

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97147743

B01J 23/89, (2006.01)

※申請日期：97.12.9

※IPC 分類：

37/60, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C01G 55/60, (2006.01)

一種鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法 / Synthesis for a catalysis of novel perovskite compound

H01M 4/52

8/02

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學 / National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文) 吳重雨 / Wu, Chung-Yu

住居所或營業所地址：(中文/英文)

300 新竹市大學路 1001 號 / 1001 Ta Hsueh Road, Hsinchu, Taiwan 300, R.O.C.

國籍：(中文/英文) 中華民國 / R.O.C.

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 吳樸偉 / Wu, Pu-Wei
2. 張雲閔 / Chang, Yun-Min

國籍：(中文/英文)

1. 中華民國 / R.O.C.
2. 中華民國 / R.O.C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為：97 年 6 月 22 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ ($x=0\sim 1$) 鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法。該觸媒在鹼性系統中，同時具有優良的氧氣生成與還原反應雙功能催化能力。使用固態燒結法(Solid State Reaction Method)，且以檸檬酸鹽法(Amorphous Citrate Precursor)與機械研磨法(Mechanical Alloying)以製備鈣鈦礦觸媒。此觸媒的電化學活性，相對於傳統 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ ，不論是電流對電壓曲線、定電流放電或定電流充電，不僅能有效地降低電流對電壓的損失，更能有效地提升電化學性能。

六、英文發明摘要：

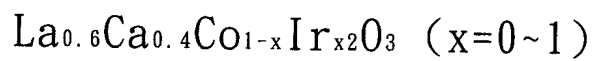
This invention discloses the synthesis of a novel $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ ($x=0\sim 1$) perovskite compound with a superb bifunctional catalytic ability for the oxygen reduction and generation in alkaline electrolytes. Synthetic routes demonstrated include solid state reaction, amorphous citrate precursor, and mechanical alloying. The interested compound demonstrates notable enhancements over commercially available $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 (a)、1 (b)、1 (c) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明提出一種鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，特別是一種應用於燃料電池陰極電極的鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法。

【先前技術】

燃料電池被公認為二十一世紀極具發展潛力之綠色環保能源。目前燃料電池的研究，其中以質子交換膜燃料電池(PEMFC)及直接甲醇進料燃料電池(DMFC)為主要研究方向。在質子交換膜燃料電池系統中，陽極以氫氣為反應物，氫氣的來源主要為天然氣，雖然轉化率高，但儲存方面，有安全問題的隱憂。在直接甲醇燃料電池中，面臨到嚴重的甲醇擴散問題，造成電池壽命減少，且轉化率不高與陽極催化劑白金易受一氧化碳毒化的問題也是需解決的課題。相較之下，鹼性系統之燃料電池，由於結構簡單、高能量密度、性能穩定、高發電效率及對環境影響較低等優點，目前已成功應用於低消耗功率的電子產品上。

在鹼性燃料電池系統，陰極為氧氣氣體擴散之電極，其電解質為氫氧化鉀等鹼性溶液。相較於酸性電解液系統，氧氣的還原反應速率，在鹼性電解質環境中更為迅速。此外，在鹼性溶液下，金屬的腐蝕速度也較酸性溶液下大幅降低，因此可以使用非白金系統的觸媒來降低成本，此為鹼性燃料電池最大的優勢。相較之下，在電化學反應發

生時，陰極相對於陽極有較大的電流及電壓損失，因此，陰極空氣電極的優劣扮演極重要的角色。

過去許多文獻報導中，可以用來加速氧氣還原反應的催化劑有很多種，其中還原效率最高的為白金或白金合金。但由於白金的價格過於昂貴且對反應的選擇性低等缺點，使得研究趨向於尋找能替代白金，且具有高催化活性的催化劑，如鈣鈦礦(Perovskites)、尖晶石 (Spinel)、綠燒石 (Pyrochlores)、金屬螯合物、金屬或混合金屬與金屬氧化物催化劑。

在各類的催化劑中，鈣鈦礦氧化物的研究相當受到重視，鈣鈦礦結構的氧化物在氧氣還原中，已逐漸被了解具有良好的催化性質。另一方面，在 2005 年，S. Trasatti 等人研究發現，鈦錫氧化物合金在電化學反應中，有卓越的造氧能力。開發一種具有對於氧的氧化與還原同時皆有良好電化學效果之觸媒，並可應用於可充放電式的鹼性燃料電池以及各式金屬空氣電池是改善的方向之一。

