# 多並列ダイヤフラム放電による過酸化水素生成特性

渡辺 泰一\*·¹, 竹内 希\*, 全 俊豪\*

(2021年3月2日受付;2021年6月7日受理)

# Generation Characteristics of Hydrogen Peroxide by Multiple Diaphragm Discharges Taichi WATANABE\*, Nozomi TAKEUCHI\* and Shungo ZEN\*

(Received March 2, 2021; Accepted June 7, 2021)

Multiple diaphragm discharges were studied as a measure to produce hydrogen peroxide. We used three kinds of power supplies: one without a boost transformer and the others with a boost transformer, and generated the discharges under different conditions of voltage, frequency, and conductivity. This study examined the generation rate and efficiency of hydrogen peroxide by 10-multiple diaphragm discharges in a highly conductive sodium sulfate solution (~20 mS/cm). With a boost transformer, hydrogen peroxide generation rate monotonically increased as an input power increased and achieved 0.7 g/h at the highest. The generation efficiency of hydrogen peroxide appeared to reach a plateau at around 1.2 g/kWh while increasing input power. On the other hand, without a boost transformer, the hydrogen peroxide generation rate and efficiency were the higher and obtained values of 1.2 g/h and 2.1 g/kWh, respectively. Even when the conductivity was decreased to 1 mS/cm, we achieved to generate multiple discharges, but the hydrogen peroxide generation characteristics were drastically worsened.

#### 1. はじめに

促進酸化処理 (AOP) 法は、ヒドロキシラジカル (•OH) を用いた高度水処理のことであり、難分解性有機物をも無機化することができる処理手法として注目されている。この水処理手法は、先に欧米で実用化が進み、近年日本国内においても徐々に導入が進められてきている。また、•OH の生成手法は多岐にわたり、 $O_3/H_2O_2$ 法  $^{14}$ 0,  $UV/H_2O_2$ 法  $^{23}$ 0,  $UV/O_3$ 法  $^{23}$ 0, そして  $O_3/H_2O_2$ 法は、濁度によらず適用可能である点やランニングコストが比較的低い点、などの利点を有することから産業導入されている例がある。

この O<sub>8</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法で用いられる過酸化水素の現在の産業的製造は、ほぼ全面的にアントラキノン法によって行われている。この手法は、有機溶媒との混合状態にある原料を用いて、空気酸化と水素還元による多段処理を通して過酸化水素を生成するものである。コスト面や環境負荷の面からこの手法の問題点が指摘され、光触媒法<sup>6)</sup> や燃料電池の反応過程の利用<sup>7,8)</sup> など、代替手法の研究が近年進んでいる。

キーワード:ダイヤフラム放電,水中プラズマ,過酸化水素生成,導電率,電源構成過酸化水素生成,導電率,電源構成

\* 東京工業大学工学院電気電子系

(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S3-4)

Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S3-4, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

watanabe@hv.ee.e.titech.ac.jp

DOI: https://doi.org/10.34342/iesj.2021.45.4.155

我々の研究グループでは、プラズマによって過酸化水素 とオゾンを生成し、それらを組み合わせた O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法を研 究してきているが 9,10). これらのようなプラズマによる過酸 化水素の生成も代替手法のひとつとして知られている. プ ラズマのみで実現可能な過酸化水素生成方式は. 過酸化 水素の輸送および貯蓄を必要とせず、処理液と電気エネ ルギーによってオンサイト処理を実現するという点や、触 媒を用いる場合に生じる物質移動限界の問題も無い点に 利点を持つ、先行研究の一例としては、比較的高速・高効 率に過酸化水素を生成できることがわかっているダイヤフ ラム放電(ピンホール放電)を、バリア放電によって生成 したオゾンと併用したプラズマ/オゾン併用促進酸化処理 を用いて、随伴水の無機化を達成している 11). 本稿では、 処理対象の大容量化を目的としてダイヤフラム放電を並列 化したものに関して、印加電圧・周波数・導電率などによ る過酸化水素の生成特性への影響を調べ、その結果を踏 まえて促進酸化処理への適用に関する考察を行う.

