

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

蒸氣火炬之電極腐蝕機制研究

Study on the electrode corrosion mechanism of water plasma torch

計畫編號：992001INER027

受委託機關(構)：國立臺灣科技大學

計畫主持人：趙修武

核研所聯絡人員：許哲綸

聯絡電話：02-2737-6793

E-mail address：chausw@mail.ntust.edu.tw

報告日期：99/11/26

目 錄.....	i
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、電漿火炬系統.....	3
二、電漿火炬電極熔蝕.....	4
(一)、熱熔蝕.....	4
(二)、離子撞擊.....	4
(三)、化學反應.....	4
貳、研究方法與過程.....	7
一、氣體流場數學模型.....	7
二、電漿化學反應機制數學模型.....	8
三、銅電極表面化學反應.....	10
四、數值離散方法.....	21
五、流場與邊界條件.....	22
六、計算結果驗證方法.....	23
參、主要發現與結論.....	24
一、僅考慮中性物種之水蒸氣解離.....	24
二、考慮中性物種與帶電物種之水蒸氣解離.....	25
三、固定壓力下之水蒸氣解離($p=1\text{ bar}$ 與 $p=10\text{ bar}$).....	26
四、氧化速率模擬結果.....	29
五、結論.....	31
肆、參考文獻.....	32

中文摘要

本研究以計算流體力學方法搭配電漿模型的反應機制來進行數值模擬分析工作，探討水蒸氣電漿的各物種對銅電極氧化反應的影響。本研究將 H_2O 電漿的反應機制可區分為高溫($>6000\text{K}$)與低溫($<6000\text{K}$)反應兩大類，在高溫區域生成的主要物種為 H 、 O 、 H^+ 、 O^+ 與 e ，在低溫區域生成的主要物種為 H_2O 、 H_2 、 H 、 O_2 、 O 、 OH 、 HO_2 。本研究所考慮銅電極表面的氧化反應機制，主要由物種的分量對於金屬固體表面所產生的氧化作用，氧化效應造成銅電極表面形成氧化銅(CuO)及氧化亞銅(Cu_2O)，因銅氧化物特性關係，而造成電極表面耗損，該效應將以邊界條件型式整合於空間中的物種反應計中算。本研究以有限體積法來離散控制方程式，使用適當的數值近似法求解聯立方程式，而統御方程式的各項可由相鄰節點的值加以近似，便可求出各物種在空間的濃度分佈，而銅電極氧化率為求解在表面上經化學反應後的銅氧化物生成量。當系統溫度為 $2500\text{K}\sim 3500\text{K}$ 時，水蒸氣電漿之銅氧化速率為 $44\mu\text{g/s}\sim 75\mu\text{g/s}$ ，而溫度為 $4000\text{K}\sim 6000\text{K}$ 時，水蒸氣電漿之銅氧化速率為 $116\mu\text{g/s}\sim 270\mu\text{g/s}$ 。

Abstract

The main topic of this research is to predict the oxidation rate of copper electrode for steam plasma torch, where the numerical simulation based on the plasma kinetics calculation is employed. The production and consumption of different species, and the interaction among them are considered for the environment of water plasma torch in the adopted plasma model, which describes the plasma behavior in two temperature regions. In the high temperature region, the species such as H、O、H⁺、O⁺ and e are dominant, while H₂O、H₂、H、O₂、O、OH and HO₂ become more important in the low temperature region. The plasma chemical reaction on the copper electrode surface is dominant by oxidation of copper with water, oxygen and oxygen atom, which result in the loss of copper electrode. In this research the kinetics model is first expressed as a system of partial differential equations, which are further, discretized using finite volume approach and solved by an iterative approach. The surface erosion model is incorporated into the species equation through boundary conditions defined on solid boundaries. The predicted oxidation rate on copper surface is 44μg/s~75μg/s at temperature 2500K~3500K and 116μg/s~270μg/s at temperature 4000K~6000K.

計畫緣起與目的

一、 電漿火炬系統

國內核能研究所積極發展環境電漿技術，其中針對有害廢棄物進行電漿熔融、減容安定化、電漿清潔製程等之產業化，期望建立結合熔融、氣化、發電的技術及廢棄物轉換永續能源設施，期許能夠研發結合永續環境、永續產業的清潔製程，而電漿火炬為電漿熔融技術的核心技術之一。自 90 年代開始，電漿岩化技術應用於有害事業廢棄物及放射性廢棄物之處理日益受到重視，此技術即是利用電漿火炬所產生的電漿，製造高熱、高輻射的高溫環境，將廢棄物在熔融爐中同時進行可燃性物質氣化減容及非燃性物質岩化處理，以獲得高品質之熔岩固化體，達到減容、去毒、固化及資源化等多重目的，進而發展為高級環保科技。

電漿火炬系統為電漿技術的核心，屬於熱電漿源的一類，其中心高達 10,000°C 以上的熾熱高溫，可以產生 1,400~1,650°C 的高溫、高輻射操作環境，使得熱效率遠優於傳統火焰加熱技術，熱電漿在化學方面更具有以下特殊性質：1、含有大量的烩可以引發化學反應，2、化學活性高，3、氧化作用強，因此容易使工作氣體解離及發生化學反應。而水蒸氣其組成為氫及氧，經水蒸氣電漿在熱電漿化學反應作用解離後，產生之氫及氧在高溫下使得系統中化學反應更加激烈[1]。

國內原子能委員會核能研究所在完成開發 20 kW DC/RF 混合型電漿火炬、100 kW 非傳輸型直流電漿火炬系統、1,200 kW 傳輸型直流電漿火炬系統、10 kW 非傳輸型直流電漿火炬後，持續發展 3MW~5MW 非傳輸型/傳輸型直流電漿火炬商業應用系統[2]。由於直流電漿火炬是熱電漿技術中重要的一環，該技術可應用於許多重要的工業用途，例如電漿噴塗、電漿焊接、電漿切割、電漿合成、熱電漿廢棄物處理、電漿輔助化學蒸鍍、電漿粉末萃鍊等[3,4]。目前依照電極幾何結構的設計而言，工業上使用的直流電漿火炬可分為桿式陰極(Rod-Type Cathode, RTC)與井式陰極(Well-Type Cathode, WTC)兩類，若就電弧根位置而言，直流電漿火炬系統又可分為非傳輸型以及傳輸型兩類，如圖 1 所示。

由於在電漿火炬內部氣體流場複雜的物理與化學反應，對於自電漿火炬出

口噴出之電漿特性有決定性的影響。因電漿火炬的尺寸不大與電漿火炬內部高溫的環境，使得量測工作變的十分困難。然而近年來電腦硬體的快速發展與數值技術的逐漸成熟，數值模擬可以用更為經濟與有效的方式，進行電漿火炬內部之質傳與熱傳特性研究。為了配合在上述的電漿火炬技術開發，電漿火炬電極表面熔蝕的問題是電漿火炬是否能長期商業運轉的重要因素，電極表面熔蝕的預測與控制是發展電漿火炬相關技術的重要工作之一，亦為電漿火炬產業的關鍵與核心。

二、 電漿火炬電極熔蝕

蒸氣電漿火炬的高溫電漿環境下，使得銅電極表面呈現一不穩定之狀態，如圖 2 所示，而造成電極表面熔蝕現象的主要三種來源為[5]：

(一) 熱熔蝕

水蒸氣電漿火炬中心溫度具有 $10,000^{\circ}\text{C}$ 以上之高溫，在電極表面瞬間溫度亦有 3000°C 之高溫，電極表面在高溫環境使得電極表面材料熔融成液態銅、而液態銅則因蒸發現象或液體濺出，並隨高速流場將蒸發之銅蒸氣帶離電極而逐漸消耗[6-7]。

(二) 離子撞擊

電極表面部份材料則因各種粒子(如離子與電子)的撞擊反應，在陰極表面電極產生原子或分子的裂解，使得銅原子(Cu)及銅離子(Cu^+)自陰極表面解離出來，解離出之銅原子或離子因高溫燃燒，產生實驗觀察之綠色光芒或因高速流場帶離而逐漸消耗[8]。

(三) 化學反應

水分子解離成氧分子、氧原子及氫氧自由基(OH)等高化學反應性的物種[9,10]，同時因火炬內部工作氣體的流動，銅電極表面與水分子、氧分子、氧原子等物種進行反學反應形成氧化物，如氧化銅(CuO)及氧化亞銅(Cu_2O)等[11,12]，其中如氧化銅為不溶於水之黑色細微粉末，其熔點為 1026°C ，沸點為 1326°C ，大量氧化銅暴露在潮濕空氣中，溫度超過 100°C 可能會引

發自燃；而氧化亞銅為赤紅色細微粉末，在潮濕空氣中易氧化，其溶點為 1235°C ，沸點為 1800°C ，上述二種銅之氧化物熔點及沸點皆低於電極表面可能之溫度，因此在高溫時，無法在銅電極表面形成氧化層以阻隔氣體，使得銅電極容易暴露在高化學反應之氣體中而持續氧化，造成銅電極材料的減少[13]。

除了上述為電極熔蝕的機制外，銅亦可能液態滴濺回電極表面(圖 3-b)或以原子、電子返回電極表面形成粉末(圖 3-c, 3-d)[14]，而在高溫狀態下，銅電極的熔蝕量皆遠大於沈積量。

本研究主要討論為上述第三項熔蝕現象：銅電極表面因化學反應而引起的氧化作用，以進行蒸氣火炬之電極腐蝕機制基礎研究。本研究首先計算在特定溫度下，各物種分量濃度組成，利用該物種濃度條件，與銅電極表面反應形成氧化物，估算因化學反應造成之銅電極消耗量。本研究在估算電極表面銅消耗量時，係假設銅與電漿氣體反應形成氧化物後，產生之銅氧化物即隨氣流離開系統，所以並未將銅氧化物的沈積量加入計算，其原因已在上述(三)項中說明，因本研究所探討的銅電極表面化學反應中，並未考慮沈積現象，因此本研究所估算的銅氧化率可視為氧化反應的上限值。