【發明內容】

本發明提供一種催化劑與其陰極空氣電極的應用，以鈣鈦礦結構之鏽鈣鈷氧化物摻雜銥過渡金屬之雙效型鈣鈦礦結構觸媒製作成陰極空氣電極。

再者，本發明提供一種具有對於氧的氧化與還原皆有良好電化學效果之雙效型鈣鈦礦結構觸媒及其陰極空氣電極的應用，並製作成陰極空氣電極。

根據上述，一種鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，包含下列步驟：將硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸鈷及氯化銱分別溶於水形成複數個水溶液；混合並攪拌該些水溶液形成一混合液；製備一檸檬酸飽和水溶液，其中檸檬酸與總金屬離子具有相等莫耳數；混合該混合液與該檸檬酸飽和水溶液；加熱並持溫該混合液與該檸檬酸飽和水溶液以形成一金屬溶膠；乾燥該金屬溶膠；研磨該乾燥後的金屬溶膠以得到一先驅粉末；加熱並持溫該先驅粉末；及冷卻該先驅粉末。

一種鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，包含下列步驟：混合硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸鈷及氧化銱粉末以形成一混合粉末；燒結該混合粉末；冷卻該燒結後的混合粉末；乾燥該混合粉末；加熱並持溫該混合粉末；以及冷卻該加熱並持溫後的混合粉末。

故而，關於本發明之優點與精神可以藉由以下發明詳述及所附圖式得到進一步的瞭解。

【實施方式】

本發明鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法之實施方式如下列詳細說明：

第一、以不同化學劑量的鈣鈦礦氧化物觸媒：

於本發明中，首先於鈣鈦礦(ABO_3)結構中，改變 B 位子的元素。在檸檬酸鹽法 (Amorphous Citrate Precursor, ACP) 製程中，依比例秤取所需之化學劑量比，硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸鈷及氯化銱粉末，分別溶於水中，再均勻混合上述水溶液並攪拌 1 小時，此為 a 溶液。另一方面，配製

與總金屬離子相等莫耳比之檸檬酸飽和水溶液(檸檬酸：金屬離子=1：1)，再緩慢地加入前述 a 溶液中並攪拌之。接著，將所得之溶液加熱至 100°C，持溫 6 小時，形成金屬溶膠。將此溶膠放置於 70°C 烘箱乾燥 1 天，研磨得到先驅粉末。更進一步將先驅粉末以每分鐘 5°C 之升溫速率，在空氣氣氛下，加熱 650°C 並持溫 4 小時，之後再爐冷到室溫，研磨過篩以得到鈣鈦礦氧化物觸媒，故其化學組成物之通式為 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ ($x=0\sim 1$)。

在另一較佳實施例中，使用固態燒結法(Solid State Reaction Method, SSRM)，依比例秤取所需之硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸鈷及氧化銱粉末，均勻混合。接著，將混合粉末置爐管中燒結，以每分鐘 5°C 之升溫速率，在空氣氣氛下加熱到 600°C，持溫 4 小時，之後爐冷到室溫，研磨過篩，再置於爐管中燒結，以每分鐘 5°C 之升溫速率，在空氣氣氛下加熱到 800°C 持溫 4 小時，爐冷至室溫，研磨過篩以得到鈣鈦礦氧化物觸媒，故其化學組成物之通式為 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ ($x=0\sim 1$)。

在另一較佳實施例中，利用機械混合法(Mechanical Alloying, MA)，首先利用檸檬酸鹽法合成 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 粉末，接著，依比例秤取所需之 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 與氧化銱粉末，均勻混合。將混合後之粉末置於行星式高能量球磨機，球磨 12 小時，轉速固定，研磨過篩以得到鈣鈦礦氧化物觸媒，故其化學組成物之通式為 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoIr}_{0.25}\text{O}_{3.5-\delta}$ 。

第 1(a)圖為以 ACP 法合成的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3$ 觸媒

粉末之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 圖，以檸檬酸鹽法得的到粉末，顆粒為稍微不規則圓球狀，粒徑分佈介於 15 nm~50 nm。

第 1 (b)圖為以 SSRM 法合成的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3$ 觸媒粉末之掃描式電子顯微鏡圖，顆粒大小約 100 nm，但因合成方法，經 4 小時 600°C 與 4 小時 800°C 長時間的燒結，因此，由圖中觀察到的顆粒大小約 500 nm。

第 1 (c)圖為以 MA 法球磨過後 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoIr}_{0.25}\text{O}_{3.5-\delta}$ 觸媒粉末之掃描式電子顯微鏡圖，從圖中可以清楚觀察到不規則的粒子，大小約 300~500 nm，且相互之間聚集。在先前未球磨時， $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 和 IrO_2 的粒子大小分別為 10~30 nm 和 100~200 nm。因此，經過高能量的球磨後，粒子有些許的成長。