#### 2. 実験方法

## 2.1 実験装置

図1に多並列ダイヤフラム放電リアクタの構成を示す。ダイヤフラムリアクタはアクリル製のケースと、セラミクス板で構成されている。セラミクス板は厚さ1mm、直径80mmの円盤で、同心円状に直径0.3mmの微細孔を10個もつ。アクリル製のケース内の隔壁には、セラミクス上の微細孔の位置に対応して直径5mmの孔が開いている。このような構造にした理由は、本研究では使用しなかったものの、セラミクス板の面に垂直な方向

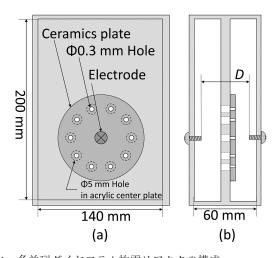


図 1 多並列ダイヤフラム放電リアクタの構成
(a) 前面から見た投影図および (b) 側面から見た断面図
Fig.1 Structure of multiple diaphragm discharges reactor, (a)

Fig.1 Structure of multiple diaphragm discharges reactor, (a) projection drawing from the front and (b) cross-section view from the side.

に水圧をかけての実験を想定していたためである.この結果、セラミクスの板に対して前後で、明らかに非対称な構造となった.アクリルケースの一方の面には、セラミクス板の脱着を目的として蓋をとりつけた.アクリルケース中央の隔壁とセラミクス板の間には、厚さ1mmのフッ素ゴムシートを挟むことでシーリングし、電極間で導通する経路が、セラミクス板上の10個の微細孔のみとなるようにした.また、電極の先端同士の間隔を電極間隔Dと定義し、本研究では45mmと65mmの2通りを用いた.

リアクタに処理液を導入して、セラミクス板上の微細 孔が処理液中に沈んだ状態にし、高電圧をリアクタに印 加することで、ダイヤフラム放電がその微細孔で生成され る. 図2に実験構成と放電生成部分の模式図を示す. 放 電の生成プロセスは大きく分けて次の3段階で説明でき る. まず第1に, 電極間に電圧を印加した際, 処理液を介 して電流が流れ、とくに微細孔においては、その断面積の 小ささから電流密度が高まりジュール熱が発生する. 第2 に、1段階目にて微細孔で大きなジュール熱が発生した結 果、微細孔内の処理液が蒸発し、微細孔は気泡で満たさ れていく. 最後に, 気泡が成長して微細孔を覆い, その 際微細孔以外の部分での電圧降下が十分に小さければ、 生成した水蒸気気泡には高電圧が印加されて絶縁破壊が 発生し、放電の生成に至る. このとき、水蒸気放電により 生成した OH ラジカルは自己クエンチングにより過酸化水 素となり、この過酸化水素は周辺の処理液に溶解する. 本研究では、前述したリアクタ構造の非対称性を考慮し て,過酸化水素の液中濃度を前後面の平均で求めた.

交流矩形高電圧を生成するための駆動電源には、①直 流電源(松定プレシジョン, PWR1600M), 交流矩形波

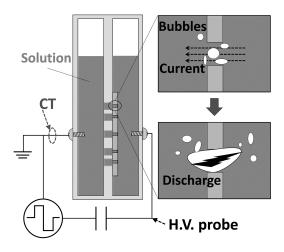


図2 実験構成図と放電の生成原理

Fig.2 Schematic of experimental setup and discharge mechanism.

を生成する汎用インバータ、および巻き数比 1:11 の昇圧 トランス (ユニオン電機、HFT-1K-303.3K-F20K). ②高電 圧直流電源および交流矩形波を生成する高耐圧インバー タ、③電圧・周波数・パルス幅を調節することができ、 交流矩形高電圧を生成するパルス電源 (栗田製作所, MPP04-A4-200), の3通りの電源構成を用いた. ダイヤフ ラムリアクタの微細孔および電源回路の保護の目的で. ①の場合には2nFの、②の場合には16nFのバラスト容 量を介して、ダイヤフラム放電リアクタに電圧を印加した. ①の電源構成では、印加電圧と周波数による過酸化水素 生成特性の変化をみることを目的とした実験条件を設け た. 直流電源電圧 Vin を最大 300 V まで調節して印加電圧 を変更し、インバータのスイッチング動作によって出力波 形の周波数を 20-80 kHz で調節した. ②および③の電源 構成では、①の代表的な条件と電源構成そのものによる 過酸化水素生成特性への影響を見る目的で、実験条件を 設けた. ②の電源構成では,直流電源電圧 Vin を 1 kV とし, インバータのスイッチング動作によって出力波形の周波 数を 20 kHz とした. ③の電源構成では、印加電圧ピーク を約2kV とし、出力波形の周波数は60kHz とした.

