



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101284233 B

(45) 授权公告日 2011.09.21

(21) 申请号 200810091673.7

B01D 53/86(2006.01)

(22) 申请日 2008.04.11

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

104744/07 2007.04.12 JP

322197/07 2007.12.13 JP

EP 1563893 A, 2005.08.17, 实施例 10, 说明书第 21 段.

审查员 杨秀娟

(73) 专利权人 日产自动车株式会社

地址 日本神奈川县

专利权人 雷诺公司

(72) 发明人 菊地博人 菅克雄 中村雅纪

若松广宪 白鸟一幸 宫村利春

池泽纯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

B01J 23/63(2006.01)

B01J 29/74(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

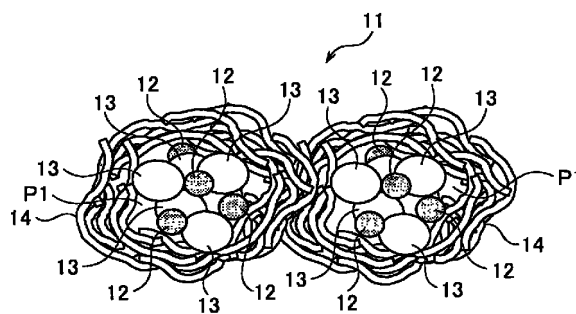
权利要求书 2 页 说明书 50 页 附图 5 页

(54) 发明名称

废气净化用催化剂及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种废气净化用催化剂及其制造方法,所述废气净化用催化剂抑制了贵金属粒子的凝聚,在长时间的使用中具有良好的净化性能。催化剂粉末 11 包含贵金属 12、第一化合物 13 和第二化合物 14。其结构为:第一化合物 13 负载催化剂粉末 11 的贵金属 12,负载了该贵金属 12 的第一化合物 13 之间通过第二化合物 14 彼此隔开。在载体的内面上形成至少一层含这样的催化剂粉末 11 的催化剂层。催化剂层具有微孔,并且在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔中,微孔径 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 $10\%\sim 60\%$ 。



1. 一种废气净化用催化剂,其包括载体和形成于载体内面上的至少一层催化剂层,其中,

所述催化剂层的结构为:所述催化剂层含有催化剂粉末,该催化剂粉末包括贵金属、第一化合物和第二化合物,并且由第一化合物负载催化剂粉末的贵金属,负载了该贵金属的第一化合物之间通过第二化合物彼此隔开;

所述催化剂层具有微孔,并且在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔中,微孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 $10\%\sim 60\%$ 。

2. 权利要求1的废气净化用催化剂,其中,在所述催化剂层中,设微孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的微孔的微孔容积为 A,微孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 B,在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔容积中, B 占 $10\%\sim 60\%$,并且 $B/A \geq 0.1$ 。

3. 权利要求1的废气净化用催化剂,其中,在所述催化剂层中,设微孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的微孔的微孔容积为 A,微孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 B,在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔容积中, B 占 $20\%\sim 60\%$ 。

4. 权利要求1的废气净化用催化剂,其中,在所述催化剂层中,设微孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的微孔的微孔容积为 A,微孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 B,在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔容积中, B 占 $30\%\sim 50\%$ 。

5. 权利要求1的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的微孔容积为 $0.24\text{cm}^3/\text{g}\sim 0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。

6. 权利要求1的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的第一化合物包含 $70\text{wt}\%\sim 85\text{wt}\%$ 的 CeO_2 和 $15\text{wt}\%\sim 30\text{wt}\%$ 的 ZrO_2 。

7. 权利要求1的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的第一化合物包含 $90\text{wt}\%\sim 99\text{wt}\%$ 的 ZrO_2 和 $1\text{wt}\%\sim 10\text{wt}\%$ 的 La_2O_3 。

8. 权利要求1的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的第二化合物包含氧化铝。

9. 权利要求1的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的第二化合物是含有 $5\text{wt}\%\sim 15\text{wt}\%$ 的 CeO_2 、 $3\text{wt}\%\sim 10\text{wt}\%$ 的 ZrO_2 的氧化铝。

10. 权利要求1的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的第二化合物是含有 $3\text{wt}\%\sim 10\text{wt}\%$ 的 La_2O_3 的氧化铝。

11. 权利要求1至10任一项的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的贵金属为选自 Pt、Pd 和 Rh 中的至少一种。

12. 权利要求1的废气净化用催化剂,其中,在载体内面上形成多层所述催化剂层。

13. 权利要求12的废气净化用催化剂,其中,在比所述催化剂层更靠近载体内面的一侧具备不含贵金属的衬底层。

14. 权利要求13的废气净化用催化剂,其中,所述衬底层包含氧化铝和烃类吸附性化合物中的至少一种。

15. 权利要求12的废气净化用催化剂,其中,在所述多层催化剂层中的位于载体内面侧的催化剂层的催化剂粉末中,贵金属为 Pt 和 Pd 中的至少一种,第一化合物为权利要求6所述的第一化合物,第二化合物为权利要求9所述的第二化合物。

16. 权利要求12的废气净化用催化剂,其中,在所述多层催化剂层中位于载体内面侧的催化剂层的催化剂粉末中,贵金属为 Pt 和 Pd 中的至少一种,第一化合物为权利要求6所

述的第一化合物,第二化合物为权利要求 10 所述的第二化合物。

17. 权利要求 12 的废气净化用催化剂,其中,在所述多层催化剂层中位于表面侧的催化剂层的催化剂粉末中,贵金属为 Rh,第一化合物为权利要求 7 所述的第一化合物,第二化合物为权利要求 8 所述的第二化合物。

18. 权利要求 17 的废气净化用催化剂,其中,在所述多层催化剂层中位于表面侧的催化剂层的催化剂粉末中,负载了贵金属的第一化合物为 40wt%~75wt%,第二化合物为 25wt%~60wt%。

19. 权利要求 1 的废气净化用催化剂的制造方法,该方法包括:制备催化剂粉末的步骤,和在载体内面上形成该催化剂粉末的步骤,其中:

所述制备催化剂粉末的步骤包括:

在第一化合物上负载贵金属的步骤,和

将第二化合物或第二化合物的前体分散在水中进行浆料化的步骤,和

然后将负载了贵金属的第一化合物分散在所述第二化合物的浆料中,在干燥后进行烧结而获得催化剂粉末的步骤;

所述在载体内面上形成催化剂粉末的步骤包括:

在获得的催化剂粉末中加入烧结时会消失的化合物,浆料化,涂敷于载体,然后干燥、烧结,形成催化剂层的微孔中具有 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的催化剂层的步骤。

废气净化用催化剂及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废气净化用催化剂及其制造方法,所述废气净化用催化剂适用于对内燃机排放的废气进行净化。

背景技术

[0002] 废气净化用催化剂一般是在由金属氧化物构成的粒子表面负载贵金属粒子而成,其通过该贵金属粒子氧化废气中的有害成分例如未燃烧烃类(HC)、一氧化碳(CO),将其转化为无害成分即水和CO₂气体。

[0003] 近年来,对汽车废气的限制越来越严格,同时也要求废气净化用催化剂对上述的未燃烧烃类(HC)、一氧化碳(CO)进行更高效的净化。为了适应这种要求,进行了各种改进。例如,利用催化剂的净化能力一般随贵金属粒子表面积的增加而提高这一现象,通过减小废气净化用催化剂中的贵金属粒子的粒径来增大该贵金属粒子的表面积,以增大表面能,提高废气净化用催化剂的性能。

[0004] 此时,废气净化用催化剂的贵金属粒子在初期阶段为数nm以下的超微粒子状态。但是,存在的问题是:废气净化用催化剂在实际使用中,随着其暴露于高温的氧化氛围气中,贵金属粒子的表面被氧化,相邻的贵金属粒子彼此凝聚、合并,粗大化为数十nm,贵金属粒子的表面积降低,有害物质的净化率随时间降低。

[0005] 为防止贵金属的凝聚,在某些废气净化用催化剂中,使贵金属粒子均匀分散于整个催化剂层,所述催化剂层是在蜂窝状地贯通了许多微细孔的载体的内面上形成的,关于这样的废气净化用催化剂,有下述的制造催化剂粉末的方法:混合贵金属胶体与金属醇盐,水解该金属醇盐来制造催化剂粉末(专利文献1)。

[0006] 此外,为了防止因粗大化引起的所述贵金属粒子的表面积降低、实现更高活性化,作为可以制造大表面积贵金属粒子的制造方法,正在开发反胶束法。在该反胶束法的制造步骤的过程中,制备形成了含贵金属粒子原料的水溶液的反胶束的乳液溶液,在该反胶束中微粒化的贵金属析出后,破坏反胶束,经过对所得沉淀物进行过滤、干燥、粉碎、烧结各步骤,制成催化剂。

[0007] 关于反胶束法,有下述的制造耐热性催化剂的方法,将胶束内部含有贵金属胶体水溶液的反胶束溶液、胶束内部含有金属氢氧化物水溶液的反胶束溶液和金属醇盐混合,烧结所得的混合物(专利文献2)。此外,还有下述的高耐热性催化剂的制造方法,该方法包括调制使贵金属盐水溶液和至少一种以上的作为助催化剂成分的金属盐水溶液共存的反胶束溶液的步骤(专利文献2)。

[0008] 专利文献1:特开2000-15097号公报

[0009] 专利文献2:特开2005-111336号公报

[0010] 专利文献3:特开2005-185969号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,采用由贵金属胶体和金属醇盐的混合物制造催化剂的方法得到的废气净化用催化剂,虽然贵金属的粗大化得以改善,但催化剂粉末的微孔容积小,此外,将催化剂粉末涂敷于载体上而形成的催化剂层非常致密,废气难以在催化剂层内扩散。