第二、觸媒空氣電極之製作：

以 30wt% 觸媒粉末、30 wt% 聚四氟乙烯 (Polytetrafluoro ethylene, PTFE)、30 wt% 活性碳粉末 (Carbon nanocapsules, CNCs) 以及 10 wt% 聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA)，利用均質機均勻分散於 10 mL 去離子水中，攪拌 5 分鐘後，得到均勻混合之漿料。混合均勻後，塗佈於氣體擴散層；接下來，為了去除殘餘的溶劑，將電極放入 350 °C 的高溫箱型爐中，熱處理 30 分鐘。熱處理後，將製作好電極滾壓成約 0.3 μm 的膜厚，即為電化學量測時的工作電極 (working electrode)。

接著進行電化學量測，使用三電極的半電池反應，其

中以空氣電極為工作電極，輔助電極為鍍上氧化鈦與氧化鋇的鈦網，鋅棒為參考電極，電解質為 30 wt% 氫氧化鉀 (KOH)。在電流對電壓極化曲線測試中，逐漸增加電流輸出量 (1 mA/sec)，測量相對輸出電壓的改變。在曲線中，極化現象為偏離理想電極特性行為的表現，且可藉此判斷觸媒電極特性優劣。

第 2 圖之曲線分別為以 ACP 法合成的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3$ 觸媒粉末 (ACP- $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3/\text{CNCs}$)、SSRM 法合成的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3$ 觸媒 (SSRM- $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3/\text{CNCs}$) 與 MA 法的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoIr}_{0.25}\text{O}_{3.5-\delta}$ 觸媒 (MA- $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoIr}_{0.25}\text{O}_{3.5-\delta}/\text{CNCs}$) 之電流對電壓極化曲線，三類觸媒分別製成空氣電極，且皆以 CNCs 當載體，另外，以無塗佈催化劑的空氣電極當作背景值。而在此四個電極中，ACP- $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3/\text{CNCs}$ ，顯示出最高的催化作用的能力，舉例來說，在 100 mA/cm^2 的電流密度下，還保有 1.065 V 的電壓。值得注意的是，在無 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3$ 觸媒中，極化曲線呈現急劇的下降，可證明有鈣鈦礦氧化物觸媒時，對於電化學效能具有顯著的增益的效果。

第 3 圖為 ACP- $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3/\text{CNCs}$ 觸媒、SSRM- $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3/\text{CNCs}$ 觸媒，以及 MA- $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoIr}_{0.25}\text{O}_{3.5-\delta}/\text{CNCs}$ 觸媒等在充電時的極化曲線行為。此三種觸媒製成電極，且皆以 CNCs 當載體，此外，以無塗佈觸媒的氣體擴散電極當作背景值。相較於放電極

化曲線，在充電反應機制，主要由溶液中的 OH^- 與電極介面的觸媒反應，氧化生成氧氣並通過電極，釋放至空氣中。因氧氣在電極的介面產生，且須經過電極擴散至大氣中，容易造成電極的破壞。所以，一般來說，在相同的電流下，充電的氧氣氧化曲線的斜率會遠高於氧氣的還原曲線。在一開始穩定的情況下，電壓約穩定維持在 1.4 V，接著電壓開啟的瞬間，電壓值急劇上升至 1.6 V，接著有觸媒的電極，隨著電流的增加而電壓接近 45 度上升；另一方面，在沒有觸媒的電極，呈電流對電壓近乎 90 度的陡直上升。

接著，進行定電流充電或放電實驗，同樣採用三電極的半電池反應，實驗中，量測空氣陰極在給予固定電流時的充電和放電能力，測試條件範圍為 5~200 mA/cm^2 ，觀測其電壓輸出值之穩定性。

在第 4 圖中為 ACP- $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3/\text{CNCs}$ 觸媒，分別固定電流密度 10 mA/cm^2 、50 mA/cm^2 、100 mA/cm^2 與 200 mA/cm^2 ，持續放電十分鐘可以明顯的看到在放電時，放電曲線呈現非常的穩定，在高電流密度時，放電曲線呈現些微的鋸齒狀，是因為氧氣供應的影響，導致曲線波動，但綜觀看來，曲線仍保持一定的水平且趨近於穩定。另外，固定電流密度 5 mA/cm^2 、10 mA/cm^2 、30 mA/cm^2 、50 mA/cm^2 與 100 mA/cm^2 ，持續充電 10 分鐘。

在第 5 圖中，不同電流密度下，大致上保持一定的穩定平穩；同時，此結果與第 3 圖所量測到的結果相互吻合。

為能證明雙功能性的 ACP- $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3/\text{CNCs}$ 觸