高電圧プローブ(Tektronix, P6015A)を用いてリアクタ印加電圧を、電流プローブ(CT)(Pearson Electronics, Model 4100)を用いて電流を測定し、オシロスコープ(Tektronix, MDO3104)で観測した。また、オシロスコープで観測した電圧電流波形から、リアクタへの投入電力を算出した。

# 2.2 処理対象と測定手法

処理液は硫酸ナトリウム水溶液 1 L として、処理条件の導電率に応じた濃度に調整した。導電率を 20 mS/cm とする条件では 2 wt%に、1 mS/cm とする条件では 0.1 wt%とした。硫酸ナトリウム水溶液 1 L に対して放電処

理を 5分間行い, 2.5, 5分の 2点で試料をサンプリングした. 処理液中の過酸化水素濃度は, サンプリングした 試料を, 過酸化水素簡易測定試薬 (共立理化学研究所, WAK-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(C)) で呈色させて, 吸収波長 525 nm での吸光度を分光光度計 (JASCO, V-630) で測定することにより算出した. また, 算出した過酸化水素の濃度の経時変化をプロットし, その最小二乗法による近似式の傾きから過酸化水素の生成速度を算出した. さらに, 算出した過酸化水素の生成速度を算出した. さらに, 算出した過酸化水素の生成速度を算出した. さらに, 算出した過酸化水素の生成速度を, 処理条件における投入電力で除することで生成効率を算出した.

#### 3. 結果および考察

#### 3.1 電圧電流波形と消費電力

図3に、①の電源構成を用いて放電を生成した際の代表 的な電圧電流波形を示す。尚、本節から3.3節にかけて、 いずれの処理条件においても処理液の導電率を 20 mS/cm, 電極間隔 D を 65 mm とした. 電圧の立ち上がりに応じ て電流が流れ始め、電圧の共振に対応して電流も振動し ている. 電流の位相が進んでいるが、これは処理液およ びセラミクス隔壁で構成されたリアクタ内部のインピー ダンスが、抵抗とキャパシタンスの並列とみなせること を踏まえると妥当である. インバータからの出力波形は 交流矩形波であるが、昇圧トランスを介した影響で電圧 波形の立ち上がりが緩やかになっている。また、出力波 形の Duty 比は 100% であるが、2 nF のバラストキャパ シタを介した結果、半周期の途中で放電が止まるように なっている. 図4(a)に電源構成②を用いた際の電圧電 流波形を示す. ピーク電圧 1 kV 超の交流矩形波がリア クタに印加されており、電圧の立ち上がりに合わせて主 に変位電流を由来とすると考えられる. 最大で8Aに達 する急峻な電流ピークが確認できる. この電流ピークに 続いて 6-7 μs 程度の間放電が継続していることが分か

る. この電圧電流波形からリアクタへの投入電力を算出したところ、592~Wであった. 図 4(b)には、電源構成③を用いた際の電圧電流波形を示す。電圧ピークは 2~kV 程度に達しており、電流ピークは 4~A 近くまで達していることが分かる。電流ピーク値は、電源構成①を用いた各条件よりも高い値を示したが、電源側の電流制限の都合でパルス幅を  $2~\mu s$  としたことにより、投入電力はそれほど大きくならず 391~W であった。