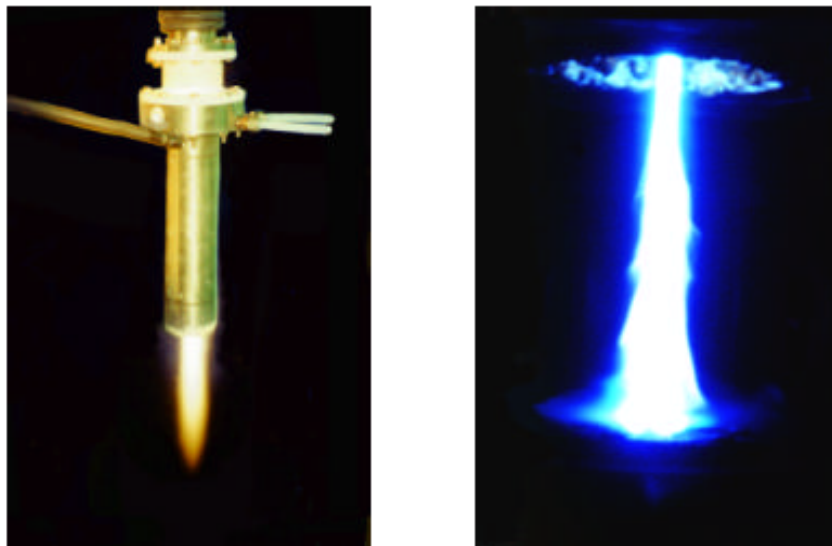


圖 1：非傳輸型(左)和傳輸型(右)直流電漿火炬的運轉照片[2]

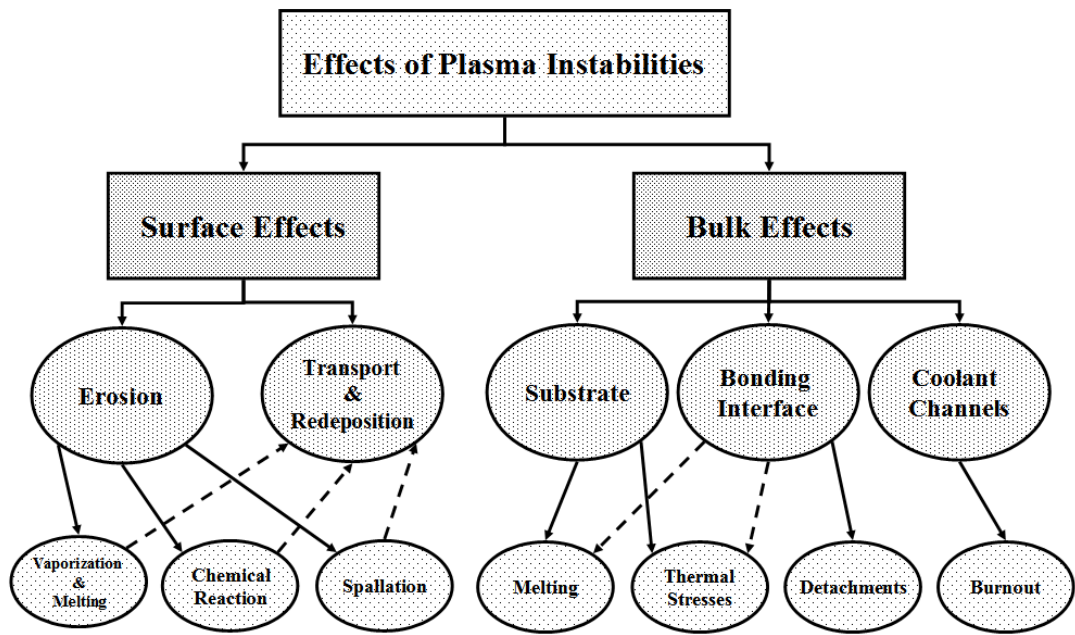


圖 2：電漿火炬表面性質分析[5]

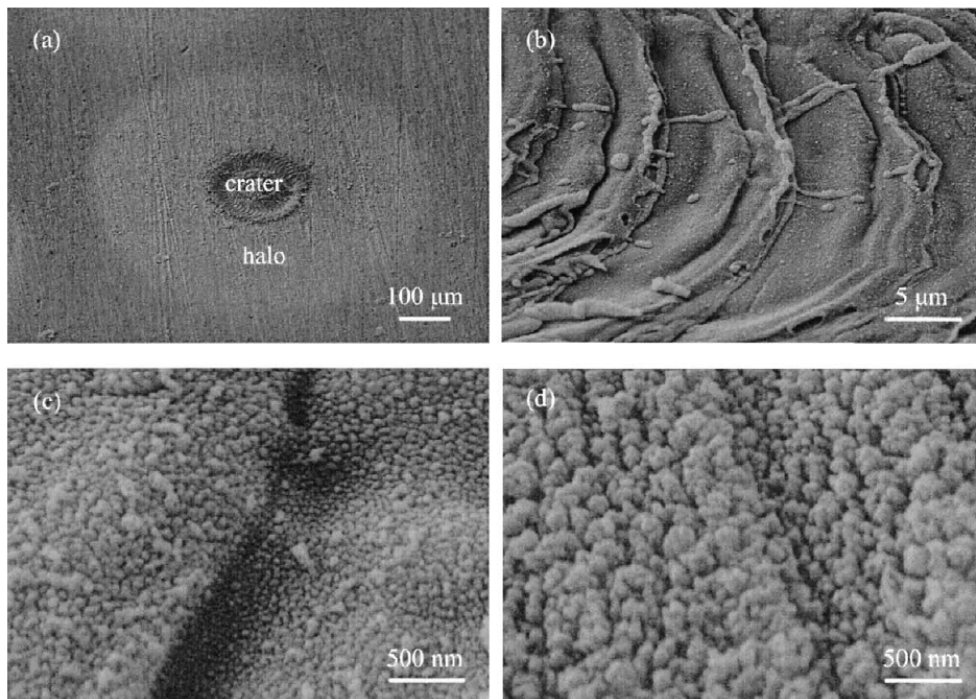


圖 3：以雷射撞擊銅表面電子顯微圖片，溫度約為 2900°C：(a)銅表面形成之坑洞及光暈；(b)坑洞內之銅液滴；(c)坑洞內沈積之銅氧化物；(d)在光暈處沈積之銅氧化物[14]

貳、研究方法與過程

一、氣體流場數學模型

為計算製程腔體反應區內部的流場，本研究求解之黏性流場統御方程式為：

連續方程式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_y)}{\partial x_y} = 0 \quad (1)$$

動量方程式

$$\frac{\partial(\rho U_x)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_x U_y)}{\partial x_z} = -\frac{\partial p}{\partial x_x} + \frac{\partial}{\partial x_y} \left[\mu \left(\frac{\partial U_x}{\partial x_y} + \frac{\partial U_y}{\partial x_x} \right) \right] + \rho f_x \quad (2)$$

其中 x_x 表 x 方向之座標分量， U_x 表 x 方向之速度分量， p 表示壓力， t 表示時間， ρ 表示流體密度， μ 表示流體黏度， f_x 表示 x 方向之物體力分量。研究中使用層流場假設，並且在系統溫度為固定溫度下，各物種充分解離並達到平衡，因此本研究不求解紊流模型及能量方程式。由於水蒸氣解離造成氣體組成不同，因此氣體密度則由理想氣體方程式決定(3)。

$$\rho = \frac{p M_{eff}}{RT} \quad (3)$$

其中 M_{eff} 為系統氣體組成的平均分子量(kg/kmole)， R 為氣體常數 8.314×10^{-3} (kJ/mole-K)， T 為系統溫度(K)。

二、電漿反應機制數學模型

在氣相化學反應部份，為能準確描述水蒸氣解離之化學變化，本研究中建
立包括 H_2O 、 OH 、 H 、 O 、 H_2 、 O_2 、 HO_2 、 H_2O_2 、 O_3 、 H^+ 、 O^+ 及電子(e)等主要
12 個物種與 52 個化學反應式模型，各物種氣相反應機制與反應速率整理如下
表一所示，其機制主要包括中性-中性、中性-電子的化學反應變化。

本研究在模擬計算中所使用的物種反應方程式，必須考慮上述主要物種反
應機制中的各個物種變化，即水蒸氣(H_2O)、氫氧自由基(OH)、氫原子(H)、氧
原子(O)、氫氣(H_2)、氧氣(O_2)、過氧化氫(H_2O_2)、過氧化氫自由基(HO_2)、臭氧
(O_3)、氫離子(H^+)、氧離子(O^+)、電子(e)等物種濃度在空間中的分佈。本研究使
用下列統御方程式(4)描述對一特定物種的化學反應以及傳遞機制，由於以穩態
方式進行求解，因此忽略時間項的影響：

$$\nabla \cdot (\rho y_i \mathbf{u}) = \nabla \cdot (\rho D_i \nabla y_i) + S_i \quad (4)$$

其中 \mathbf{u} 表示速度向量(m/s)， y_i 分別表示上述各物種濃度， D_i 為各物種的等效擴
散係數(m^2/s)， S_i 代表一源項。研究中，所使用的反應式為二階與三階反應式，
因此各物種在求解過程中其源項 S_i 可以下式進行定義計算，如(5)式所示。

$$S_i = M_i \sum R_j = a_p y_i + s_p \quad (5)$$

各物種源項經離散後之係數 a_p 與源項 S_p 如表二所示。其中 M_i 為此物種之
分子量(kg/kmole)， R_j 為生成莫耳數($kmole/m^3 \cdot s$)。

當化學反應式為二階時， R_j 項由下列方程式(6)決定：

$$R_j = k_j \times \frac{y_a \rho}{M_a} \times \frac{y_b \rho}{M_b} \quad (6)$$

當化學反應式為三階時， R_j 項由下列方程式(7)決定：

$$R_j = k_j \times \frac{y_a \rho}{M_a} \times \frac{y_b \rho}{M_b} \times \frac{y_c \rho}{M_c} \quad (7)$$

上式中 k_j 為各化學反應式之生成常數($m^{3(n-1)}/kmole^{(n-1)} \cdot s$ ，其中 n 為階數)， y_a 、
 y_b 、 y_c 分別為反應式中互相碰撞物種之質量分率， M_a 、 M_b 、 M_c 分別為各碰撞物
種之分子量(kg/kmole)， ρ 為系統密度(kg/m^3)，並以理想氣體方程式決定。

對於中性物種的等效擴散係數 D_n 由下列方程式(8)決定：

$$D_n = \frac{\sum_j y_j}{\sum_j \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (8)$$

其中 D_{ij} 為 i 物種在 j 物種中的擴散係數(m^2/s)，可由下列方程式(9)決定：

$$D_{ij} = 1.8583 \times 10^{-7} \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)} \frac{1}{p \sigma_{ij}^2 \Omega} \quad (9)$$

其中 i 代表參與反應的中性物種， j 為與其發生碰撞之中性物種， p 為系統壓力(atm)， σ_{ij} 為勢能參數代表 i 分子與 j 分子間的平衡距離(\AA)， Ω 為方程式常數與氣體種類有關。所使用 σ_{ij} 與 Ω 值可由氣體低密度狀態下傳輸特性查詢[17]。