媒連續充放電能力，進行了放電半小時、休息 1 小時、充電半小時與休息 1 小時之連續循環測試，結果如第 6 圖所示。觀察其充電結果，前 5 次循環有電壓有少許的下降，此外，在量測達到 70 次循環時，整體是以穩定緩慢的速率上升，每次循環上升 1.59 mV，到達第 70 次循環時，電壓上升至 2.08 V；而另一方面，在放電中，電壓的壓降呈現一穩定的曲線。在 70 次的循環中，大致上分為兩段斜率，第一段為第 1~40 次循環，斜率為 0.61 mV/cycle，第二段為 41~70 次循環，斜率為 4.24 mV/cycle，到達第 70 次循環時，電壓可以維持在 0.97 V。故可得到平坦的充放電曲線 mA/cm²，且電化學能轉換效率提升到 4.1%，提升達 32% 之多。

以上所述僅為本發明之較佳實施例而已，並非用以限定本發明之申請專利範圍；凡其它未脫離本發明所揭示之精神下所完成之等效改變或修飾，均應包含在下述之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 (a)圖為 ACP 法合成的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3$ 觸媒粉末之掃描式電子顯微鏡圖。

第 1 (b)圖為 SSRM 法合成的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3$ 觸媒粉末之掃描式電子顯微鏡圖。

第 1 (c)圖為 MA 法球磨過後 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoIr}_{0.25}\text{O}_{3.5-\delta}$ 觸媒粉末之掃描式電子顯微鏡圖。

第 2 圖中曲線分別為以 ACP 法合成的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3$

觸媒粉末(ACP-La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.8}Ir_{0.2}O₃/CNCs)、SSRM 法合成的 La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.8}Ir_{0.2}O₃ 觸媒 (SSRM-La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.8}Ir_{0.2}O₃/CNCs) 與 MA 法的 La_{0.6}Ca_{0.4}CoIr_{0.25}O_{3.5- δ} 觸媒 (MA-La_{0.6}Ca_{0.4}CoIr_{0.25}O_{3.5- δ} /CNCs)之電流對電壓極化曲線。

第 3 圖為 ACP 之 La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.8}Ir_{0.2}O₃/CNCs 觸媒、SSRM 之 La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.8}Ir_{0.2}O₃/CNCs 觸媒以及 MA 之 La_{0.6}Ca_{0.4}CoIr_{0.25}O_{3.5- δ} /CNCs 觸媒等在充電時的極化曲線行為。

第 4 圖為 ACP-La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.8}Ir_{0.2}O₃/CNCs 觸媒，分別固定電流密度 10 mA/cm²、50 mA/cm²、100 mA/cm²與 200 mA/cm²，持續放電十分鐘可以明顯的看到在放電行為。

第 5 圖為 ACP-La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.8}Ir_{0.2}O₃ 觸媒在不同放電電流密度下之電壓對時間圖。

第 6 圖 ACP-La_{0.6}Ca_{0.4}Co_{0.8}Ir_{0.2}O₃ 觸媒連續充放電之電壓對循環次數圖譜。

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，至少包含：

以硝酸鏷、硝酸鈣、硝酸鈷及氯化銱分別溶於水以形成複數個水溶液；

混合並攪拌該複數個水溶液以形成一混合液；

製備一檸檬酸飽和水溶液，其中檸檬酸與總金屬離子具有相等莫耳數；

混合該混合液與該檸檬酸飽和水溶液；

加熱並持溫該混合液與該檸檬酸飽和水溶液以形成一金屬溶膠；

乾燥該金屬溶膠；

研磨該乾燥後的金屬溶膠以得到一先驅粉末；

加熱並持溫該先驅粉末；以及

冷卻該先驅粉末，藉以製備該鈣鈦礦氧化物觸媒。

2. 如申請專利範圍第1項所述之鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，其中該鈣鈦礦氧化物觸媒之化學組成物至少包含 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_{x2}\text{O}_3$ ($x=0\sim 1$)。

3. 如申請專利範圍第1項所述之鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，其中混合並攪拌該複數個水溶液以形成一混合液的步驟中攪拌1小時以上。

4. 如申請專利範圍第1項所述之鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，其中加熱並持溫該混合液與該檸檬酸飽和水溶液的步驟係加熱至 100°C ，持溫6小時以上。