[0013] 此外,采用应用反胶束法的方法得到的废气净化用催化剂,制造步骤繁琐,制造成本上升,因此,在产量方面存在问题。

[0014] 解决课题的方法

[0015] 本发明的废气净化用催化剂的要点在于:其结构为包括载体和形成于载体的内面上的至少一层催化剂层,所述催化剂层含有催化剂粉末,该催化剂粉末包含贵金属、第一化合物和第二化合物,并且由第一化合物负载催化剂粉末的贵金属,该负载了贵金属的第一化合物之间通过第二化合物彼此隔开;所述催化剂层具有微孔,并且在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔中,微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 $10\% \sim 60\%$ 。

[0016] 此外,本发明的废气净化用催化剂制造方法的要点在于:其用于制造上述本发明的废气净化用催化剂,该方法包括制备催化剂粉末的步骤,和在载体内面上形成该催化剂粉末的步骤,其中,所述制备催化剂粉末的步骤包括:在第一化合物上负载贵金属的步骤,和将第二化合物或第二化合物的前体分散在水中进行浆料化的步骤,和然后将负载了贵金属的第一化合物分散在所述第二化合物的浆料中、在干燥后进行烧结而获得催化剂粉末的步骤;所述在载体内面上形成催化剂粉末的步骤包括:在获得的催化剂粉末中加入烧结时会消失的化合物,浆料化,涂敷于载体,然后干燥、烧结,形成催化剂层的微孔中在 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的区域内具有微孔的催化剂层的步骤。

[0017] 发明效果

[0018] 根据本发明的废气净化用催化剂,可以确保废气的扩散性,将催化剂活性维持在高水平。

[0019] 根据本发明的废气净化用催化剂的制造方法,可以按设计来制造本发明的废气净化用催化剂。

附图说明

[0020] 图 1(a) 和 (b) 是形成有本发明的废气净化用催化剂载体的说明图。

[0021] 图 2(a) 和 (b) 是本发明的废气净化用催化剂的示意图。

[0022] 图 3 是本发明涉及的废气净化用催化剂的催化剂层细孔分布曲线的示意曲线图。

[0023] 图 4 是示出实施例中样品的 HC 的 T50 结果的图表。

[0024] 图 5 是示出实施例中样品的 HC 的 T50 结果的图表。

[0025] 图 6 是示出实施例中样品的 HC 的 T50 结果的图表。

[0026] 图 7 是示出实施例中样品的 HC 的 T50 结果的图表。

[0027] 图 8 是示出实施例中样品的 HC 的 T50 结果的图表。

[0028] 图 9 是示出实施例中样品的 HC 的 T50 结果的图表。

[0029] 图 10 是示出实施例中样品的 HC 的 T50 结果的图表。

[0030] 图 11 是示出实施例中样品的 HC 的 T50 结果的图表。

[0031] 符号说明

- [0032] 1 载体
- [0033] 10 催化剂层
- [0034] 11 催化剂粉末
- [0035] 12 贵金属
- [0036] 13 第一化合物
- [0037] 14 第二化合物

具体实施方式

[0038] 以下,结合附图说明本发明的废气净化用催化剂的实施方式。

[0039] 图1为说明将本发明的废气净化用催化剂负载于载体的情况的附图。作为一个例子,在图1(a)中以示意的立体图表示载体1,其基本上为圆筒形状,由陶瓷等耐热性材料构成,具有呈蜂窝状由一个侧面贯通至另一侧面的多个微细孔。图1(a)中B区域表示的该载体1的一个孔的扩大截面图如图1(b)所示。如图1(b)所示,围成载体1的一个孔的内面1a上形成有催化剂层10。并且,图1(a)示出的载体1的外形、微细孔的尺寸及图1(b)示出的催化剂层10的厚度,与实际的载体1及催化剂层10不同,这是为了便于理解本发明。因而,本发明的废气净化用催化剂并不受限于图1(a)示出的载体1的外形、微细孔的尺寸及图1(b)示出的催化剂层10的厚度。

[0040] 本实施方式的废气净化用催化剂具备至少一层该催化剂层10。该催化剂层10含有催化剂粉末。使用图2说明本发明的催化剂粉末的结构。图2(a)、图2(b)为本发明的废气净化用催化剂的催化剂粉末的模式图。如图2(a)、图2(b)所示,催化剂粉末11包含贵金属12、第一化合物13和第二化合物14,并且其结构为:第一化合物13负载该贵金属12,负载了该贵金属12的第一化合物13的单个或聚集体之间通过第二化合物14彼此隔开。在本发明的废气净化用催化剂中,具有此类结构的催化剂粉末的催化剂层10具有含催化剂粉末的微孔P1及作为催化剂粉末间的空隙的微孔P2,在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔中,微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 $10\% \sim 60\%$ 。

[0041] 图1及图2所示的本实施方式的废气净化用催化剂中,关于催化剂层10中含有的催化剂粉末11,如图2所示,由第一化合物13负载贵金属12。由此,该第一化合物13用作与贵金属12化学结合的固着剂(アンカー材)。因此,第一化合物13抑制贵金属12的移动。此外,负载了该贵金属12的第一化合物13周围包覆有氧化铝等第二化合物14。由此,第二化合物14在物理上抑制了贵金属12脱离第一化合物13并移动。而且,该第二化合物14将第一化合物13之间物理地隔开,抑制该第一化合物13之间移动、接触而发生凝聚,其结果,抑制负载于该第一化合物13的贵金属12发生凝聚。

[0042] 对于具有上述结构的催化剂粉末11,废气必须扩散到达贵金属12,发明人等发现:在催化剂粉末11中覆盖贵金属12及第一化合物13的第二化合物14必须要有一定范围的空隙。具体而言,催化剂的初期微孔容积为 $0.24\text{cm}^3/\text{g} \sim 0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 左右。催化剂的初期微孔容积如果不足 $0.24\text{cm}^3/\text{g}$ 左右,则废气的气体扩散性不充分;此外,如果超过 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 左右,则气体扩散性不会发生变化。

[0043] 此外,就具备诸如上述结构的催化剂粉末11的催化剂层10而言,本实施方式的废气净化用催化剂的要件是:该催化剂层具有微孔,并且在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔中,

微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 $10\% \sim 60\%$ 。

[0044] 图 3 为本发明的废气净化用催化剂的催化剂层的微孔分布曲线的示意图。在图 3 所示的微孔分布曲线中,微孔径超过 $1\mu\text{m}$ 的范围的微孔容积是由表面瑕疵、皸裂(クラック)等引起的,并不表示催化剂层的微孔。因而,催化剂层的微孔由微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔容积示出。本实施方式的废气净化用催化剂在微孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的范围和微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的范围分别具有微孔容积的峰。微孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的范围的微孔容积的峰可以认为是图 2(b) 所示的催化剂粉末所具有的微小微孔 P1。此外,微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的范围的微孔容积的峰可以认为是图 2(b) 所示的作为催化剂粉末间的空隙的微孔 P2。在本发明中,微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 $10\% \sim 60\%$,这样可以充分确保作为催化剂粉末间空隙的微孔 P2。由此,充分确保气体在催化剂层内扩散的路径(通路),故可以提高气体扩散性能。并且,图 3 中虚线所示的现有技术中,只在微孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的范围具有单一的微孔容积的峰。总之,现有技术中在微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的范围不具有微孔容积的峰。这样的现有技术中,微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积不足 10% ,其催化剂层致密,废气难以在催化剂层内扩散。

[0045] 在本实施方案的废气净化用催化剂中,当将该催化剂粉末 11 涂敷于载体 1 制成催化剂层 10 时,为了使废气从催化剂层 10 的表面扩散至涂敷而成的催化剂层 10 的深处,限定下述范围:在催化剂层 10 的微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔中,微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔必须占 $10\% \sim 60\%$ 。当微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积处于 $10\% \sim 60\%$ 的范围时,可以获得优良的催化剂性能。如果微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的范围的微孔的微孔容积不足微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔的微孔容积的 10% ,则气体未充分扩散,存在下述隐患:无法得到通过本发明的催化剂粒子结构所能获得的充分的催化剂性能提高效果。此外,在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔中,如果微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积超过微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔的微孔容积的 60% ,虽然在气体扩散方面没有问题,但存在下述隐患:扩散层中的空隙的量过多,该扩散层的强度下降。

[0046] 所述催化剂层中,设微孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的微孔的微孔容积为 A,微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 B,则优选 B 为微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔容积的 $10\% \sim 60\%$,且 $B/A \geq 0.1$ 。B/A 为 0.1 以上,则催化剂层中的废气易于流通,可以获得本发明所希望的气体扩散性能的改善效果

[0047] 更优选该微孔径在 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积 (B) 为微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔容积的 $20\% \sim 60\%$ 。处于 $20\% \sim 60\%$ 的范围,可以进一步提高气体扩散性能,提高催化剂性能。

[0048] 更优选该微孔径在 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积 (B) 为微孔径在 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔容积的 $30\% \sim 50\%$ 。处于 $30\% \sim 50\%$ 的范围,可以获得特别良好的气体扩散性能,并可以平衡性良好地兼备良好的催化剂层强度,作为废气净化用催化剂可以实现特别优良的催化剂性能。

[0049] 并且,采用水银压入法等公知方法测定催化剂层的微孔分布,可以考察这样的催化剂层中的微孔径在一定范围的微孔的微孔容积的比例。

[0050] 催化剂粉末 11 中的第一化合物 13,可以包含 $70\text{wt}\% \sim 85\text{wt}\%$ 的 CeO_2 和 $15\text{wt}\% \sim 30\text{wt}\%$ 的 ZrO_2 。当第一化合物 13 主要含 CeO_2 时,第一化合物 13 中,组成为 $70\text{wt}\% \sim 85\text{wt}\%$

的 CeO_2 和 15wt%~30wt% 的 ZrO_2 (总量为 100%) 的化合物适用于废气的净化。特别是,当负载作为贵金属 12 的 Pt 时,与仅用 CeO_2 负载时相比,用含有 CeO_2 和 ZrO_2 的复合化合物进行负载,可以提高性能。这是因为通过含有 ZrO_2 增加了储氧性能。此外,通过采用复合化合物, Pt 与第一化合物 13 的吸附力增强、可以抑制热历程引起的 Pt 的凝聚。含 15wt% 以上的 ZrO_2 可以显著表现出这种采用复合化合物的效果,但 ZrO_2 含量超过 30wt%, 则 CeO_2 的储氧性能变得较弱。