#### 3.2 過酸化水素生成の電圧および周波数特性

ここでは、電源構成①を用いて直流電源の電圧  $V_{\text{in}}$  および出力波形の周波数を変化させた。まず、図 5 に直流電源電圧  $V_{\text{in}}$  と周波数をそれぞれ変化させた場合の投入電力を示す。いずれの場合においても、投入電力が  $V_{\text{in}}$  または周波数というパラメータに対してほぼ線型的に変化することが確認された。

図 6(a) には、周波数を 40 kHz としたときの、 $V_{\rm in}$  の変化に対する過酸化水素の生成速度および効率の算出結果を示す。 $V_{\rm in}$  を 80 V から 150 V に上げると、生成速度は 0.078 g/h から 0.31 g/h へと 4.0 倍に増加し、生成効率は 0.30 g/kWh から 1.0 g/kWh へと 3.3 倍になった。 $V_{\rm in}$  をさらに上げると、生成速度は投入電力にほぼ比例した増加を みせた一方で、生成効率は飽和した.

図 6(b) に、 $V_m$  を 200 V としたときの、周波数の変化に対する過酸化水素の生成速度および効率の算出結果を示す。周波数が 20 kHz から 40 kHz に変わると、過酸化水素の生成速度は 0.18 g/h から 0.49 g/h へと 2.7 倍になり、生成効率は 0.62 g/kWh から 1.2 g/kWh へと 1.9 倍になった。周波数をさらに上げると、過酸化水素の生成速度は増加したが、生成効率は飽和する傾向を示した。

電圧と周波数のどちらを大きくした場合に関しても、同じ投入電力では同程度の過酸化水素の生成速度および 効率が得られた、生成速度に関しては投入電力と正の相

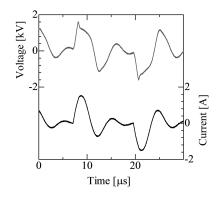
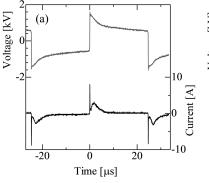


図 3 電源構成①を用いた際の電圧電流波 形の代表例 (V<sub>in</sub> 200 V, 40 kHz, Duty 比 100%)

Fig.3 Representative voltage and current waveforms ( $V_{in}$  200 V, 40 kHz, Duty ratio 100%).



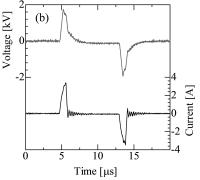


図4 (a)電源構成②および(b)電源構成③を用いた際の電圧電流波形Fig.4 Voltage and current waveforms with (a) a power supply setup ② and (b) a power supply setup ③.

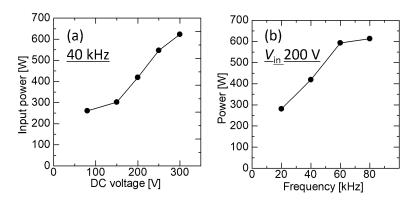


図 5 (a) 直流電源電圧  $V_m$  および (b) 周波数に対する投入電力 Fig.5 Inpur power as a function of (a) DC voltage of the power supply  $V_m$  and (b) frequency.

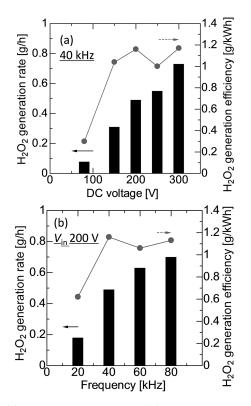


図 6 (a) 直流電源電圧 V<sub>n</sub> および (b) 周波数に対する過酸化 水素の生成速度と生成効率

Fig. 6  $H_2O_2$  generation rate and efficiency as a function of (a) DC voltage of the power supply  $V_{in}$  and (b) frequency.