5. 如申請專利範圍第1項所述之鈣鈦礦氧化物觸媒的製備

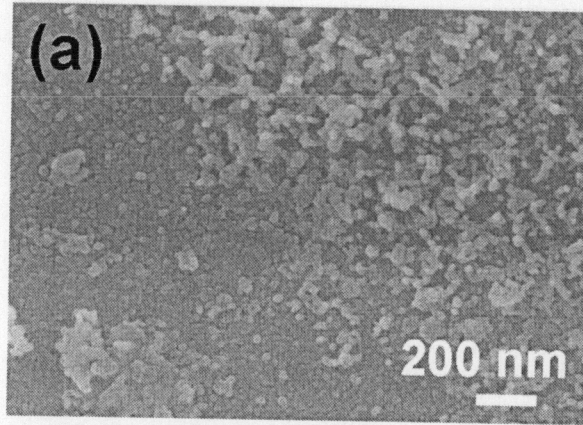
方法，其中乾燥該金屬溶膠的步驟係於 70°C 烘箱，乾燥 1 天以上。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，其中加熱並持溫該先驅粉末係加熱至 650°C，持溫 4 小時以上。
7. 一種鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，至少包含：
混合硝酸釧、硝酸鈣、硝酸鈷、氧化鉑、氧化鈦或氧化鋇粉末以形成一混合粉末；
燒結該混合粉末；
冷卻該燒結後的混合粉末；
乾燥該混合粉末；
加熱並持溫該混合粉末；以及
冷卻該加熱並持溫後的混合粉末，藉以製備該鈣鈦礦氧化物觸媒。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，其中該鈣鈦礦氧化物觸媒之化學組成物至少包含 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoIr}_{0.25}\text{O}_{3.5-\delta}$ 。
9. 如申請專利範圍第 7 項所述之鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，其中燒結該混合粉末的步驟係以每分鐘 5°C 之升溫速率，在空氣氣氛下加熱到 600°C，持溫 4 小時以上。
10. 如申請專利範圍第 7 項所述之鈣鈦礦氧化物觸媒的製備方法，其中加熱並持溫該混合粉末的步驟係該混合粉末加熱到 800°C，持溫 4 小時以上。
11. 一種鈣鈦礦氧化物觸媒，其中該鈣鈦礦氧化物觸媒之化

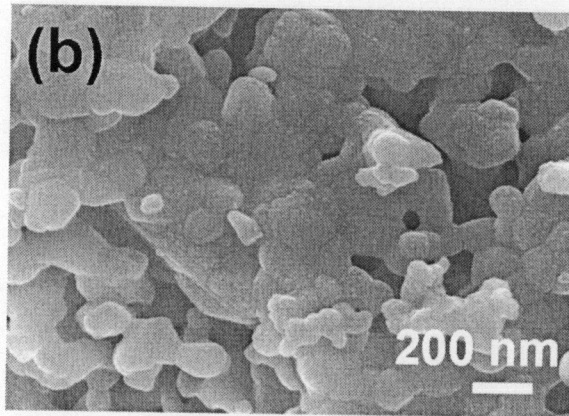
學組成物至少包含 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ ($x=0\sim 1$)。

12. 一種鈣鈦礦氧化物觸媒，其中該鈣鈦礦氧化物觸媒之化學組成物至少包含 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoIr}_{0.25}\text{O}_{3.5-\delta}$ 。