[0051] 此外,第一化合物 13 可以是除 CeO_2 和 ZrO_2 外、还含有 La_2O_3 的复合化合物。

[0052] 催化剂粉末 11 中的第一化合物 13 可以包含 90wt%~99wt% 的 ZrO_2 和 1wt%~10wt% 的 La_2O_3 。当第一化合物 13 主要含 ZrO_2 时,第一化合物 13 中,组成为 ZrO_2 为 90wt%~99wt% 和 La_2O_3 为 1wt%~10wt% (总量为 100%) 的化合物适用于废气的净化。特别是,负载作为贵金属 12 的 Rh 时,与第一化合物 13 仅为 ZrO_2 时的负载相比,用含 ZrO_2 和 La_2O_3 的复合化合物进行负载更为合适。这是因为:第一化合物 13 除 ZrO_2 外还含 La_2O_3 , 这样可以抑制 ZrO_2 的凝聚,从而抑制 Rh 埋没在 ZrO_2 粒子间。含 1wt% 以上的 La_2O_3 可以显著表现出这种采用复合化合物的效果,但含 La_2O_3 超过 10wt%, 则存在下述隐患: La_2O_3 溶出,覆盖 Rh。

[0053] 催化剂粉末 11 中的第二化合物 14 优选包含氧化铝。为了废气的净化,废气必须通过第二化合物 14 扩散至贵金属,而氧化铝特别是 γ -氧化铝为多孔物质,其气体扩散性能良好,此外,其耐热性也优秀,因此适合用于第二化合物 14。

[0054] 催化剂粉末 11 中的第二化合物 14 可以是含 5wt%~15wt% 的 CeO_2 、3wt%~10wt% 的 ZrO_2 的氧化铝。氧化铝中含 CeO_2 、 ZrO_2 , 可以抑制催化剂历经长时间后的性能下降。这是因为:在氧化铝中加入 CeO_2 、 ZrO_2 , 可以抑制 γ -氧化铝转变为 α -氧化铝,由此可以抑制热历程引起的氧化铝的劣化(烧结现象)。氧化铝中含有 CeO_2 和 ZrO_2 之一即可抑制催化剂历经长时间后的性能下降,但含有 CeO_2 和 ZrO_2 两者可以更有效地抑制催化剂历经长时间后的性能下降。氧化铝中 CeO_2 及 ZrO_2 的含有量优选在 CeO_2 为 5wt%~15wt%、 ZrO_2 为 3wt%~10wt% 的范围,如果未达到所述范围的下限,则缺乏添加 CeO_2 、 ZrO_2 的效果,此外如果超过所述范围的上限,则存在下述隐患:催化剂历经长时间后的性能下降反而更严重。

[0055] 催化剂粉末 11 中的第二化合物 14 可以为含 3wt%~10wt% 的 La_2O_3 的氧化铝。氧化铝中含 La_2O_3 , 可以抑制催化剂历经长时间后的性能下降。这是因为:在氧化铝中加入 La_2O_3 , 可以抑制热历程引起的氧化铝的劣化(烧结现象)。氧化铝中的 La_2O_3 含量如果不足 3wt%, 则缺乏添加 La_2O_3 的效果,此外,如果超过 10wt%, 则存在下述隐患:催化剂历经长时间后的性能下降反而更严重。因而,氧化铝中的 La_2O_3 的含量优选为 3wt%~10wt% 的范围。

[0056] 催化剂粉末 11 中的贵金属 12 优选为选自 Pt、Pd 及 Rh 中的至少一种。Pt、Pd 及 Rh 均为对废气具有催化剂活性的金属,适合用作贵金属 12,所述贵金属 12 负载于适合作为第一化合物 13 的化合物 Ce-Zr-Ox、Zr-LaOx 上。

[0057] 可以在载体 1 的内面 1a 上形成一层含如上述的催化剂粉末 11 的催化剂层 10,但优选在载体 1 的内面 1a 上形成贵金属种类不同的多个层。特别优选的方式是在载体 1 的内面 1a 上形成后述的衬底层,在该基底层上形成贵金属种类不同的两层催化剂层。通过形成贵金属种类不同的多个层,各催化剂层中所含的贵金属分别发挥优良的废气净化性能,作为形成于载体 1 上的催化剂整体,可以有效地净化废气。

[0058] 当在载体 1 的内面 1a 上形成多层催化剂层 10 时,优选在载体 1 的内面 1a 和催化剂层 10 之间具有不含贵金属的衬底层。通过在与催化剂层 10 相比更靠近载体 1 的内面 1a 侧具有不含贵金属的衬底层,该衬底层填理由载体 1 的内面 1a 所围出的四边形截面的一个孔(セル)的四角(四隅)。因而,在多层催化剂中,与该衬底层相接触的催化剂层的厚度均一,可以有效地发挥这些催化剂层的废气净化作用。

[0059] 该基底层优选包含氧化铝及烃类吸附性化合物中的至少一种。氧化铝为负载催化剂层中的贵金属的一般材料,可以合适地用作不含贵金属的衬底层。此外,以烃类吸附性化合物为衬底层,可以在汽油发动机启动时,由该衬底层的烃类吸附性化合物吸附包含于该废气中的烃类。因而,可以提高所谓冷启动时的废气净化性能。该烃类吸附性化合物的例子有沸石、中间多孔二氧化硅(メソポーラスシリカ)。

[0060] 当在载体 1 的内面 1a 上形成多层催化剂层 10 时,包含于载体内面侧的催化剂层中的催化剂粉末构成的适宜组合为:贵金属为 Pt 及 Pd 中的至少一种、第一化合物包含 70wt%~85wt%的 CeO_2 和 15wt%~30wt%的 ZrO_2 、第二化合物为含 5wt%~15wt%的 CeO_2 、3wt%~10wt%的 ZrO_2 的氧化铝。当载体的内面上无衬底层、且形成两层催化剂层时,载体内面侧的催化剂层是指载体内面侧的第一层催化剂层;当在载体的内面上形成衬底层、且在该衬底层上形成两层催化剂层即合计在载体的内面上形成三个层时,载体内面侧的催化剂层是指这三个层中的中间层(两层催化剂层中的载体内面侧的一层)。该内面侧的催化剂层的催化剂粉末采用这样的贵金属、第一化合物及第二化合物的组合,可以充分发挥 Pt 及 Pd 的催化剂性能,因此是优选的。

[0061] 当在载体 1 的内面 1a 上形成多层催化剂层 10 时,包含于载体内面侧的催化剂层的催化剂粉末的构成的其它适宜组合为:贵金属为 Pt 及 Pd 中的至少一种,第一化合物包含 70wt%~85wt%的 CeO_2 和 15wt%~30wt%的 ZrO_2 ,第二化合物为含 3wt%~10wt%的 La_2O_3 的氧化铝。以含 3wt%~10wt%的 La_2O_3 的氧化铝代替上述的含 5wt%~15wt%的 CeO_2 、3wt%~10wt%的 ZrO_2 的氧化铝作为内面侧所包含的催化剂层的催化剂粉末的第二化合物,这样的组合同样可以充分发挥 Pt 及 Pd 的催化剂性能,因此是优选的。

[0062] 当在载体 1 的内面 1a 上形成多层催化剂层 10 时,包含于载体表面侧的催化剂层的催化剂粉末的构成的适宜组合为:贵金属为 Rh、第一化合物由 90wt%~99wt%的 ZrO_2 和 1wt%~10wt%的 La_2O_3 、第二化合物为氧化铝。当载体的内面上无衬底层、且形成两层催化剂层时,载体表面侧的催化剂层是指远离载体内面的那一侧的第二层催化剂层;当在载体的内面上形成基底层、且在该基底层上形成两层催化剂层即合计在载体的内面上形成三个层时,载体表面侧的催化剂层是指这三个层中的最表层(两层催化剂层中的表面侧的一层)。该表面侧的催化剂层的催化剂粉末采用这样的贵金属、第一化合物及第二化合物的组合,可以充分发挥 Rh 的催化剂性能,因此是优选的。

[0063] 上述表面侧的催化剂层的催化剂粉末中,负载了贵金属的第一化合物优选为 40wt%~75wt%、第二化合物优选为 25wt%~60wt%。第一化合物和第二化合物的含量比在上述范围,表面侧的催化剂层可以有效地净化废气。

[0064] 下面,对本发明的废气净化用催化剂的适宜制造方法的一例进行说明。该制造方法的例子包括制备催化剂粉末的步骤和在载体的内面上形成该催化剂粉末的步骤。

[0065] 其中,所述制备催化剂粉末的步骤包括:在第一化合物上负载贵金属的步骤,和将

第二化合物或第二化合物的前体分散在水中、视需要在其中溶解铈化合物、锆化合物及镧化合物中的至少一种化合物并进行浆料化的步骤,以及,然后将负载了贵金属的第一化合物分散在所述第二化合物的浆料中、在干燥后进行烧结而获得催化剂粉末的步骤。

[0066] 在所述的第一化合物上负载贵金属的步骤中,将贵金属负载于第一化合物的负载方法可以采用公知方法,没有特别限定。例如,可以适用含浸法等。

[0067] 与所述在第一化合物上负载贵金属的步骤分开地进行下述步骤:将第二化合物或第二化合物的前体分散在水中,视需要在其中溶解铈化合物、锆化合物及镧化合物中的至少一种化合物,进行浆料化。该步骤与在第一化合物上负载贵金属的步骤之间不存在相互顺序。分散于水中的可以是第二化合物,也可以是第二化合物的前体。此外,当欲制造的催化剂中的第二化合物为含铈、锆、镧的化合物时,在分散了第二化合物或第二化合物的前体的水中溶解铈化合物、锆化合物及镧化合物中的至少一种化合物。