関を示した.これは、投入電力の増加に応じて、解離される水分子の量が増加した結果であると考えられる.その一方で、生成効率はある程度の効率に達すると飽和していく傾向を示した.これは、ある程度以下の投入電力では、投入電力の内訳に占める気泡の生成および維持に消費される電力の割合が大きいためであることが考えられる.投入電力の内訳は、i)気泡の生成・維持のための電力と、ii)放電の生成のための放電電力に大別できる.電力を大きくすると気泡の維持がされやすくなり、気泡生成に割かれる電力は減少する.投入電力が小さい

ときは、気泡の維持が困難となり、気泡の生成での消費電力が大きくなったと考えられる。一方で、投入電力を増加させたときには、気泡の生成での消費電力が小さくなったと考えられる。電力が気泡の生成・維持で消費される分以外の電力はプラズマに投入されるため、電力を大きくすると、投入電力の消費内訳における気泡生成・維持の割合は0に漸近すると考えられる。この結果、投入電力が300 W 以上になったときに、生成効率が飽和する傾向を示したと考えられる。

## 3.3 異なる電源構成による過酸化水素生成

電源構成②を用いて放電を生成した実験において、先述した過酸化水素濃度の測定値と投入電力から過酸化水素生成速度および効率を算出したところ、それぞれ 1.2 g/h と 2.1 g/kWh となった。また、電源構成③を用いて放電を生成した実験においては、過酸化水素濃度の生成速度が 0.23 g/h、生成効率が 0.59 g/kWh と、他 2通りの電源構成を用いたいずれの場合における実験結果よりも大幅に低い値が得られた。

これらの異なる電源構成における過酸化水素の生成特性を比較する上で、各構成における放電時の電圧立ち上がり速度を、オシロスコープによる電圧電流波形の観察結果から算出した。この計算に際して、電圧ピーク値の10%から90%に達するまでの電圧の変化量と経過時間を求め、これらの商から立ち上がり速度を算出した。算出結果を、それぞれの構成における過酸化水素生成速度Gn202 および効率 η H2002 と合わせて表 1 に示す。電源構成②を用いた場合の過酸化水素生成速度および効率は、電源構成①で600 W 以上を投入した場合と比べても1.7倍も高かった。これは放電開始時の放電特性の差によるものだと考えられる。表 1 に示すように、電源構成②における電圧立ち上がり速度は他2つの電源構成よりも1桁高い。その高速な電圧立ち上がりに伴い、放電直前の負荷が容量性としての特徴を強く示し、図4(a)に見られるよ

表1 異なる電源構成における電圧立ち上がり速度と過酸化 水素生成速度および効率

Table 1 Voltage rise time with different power supply setups and  $H_2O_2$  generation rate and efficiency.

Power supply setup	1)	2	3
Voltage rise time [kV/μs]	1.6	19	3.2
G <sub>H2O2</sub> [g/h] (power [W])	0.73 (623)	1.2 (592)	0.23 (391)
η <sub>H202</sub> [ g/kWh ]	1.2	2.1	0.59

うに高い電流ピークが生じていた.ここでの微細孔への瞬間的な高電圧印加と電力投入によって、その中で形成された気泡内での水分子の解離がより進み、過酸化水素の生成量が高まったと考えられる。また、ここで確認された電圧の立ち上がり速度の違いの要因として、昇圧トランスの有無とバラストキャパシタの容量の違いの2点が想定された。しかし、電源構成①においてバラストキャパシタの容量を16 nFと大きくしたうえで、周波数を調整して投入電力を同程度にした実験でも、過酸化水素の生成特性の改善は見られず、このことから主にトランスの有無によって電圧の立ち上がり速度に差が生じ、最終的に過酸化水素の生成特性に違いをもたらしたと考えられる。

#### 3.4 1 mS/cm処理液での10並列ダイヤフラム放電

前節までの実験は20 mS/cm と、海水と同程度の非常に 高い導電率で比較を行った. この条件を選択していた理由 は、ダイヤフラム放電の多並列化には数十 mS/cm の導電 率が理論的に必要と考えられたからである. この多並列化 の要件を考えるうえで考慮したことは、図7に示す異なる 複数の微細孔同士の関係性である. ダイヤフラム放電の多 並列化実現の要件は、微細孔が処理液で満たされている 状態での抵抗値  $R_h$  がプラズマ生成時の微細孔の抵抗  $R_p$  と 比べて大きすぎないことである. 仮に、R<sub>b</sub>が R<sub>o</sub>と比べて 十分に大きい場合には, 先に放電が生成された微細孔以 外に印加される電界が不十分になってしまい、複数の微細 孔において同時に放電を生成することができないと考えら れた. しかし、水処理応用を考えると、より低い導電率で も放電を生成できる方が望ましい、多並列でないダイヤフ ラム放電であれば数十 μS/cm の処理液での放電を実現し ている例もあるが、ここでは、まず導電率を1桁低くして 1 mS/cm とした場合でも放電の多並列化が達成できるの か、さらにはその場合の過酸化水素生成特性がどうなるの かを調べた. 尚, ここで用いた電源構成は①のものである.

