASMA

Abstract

The scientific basis for the technology of co-production of hydrogen polyoxides from liquid media in nonequilibrium low-temperature plasma was created by developing the understanding of the processes occurring in a thin layer at the liquid/plasma interface. The electrochemical processes occurring on undissolved high polarization anodes, the probability of different routes in the formation of hydrogen peroxide and its polymeric compounds are considered. The thermodynamic processes of polyoxide formation in aqueous solutions under the influence of non-equilibrium low-temperature plasma were studied, and the processes of hydrogen polyoxide production were investigated. Thermodynamic calculations were performed for the processes of formation of hydrogen polyoxides HO_nH ($3 \leq n \leq 10$) from hydrogen peroxide H_2O_2 . Thermodynamic calculations of the processes of hydrogen polyoxide production have shown that the process is accompanied by heat generation. It was found that with an increase in the number of oxygen atoms in the molecule from 3 to 10, ΔH^0 of the reaction changes from -4.14 to -350,99 kJ. The values of the change in the Gibbs free energy are negative, indicating the spontaneous nature of the process of hydrogen polyoxide formation.

References

- [1] Samanta, C. (2008). Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process. *Applied Catalysis A: General*, 350(2), 133–149. DOI 10.1016/j.apcata.2008.07.043
- [2] Hwang, S. Advanced Oxidation. In Lee, S. (Ed.). (2006). *Encyclopedia of chemical processing*. Taylor & Francis US.
- [3] Rostam, A.B., & Taghizadeh, M. (2020). Advanced oxidation processes integrated by membrane reactors and bioreactors for various wastewater treatments: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104566. DOI 10.1016/j.jece.2020.104566
- [4] Jung, Y.S., Lim, W.T., Park, J.Y., & Kim, Y.H. (2009). Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. *Environmental Technology*, 30(2), 183–190. DOI 10.1080/09593330802468848
- [5] Krishna, M. B., Chandrasekaran, K., Karunasagar, D., & Arunachalam, J. (2001). A combined treatment approach using Fenton's reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 84(2–3), 229–240. DOI 10.1016/S0304-3894(01)00205-9
- [6] Bertanza, G., Collivignarelli, C., & Pedrazzani, R. (2001). The role of chemical oxidation in combined chemical-physical and biological processes: experiences of industrial wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 44(5), 109–116. DOI 10.2166/wst.2001.0263
- [7] Zhou, J., Guo, H., Wang, X., Guo, M., Zhao, J., Chen, L., & Gong, W. (2005). Direct and continuous synthesis of concentrated hydrogen peroxide by the gaseous reaction of H₂/O₂ non-equilibrium plasma. *Chemical Communications*, (12), 1631–1633. DOI 10.1039/B416835F
- [8] Yi, Y., Wang, L., Li, G., & Guo, H. (2016). A review on research progress in the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: noble-metal catalytic method, fuel-cell method and plasma method. *Catalysis Science & Technology*, 6(6), 1593–1610. DOI 10.1039/C5CY01567G
- [9] Holzer, F., & Locke, B. R. (2008). Influence of high voltage needle electrode material on hydrogen peroxide formation and electrode erosion in a hybrid gas–liquid series electrical discharge reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28, 1–13. DOI 10.1007/s11090-007-9107-x
- [10] Vanraes, P., & Bogaerts, A. (2018). Plasma physics of liquids – a focused review. *Applied Physics Reviews*, 5(3). DOI 10.1063/1.5020511
- [11] Kublanovsky, V., & Kravchenko, A. (2007). Water treatment by low temperature glow discharge electrolysis. In *International Conference "MICROPOL & ECOHAZARD"*, 17, 20.
- [12] Lide, D.R. (Ed.). (2004). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press.
- [13] Fischer, H., Axinte, R., Bozem, H., Crowley, J.N., Ernest, C., Gilge, S., & Lelieveld, J. (2019). Diurnal variability, photochemical production and loss processes of hydrogen peroxide in the boundary layer over Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(18), 11953–11968. DOI 10.5194/acp-19-11953-2019
- [14] Kirkpatrick, M.J., & Locke, B.R. (2005). Hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide formation in aqueous phase pulsed corona electrical discharge. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(12), 4243–4248. DOI 10.1021/ie048807d
- [15] Ognier, S., Iya-Sou, D., Fourmond, C., & Cavadias, S. (2009). Analysis of mechanisms at the plasma–liquid interface in a gas–liquid discharge reactor used for treatment of polluted water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29, 261–273. DOI 10.1007/s11090-009-9179-x
- [16] Flowers, B.A., Szalay, P.G., Stanton, J.F., Kállay, M., Gauss, J., & Császár, A. G. (2004). Benchmark thermochemistry of the hydroperoxyl radical. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(15), 3195–3199. DOI 10.1021/jp037347j
- [17] Martins-Costa, M., Anglada, J.M., & Ruiz-López, M. F. (2011). Structure, stability, and dynamics of hydrogen polyoxides. *International Journal of Quantum Chemistry*, 111(7–8), 1543–1554. DOI 10.1002/qua.22695