[0068] 将负载了贵金属的第一化合物分散在所述第二化合物或其前体的浆料中,所述浆料视需要溶解了铈化合物、锆化合物及镧化合物中的至少一种。这样的分散处理,即碎解负载了贵金属的第一化合物的凝聚体,并将其分散于第二化合物中的处理,可以采用使用有机化合物分散剂的方法。此外,也可以采用匀浆机、由高速搅拌获得的研磨力(ブリカ)的物理方法。

[0069] 上述分散处理后,进行干燥。干燥方法可以是诸如使用了喷雾干燥机的方法、真空冷冻干燥法等,但应保持以第二化合物覆盖负载了贵金属的第一化合物的状态,并且确保必要的微孔容积即 $0.24\text{cm}^3/\text{g} \sim 0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0070] 其后,进行烧结从而得到催化剂粉末。烧结条件按一般的的废气净化用催化剂的烧结条件即可。

[0071] 在上述的催化剂粉末制备步骤后,在载体的内面上形成催化剂粉末作为催化剂层。该形成步骤包括下述步骤:在获得的催化剂粉末中加入烧结时会消失的化合物,浆料化,涂敷于载体,然后干燥、烧结,形成催化剂层的微孔中在 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的区域内具有微孔的催化剂层的步骤。

[0072] 经过该步骤的形成的催化剂层有必要是下述催化剂层,在催化剂层的微孔中,在 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的区域的微孔占一定比例。为此,制备下述浆料:当将上述催化剂粉末浆料化、涂敷于载体时,在浆料中加入在涂敷后的烧结时会消失的化合物(以下称“消失化合物”)。加入的消失化合物在将制备的浆料涂敷于载体后进行烧结时消失。其中消失的部分有效参与了催化剂层中微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的形成。作为该消失化合物,可以是任意的物质,只要其在烧结时消失即可,例如有树脂粉末、淀粉、炭黑、活性炭等。消失化合物可以使用粒径 $1\mu\text{m}$ 以下的粉末,此外,也可以使用粒径 $1\mu\text{m}$ 以上的粉末,因为其在浆料制备时会被粉碎为粒径 $1\mu\text{m}$ 以下。此外,还可以使用诸如甲基纤维素的液状物。

[0073] **实施例**

[0074] 实施例 1 ~ 8 为形成于载体上的催化剂层的 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的比例不同的例子。

[0075] (实施例 1)

[0076] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备了负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子

A)。

[0077] 在烧杯中加入 118.42g 针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi \times 100\text{nm}$) (含水 24%), 使之分散于水中, 用酸进行解胶 (解膠), 然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 a-1, 其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0078] 将 168g 该粉末 a-1、7g 勃姆石氧化铝和 9.21g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-1, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-1)。

[0079] 接着, 对平均粒径 20nm 的铈钨复合氧化物粒子含浸硝酸铈, 制备了负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g (含水 24%), 使之分散于水中, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的粒子 B, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备用氧化铝包覆了粒子 B 得到的粉末 b-1。

[0080] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 9.21g 活性炭粉末加入球磨, 其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-1)。

[0081] 将浆料 a-1 涂敷于直径 36ϕ (即 36mm)、400 孔 (セル) 6 密耳 (ミル) (即, 蜂窝的壁厚为 6/1000 英寸, 1 平方英寸上有 400 个孔) 的蜂窝载体 (容量 0.04L) 上, 干燥、烧结, 制成了涂敷了 140g/L (即, 每 1L 蜂窝载体上附着的浆料中的粉末量为 140g) 的催化剂层。其后, 涂敷浆料 b-1, 干燥、烧结, 制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 1 的样品。所得的实施例 1 的样品为分别负载了 Pt : 0.5712g/L、Rh : 0.2344g/L 的催化剂。

[0082] (实施例 2)

[0083] 作为第一化合物, 使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂, 制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子 (此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0084] 在烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi \times 100\text{nm}$) 118.42g (含水 24%), 使之分散于水中, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备粉末 a-1, 其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0085] 将 168g 该粉末 a-1、7g 勃姆石氧化铝和 19.44g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-1, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-2)。

[0086] 接着, 在平均粒径 20nm 的铈钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈, 制备负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g (含水 24%), 使之分散于水中, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的粒子 B, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 b-1, 其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0087] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 19.44g 活性炭粉末加入球磨, 其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-2)。

[0088] 将浆料 a-2 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L), 干燥、烧结,

制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-2,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 2 的样品。所得的实施例 2 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0089] (实施例 3)

[0090] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0091] 在烧杯中加入针状勃姆石 (10nm ϕ $\times$ 100nm) 118.42g(含水 24%),使之分散于水中,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备粉末 a-1,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0092] 将该 168g 粉末 a-1、7g 勃姆石氧化铝和 33.33g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-1,制成了平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 a-3)。

[0093] 接着,在平均粒径 20nm 的锆铈复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),使之分散于水中,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0094] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 33.33g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 b-3)。

[0095] 将浆料 a-3 涂敷于直径 36 ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-3,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 3 的样品。所得的实施例 3 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0096] (实施例 4)

[0097] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0098] 在烧杯中加入针状勃姆石 (10nm ϕ $\times$ 100nm) 118.42g(含水 24%),使之分散于水中,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-1,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0099] 将 168g 该粉末 a-1、7g 勃姆石氧化铝和 46.51g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-1,制成平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 a-4)。

[0100] 接着,在平均粒径 20nm 的锆铈复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备了负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),使之分散于水中,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行

干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0101] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 46.51g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-4)。

[0102] 将浆料 a-4 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-4,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 4 的样品。所得的实施例 4 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0103] (实施例 5)

[0104] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈钴复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈钴复合氧化物粒子(此为铈钴复合氧化物粒子 A)。

[0105] 在烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$) 118.42g(含水 24%),使之分散于水中,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的铈钴复合氧化物粒子 A,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-1,其中用氧化铝包覆了铈钴复合氧化物粒子 A。

[0106] 将 168g 该粉末 a-1、7g 勃姆石氧化铝和 61.48g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-1,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-5)。

[0107] 接着,在平均粒径 20nm 的钴钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备了负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),使之分散于水中,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0108] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和活性炭粉末 61.48g 加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-5)。

[0109] 将浆料 a-5 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-5,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 5 的样品。所得的实施例 5 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0110] (实施例 6)

[0111] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈钴复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈钴复合氧化物粒子(此为铈钴复合氧化物粒子 A)。

[0112] 在烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$) 118.42g(含水 24%),使之分散于水中,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的铈钴复合氧化物粒子 A,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-1,其中用氧化铝包覆了铈钴复合氧化物粒子 A。

[0113] 将 168g 该粉末 a-1、7g 勃姆石氧化铝和 75g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中

加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-1,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-6)。

[0114] 接着,在平均粒径 20nm 的铅铈复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814%铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),使之分散于水中,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0115] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 75g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-6)。

[0116] 将浆料 a-6 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-6,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 6 的样品。所得的实施例 6 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0117] (实施例 7)

[0118] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈铅复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合钯,制备了负载了 0.85% Pd 的铈铅复合氧化物粒子(此为铈铅复合氧化物粒子 A2)。

[0119] 在烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$) 118.42g(含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的铈铅复合氧化物粒子 A2,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-2,其中用氧化铝包覆了铈铅复合氧化物粒子 A2。

[0120] 将 168g 该粉末 a-2、7g 勃姆石氧化铝和 33.3g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-2,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-7)。

[0121] 接着,在平均粒径 20nm 的铅铈复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814%铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0122] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 33.3g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-7)。

[0123] 将浆料 a-7 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-7,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 7 的样品。所得的实施例 7 的样品为分别负载了 Pd :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0124] (实施例 8)

[0125] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈铅复合氧化物粒子。对该粒子含浸二硝基二氨合钯,制备负载了 0.85% Pd 的铈铅复合氧化物粒子(此为铈铅复合氧化物粒子 A2)。

[0126] 在烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm } \phi \times 100\text{nm}$) 118.42g (含水 24%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的铈钴复合氧化物粒子 A2, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 a-2, 其中用氧化铝包覆了铈钴复合氧化物粒子 A2。

[0127] 将 168g 该粉末 a-2、7g 勃姆石氧化铝和 46.51g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-2, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-8)。

[0128] 接着, 对平均粒径 20nm 的铈钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈, 制备负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g (含水 24%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的粒子 B, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 b-1, 其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0129] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 46.51g 活性炭粉末加入球磨。然后, 加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-8)。

[0130] 将浆料 a-8 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L), 干燥、烧结, 制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后, 涂敷浆料 b-8, 干燥、烧结, 制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 8 的样品。所得的实施例 8 的样品为分别负载了 Pd : 0.5712g/L、Rh : 0.2344g/L 的催化剂。

[0131] 实施例 9 ~ 14 为催化剂粉末的微孔容积不同的例子。

[0132] (实施例 9)

[0133] 作为第一化合物, 使用平均粒径 30nm 的铈钴复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂, 制备负载了 0.85% Pt 的铈钴复合氧化物粒子 (此为铈钴复合氧化物粒子 A)。

[0134] 在烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm } \phi \times 100\text{nm}$) 118.42g (含水 24%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的铈钴复合氧化物粒子 A, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 a-1, 其中用氧化铝包覆了铈钴复合氧化物粒子 A。

[0135] 将 168g 该粉末 a-1、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-1, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-11)。

[0136] 接着, 对平均粒径 20nm 的铈钨复合氧化物粒子含浸硝酸铈, 制备了负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g (含水 24%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的粒子 B, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 b-1, 其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0137] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-11)。

[0138] 将浆料 a-11 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L), 干燥、烧结, 制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后, 涂敷浆料 b-11, 干燥、烧结, 制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 9 的样品。所得的实施例 9 的样品为负载了 Pt : 0.5712g/L、Rh : 0.2344g/L 的催化剂。

[0139] (实施例 10)

[0140] 作为第一化合物,使用了平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备了负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0141] 在烧杯中加入板状勃姆石 (20×20×10nm) 113.92g(含水 21%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-4,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0142] 将 168g 该粉末 a-4、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-4,制成平均粒径 3 μm 的浆料(浆料 a-12)。