而 D_e 、 D_+ 為分別為電子的擴散係數與離子的擴散係數(m^2/s) [18]，由下列方程式(10-11)決定

$$D_e = \mu_i^* T_e \quad (10)$$

$$D_+ = \mu_i^* T \quad (11)$$

其中 T_e 為電子溫度(ev)， μ_i^* 為 i 物種(e^- 、 H^+ 、 O^+)的等效電子(離子)遷移率($\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{V}$)，可由下列方程式(12)決定：

$$\mu_i^* = \frac{\sum_j y_j}{\sum_j \frac{y_j}{\mu_{ij}}} \quad (12)$$

其中 μ_{ij} 為 i 物種在 j 物種中的電子(離子)遷移率，可由下列方程式(13)決定：

$$\mu_{ij} = \frac{K_{ij}}{p} \quad (13)$$

其中 K_{ij} 為 i 物種在 j 物種中的常數，與所在的物種組成相關， p 為系統壓力。

三、 銅電極表面化學反應

在本研究中銅電極表面反應中，如表三所示，本研究以四種化學反應機制描述銅電極氧化作用，其反應速率可以方程式(14)決定

$$k = A \exp\left(\frac{-B}{T}\right) \quad (14)$$

其中 A 為反應常數， $B=929.2(\text{K})$ ，由銅的第一游離能 $E=745.4(\text{kJ/mole})$ 與文獻[19]反應速率實驗值估算獲得， T 為反應溫度。

表三 表面反應機制

Surface Reactions			
No.	Chemical Reaction	A	Ref.
1.	$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$	2.68265×10^{-6}	19
2.	$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CuO}$	6.25936×10^{-6}	19
3.	$2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$	6.25936×10^{-6}	19
4.	$\text{Cu} + \text{O} \rightarrow \text{CuO}$	6.25936×10^{-6}	19

表一 化學氣相反應機制

Neutral Reactions									
No.	Chemical Reaction				Chemical Reaction Rate	Ref.			
1.	H ₂ O	+	m	+	→	OH + H + m	$k_1 = 2.66 \times 10^{-7} \exp(-478/(RT_g))N$	15	
2.	OH	+	m	+	→	O + H + m	$k_2 = 4.00 \times 10^{-9} \exp(-416/(RT_g))N$	9	
3.	H	+	H	+	m	→	H ₂ + m	$k_3 = 8.77 \times 10^{-33} (T_g / 298)^{-0.6} N^2$	9
4.	H ₂	+	m	+	→	H + H + m	$k_4 = 3.70 \times 10^{-10} \exp(-402/(RT_g))N$	9	
5.	O	+	O	+	m	→	O ₂ + m +	$k_5 = 9.26 \times 10^{-34} (T_g / 298)^{-1.0} N^2$	9
6.	O ₂	+	m	+	→	O + O + m	$k_6 = 1.99 \times 10^{-10} \exp(-451/(RT_g))N$	9	
7.	OH	+	O	+	→	O ₂ + H	$k_7 = 4.55 \times 10^{-12} (T_g / 298)^{0.4} \exp(3.09/(RT_g))N$	9	
8.	OH	+	OH	+	→	H ₂ O + O	$k_8 = 1.02 \times 10^{-12} (T_g / 298)^{1.4} \exp(1.66/(RT_g))N$	9	
9.	H	+	O ₂	+	→	O + OH	$k_9 = 2.56 \times 10^{-11} (T_g / 298)^{0.55} \exp(-49.6/(RT_g))N$	9	
10.	H	+	OH	+	→	O + H ₂	$k_{10} = 6.86 \times 10^{-14} (T_g / 298)^{2.8} \exp(-16.21/(RT_g))N$	9	
11.	H ₂ O ₂	+	OH	+	→	HO ₂ + H ₂ O	$k_{11} = 2.91 \times 10^{-12} \exp(-1.33/(RT_g))N$	9	
12.	O ₂	+	OH	+	→	HO ₂ + O	$k_{12} = 3.70 \times 10^{-11} \exp(-220/(RT_g))N$	9	
13.	OH	+	OH	+	→	H ₂ O ₂	$k_{13} = 1.83 \times 10^{-12} (T_g / 298)^{-0.37} N$	16	
14.	OH	+	OH	+	→	2O + 2H	$k_{14} = 4.09 \times 10^{-9} \exp(-416/(RT_g))N$	9	
15.	H ₂ O ₂	+	O	+	→	HO ₂ + OH	$k_{15} = 1.42 \times 10^{-12} (T_g / 298)^{2.0} \exp(-16.63/(RT_g))N$	9	

表一 化學氣相反應機制(接續上表)

No.	Chemical Reaction	Chemical Reaction Rate	Ref.
16.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{16} = 4.01 \times 10^{-11} \exp(-16.63/(RT_g))N$	9
17.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$k_{17} = 8.0 \times 10^{-11} \exp(-33.26/(RT_g))N$	9
18.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}_2$	$k_{18} = 9.0 \times 10^{-11} \exp(-166/(RT_g))N$	9
19.	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{19} = 4.81 \times 10^{-11} \exp(2.08/(RT_g))N$	9
20.	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$k_{20} = 2.91 \times 10^{-11} \exp(1.66/(RT_g))N$	9
21.	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow 2\text{OH}$	$k_{21} = 2.81 \times 10^{-10} \exp(-3.66/(RT_g))N$	9
22.	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$k_{22} = 1.10 \times 10^{-10} \exp(-8.90/(RT_g))N$	9
23.	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{23} = 3.01 \times 10^{-12} N$	9
24.	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$k_{24} = 5.01 \times 10^{-11} \exp(-109/(RT_g))N$	9
25.	$\text{HO}_2 + \text{m} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H} + \text{m}$	$k_{25} = 2.41 \times 10^{-8} (T_g / 298)^{-1.18} \exp(-203/(RT_g))N$	9
26.	$\text{O} + \text{H} + \text{m} \rightarrow \text{OH} + \text{m}$	$k_{26} = 4.36 \times 10^{-32} (T_g / 298)^{-1.0} N^2$	9
27.	$\text{O}_2 + \text{H} + \text{m} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{m}$	$k_{27} = 5.79 \times 10^{-32} (T_g / 298)^{-0.8} N^2$	9
28.	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$k_{28} = 2.97 \times 10^{-12} (T_g / 298)^{1.21} \exp(-19.71/(RT_g))N$	9
29.	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$k_{29} = 3.44 \times 10^{-13} (T_g / 298)^{2.67} \exp(-26.27/(RT_g))N$	9
30.	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$k_{30} = 1.25 \times 10^{-11} (T_g / 298)^{1.3} \exp(-71.50/(RT_g))N$	9
31.	$\text{m} + \text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{m} + \text{O}_3$	$k_{31} = 1.34 \times 10^{-34} (T_g / 298)^{-1.0} N^2$	9

表一 化學氣相反應機制(接續上表)

No.	Chemical Reaction	Chemical Reaction Rate	Ref.
32.	H + H ₂ O → H ₂ + OH	$k_{32} = 6.882 \times 10^{-12} (T_g / 298)^{1.6} \exp(-80.82 / (RT_g)) N$	9
33.	O ₂ + H ₂ → HO ₂ + H	$k_{33} = 2.41 \times 10^{-10} \exp(-237 / (RT_g)) N$	9
34.	O ₃ + m → O ₂ + O + m	$k_{34} = 7.16 \times 10^{-10} \exp(-93.12 / (RT_g)) N$	9
35.	O ₃ + H → OH + O ₂	$k_{35} = 2.72 \times 10^{-11} (T_g / 298)^{0.75} N$	9
36.	O ₃ + OH → HO ₂ + O ₂	$k_{36} = 3.76 \times 10^{-13} (T_g / 298)^{1.99} \exp(-5.02 / (RT_g)) N$	9
37.	OH + OH → H + HO ₂	$k_{37} = 1.83 \times 10^{-40} N$	9
38.	H + HO ₂ → H ₂ O + O	$k_{38} = 8.3 \times 10^{-11} \exp(-4.18 / (RT_g)) N$	9
39.	H ₂ O + O ₂ → HO ₂ + OH	$k_{39} = 7.72 \times 10^{-12} \exp(-310 / (RT_g)) N$	9
40.	HO ₂ + H ₂ O → H ₂ O ₂ + OH	$k_{40} = 4.65 \times 10^{-11} \exp(-137 / (RT_g)) N$	9
41.	OH + H + m → H ₂ O + m	$k_{41} = 1.48 \times 10^{-30} (T_g / 298)^{-1.18} \exp(-2.58 / (RT_g)) N^2$	9

$$N = 6.022 \times 10^{23} \times (0.01)^3 \text{ (molecules/mole)(m}^3\text{/cm}^3\text{)}$$

$$R : 8.314 \times 10^{-3} \text{ (kJ/mole} \cdot \text{K)}$$

T_g : Gas temperature (K)

表一 化學氣相反應機制(接續上表)

Electron Reactions														
No.	Chemical Reaction				Chemical Reaction Rate	Ref.								
42.	H ₂	+	H ₂	+	→	H ₂	+	H ⁺	+	H	+	e	$k_{42} = 5.1 \times 10^{-16} T_g^{0.5} (1 + 4.4 \times 10^{-6} T_g) \exp(-4.6 \times 10^5 / T_g) N$	20
43.	H ₂	+	e	+	→	H ⁺	+	H	+	2e	$k_{43} = 1.9 \times 10^{-12} T_e^{0.5} (1 + 5.3 \times 10^{-6} T_e) \exp(-3.8 \times 10^5 / T_e) N$	20		
44.	H	+	H	+	→	H ⁺	+	H	+	e	$k_{44} = 1.5 \times 10^{-13} T_g^{0.5} (1 + 1.7 \times 10^{-5} T_g) \exp(-1.2 \times 10^5 / T_g) N$	20		
45.	H	+	H ₂	+	→	H ⁺	+	H ₂	+	e	$k_{45} = 7.9 \times 10^{-14} T_g^{0.5} (1 + 1.3 \times 10^{-5} T_g) \exp(-1.6 \times 10^5 / T_g) N$	20		
46.	H	+	e	+	→	H ⁺	+	2e	$k_{46} = 4.7 \times 10^{-11} T_e^{0.5} (1 + 1.3 \times 10^{-5} T_e) \exp(-1.6 \times 10^5 / T_e) N$	20				
47.	H ₂	+	e	+	→	2H	+	e	$k_{47} = 1.30 \times 10^{-10} T_e^{0.5} (1 + 2.0 \times 10^{-5} T_e) \exp(-3.5 \times 10^4 / T_e) N$	20				
48.	O ₂	+	e	+	→	2O	+	e	$k_{48} = 6.86 \times 10^{-9} \exp(-6.29 / (T_e)) N$	21				
49.	O ₂	+	e	+	→	O	+	O ⁺	+	2e	$k_{49} = 1.88 \times 10^{-10} T_e^{1.699} \exp(-16.81 / T_e) N$	21		
50.	O	+	e	+	→	O ⁺	+	2e	$k_{50} = 9.0 \times 10^{-9} T_e^{0.7} \exp(-13.6 / T_e) N$	21				
51.	e	+	e	+	O ⁺	→	e	+	O	$k_{51} = 1.0 \times 10^{-19} (0.026 / T_e)^{4.5} N^2$	21			
52.	e	+	O ⁺	+	O ₂	→	O	+	O ₂	$k_{52} = 6.0 \times 10^{-27} (0.026 / T_e)^{1.5} N^2$	21			

$$N = 6.022 \times 10^{23} \times (0.01)^3 \text{ (molecules/mole)(m}^3/\text{cm}^3)$$

$$R : 8.314 \times 10^{-3} \text{ (kJ/mole} \cdot \text{K)}$$

T_g : Gas temperature (K)