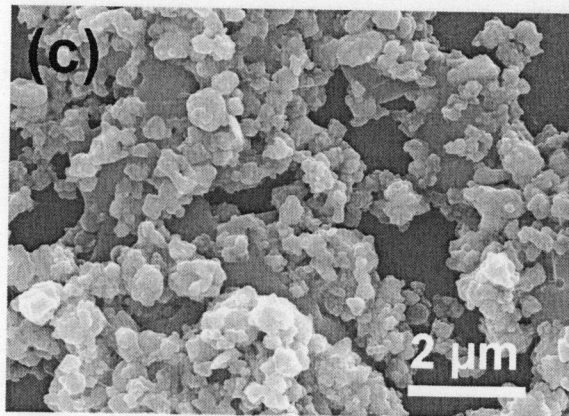
十一、圖式：



第 1(a)圖

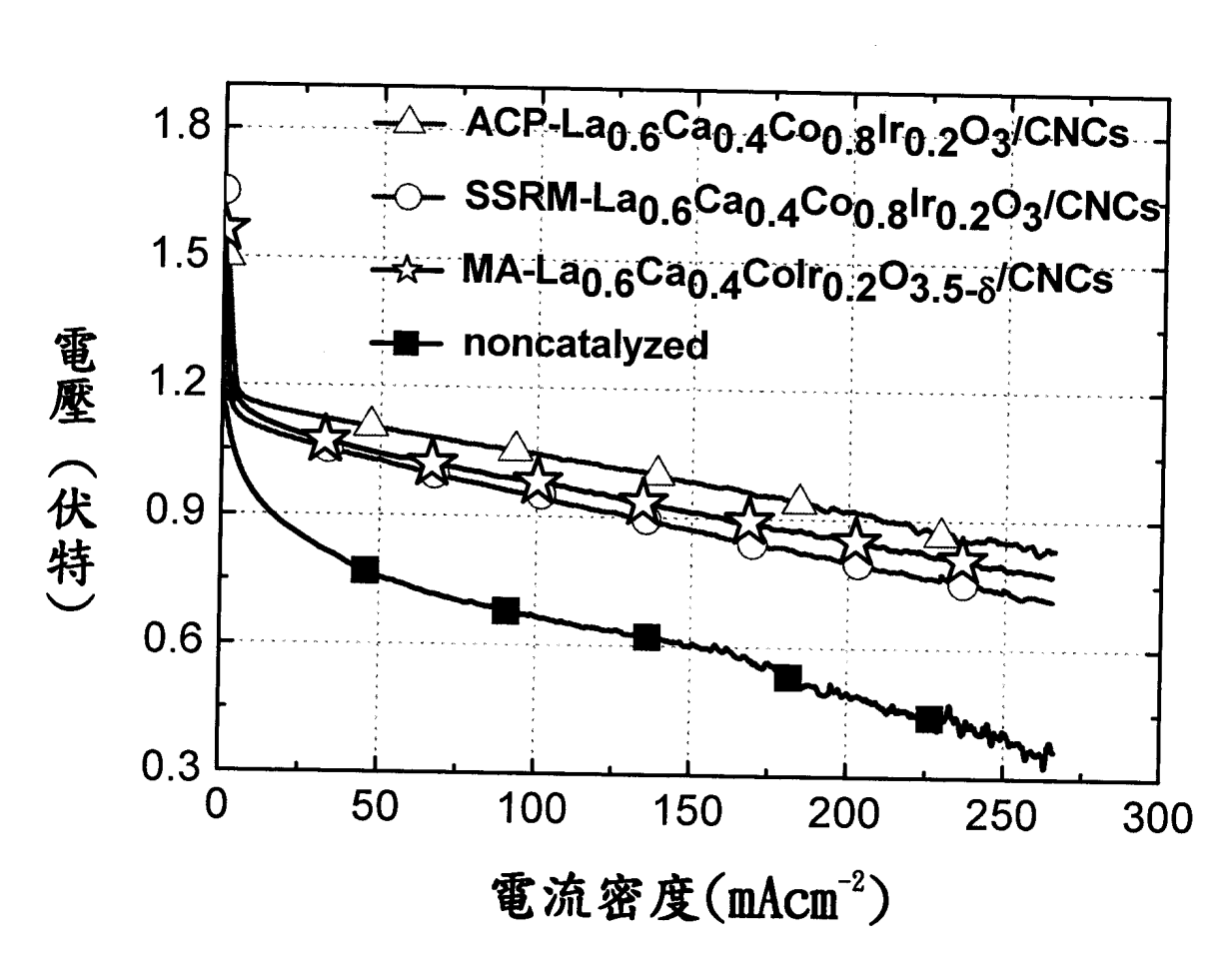


第 1(b)圖