[0143] 接着,在平均粒径 20nm 的铈钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入板状勃姆石 113.92g(含水 21%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-3,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0144] 将 168g 该粉末 b-3、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 3 μm 的浆料(浆料 b-12)。

[0145] 将浆料 a-12 涂敷于直径 36 φ、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-12,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 10 的样品。所得的实施例 10 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0146] (实施例 11)

[0147] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0148] 在烧杯中加入立方体状 (20×20×20nm) 勃姆石 105.88g(含水 15%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-5,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0149] 将 168g 该粉末 a-5、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-5,制成平均粒径 3 μm 的浆料(浆料 a-13)。

[0150] 接着,在平均粒径 20nm 的铈钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入立方体状勃姆石 105.88g(含水 15%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-4,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0151] 将 168g 该粉末 b-4、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 3 μm 的浆料(浆料 b-13)。

[0152] 将浆料 a-13 涂敷于直径 36 Φ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体（容量 0.04L），干燥、烧结，制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后，涂敷浆料 b-13，干燥、烧结，制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 11 的样品。所得的实施例 11 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0153] （实施例 12）

[0154] 作为第一化合物，使用平均粒径 30nm 的铈钴复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂，制备负载了 0.85% Pt 的铈钴复合氧化物粒子（此为铈钴复合氧化物粒子 A）。

[0155] 在烧杯中加入棱柱状勃姆石（20 $\times$ 20 $\times$ 60nm）102.27g（含水 12%），用水分散，用酸进行解胶，然后加入 90g 前面制备的铈钴复合氧化物粒子 A，通过高速搅拌进行分散。其后，对该浆料进行干燥、烧结，制备了粉末 a-6，其中用氧化铝包覆了铈钴复合氧化物粒子 A。

[0156] 将 168g 该粉末 a-6、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后，向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g，粉碎粉末 a-6，制成平均粒径 3 μ m 的浆料（浆料 a-14）。

[0157] 接着，在平均粒径 20nm 的钴钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈，制备负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入棱柱状勃姆石 102.27g（含水 12%），用水分散，用酸进行解胶，然后加入 90g 前面制备的粒子 B，通过高速搅拌进行分散。其后，对该浆料进行干燥、烧结，制备了粉末 b-5，其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0158] 将 168g 该粉末 b-5、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后，向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g，进行粉碎，制成平均粒径 3 μ m 的浆料（浆料 b-14）。

[0159] 将浆料 a-14 涂敷于直径 36 Φ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体（容量 0.04L），干燥、烧结，制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后，涂敷浆料 b-14，干燥、烧结，制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 12 的样品。所得的实施例 12 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0160] （实施例 13）

[0161] 作为第一化合物，使用平均粒径 30nm 的铈钴复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合钯，制备负载了 0.85% Pd 的铈钴复合氧化物粒子（此为铈钴复合氧化物粒子 A2）。

[0162] 在烧杯中加入板状勃姆石（20 $\times$ 20 $\times$ 10nm）113.92g（含水 21%），用水分散，使之呈酸性，加入 90g 前面制备的铈钴复合氧化物粒子 A2，通过高速搅拌进行分散。其后，对该浆料进行干燥、烧结，制备粉末 a-7，其中用氧化铝包覆了铈钴复合氧化物粒子 A2。

[0163] 将 168g 该粉末 a-7、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后，向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g，粉碎粉末 a-7，制成了平均粒径 3 μ m 的浆料（浆料 a-15）。

[0164] 接着，在平均粒径 20nm 的钴钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈，制备了负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入板状勃姆石（20 $\times$ 20 $\times$ 10nm）113.92g（含水 21%），用水分散，使之呈酸性，然后加入 90g 前面制备的粒子 B，通过高速搅拌进行分散。其后，对该浆

料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-3,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0165] 将 168g 该粉末 b-3、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨中。然后,加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-12)。

[0166] 将浆料 a-15 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-12,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 13 的样品。所得的实施例 13 的样品为分别负载了 Pd :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0167] (实施例 14)

[0168] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子含浸二硝基二氨合钯,制备了负载了 0.85% Pd 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A2)。

[0169] 在烧杯中加入立方体状 ($20\times 20\times 20\text{nm}$) 勃姆石 105.88g(含水 15%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A2,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-8,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A2。

[0170] 将 168g 该粉末 a-8、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-8,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-16)。

[0171] 接着,在平均粒径 20nm 的铈钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入立方体状 ($20\times 20\times 20\text{nm}$) 勃姆石 105.88g(含水 15%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-4,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0172] 将 168g 该粉末 b-4、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-13)。

[0173] 将浆料 a-16 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-13,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 14 的样品。所得的实施例 14 的样品为分别负载了 Pd :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0174] 实施例 15 ~ 17 中,第一化合物包含 CeO_2 和 ZrO_2 ,但 CeO_2 与 ZrO_2 的复合化比各自不同。

[0175] (实施例 15)

[0176] 作为第一化合物,使用 70% 铈、30% 锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备了负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A3)。

[0177] 在烧杯中加入立方体状 ($20\times 20\times 20\text{nm}$) 勃姆石 105.88g(含水 15%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 A3,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备粉末 a-11,其中用氧化铝包覆了粒子 A3。

[0178] 将 168g 该粉末 a-11、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向

球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-11, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-19)。

[0179] 接着, 在 90% 锆、10% 钨的锆钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈, 制备了负载了 0.814% 铈的粒子 B2。在烧杯中加入立方体状 ($20\times 20\times 20\text{nm}$) 勃姆石 105.88g (含水 15%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的粒子 B2, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 b-8, 其中用氧化铝包覆了粒子 B2。

[0180] 将 168g 该粉末 b-8、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-17)。

[0181] 将浆料 a-19 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L), 干燥、烧结, 制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后, 涂敷浆料 b-17, 干燥、烧结, 制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 15 的样品。所得的实施例 15 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0182] (实施例 16)

[0183] 作为第一化合物, 使用 78% 铈、22% 锆的铈锆复合氧化物粒子。对该粒子含浸二硝基二氨合铂, 制备了负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子 (此为粒子 A4)。

[0184] 在烧杯中加入立方体状 ($20\times 20\times 20\text{nm}$) 勃姆石 105.88g (含水 15%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A4, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 a-12, 其中用氧化铝包覆了粒子 A4。

[0185] 将 168g 该粉末 a-12、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-12, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-20)。

[0186] 接着, 95% 锆、5% 钨的锆钨复合氧化物粒子含浸硝酸铈, 制备了负载了 0.814% 铈的粒子 B3。在烧杯中加入立方体状 ($20\times 20\times 20\text{nm}$) 勃姆石 105.88g (含水 15%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的粒子 B3, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 b-9, 其中用氧化铝包覆了粒子 B3。

[0187] 将 168g 该粉末 b-9、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-18)。

[0188] 将浆料 a-20 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L), 干燥、烧结, 制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后, 涂敷浆料 b-18, 干燥、烧结, 制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 16 的样品。所得的实施例 16 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0189] (实施例 17)

[0190] 作为第一化合物, 使用了 85% 铈、15% 锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂, 制备了负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子 (此为粒子 A5)。

[0191] 在烧杯中加入立方体状 ($20\times 20\times 20\text{nm}$) 勃姆石 105.88g (含水 15%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A5, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 a-13, 其中用氧化铝包覆了粒子 A5。

[0192] 将 168g 该粉末 a-13、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-13,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-21)。

[0193] 接着,在 99% 锆、1% 钨的锆钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814% 铈的粒子 B4。在烧杯中加入立方体状 ($20\times 20\times 20\text{nm}$) 勃姆石 105.88g(含水 15%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B4,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-10,其中用氧化铝包覆了粒子 B4。

[0194] 将 168g 该粉末 b-10、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-19)。

[0195] 将浆料 a-21 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-19,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 17 的样品。所得的实施例 17 的样品为负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0196] 实施例 18 ~ 20 中,第二化合物为含 CeO_2 和 ZrO_2 的氧化铝,但该 CeO_2 和 ZrO_2 的含有量各不相同。

[0197] (实施例 18)

[0198] 作为第一化合物,使用了平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0199] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$) 101.46g(含水 24.6%),向其中加入以氧化铈计为 4.5g 的硝酸铈,此外在水中分散以氧化锆计为 9g 的硝酸锆,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-16,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0200] 将 168g 该粉末 a-16、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-16,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-24)。

[0201] 接着,在平均粒径 20nm 的锆钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0202] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-11)。

[0203] 将浆料 a-24 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-11,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 18 的样品。所得的实施例 18 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0204] (实施例 19)

[0205] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0206] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石(10nm ϕ $\times$ 100nm)101.46g(含水 24.6%),向其中加入以氧化铈计为 9g 的硝酸铈,此外在水中分散以氧化锆计为 4.5g 的硝酸锆,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-17,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0207] 将 168g 该粉末 a-17、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-17,制成了平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 a-25)。

[0208] 接着,在平均粒径 20nm 的锆钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铑,制备负载了 0.814% 铑的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0209] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 b-11)。

[0210] 将浆料 a-25 涂敷于直径 36 ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-11,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 19 的样品。所得的实施例 19 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0211] (实施例 20)

[0212] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0213] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石(10nm ϕ $\times$ 100nm)111.14g(含水 24.6%),向其中加入以氧化铈计为 13.5g 的硝酸铈,此外在水中分散以氧化锆计为 2.7g 的硝酸锆,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备粉末 a-18,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0214] 将 168g 该粉末 a-18、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-18,制成平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 a-26)。

[0215] 接着,在平均粒径 20nm 的锆钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铑,制备负载了 0.814% 铑的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0216] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 b-11)。

[0217] 将浆料 a-26 涂敷于直径 36 Φ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体（容量 0.04L），干燥、烧结，制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后，涂敷浆料 b-11，干燥、烧结，制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 20 的样品。所得的实施例 20 的样品为负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0218] 实施例 21 ~ 23 中，第二化合物为含 La_2O_3 的氧化铝，但 La_2O_3 的含量各不相同。