T_e : Electron temperature (eV)

表二 物種反應方程式係數與源項

1.H ₂ O	$\nabla \cdot (\rho y_{\text{H}_2\text{O}} u) = \nabla \cdot (\rho D_{\text{H}_2\text{O}} \nabla y_{\text{H}_2\text{O}}) + M_{\text{H}_2\text{O}} \sum R_j$
	$R_j = -k_1 \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} + k_8 \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} + k_{11} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} + k_{16} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} + k_{19} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} + k_{28} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}}$ $-k_{30} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} - k_{32} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} + k_{38} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} - k_{39} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} - k_{40} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}}$ $+ k_{41} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ -k_{\text{cu1}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \\ \text{---} \end{array}$
2.OH	$\nabla \cdot (\rho y_{\text{OH}} u) = \nabla \cdot (\rho D_{\text{OH}} \nabla y_{\text{OH}}) + M_{\text{OH}} \sum R_j$
	$R_j = +k_1 \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} - k_2 \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} - k_7 \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} - 2k_8 \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} + k_9 \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} - k_{10} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}}$ $-k_{11} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} - k_{12} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} - 2k_{13} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} - 2k_{14} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} + k_{15} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} + k_{16} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}$ $-k_{19} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} + k_{20} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} + 2k_{21} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} + k_{26} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} - k_{28} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} + k_{29} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}}$

		$ \begin{aligned} & + 2k_{30} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}\rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{O}}\rho}{M_{\text{O}}} + k_{32} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}\rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} + k_{35} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{O}_3}\rho}{M_{\text{O}_3}} - k_{36} \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{O}_3}\rho}{M_{\text{O}_3}} - 2k_{37} \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} + k_{39} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}\rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{O}_2}\rho}{M_{\text{O}_2}} \\ & + k_{40} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}\rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2}\rho}{M_{\text{HO}_2}} - k_{41} \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{m}}\rho}{M_{\text{m}}} \end{aligned} $
		$\nabla \cdot (\rho y_{\text{H}} u) = \nabla \cdot (\rho D_{\text{H}} \nabla y_{\text{H}}) + M_{\text{H}} \sum R_j$
3.H	R_j	$ \begin{aligned} & + k_1 \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}\rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{m}}\rho}{M_{\text{m}}} + k_2 \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{m}}\rho}{M_{\text{m}}} - 2k_3 \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{m}}\rho}{M_{\text{m}}} + 2k_4 \times \frac{y_{\text{H}_2}\rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{m}}\rho}{M_{\text{m}}} + k_7 \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{O}}\rho}{M_{\text{O}}} - k_9 \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{O}_2}\rho}{M_{\text{O}_2}} \\ & - k_{10} \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} + 2k_{14} \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} - k_{16} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2}\rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} - k_{17} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2}\rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} - k_{21} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2}\rho}{M_{\text{HO}_2}} - k_{22} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2}\rho}{M_{\text{HO}_2}} \\ & + k_{24} \times \frac{y_{\text{H}_2}\rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{HO}_2}\rho}{M_{\text{HO}_2}} + k_{25} \times \frac{y_{\text{HO}_2}\rho}{M_{\text{HO}_2}} \times \frac{y_{\text{m}}\rho}{M_{\text{m}}} - k_{26} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{O}}\rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{m}}\rho}{M_{\text{m}}} - k_{27} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{O}_2}\rho}{M_{\text{O}_2}} \times \frac{y_{\text{m}}\rho}{M_{\text{m}}} + k_{28} \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}_2}\rho}{M_{\text{H}_2}} \\ & + k_{29} \times \frac{y_{\text{O}}\rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{H}_2}\rho}{M_{\text{H}_2}} - k_{32} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}\rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} + k_{33} \times \frac{y_{\text{H}_2}\rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{O}_2}\rho}{M_{\text{O}_2}} - k_{35} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{O}_3}\rho}{M_{\text{O}_3}} + k_{37} \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} - k_{38} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2}\rho}{M_{\text{HO}_2}} \\ & - k_{41} \times \frac{y_{\text{OH}}\rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{m}}\rho}{M_{\text{m}}} + k_{42} \times \frac{y_{\text{H}_2}\rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{H}_2}\rho}{M_{\text{H}_2}} + k_{43} \times \frac{y_{\text{H}_2}\rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{H}_2}\rho}{M_{\text{H}_2}} - k_{44} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} - k_{45} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{H}_2}\rho}{M_{\text{H}_2}} - k_{46} \times \frac{y_{\text{H}}\rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{e}}\rho}{M_{\text{e}}} \\ & + 2k_{47} \times \frac{y_{\text{H}_2}\rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{e}}\rho}{M_{\text{e}}} \end{aligned} $

4.O	$\nabla \cdot (\rho y_{\text{O}} u) = \nabla \cdot (\rho D_{\text{O}} \nabla y_{\text{O}}) + M_{\text{O}} \sum R_j$
	$R_j = +k_2 \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} - 2k_5 \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} + 2k_6 \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} - k_7 \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} + k_8 \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} + k_9 \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}}$ $+ k_{10} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} + k_{12} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} + 2k_{14} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} - k_{15} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} - k_{20} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} - k_{26} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}}$ $- k_{29} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} - k_{30} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} - k_{31} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} + k_{34} \times \frac{y_{\text{O}_3} \rho}{M_{\text{O}_3}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} + k_{38} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} + 2k_{48} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} \times \frac{y_{\text{e}} \rho}{M_{\text{e}}}$ $+ k_{49} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} \times \frac{y_{\text{e}} \rho}{M_{\text{e}}} - k_{50} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{e}} \rho}{M_{\text{e}}} + k_{51} \times \frac{y_{\text{O}^+} \rho}{M_{\text{O}^+}} \times \frac{y_{\text{e}} \rho}{M_{\text{e}}} \times \frac{y_{\text{e}} \rho}{M_{\text{e}}} \quad \boxed{-k_{\text{cu}2} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}}}$
5.H ₂	$\nabla \cdot (\rho y_{\text{H}_2} u) = \nabla \cdot (\rho D_{\text{H}_2} \nabla y_{\text{H}_2}) + M_{\text{H}_2} \sum R_j$
	$R_j = +k_3 \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} - k_4 \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} + k_{10} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} + k_{17} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} + k_{22} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} - k_{24} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}}$ $- k_{28} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} - k_{29} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} + k_{32} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} - k_{33} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} - k_{42} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} - k_{43} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}}$ $+ k_{44} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} - k_{47} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{e}} \rho}{M_{\text{e}}} \quad \boxed{+ 2k_{\text{cu}1} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}$

6.O ₂	$\nabla \cdot (\rho y_{O_2} u) = \nabla \cdot (\rho D_{O_2} \nabla y_{O_2}) + M_{O_2} \sum R_j$
	$R_j =$ $+k_5 \times \frac{y_{O\rho}}{M_O} \times \frac{y_{O\rho}}{M_O} \times \frac{y_{m\rho}}{M_m} - k_6 \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} \times \frac{y_{m\rho}}{M_m} + k_7 \times \frac{y_{OH\rho}}{M_{OH}} \times \frac{y_{O\rho}}{M_O} - k_9 \times \frac{y_H\rho}{M_H} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} - k_{12} \times \frac{y_{OH\rho}}{M_{OH}} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} - k_{18} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} \times \frac{y_{H_2O_2\rho}}{M_{H_2O_2}}$ $+k_{19} \times \frac{y_{OH\rho}}{M_{OH}} \times \frac{y_{HO_2\rho}}{M_{HO_2}} + k_{20} \times \frac{y_{O\rho}}{M_O} \times \frac{y_{HO_2\rho}}{M_{HO_2}} + k_{22} \times \frac{y_H\rho}{M_H} \times \frac{y_{HO_2\rho}}{M_{HO_2}} + k_{23} \times \frac{y_{HO_2\rho}}{M_{HO_2}} \times \frac{y_{HO_2\rho}}{M_{HO_2}} + k_{25} \times \frac{y_{HO_2\rho}}{M_{HO_2}} \times \frac{y_{m\rho}}{M_m} - k_{27} \times \frac{y_H\rho}{M_H} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} \times \frac{y_{m\rho}}{M_m}$ $-k_{31} \times \frac{y_{O\rho}}{M_O} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} \times \frac{y_{m\rho}}{M_m} - k_{33} \times \frac{y_{H_2\rho}}{M_{H_2}} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} + k_{34} \times \frac{y_{O_3\rho}}{M_{O_3}} \times \frac{y_{m\rho}}{M_m} + k_{35} \times \frac{y_H\rho}{M_H} \times \frac{y_{O_3\rho}}{M_{O_3}} + k_{36} \times \frac{y_{OH\rho}}{M_{OH}} \times \frac{y_{O_3\rho}}{M_{O_3}} - k_{39} \times \frac{y_{H_2O\rho}}{M_{H_2O}} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}}$ $-k_{48} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} \times \frac{y_e\rho}{M_e} - k_{49} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} \times \frac{y_e\rho}{M_e} + k_{52} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} \times \frac{y_{O^+\rho}}{M_{O^+}} \times \frac{y_e\rho}{M_e} \quad \begin{array}{l} \text{-----} \\ -k_{cu2} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} \\ \text{-----} \end{array}$
7.H ₂ O ₂	$\nabla \cdot (\rho y_{H_2O_2} u) = \nabla \cdot (\rho D \nabla y_{H_2O_2}) + M_{H_2O_2} \sum R_j$
	$R_j =$ $-k_{11} \times \frac{y_{OH\rho}}{M_{OH}} \times \frac{y_{H_2O_2\rho}}{M_{H_2O_2}} + k_{13} \times \frac{y_{OH\rho}}{M_{OH}} \times \frac{y_{OH\rho}}{M_{OH}} - k_{15} \times \frac{y_{O\rho}}{M_O} \times \frac{y_{H_2O_2\rho}}{M_{H_2O_2}} - k_{16} \times \frac{y_H\rho}{M_H} \times \frac{y_{H_2O_2\rho}}{M_{H_2O_2}} - k_{17} \times \frac{y_H\rho}{M_H} \times \frac{y_{H_2O_2\rho}}{M_{H_2O_2}} - k_{18} \times \frac{y_{O_2\rho}}{M_{O_2}} \times \frac{y_{H_2O_2\rho}}{M_{H_2O_2}}$ $+k_{23} \times \frac{y_{HO_2\rho}}{M_{HO_2}} \times \frac{y_{HO_2\rho}}{M_{HO_2}} + k_{24} \times \frac{y_{H_2\rho}}{M_{H_2}} \times \frac{y_{HO_2\rho}}{M_{HO_2}} + k_{40} \times \frac{y_{H_2O\rho}}{M_{H_2O}} \times \frac{y_{HO_2\rho}}{M_{HO_2}}$