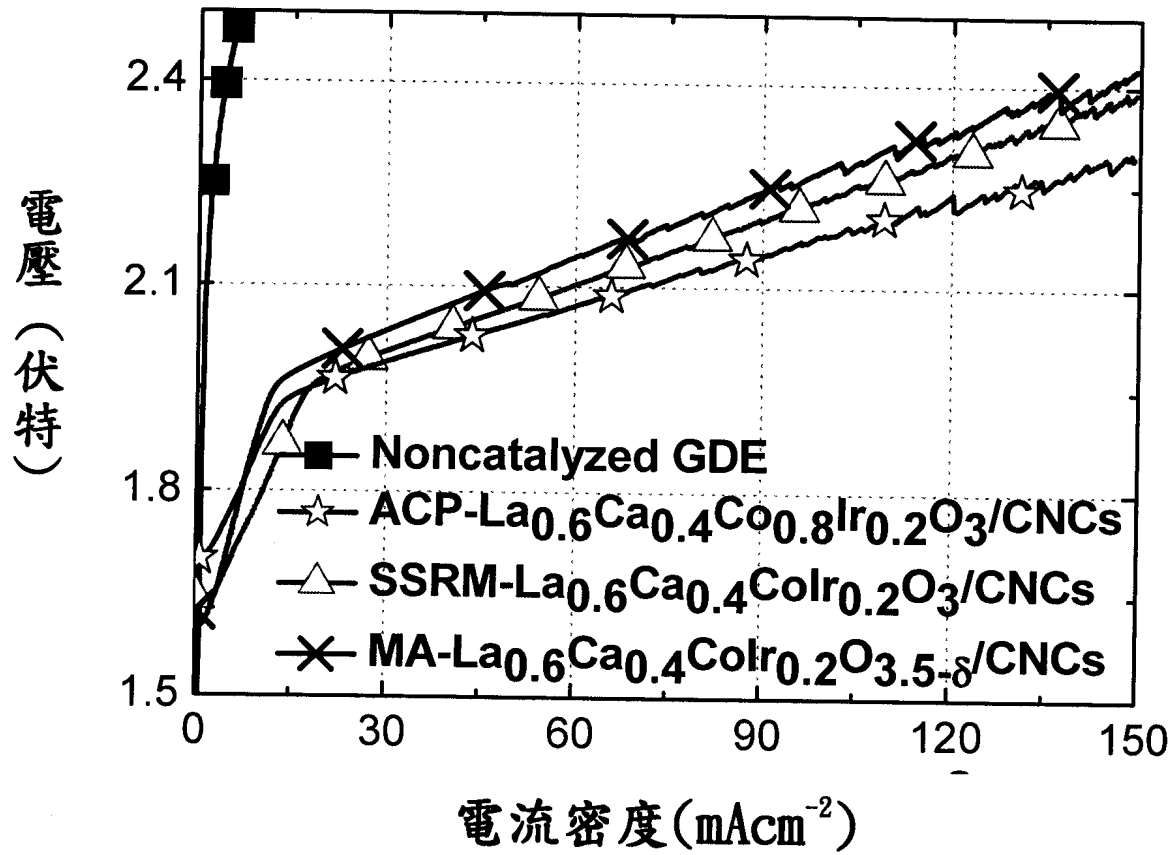


第 1(c)圖

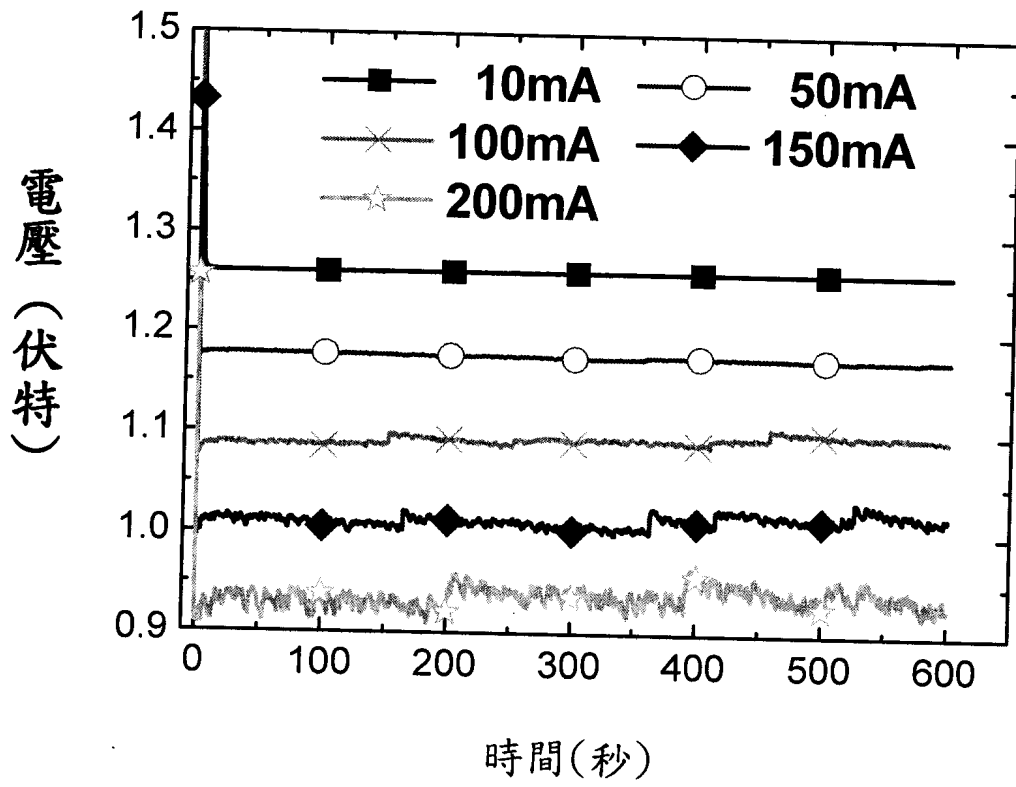
201021910



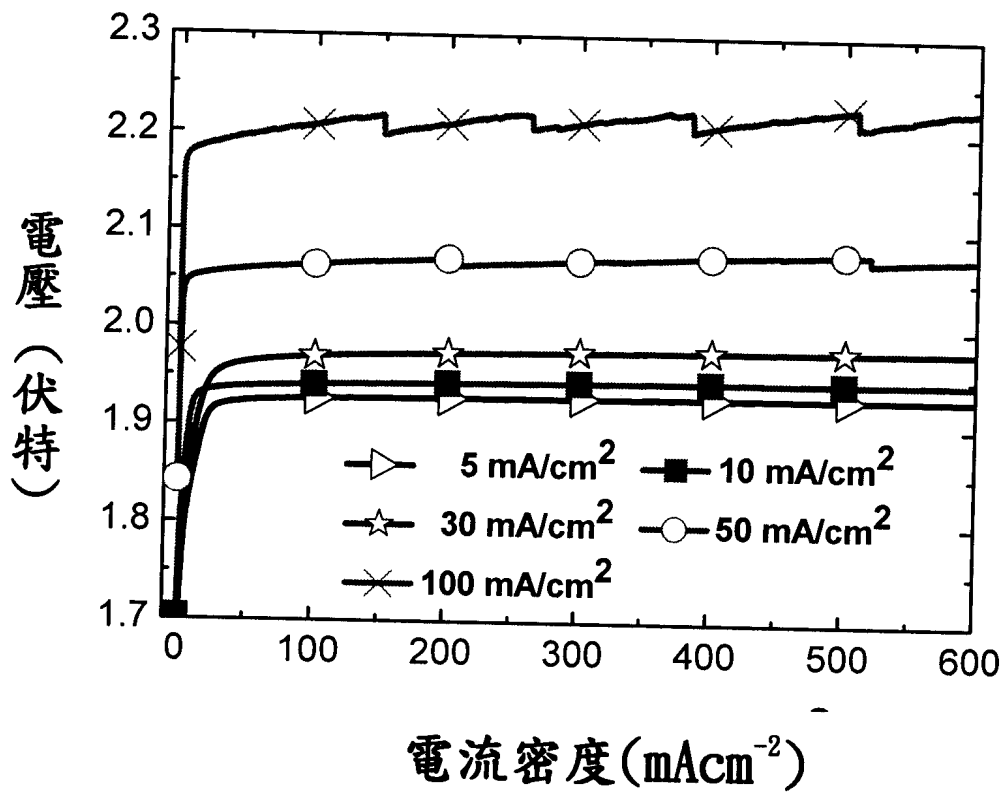