導電率が 1 mS/cm となった場合, 20 mS/cm の時よりも気泡径が大きく, また発光の色も異なっていたが, 10 個の微細孔で同時に放電が生成され, 導電率 1 mS/cm であってもダイヤフラム放電の多並列化が可能であることが確認された. なお, ここで考える複数放電の同時生成

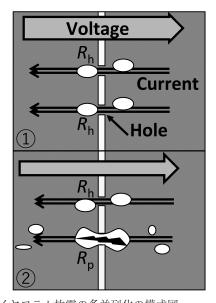


図 7 ダイヤフラム放電の多並列化の模式図 Fig.7 Schematic of parallelization of diaphragm discharge.

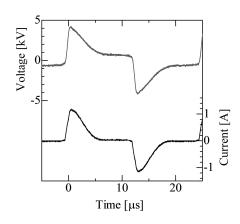


図8 1 mS/cm の処理液における 10並列ダイヤフラム放電の 電圧電流波形

Fig.8 Voltage and current waveforms of 10-parallel diaphragm discharges in 1 mS/cm solution.

というのは、特定の孔でのみ放電が集中し、ほかの孔では一切放電が生成されない状態と比較してのものであるため、目視による観察で判断を行った。ただし、印加電圧が低い場合には放電が安定せず、特定の微細孔でのみ放電が形成される様子が確認された。逆に印加電圧が高い場合には処理液の加熱が激しく、実験系の保全の観点から問題があったため、ここでは直流電源電圧を250 Vとして放電を生成した。図8に電圧電流波形を示す。図3や図4と同様に、電圧の立ち上がりに合わせて放電がまず生成され、その後バラストキャパシタの働きにより電流が抑制されていることが確認できる。ただし、今回は処理液の抵抗が1桁大きい影響で電流の収束する時定数が大きくなっていることがわかる。表2に1.0 mS/cmの処理液における実験結果をまとめる。まず、前節までの実験からリアクタ構造を変えず電極間隔 Dが65 mmであ

表 2 導電率 1 mS/cm における過酸化水素生成特性 Table 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation characteristics at 1 mS/cm solution conductivity.

<i>D</i> [mm]	Power [W]	$G_{ ext{H2O2}}$ [g/h]	η <sub>H2O2</sub> [g/kWh]
65	925	0.17	0.19
45	834	0.21	0.25

った場合には、同じ電源構成①を用いた場合の最良の結 果 (0.73 g/h, 1.2 g/kWh) と比べて, 生成速度は77%, 生 成効率は84%も低下していた。この特性悪化の主な原因 として、処理液の部分で発生したジュール熱による損失 が非常に大きくなっていることが考えられた. この推察を 確認するため、電極間隔を 46 mm へと短くしてジュール 熱による損失が生じる水抵抗を減少させたところ、わず かではあるが過酸化水素の生成速度および効率の改善が みられた. 生成速度は24%. 生成効率は32%改善された. この結果から、ジュール熱による損失が顕著となったこと が特性悪化の一因であることは確認できた. しかし, 電 極間隔の変化に対する特性改善の度合いから考えて、仮 に微細孔以外での熱損失が無視できる状況、すなわち電 極間隔を 0 mm の状況での放電を実現したとしても、導電 率 20 mS/cm における特性にまで回復することは期待でき ない. すなわち、導電率を下げたことによって放電自体の 特性も変化してしまっていることも特性悪化の一因であ ると思われる点については、留意しておく必要がある.