8.HO ₂	$\nabla \cdot (\rho y_{\text{HO}_2} u) = \nabla \cdot (\rho D_{\text{HO}_2} \nabla y_{\text{HO}_2}) + M_{\text{HO}_2} \sum R_j$
	$R_j = +k_{11} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} + k_{12} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} + k_{15} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} + k_{17} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} + k_{18} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_2} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}_2}} - k_{19} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}}$ $-k_{20} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} - k_{21} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} - k_{22} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} - 2k_{23} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} - k_{24} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} - k_{25} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}}$ $+k_{27} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} + k_{33} \times \frac{y_{\text{H}_2} \rho}{M_{\text{H}_2}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} + k_{36} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{O}_3} \rho}{M_{\text{O}_3}} + k_{37} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} - k_{38} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}} + k_{39} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}}$ $-k_{40} \times \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{y_{\text{HO}_2} \rho}{M_{\text{HO}_2}}$
9.O ₃	$\nabla \cdot (\rho y_{\text{O}_3} u) = \nabla \cdot (\rho D_{\text{O}_3} \nabla y_{\text{O}_3}) + M_{\text{O}_3} \sum R_j$
	$R_j = +k_{31} \times \frac{y_{\text{O}} \rho}{M_{\text{O}}} \times \frac{y_{\text{O}_2} \rho}{M_{\text{O}_2}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} - k_{34} \times \frac{y_{\text{O}_3} \rho}{M_{\text{O}_3}} \times \frac{y_{\text{m}} \rho}{M_{\text{m}}} - k_{35} \times \frac{y_{\text{H}} \rho}{M_{\text{H}}} \times \frac{y_{\text{O}_3} \rho}{M_{\text{O}_3}} - k_{36} \times \frac{y_{\text{OH}} \rho}{M_{\text{OH}}} \times \frac{y_{\text{O}_3} \rho}{M_{\text{O}_3}}$

10.H ⁺	$\nabla \cdot (\rho y_{H^+} u) = \nabla \cdot (\rho D_{H^+} \nabla y_{H^+}) + M_{H^+} \sum R_j$	
	R_j	$+k_{42} \times \frac{y_{H_2} \rho}{M_{H_2}} \times \frac{y_{H_2} \rho}{M_{H_2}} + k_{43} \times \frac{y_{H_2} \rho}{M_{H_2}} \times \frac{y_{H_2} \rho}{M_{H_2}} + k_{45} \times \frac{y_H \rho}{M_H} \times \frac{y_{H_2} \rho}{M_{H_2}} + k_{46} \times \frac{y_H \rho}{M_H} \times \frac{y_e \rho}{M_e}$
11.O ⁺	$\nabla \cdot (\rho y_{O^+} u) = \nabla \cdot (\rho D_{O^+} \nabla y_{O^+}) + M_{O^+} \sum R_j$	
	R_j	$+k_{49} \times \frac{y_{O_2} \rho}{M_{O_2}} \times \frac{y_e \rho}{M_e} + k_{50} \times \frac{y_O \rho}{M_O} \times \frac{y_e \rho}{M_e} - k_{51} \times \frac{y_{O^+} \rho}{M_{O^+}} \times \frac{y_e \rho}{M_e} \times \frac{y_e \rho}{M_e} - k_{52} \times \frac{y_{O_2} \rho}{M_{O_2}} \times \frac{y_{O^+} \rho}{M_{O^+}} \times \frac{y_e \rho}{M_e}$
12.e	$\nabla \cdot (\rho y_e u) = \nabla \cdot (\rho D_e \nabla y_e) + M_e \sum R_j$	
	R_j	$+k_{42} \times \frac{y_{H_2} \rho}{M_{H_2}} \times \frac{y_{H_2} \rho}{M_{H_2}} + k_{43} \times \frac{y_{H_2} \rho}{M_{H_2}} \times \frac{y_{H_2} \rho}{M_{H_2}} - k_{44} \times \frac{y_H \rho}{M_H} \times \frac{y_H \rho}{M_H} + k_{45} \times \frac{y_H \rho}{M_H} \times \frac{y_{H_2} \rho}{M_{H_2}} + k_{46} \times \frac{y_H \rho}{M_H} \times \frac{y_e \rho}{M_e} + k_{49} \times \frac{y_{O_2} \rho}{M_{O_2}} \times \frac{y_e \rho}{M_e}$ $+k_{50} \times \frac{y_O \rho}{M_O} \times \frac{y_e \rho}{M_e} - k_{51} \times \frac{y_{O^+} \rho}{M_{O^+}} \times \frac{y_e \rho}{M_e} \times \frac{y_e \rho}{M_e} - k_{52} \times \frac{y_{O_2} \rho}{M_{O_2}} \times \frac{y_{O^+} \rho}{M_{O^+}} \times \frac{y_e \rho}{M_e}$

四、 數值離散方法

若使用有限體積法的離散方式，將上述之偏微分方程式對一控制單元積分，則可得到下列之通式(15)：

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \phi dV + \int_S \rho \phi (\mathbf{U} \cdot \mathbf{n}) dS = \int_S (\mathbf{T}_\phi \cdot \mathbf{n}) dS + \int_V \rho f_\phi dV \quad (15)$$

其中 V 表控制體， S 表包圍該控制體之控制面， \mathbf{n} 為控制面上法線向量， ϕ 表廣義流場變量， \mathbf{U} 表速度向量， \mathbf{T}_ϕ 表廣義表面力， f_ϕ 表廣義物體力。將該通式中的各項，以控制體中心的節點值加以近似，可得到下列聯方程組(16)：

$$a_p \phi_p = \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} + B_p \quad (16)$$

其中 a 表方程組中之係數， B 表方程組中之右手項， p 與 nb 分別表節點的位置，求解該方程組便可求得流場中之速度、壓力與各物種濃度分佈。在數值計算上，本研究使用 **Comet**[®] 軟體求解流場及外加副程式求解物質傳遞方程式，以建立上述濃度方程並加以聯立求解，求得化學反應氣體分佈情形。

五、 流場與邊界條件

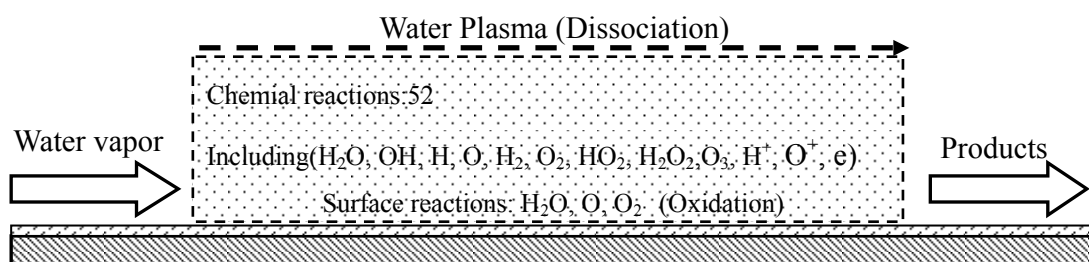


圖 4 計算區間示意圖

圖 4 為計算區間示意圖，純水蒸氣由左方進入計算區，自右方離開該區域，計算結果則擷取出口之濃度。由於水蒸氣電漿火炬內部的水蒸氣解離率與實際的流場與溫度有關，因此本研究將以在該特定溫度下給與充分時間並達到平衡為結果進行討論，圖 5 為水蒸氣停留時間與溫度分析圖，顯示在不同溫度下，若給與充分解離時間的條件下，水蒸氣的解離率與停留時間和溫度相關，本研究所使用操作參數則為：停留時間 0.04s，溫度 1500K 至 30000K，系統壓力為 1 大氣壓與 10 大氣壓。在流場計算中，因流場雷諾數小，氣體流場假設為層流場，各工作氣體密度為定值，系統密度則依理想氣體模型決定。

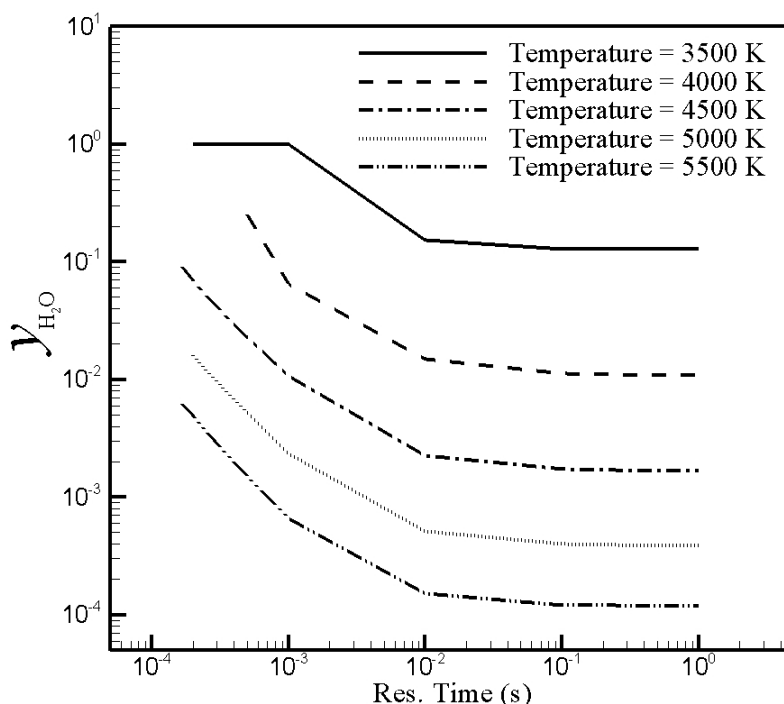


圖 5 停留時間與溫度分析圖

六、 計算結果驗證方法

本研究將以 HSC Chemistry 軟體的結果計算作為本研究模擬方法的驗證，該軟體在化學反應的計算主要以焓、熵及吉布斯能計算化學反應平衡後之結果。在使用 HSC 時，解離物種以 H_2O 、 OH 、 H 、 O 、 H_2 、 O_2 、 HO_2 、 H_2O_2 、 O_3 、 H^+ 、 O^+ 與 e 為主要物種進行分析，而其他有關水可能解離之化學物質(如 H_2O^+ 、 OH^- 、 H^- 、 O^- 、 H_2^+ ...等)，由於其濃度相對與主要物種，在不同溫度及壓力，其莫耳濃度分量皆低於 10^{-4} 以下[22]，如圖 6 所示，故本研究僅針對主要的物種進行計算。