第 2 圖



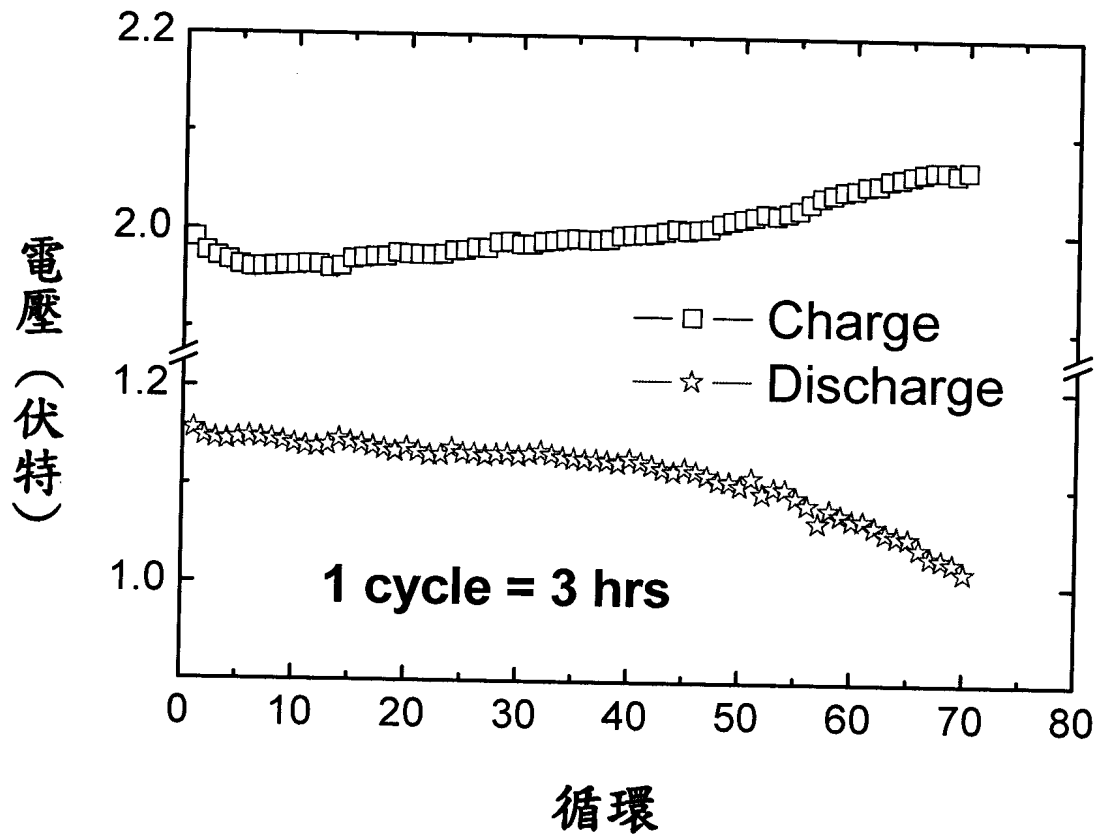
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