[0219] （实施例 21）

[0220] 作为第一化合物，使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂，制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子（此为铈锆复合氧化物粒子 A）。

[0221] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石（10nm Φ $\times$ 100nm）115.78g（含水 24.6%），向其中加入以氧化镧计为 2.7g 的硝酸镧，以水分散，然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A，通过高速搅拌进行分散。其后，对该浆料进行干燥、烧结，制备粉末 a-21，其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0222] 将 168g 该粉末 a-21、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后，向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g，粉碎粉末 a-21，制成平均粒径 3 μm 的浆料（浆料 a-29）。

[0223] 接着，在平均粒径 20nm 的锆镧复合氧化物粒子中含浸硝酸铈，制备负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g（含水 24%），用水分散，用酸进行解胶，然后加入 90g 前面制备的粒子 B，通过高速搅拌进行分散。其后，对该浆料进行干燥、烧结，制备了粉末 b-1，其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0224] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后，向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g，进行粉碎，制成平均粒径 3 μm 的浆料（浆料 b-11）。

[0225] 将浆料 a-29 涂敷于直径 36 Φ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体（容量 0.04L），干燥、烧结，制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后，涂敷浆料 b-11，干燥、烧结，制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 21 的样品。所得的实施例 21 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0226] （实施例 22）

[0227] 作为第一化合物，使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂，制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子（此为铈锆复合氧化物粒子 A）。

[0228] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石（10nm Φ $\times$ 100nm）113.40g（含水 24.6%），向其中加入以氧化镧计为 4.5g 的硝酸镧，以水分散，然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A，通过高速搅拌进行分散。其后，对该浆料进行干燥、烧结，制备了粉末 a-22，其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0229] 将 168g 该粉末 a-22、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后，向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g，粉碎粉末 a-22，制成了平均粒径 3 μm 的浆料（浆料 a-30）。

[0230] 接着，在平均粒径 20nm 的锆镧复合氧化物粒子中含浸硝酸铈，制备负载了

0.814%铑的粒子B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子B。

[0231] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-11)。

[0232] 将浆料 a-30 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-11,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 22 的样品。所得的实施例 22 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0233] (实施例 23)

[0234] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0235] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi \times 100\text{nm}$) 107.43g(含水 24.6%),向其中加入以氧化镧计为 9g 的硝酸镧,以水分散,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-23,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A。

[0236] 将 168g 该粉末 a-23、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-23,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-31)。

[0237] 接着,在平均粒径 20nm 的锆镧复合氧化物粒子中含浸硝酸铑,制备负载了 0.814%铑的粒子B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子B。

[0238] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 52.27g 活性炭粉末加入球磨机中。然后,再加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-11)。

[0239] 将浆料 a-31 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-11,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 23 的样品。所得的实施例 23 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0240] 实施例 24 ~ 27 具备衬底层,其中,中间层的催化剂的第二化合物为含 CeO_2 和 ZrO_2 的氧化铝。

[0241] (实施例 24)

[0242] 在球磨中加入 γ 氧化铝粉末 180g 和勃姆石氧化铝 20g,然后再加入水 282.5g 和 10%硝酸 17.5g,粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 c-1)。

[0243] 作为第一化合物,使用 78%铈、22%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A4)。

[0244] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$) 101.46g (含水 24.6%), 向其中加入以氧化铈计为 9g 的硝酸铈, 此外在水中分散以氧化锆计为 4.5g 的硝酸锆, 然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A4, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 a-26, 其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A4。

[0245] 将 168g 该粉末 a-26、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-26, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-34)。

[0246] 接着, 对平均粒径 20nm 的锆铈复合氧化物粒子含浸硝酸铈, 制备了负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g (含水 24%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的粒子 B, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 b-1, 其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0247] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-31)。

[0248] 将浆料 c-1 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L), 干燥、烧结, 制成 50g/L 的氧化铝层。接着, 涂敷浆料 a-34, 干燥、烧结, 制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后, 涂敷浆料 b-31, 干燥、烧结, 制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 24 的样品。所得的实施例 24 的样品为分别负载了 Pt : 0.5712g/L、Rh : 0.2344g/L 的催化剂。

[0249] (实施例 25)

[0250] 在球磨中加入 β 沸石 180g、硅溶胶 (SiO_2 : 15%) 288g 及水 32g, 然后粉碎, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 d-1)。

[0251] 作为第一化合物, 使用 78% 铈、22% 锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂, 制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子 (此为粒子 A4)。

[0252] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$) 101.46g (含水 24.6%), 向其中加入以氧化铈计为 9g 的硝酸铈, 此外在水中分散以氧化锆计为 4.5g 的硝酸锆, 然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A4, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备粉末 a-26, 其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A4。

[0253] 将 168g 该粉末 a-26、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-26, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-34)。

[0254] 接着, 在平均粒径 20nm 的锆铈复合氧化物粒子中含浸硝酸铈, 制备了负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g (含水 24%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的粒子 B, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 b-1, 其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0255] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-31)。

[0256] 将浆料 d-1 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L), 干燥、烧结, 制成了 50g/L 的 β 沸石层。接着, 涂敷浆料 a-34, 干燥、烧结, 制成涂敷了 140g/L 的催化剂

层。其后,涂敷浆料 b-31,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 25 的样品。所得的实施例 25 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0257] (实施例 26)

[0258] 在球磨中加入 γ 氧化铝粉末 180g 和勃姆石氧化铝 20g,然后再加入水 282.5g 和 10%硝酸 17.5g,粉碎,制成平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 c-1)。

[0259] 作为第一化合物,使用 78%铈、22%锆的铈锆复合氧化物粒子。对该粒子含浸二硝基二氨合钯,制备负载了 0.85% Pd 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A8)。

[0260] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 (10nm Φ $\times$ 100nm) 101.46g(含水 24.6%),向其中加入以氧化铈计为 9g 的硝酸铈,此外在水中分散以氧化锆计为 4.5g 的硝酸锆,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A8,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-27,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A8。

[0261] 将 168g 该粉末 a-27、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-27,制成平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 a-35)。

[0262] 接着,在平均粒径 20nm 的锆钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备了负载了 0.814%铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后 90g 加入前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0263] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 b-31)。

[0264] 将浆料 c-1 涂敷于直径 36 Φ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成了 50g/L 的氧化铝层。接着,涂敷浆料 a-35,干燥、烧结,制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-31,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 26 的样品。所得的实施例 26 的样品为负载了 Pd :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0265] (实施例 27)

[0266] 在球磨中加入 β 沸石 180g、硅溶胶 (SiO₂ :15%) 288g 及水 32g,然后粉碎,制成平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 d-1)。

[0267] 作为第一化合物,使用 78%铈、22%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合钯,制备负载了 0.85% Pd 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A8)。

[0268] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 (10nm Φ $\times$ 100nm) 101.46g(含水 24.6%),向其中加入以氧化铈计为 9g 的硝酸铈,此外在水中分散以氧化锆计为 4.5g 的硝酸锆,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A8,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-27,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A8。

[0269] 将 168g 该粉末 a-27、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-27,制成了平均粒径 3 μ m 的浆料(浆料 a-35)。

[0270] 接着,在平均粒径 20nm 的锆钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814%铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),用水分散,用酸进行

解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0271] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-31)。

[0272] 将浆料 d-1 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成了 50g/L 的 β 沸石层。接着,涂敷浆料 a-35,干燥、烧结,制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-31,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 27 的样品。所得的实施例 27 的样品为负载了 Pd :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0273] 实施例 28 ~ 31 具备衬底层,其中,中间层的催化剂的第二化合物为含 La_2O_3 的氧化铝。

[0274] (实施例 28)

[0275] 在球磨中加入 γ 氧化铝粉末 180g 和勃姆石氧化铝 20g,然后再加入水 282.5g 和 10%硝酸 17.5g,粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 c-1)。

[0276] 作为第一化合物,使用 78%铈、22%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A4)。

[0277] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi \times 100\text{nm}$) 113.40g(含水 24.6%),向其中加入以氧化镧计为 4.5g 的硝酸镧,分散于水中,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A4,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备粉末 a-30,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A4。

[0278] 将 168g 该粉末 a-30、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-30,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-38)。

[0279] 接着,在平均粒径 20nm 的锆镧复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814%铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0280] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-31)。

[0281] 将浆料 c-1 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成了 50g/L 的氧化铝层。接着,涂敷浆料 a-38,干燥、烧结,制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-31,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 28 的样品。所得的实施例 28 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0282] (实施例 29)

[0283] 在球磨中加入 β 沸石 180g、硅溶胶 (SiO_2 :15%) 288g 及水 32g,然后粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 d-1)。

[0284] 作为第一化合物,使用 78%铈、22%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备了负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A4)。

[0285] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$) 113.40g (含水 24.6%), 向其中加入以氧化镧计为 4.5g 的硝酸镧, 分散于水中, 然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A4, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 a-30, 其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A4。

[0286] 将 168g 该粉末 a-30、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-30, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-38)。

[0287] 接着, 在平均粒径 20nm 的锆镧复合氧化物粒子中含浸硝酸铈, 制备负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g (含水 24%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 90g 前面制备的粒子 B, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 b-1, 其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0288] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-31)。

[0289] 将浆料 d-1 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L), 干燥、烧结, 制成了 50g/L 的 β 沸石层。接着, 涂敷浆料 a-38, 干燥、烧结, 制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后, 涂敷浆料 b-31, 干燥、烧结, 制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 29 的样品。所得的实施例 29 的样品为负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0290] (实施例 30)

[0291] 在球磨中加入 γ 氧化铝粉末 180g 和勃姆石氧化铝 20g, 然后再加入水 282.5g 和 10% 硝酸 17.5g, 粉碎, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 c-1)。

[0292] 作为第一化合物使用了 78% 铈、22% 锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合钯, 制备负载了 0.85% Pd 的铈锆复合氧化物粒子 (此为粒子 A8)。

[0293] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$) 113.40g (含水 24.6%), 向其中加入以氧化镧计为 4.5g 的硝酸镧, 分散于水中, 然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A8, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 a-31, 其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A8。