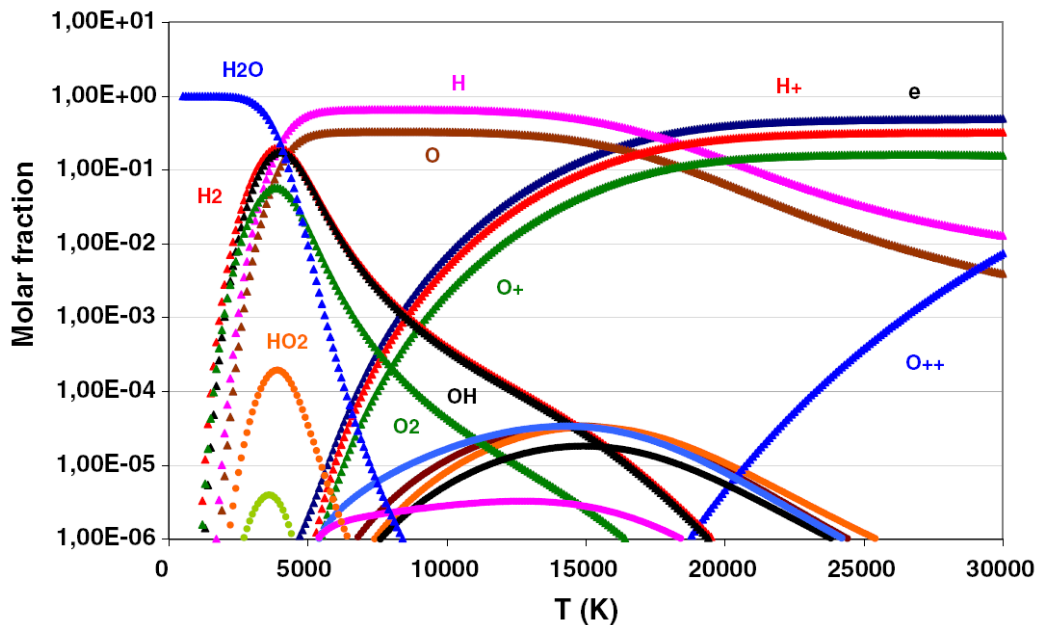


圖 6 水蒸氣電漿物種組成與溫度關係圖($p=10$ bar)[22]

參、主要發現與結論

本章針對水蒸氣解離進行流場模擬計算，利用計算流體力學方法建立並求解其電漿模型，主要探討各物種(H_2O 、 OH 、 H 、 O 、 H_2 、 O_2 、 HO_2 、 H_2O_2 、 O_3 、 H^+ 、 O^+ 與 e)的生成與消耗，以及銅電極表面氧化速率模擬分析。

(一) 僅考慮中性物種之水蒸氣解離

研究中先以純水蒸氣解離為中性物種進行模擬計算，即不包含離子、電子及表面反應，使用的化學反應為表一中的(1)至(41)式，如圖 7 所示，在系統達到化學反應平衡後，1 莫耳水蒸氣，在高溫時(7500K 以上)可產生的氫氣為 2 莫耳，而氧氣則為 1 莫耳，其解離率在 95%以上；在低溫時(500K 以下)，則不足 50%，此時若給與充分的停留時間，其解離率亦不會隨時間增加，而在不同溫度下，解離的氫與氧則維持 2：1，因此可以得知，研究中所建立的化學反應機制符合基本化學定理。

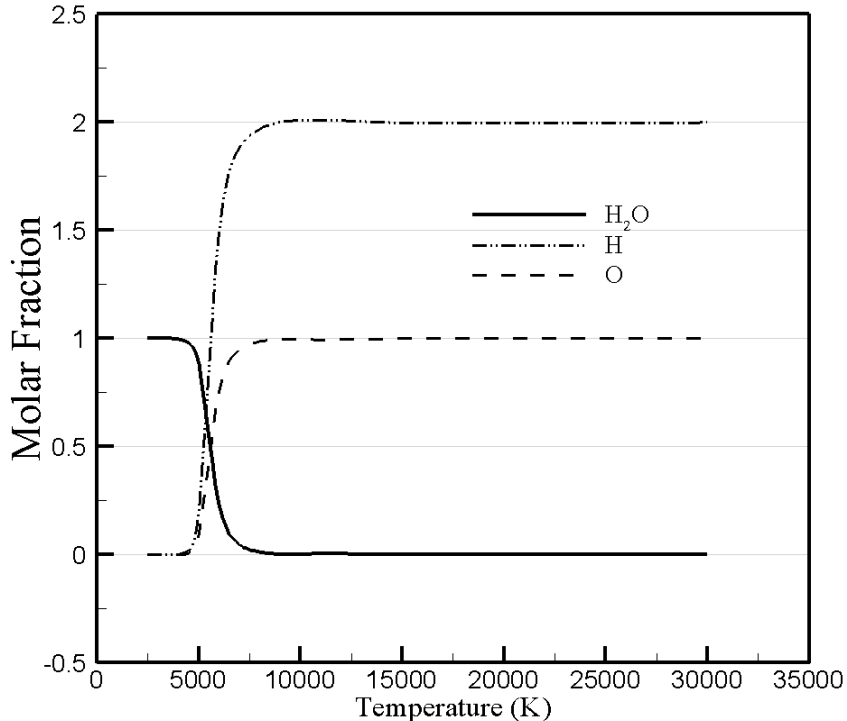


圖 7 H_2O 、 H 與 O 之莫耳分率與溫度關係圖 ($p=10$ bar)

(二) 考慮中性物種與帶電物種之水蒸氣解離

在確立中性物種反應符合化學原理後，本研究進行考慮離子與電子的計算，使用的化學反應為表一中的(1)至(52)式，圖 8 為中性與帶電粒子濃度變化圖，隨著系統溫度的增加，系統中的電子也隨之增加，而帶正電之離子(H^+ 、 O^+)之總合與電子(e)相同，說明在此電漿化學反應系統中正電荷與負電荷相等，即滿足電漿氣體為電中性。

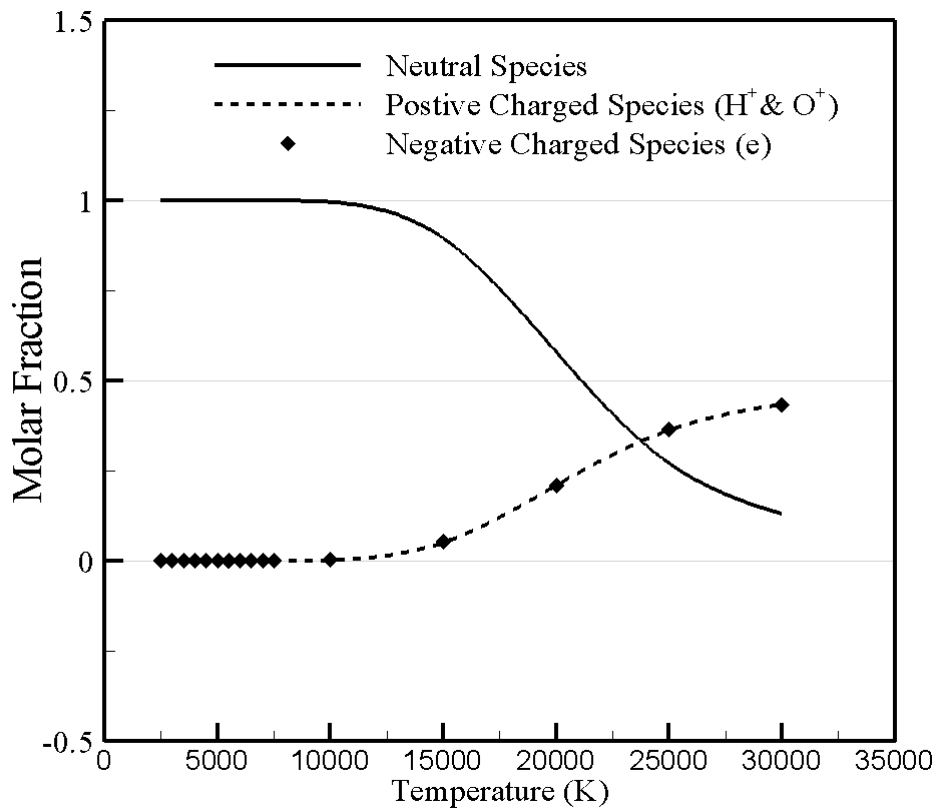


圖 8 系統電荷莫耳分率與溫度關係圖($p=10$ bar)

(三) 固定壓力下之水蒸氣電漿解離($p=1 \text{ bar}$ 與 $p=10 \text{ bar}$)

圖 9 為 10 大氣壓下之水蒸氣電漿物種組成與溫度關係圖，從圖中了解，當溫度約為 5000K 時，水蒸氣解離率快速提升，此時主要的物種為 H_2O 、 OH 、 H 、 O 、 H_2 與 O_2 ，並佔有相近的莫耳分率；當溫度為 5000K 至 17000K 時， H_2O 、 OH 、 H_2 與 O_2 佔有之莫耳分率逐漸減少，系統中的 H 與 O 佔九成以上，而此溫度為電漿火炬正常工作溫度，因水蒸氣解離出的大量 H 與 O ，在燃燒後產生巨大的熱並增加氣體的化學活性。當溫度為 15000K 以上時，系統中的電子因高溫電漿特性而增加，而在 4500K 後，此電漿物種組成有 95% 以上皆為 H 與 O ，與電子撞擊成為離子態或激發態，因此系統中的 H^+ 、 O^+ 也隨電子逐漸增加，但帶正電之離子總合必等於電子之數量。