#### 4. 結論

本研究では、10並列ダイヤフラム放電を駆動する際の 印加電圧と周波数が、液中過酸化水素の生成特性に与え る影響を調べた. また電源構成を, ①最大 300 V の直流 電源、インバータ、昇圧トランスの組み合わせ、②最大 1 kV の直流電源, 高耐圧インバータの組み合わせ, そ して③印加電圧・周波数・パルス幅を調整可能なパルス 電源,の3通りに変更して,駆動方法の過酸化水素の生 成特性への影響も調査した. 電源構成①を用いて, 電圧 または周波数を高くして投入電力を大きくしたとき、過 酸化水素の生成速度は投入電力と正の相関を示した一方 で、生成効率は飽和する傾向が得られた. 昇圧トランス を用いずに高電圧を印加することによって、 速い電圧の 立ち上がりとそれに伴う大きいピーク電流が得られ、過 酸化水素の生成特性が高まることがわかった。また、少 なくとも 1 mS/cm までは処理液の導電率を下げたとして も放電の多並列化が可能であることが分かった.しかし, 過酸化水素の生成特性は明らかな悪化を示し、水処理に おけるオンサイトでの生成を考えると、適用先が限定さ れるであろうことが示唆される結果となった.

本研究で念頭に置いている促進酸化処理に適用することを考えたとき、さらなる過酸化水素生成効率の向上が求められる。本研究の結果から電圧の印加手法による生成特性の向上が見込まれることが分かったが、トランスを介さず電圧印加を行う場合リアクタ側の接地ができない点や、高電圧直流電源と高耐圧インバータの組み合わせがコスト面で不利である点を考慮すると、実用化の観点からは昇圧トランスを用いた電源構成が望ましいと考えられる。そのため、電圧の印加手法以外の側面から生成効率の改良を今後も進める必要がある。

#### 参考文献

- N. Takeuchi and H. Mizoguchi: Study of optimal parameters of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> method for the decomposition of acetic acid. Chem. Eng. J., 313 (2017) 309
- R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catal. Today, 53 (1999) 51
- W. H. Glaze, J. W. Kang, and D. H. Chapin: The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Sci. Eng., 9 (1987) 335
- 4) K. Kosaka, H. Yamada, K. Shishida, S. Echigo, R. A. Minear, H. Tsuno, and S. Matsui: Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by products. Wat. Res., 35 (2001) 3587
- 5) J. Vittenet, W. Aboussaoud, J. Mendret. J. S. Pic, H. Debellefontaine, N. Lesage, K. Faucher, M. H. Manero, F. T. Starzyk, H. Leclerc, A. Galarneau, and S. Brosillon: Catalytic ozonation with γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to enhance the degradation of refractory organics in water. Appl. Catal. A, **504** (2015) 519
- 6) S. Abate, G. Centi, S. Melada, S. Perathoner, F. Pinna, and G. Strukul: Preparation, performances and reaction mechanism for the synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> based on palladium membranes. Catal. Today, 104 (2003) 323
- T. Iwasaki, Y. Masuda, H. Ogihara, and I. Yamanaka: Direct synthesis of pure H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueous solution by CoTPP/Ketjen-Black electrocatalyst and the fuel cell reactor. Electrocatalysis, 9 (2018) 236
- K. Vaik, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F. Mirkhalar, and D. J. Shiffrin: Oxygen reduction on phenanthrenequinone-modified glassy carbon electrodes in 0.1 M KOH. J. Electroanal. Chem., 564 (2004) 159
- 9) 石黒崇裕, 安岡康一: 気泡内プラズマ/オゾン併用方式 の促進酸化処理. 電気学会論文誌 A, **135** (2015) 175
- 10) T. Watanabe, S. Zen, N. Takeuchi, and H. H. Kim: Effect of ozone generation on decomposition of acetic acid by plasma in underwater bubbles. Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol., 14 (2020) e02001
- 11) 佐伯 亮,立花孝介,神谷 佑,溝口秀彰,竹内 希, 安岡康一:ダイヤフラム放電/オゾン併用方式による高 導電率・高有機濃度随伴水の無機化処理. 静電気学会誌, 40 (2016) 90