[0294] 将 168g 该粉末 a-31、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-31, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-39)。

[0295] 接着, 在平均粒径 20nm 的锆镧复合氧化物粒子中含浸硝酸铈, 制备了负载了 0.814% 铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g (含水 24%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后 90g 加入前面制备的粒子 B, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 b-1, 其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0296] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-31)。

[0297] 将浆料 c-1 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L), 干燥、烧结, 制成了 50g/L 的氧化铝层。接着, 涂敷浆料 a-39, 干燥、烧结, 制成了涂敷了 140g/L 的催化

剂层。其后,涂敷浆料 b-31,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 30 的样品。所得的实施例 30 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0298] (实施例 31)

[0299] 在球磨中加入 β 沸石 180g、硅溶胶 (SiO_2 :15%)288g 及水 32g,然后粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 d-1)。

[0300] 作为第一化合物,使用 78%铈、22%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合钯,制备了负载了 0.85% Pd 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A8)。

[0301] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$)113.40g(含水 24.6%),向其中加入以氧化镧计为 4.5g 的硝酸镧,分散于水中,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A8,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-31,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A8。

[0302] 将 168g 该粉末 a-31、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-31,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-39)。

[0303] 接着,在平均粒径 20nm 的锆镧复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814%铈的粒子 B。在烧杯中加入针状勃姆石 118.42g(含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 90g 前面制备的粒子 B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-1,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0304] 将 168g 该粉末 b-1、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。然后,加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-31)。

[0305] 将浆料 d-1 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成了 50g/L 的 β 沸石层。接着,涂敷浆料 a-39,干燥、烧结,制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-31,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 31 的样品。所得的实施例 31 的样品为分别负载了 Pd :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0306] 实施例 28 ~ 31 具备衬底层,其中,中间层的催化剂的第二化合物为含 La_2O_3 的氧化铝。

[0307] 实施例 32 ~ 37 具备衬底层,但表层催化剂的第一化合物和第二化合物的比例各不相同。

[0308] (实施例 32)

[0309] 在球磨中加入 γ 氧化铝粉末 180g 和勃姆石氧化铝 20g,然后再加入水 282.5g 和 10%硝酸 17.5g,粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 c-1)。

[0310] 作为第一化合物,使用 78%铈、22%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A4)。

[0311] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$)113.40g(含水 24.6%),向其中加入以氧化镧计为 4.5g 的硝酸镧,分散于水中,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A4,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-30,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A4。

[0312] 将 168g 该粉末 a-30、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-30,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料

(浆料 a-38)。

[0313] 接着,在平均粒径 20nm 的钨钼 (99 : 1) 复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 1.0175% 铈的粒子 B13。在烧杯中加入针状勃姆石 142.1g (含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 72g 前面制备的粒子 B13,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-13,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0314] 将 168g 该粉末 b-13、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 3 μ m 的浆料 (浆料 b-41)。

[0315] 将浆料 c-1 涂敷于直径 36 ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L),干燥、烧结,制成了 50g/L 的氧化铝层。接着,涂敷浆料 a-38,干燥、烧结,制成涂敷了 140g/L 的催化层。其后,涂敷浆料 b-41,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 32 的样品。所得的实施例 32 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0316] (实施例 33)

[0317] 在球磨中加入 γ 氧化铝粉末 180g 和勃姆石氧化铝 20g,然后再加入水 282.5g 和 10% 硝酸 17.5g,粉碎,制成了平均粒径 3 μ m 的浆料 (浆料 c-1)。

[0318] 作为第一化合物,使用 78% 铈、22% 钨的铈钨复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈钨复合氧化物粒子 (此为粒子 A4)。

[0319] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 (10nm ϕ $\times$ 100nm) 113.40g (含水 24.6%),向其中加入以氧化钨计为 4.5g 的硝酸钨,分散于水中,然后加入 90g 前面制备的铈钨复合氧化物粒子 A4,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备粉末 a-30,其中用氧化铝包覆了铈钨复合氧化物粒子 A4。

[0320] 将 168g 该粉末 a-30、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-30,制成了平均粒径 3 μ m 的浆料 (浆料 a-38)。

[0321] 接着,在平均粒径 20nm 的钨钼 (99 : 1) 复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.5814% 铈的粒子 B14。在烧杯中加入针状勃姆石 71.1g (含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 126g 前面制备的粒子 B14,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-14,其中用氧化铝包覆了粒子 B14。

[0322] 将 168g 该粉末 b-14、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。然后,加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 3 μ m 的浆料 (浆料 b-42)。

[0323] 将浆料 c-1 涂敷于直径 36 ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L),干燥、烧结,制成了 50g/L 的氧化铝层。接着,涂敷浆料 a-38,干燥、烧结,制成了涂敷了 140g/L 的催化层。其后,涂敷浆料 b-42,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 33 的样品。所得的实施例 33 的样品为负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0324] (实施例 34)

[0325] 在球磨中加入 γ 氧化铝粉末 180g 和勃姆石氧化铝 20g,然后再加入水 282.5g 和 10% 硝酸 17.5g,粉碎,制成了平均粒径 3 μ m 的浆料 (浆料 c-1)。

[0326] 作为第一化合物,使用了 78% 铈、22% 钨的铈钨复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈钨复合氧化物粒子 (此为粒子 A4)。

[0327] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$) 113.40g (含水 24.6%), 向其中加入以氧化镧计为 4.5g 的硝酸镧, 分散于水中, 然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A4, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 a-30, 其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A4。

[0328] 将 168g 该粉末 a-30、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。然后, 加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-30, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-38)。

[0329] 接着, 在平均粒径 20nm 的锆镧 (99 : 1) 复合氧化物粒子中含浸硝酸铈, 制备负载了 0.5426% 铈的粒子 B 15。在烧杯中加入针状勃姆石 59.21g (含水 24%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 135g 前面制备的粒子 B15, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 b-15, 其中用氧化铝包覆了粒子 B15。

[0330] 将 168g 该粉末 b-15、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-43)。

[0331] 将浆料 c-1 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L), 干燥、烧结, 制成了 50g/L 的氧化铝层。接着, 涂敷浆料 a-38, 干燥、烧结, 制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后, 涂敷浆料 b-43, 干燥、烧结, 制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 34 的样品。所得的实施例 34 的样品为负载了 Pt : 0.5712g/L、Rh : 0.2344g/L 的催化剂。

[0332] (实施例 35)

[0333] 在球磨中加入 γ 氧化铝粉末 180g 和勃姆石氧化铝 20g, 然后再加入水 282.5g 和 10% 硝酸 17.5g, 粉碎, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 c-1)。

[0334] 作为第一化合物, 使用 78% 铈、22% 锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合钯, 制备负载了 0.85% Pd 的铈锆复合氧化物粒子 (此为粒子 A8)。

[0335] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$) 113.40g (含水 24.6%), 向其中加入以氧化镧计为 4.5g 的硝酸镧, 分散于水中, 然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A8, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 a-31, 其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A8。

[0336] 将 168g 该粉末 a-31、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 粉碎粉末 a-31, 制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 a-39)。

[0337] 接着, 在平均粒径 20nm 的锆镧 (99 : 1) 复合氧化物粒子中含浸硝酸铈, 制备负载了 0.5814% 铈的粒子 B14。在烧杯中加入针状勃姆石 71.1g (含水 24%), 用水分散, 用酸进行解胶, 然后加入 126g 前面制备的粒子 B14, 通过高速搅拌进行分散。其后, 对该浆料进行干燥、烧结, 制备了粉末 b-14, 其中用氧化铝包覆了粒子 B14。

[0338] 将 168g 该粉末 b-14、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后, 向球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g, 进行粉碎, 制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料 (浆料 b-42)。

[0339] 将浆料 c-1 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体 (容量 0.04L), 干燥、烧结, 制成了 50g/L 的氧化铝层。接着, 涂敷浆料 a-39, 干燥、烧结, 制成了涂敷了 140g/L 的催化

剂层。其后,涂敷浆料 b-42,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 35 的样品。所得的实施例 35 的样品为分别负载了 Pd :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0340] (实施例 36)

[0341] 在球磨中加入 β 沸石 180g、硅溶胶 (SiO_2 :15%)288g 及水 32g,然后粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 d-1)。

[0342] 作为第一化合物,使用 78%铈、22%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A4)。

[0343] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$)113.40g(含水 24.6%),向其中加入以氧化镧计为 4.5g 的硝酸镧,分散于水中,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A4,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备粉末 a-30,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A4。

[0344] 将 168g 该粉末 a-30、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-30,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-38)。

[0345] 接着,在平均粒径 20nm 的锆镧 (99 : 1) 复合氧化物粒子含浸硝酸铈,制备负载了 0.5814% 铈的粒子 B14。在烧杯中加入针状勃姆石 71.1g(含水 24%),用水分散,用酸进行解胶,然后加入 126g 前面制备的粒子 B14,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-14,其中用氧化铝包覆了粒子 B14。

[0346] 将 168g 该粉末 b-14、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-42)。

[0347] 将浆料 d-1 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成了 50g/L 的 β 沸石层。接着,涂敷浆料 a-38,干燥、烧结,制成了涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-42,干燥、烧结,制成了涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 36 的样品。所得的实施例 36 的样品为分别负载了 Pd :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0348] (实施例 37)

[0349] 在球磨中加入 β 沸石 180g、硅溶胶 (SiO_2 :15%)288g 及水 32g,然后粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 d-1)。

[0350] 作为第一化合物,使用了 78%铈、22%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合钯,制备了负载了 0.85% Pd 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A8)。

[0351] 在装有水的烧杯中加入针状勃姆石 ($10\text{nm}\phi\times 100\text{nm}$)113.40g(含水 24.6%),向其中加入以氧化镧计为 4.5g 的硝酸镧,分散于水中,然后加入 90g 前面制备的铈锆复合氧化物粒子 A8,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 a-31,其中用氧化铝包覆了铈锆复合氧化物粒子 A8。

[0352] 将 168g 该粉末 a-31、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-31,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-39)。