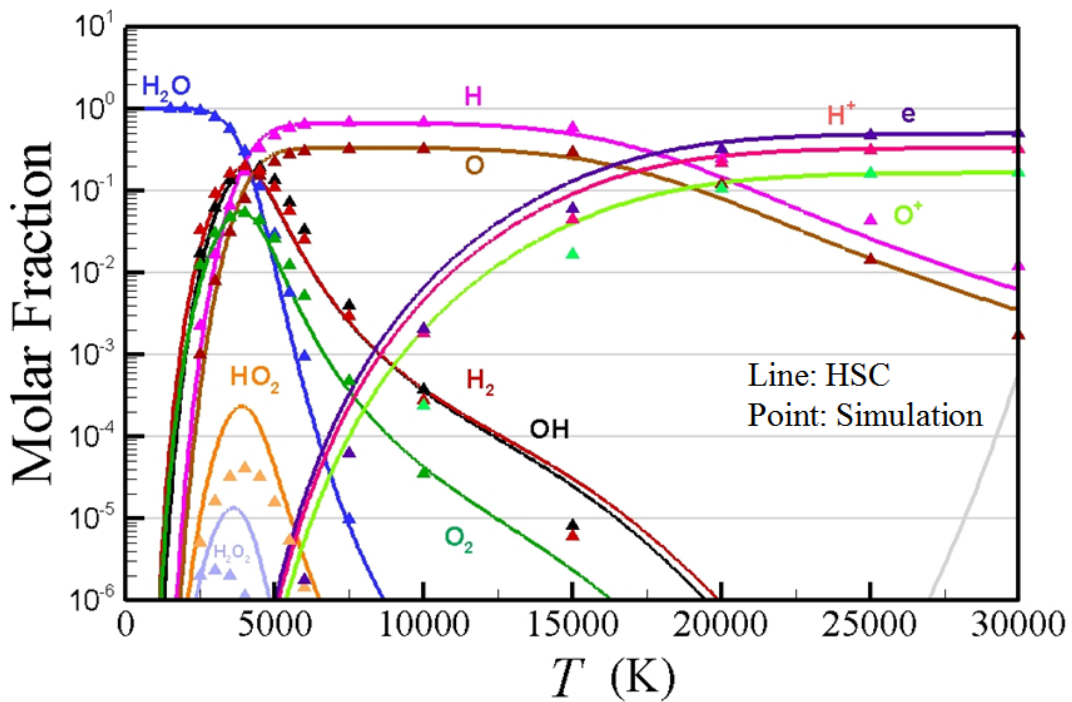


圖 9 水蒸氣電漿物種組成與溫度關係圖($p=10\text{bar}$)

圖 10 為 1 大氣壓下之水蒸氣電漿物種組成與溫度關係圖，在 1 大氣壓時，因氣體密度較低、分子運動速度較快，而與 10 大氣壓具有不同溫度下的物種特性，從圖中了解，當溫度約為 4000K 時，此時主要的物種為 H_2O 、 OH 、 H 、 O 、 H_2 與 O_2 ，並佔有相近的莫耳分率；當溫度為 4000K 至 15000K 時， H_2O 之解離率增加，因此系統中解離出大量的 H 與 O ；而溫度為 15000K 以上時，系統中的電子也因高溫電漿特性而增加。

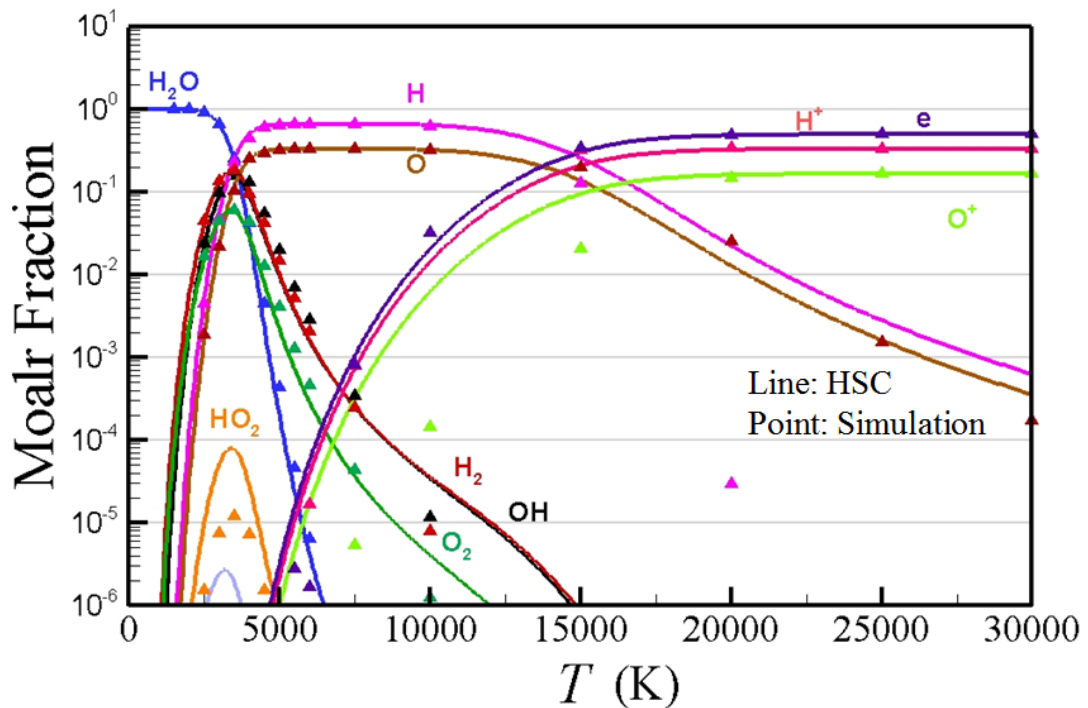


圖 10 水蒸氣電漿物種組成與溫度關係圖($p=1$ bar)

圖 11 為 1 大氣壓下，溫度為 7000K 以下之水蒸氣電漿物種組成與溫度關係圖，由於水蒸氣電漿火炬是為一常壓電漿系統，且電漿火炬銅電極表面可能溫度約為 1000K 至 6000K，因此此溫度範圍的物種組成是為影響氧化程度計算的重點，尤其以 H_2O 、 O 與 O_2 此三種與銅表面主要反應的物種，而圖中顯示在本研究中模擬的主要物種濃度(H_2O 、 O 與 O_2)與熱力學理論計算結果數值一致。

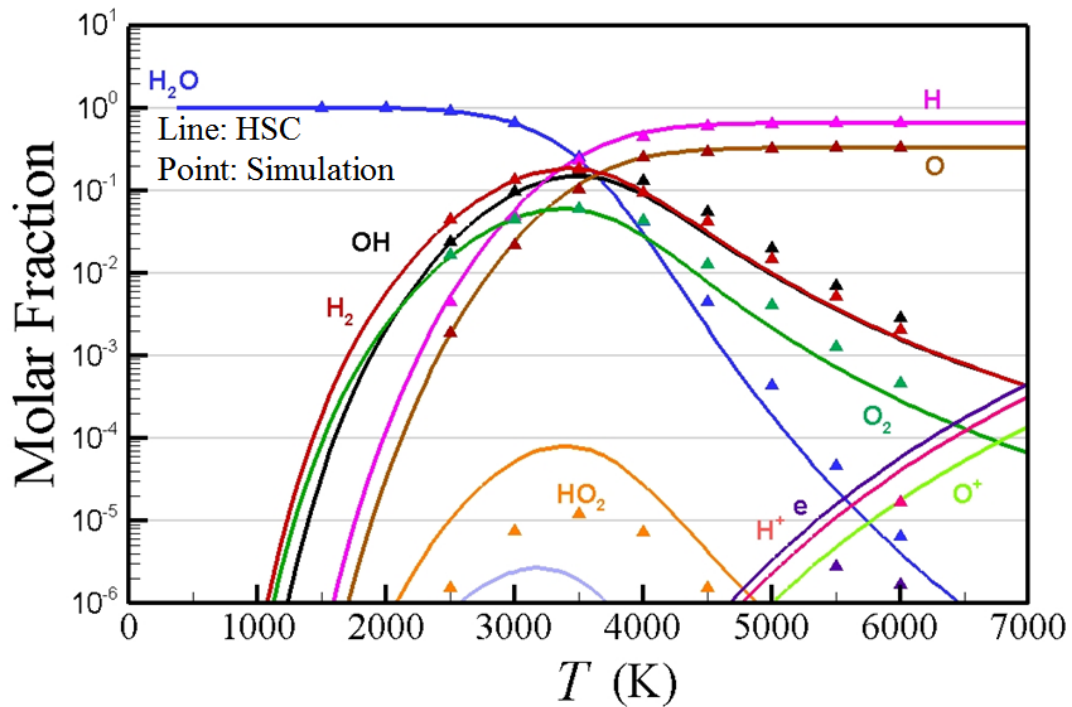


圖 11 水蒸氣電漿物種組成與溫度關係圖($p=1\text{bar}$, $1000\text{K}<T<7000\text{K}$)

(四) 氧化速率模擬結果

由於水蒸氣電漿火炬熔蝕率未有完整的實驗數據可比對，因此本研究以井式空氣電漿熔蝕率作為參考數據，圖 12 為井式空氣電漿火炬熔蝕率與弧根速度關係圖[23]，其工作電流為 120~200A，因此可知總熔蝕率平均約為 $400\mu\text{g/s}$ 。

圖 13 為 1 大氣壓下銅電極表面氧化率與溫度關係圖，在 2500K 時，此時總氧化率為 $44.79\mu\text{g/s}$ ，而其中因 H_2O 氧化的為 $42.74\mu\text{g/s}$ ，為總氧化率的 95.4%。

當溫度為 3500K 時，總氧化率為 $75.68\mu\text{g/s}$ ，其中 H_2O 、O 與 O_2 氧化率分別為 27.02、22.87 與 $25.79\mu\text{g/s}$ ，其百分率分別為 35.7%、30.2%與 34.1%。

當溫度為 4000K~6000K 以上時， H_2O 所佔的氧化率已在 6%之下，此時的總氧化率為 $116.54\sim 270.74\mu\text{g/s}$ ，其中 O 的部份佔 71%以上。

若與空氣電漿熔蝕率比較，在銅電極表面為熔融狀態時，溫度約為 3000K 至 3500K，而本研究中指出此時的氧化速率為 H_2O 、O 與 O_2 的組成分量影響，其氧化率為 $57\sim 75\mu\text{g/s}$ ，平均氧化率為 $66\mu\text{g/s}$ 。

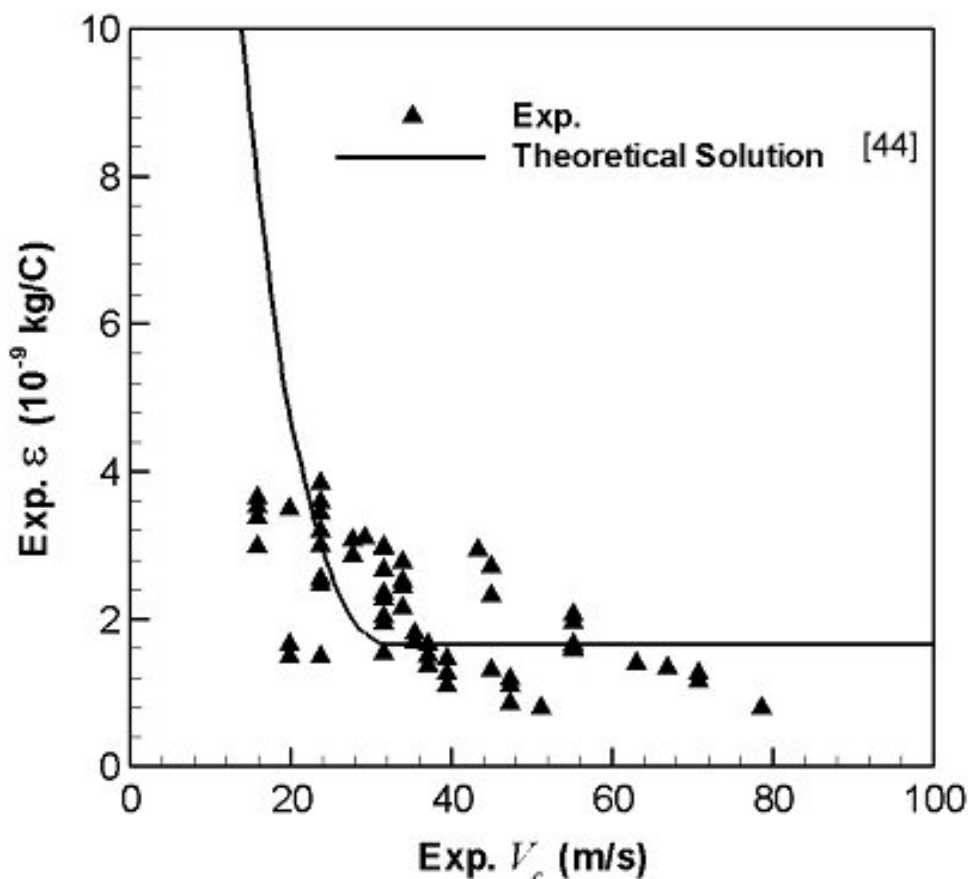


圖 12 井式空氣電漿火炬熔蝕率與弧根速度關係圖 [23]

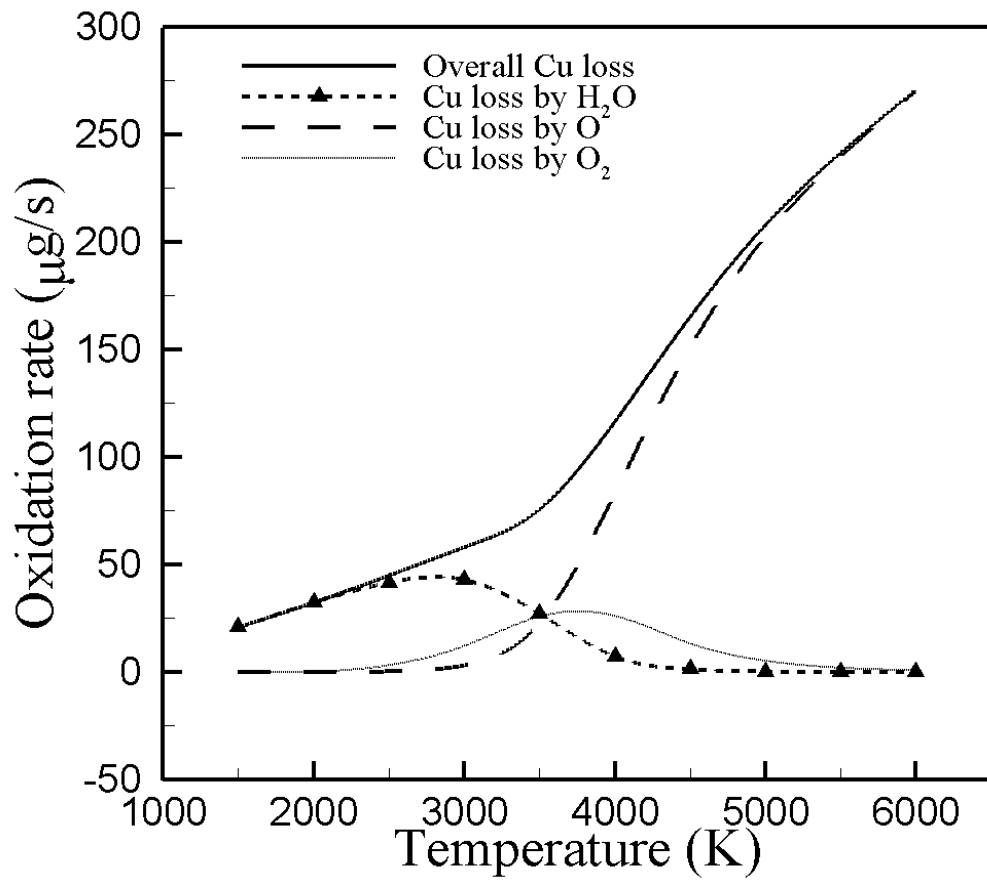


圖 13 銅電極表面氧化率與溫度關係圖($p=1$ bar)

(五) 結論

本研究已建立一電漿物種化學反應模型，能耦合流場效應並進行銅電極表面的化學反應估算。在電漿物種化學反應方面，本研究已能完整計算在 1 大氣壓力與 10 大氣壓下，52 種化學反應以及 12 種物種組成濃度，且與熱力學理論計算值一致。在流場效應方面，本研究中雖以一維流場計算，但此化學反應模型已具備模擬二維及三維複雜流場之能力，可根據流場內幾何特性不同及速度、壓力、密度及溫度等，表現出電漿物種在空間中濃度分佈。在銅電極表面化學反應方面，本研究考慮四種氧化反應進行銅氧化率計算。

從本研究銅氧化速率模擬結果發現，在溫度 3000K 以下時，若水蒸氣解離達到平衡時，此時的銅的氧化作用主要為銅與 H_2O 的化學反應；而在 4000K 以上時，系統中的物種逐漸以 H 與 O 為主，此時銅氧化作用主要為銅與 O 的化學反應，而在化學反應機制中，反應速率為一溫度的函數，隨溫度上升而增加，因此銅氧化率在高溫時比低溫時差異明顯，而銅電極表面溫度約為 3000 至 3500K 時，氧化反應為 H_2O 、O 與 O_2 的組成分量影響，在本研究中平均氧化率約為 $66\mu\text{g/s}$ 。

本研究中關於銅表面的化學反應，已建立銅表面與 H_2O 、O、 O_2 的化學機制，但在低溫時，物種組成中尚有 OH 與 H 及其他物種，並可能與銅電極表面產生化學反應，因此在未來可能的接續研究裡，可以考慮將以銅電極表面的化學反應機制為重點，進一步搜集並建立完整的銅表面反應機制，其中包括氧化現象及沈積現象，若能利用水蒸氣電漿火炬的實驗取得完整的實驗數據，結合三維火炬流場與完整表面反應機制，便能更精確計算銅電極表面的氧化速率，進而推估電極熔蝕率。

肆、 參考文獻

- [1] Shimbara S and Watanabe T, *Proceedings of Regional Symposium on Chem. Engineering* 2004
- [2] 電漿岩化技術之發展與應用」, 電漿處理在環境工程之應用技術研討會, 台北, 2004。
- [3] Pfender E 1995 *Plasma Chem. Plasma Process* 19 1
- [4] Fauchais P and Vardelle A 2000 *Plasma Phys. Control. Fusion* 42 365
- [5] Hassanein A and Konkashbaev I 2000 *Fusion Engineering and Design* 51 681
- [6] Baguer N and Bogaerts A 2005 *J Appl. Phys.* 98 033303
- [7] Condorelli G G, Malandrino G and Fragalà I 1994 *Chem. Mater.* 6 1861
- [8] Bogaerts A and Gijbels R 2002 *J. App. Phy.* 92 11
- [9] Locke B R and Thagard M S 2009 *Trans. Plasma Sci.* 37 4
- [10] Joshi A A, Locke B R, Arce P, Finney W C 1995 *J. Hazardous Materials* 41 3 30
- [11] Li Y M and Dennis W H 2004 *J. Electrochem. Soc.* 151 G40
- [12] Beverskog B and Puigdomenech I 1997 *J. Electrochem. Soc.* 144 10
- [13] Haugrud R 2002 *J. Electrochem. Soc.* 149 B14
- [14] Zeng d W, Yung K C and Xie C S 2003 *App. Surface Sci.* 217 170
- [15] Warnatz J 1984 *Combustion Chemistry*
- [16] Baulch, D L Cobos, C J, Cox R A, Esser C, Frank P, Just Th, Kerr J A ,Piling M J, Troe J, Walker R W and Warnatz J 1994 *Chem. Ref. Data* 23 847
- [17] R b Bird, W E Stewart and E N Lightfoot *Transport Phenomena* John Wiley & Sons, Inc. 2007
- [18] S T Surzhikov, J S Shang 2004 *J. Computational Phy.* 199 437
- [19] N Shigeyoshi, K Atsushi, S Masahiro, K Susumu and O Toshiyuki 2001 *J. Electrochem. Soc.* 148 B467
- [20] Thomas G B, Chang J S 1999 *Jpn. J. App. Phys.* 38 4576
- [21] Bauchire J M, Gonzalez J J and Gleizes A 1997 *Plasma Chemistry and Plasma Process* 17 409

- [22] Aubreton J, Elchinger M F and Vinson J M 2009 *Plasma Chem. Plasma Process* 29 149
- [23] Chau S W, Hsu K L, Lin D L and Tzeng C C 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40(7) 1944