[0353] 接着,在平均粒径 20nm 的锆镧 (99 : 1) 复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.5814% 铈的粒子 B14。在烧杯中加入针状勃姆石 71.1g(含水 24%),用水分散,用酸

进行解胶,然后加入 126g 前面制备的粒子 B14,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末 b-14,其中用氧化铝包覆了粒子 B14。

[0354] 将 168g 该粉末 b-14、7g 勃姆石氧化铝和 38.41g 活性炭粉末加入球磨。其后,向球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-42)。

[0355] 将浆料 d-1 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成了 50g/L 的 β 沸石层。接着,涂敷浆料 a-39,干燥、烧结,制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。其后,涂敷浆料 b-42,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为实施例 37 的样品。所得的实施例 37 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0356] 比较例 1、2 为与实施例 1 ~ 8 做对比的例子。

[0357] (比较例 1)

[0358] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该铈锆复合氧化物粒子中含浸二硝基二氨合铂,制成负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0359] 将以 Al_2O_3 计为 90g 的异丙醇铝溶解于 2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入 90g 铈锆复合氧化物粒子 A,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备粉末 a-3,其中用氧化铝包覆了粒子 A。该氧化铝的粒径为 $7\sim 8\text{nm}$ 。

[0360] 在球磨中加入 168g 该粉末 a-3 和 7g 勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-3,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-9)。

[0361] 接着,在平均粒径 20nm 的铈镧复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814% 铈的粒子 B。将以 Al_2O_3 计为 90g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,加入 90g 粒子 B,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 b-2,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0362] 在球磨中加入 168g 该粉末 b-2 和 7g 勃姆石氧化铝,然后再加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-9)。

[0363] 在直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L)上涂敷 140g/L 浆料 a-9,干燥后,涂敷 60g/L 浆料 b-9,干燥后于 400°C 进行烧结,以此为比较例 1 的样品。所得的比较例 1 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0364] (比较例 2)

[0365] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该铈锆复合氧化物粒子中含浸二硝基二氨合铂,制成负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0366] 将以 Al_2O_3 计为 90g 的异丙醇铝溶解于 2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入 90g 铈锆复合氧化物粒子 A,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 a-3,其中用氧化铝包覆了粒子 A。该氧化铝的粒径为 $7\sim 8\text{nm}$ 。

[0367] 在球磨中加入 168g 该粉末 a-3、7g 勃姆石氧化铝和 94.23g 活性炭粉末。其后,在球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-3,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-10)。

[0368] 接着,在平均粒径 20nm 的铈镧复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了

0.814%铈的粒子B。将以 Al_2O_3 计为90g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,加入90g粒子B,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备粉末b-2,其中用氧化铝包覆了粒子B。

[0369] 在球磨中加入168g该粉末b-2、7g勃姆石氧化铝和94.23g活性炭粉末,然后再加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料b-10)。

[0370] 在直径 36ϕ 、400孔6密耳的蜂窝载体(容量0.04L)上涂敷浆料a-10,干燥、烧结,制成涂敷了140g/L的催化剂层,其后,涂敷浆料b-10,干燥、烧结,制成涂敷了60g/L的催化剂层。以此为比较例2的样品。所得的比较例2的样品为分别负载了Pt:0.5712g/L、Rh:0.2344g/L的催化剂。

[0371] 比较例3、4为与实施例9~14做对比的例子。

[0372] (比较例3)

[0373] 作为第一化合物,使用微孔容积 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 的铈钨复合氧化物粒子。在对该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备了负载了0.85%Pt的铈钨复合氧化物粒子(此为粒子Aa)。

[0374] 将以 Al_2O_3 计为90g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入90g所述粒子Aa,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末a-9,其中用氧化铝包覆了粒子Aa。

[0375] 在球磨中加入168g该粉末a-9和7g勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,粉碎粉末a-9,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料a-17)。

[0376] 接着,在微孔容积 $0.16\text{cm}^3/\text{g}$ 的铈钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了0.814%铈的粒子Bb。将以 Al_2O_3 计为90g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,在其中加入90g所述粒子Bb,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末b-6,其中用氧化铝包覆了粒子。

[0377] 在球磨中加入168g该粉末b-6和7g勃姆石氧化铝,然后再加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料b-15)。

[0378] 将浆料a-17涂敷于直径 36ϕ 、400孔6密耳的蜂窝载体(容量0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了140g/L的催化剂层。然后,涂敷浆料b-15,干燥、烧结,制成涂敷了60g/L的催化剂层。以此为比较例3的样品。所得比较例3的样品为分别负载了Pd:0.5712g/L、Rh:0.2344g/L的催化剂。

[0379] (比较例4)

[0380] 作为第一化合物,使用了平均粒径30nm的铈钨复合氧化物粒子。在该铈钨复合氧化物粒子中含浸二硝基二氨合铂,制成负载了0.85%Pt的铈钨复合氧化物粒子(此为铈钨复合氧化物粒子A)。

[0381] 在烧杯中加入平均粒径130nm的氧化铝纳米粒子90.9g(含水1%),用水分散,调成酸性,然后加入90g前面制备的铈钨复合氧化物粒子A,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末a-10,其中用氧化铝包覆了铈钨复合氧化物粒子A。

[0382] 在球磨中加入168g该粉末a-10和7g勃姆石氧化铝。然后,在球磨中加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,粉碎粉末a-10,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料a-18)。

[0383] 接着,在平均粒径20nm的铈钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了

0.814%铈的粒子B。在烧杯中加入平均粒径130nm的氧化铝纳米粒子90.9g(含水1%),用水分散,调成酸性,然后加入90g前面制备的粒子B,通过高速搅拌进行分散。其后,对该浆料进行干燥、烧结,制备了粉末b-7,其中用氧化铝包覆了粒子B。

[0384] 在球磨中加入168g该粉末b-7和7g勃姆石氧化铝,然后再加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料b-16)。

[0385] 将浆料a-18涂敷于直径 36ϕ 、400孔6密耳的蜂窝载体(容量0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了140g/L的催化剂层。然后,涂敷浆料b-16,干燥、烧结,制成涂敷了60g/L的催化剂层。以此为比较例4的样品。所得比较例4的样品为分别负载了Pt:0.5712g/L、Rh:0.2344g/L的催化剂。

[0386] 比较例5、6为与实施例15~17做对比的例子。

[0387] (比较例5)

[0388] 作为第一化合物,使用了60%铈、40%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制成负载了0.85%Pt的铈锆复合氧化物粒子(此外粒子A6)。

[0389] 将以 Al_2O_3 计为90g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入90g所述粒子A6,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末a-14,其中用氧化铝包覆了粒子A6。

[0390] 在球磨中加入168g该粉末a-14和7g勃姆石氧化铝。然后,在球磨中加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,粉碎粉末a-14,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料a-22)。

[0391] 接着,在锆80%、钪20%的锆钪复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了0.814%的铈的粒子B5。将以 Al_2O_3 计为90g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入90g所述粒子B5,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末b-11,其中用氧化铝包覆了粒子B5。

[0392] 在球磨中加入168g该粉末b-11和7g勃姆石氧化铝,然后再加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料b-20)。

[0393] 将浆料a-22涂敷于直径 36ϕ 、400孔6密耳的蜂窝载体(容量0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了140g/L的催化剂层。然后,涂敷浆料b-20,干燥、烧结,制成了涂敷了60g/L的催化剂层。以此为比较例5的样品。所得比较例5的样品为分别负载了Pt:0.5712g/L、Rh:0.2344g/L的催化剂。

[0394] (比较例6)

[0395] 作为第一化合物,使用了90%铈、10%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制成负载了0.85%Pt的铈锆复合氧化物粒子(此外粒子A7)。

[0396] 将以 Al_2O_3 计为90g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入90g所述粒子A7,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末a-15,其中用氧化铝包覆了粒子A7。

[0397] 在球磨中加入168g该粉末a-15和7g勃姆石氧化铝。然后,在球磨中加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,粉碎粉末a-15,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料a-23)。

[0398] 接着,在100%锆的粒子中含浸硝酸铈,制备负载了0.814%铈的粒子B6。将以 Al_2O_3 计为90g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入90g所述粒子B6,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末b-12,其

中用氧化铝包覆了粒子 B6。

[0399] 在球磨中加入 168g 该粉末 b-12 和 7g 勃姆石氧化铝,然后再加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-21)。

[0400] 将浆料 a-23 涂敷于直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L),干燥、烧结,制成涂敷了 140g/L 的催化剂层。然后,涂敷浆料 b-21,干燥、烧结,制成涂敷了 60g/L 的催化剂层。以此为比较例 6 的样品。所得比较例 6 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0401] 比较例 7、8 为与实施例 18 ~ 20 做对比的例子。

[0402] (比较例 7)

[0403] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0404] 将以 Al_2O_3 计为 87.3g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入以氧化铈计为 1.8g 的乙酰丙酮合铈,此外,加入以氧化锆计为 0.9g 的乙酰丙酮合锆,再向其中加入 90g 所述粒子 A,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 a-19,其中以氧化铝包覆了粒子 A。

[0405] 在球磨中加入 168g 该粉末 a-19 和 7g 勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-19,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-27)。

[0406] 接着,在平均粒径 20nm 的锆铟复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了铈 0.814% 的粒子 B。将以 Al_2O_3 计为 90g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,加入 90g 粒子 B,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 b-2,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0407] 在球磨中加入 168g 粉末 b-2 和 7g 勃姆石氧化铝,然后再加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-9)。

[0408] 在直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L)上涂敷 140g/L 浆料 a-27,干燥后涂敷 60g/L 浆料 b-9,干燥后于 400°C 进行烧结,制成比较例 7 的样品。所得比较例 7 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0409] (比较例 8)

[0410] 作为第一化合物,使用平均粒径 30nm 的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为铈锆复合氧化物粒子 A)。

[0411] 将以 Al_2O_3 计为 58.5g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入以氧化铈计为 18g 的乙酰丙酮合铈,此外,加入以氧化锆计为 13.5g 的乙酰丙酮合锆,再向其中加入 90g 所述粒子 A,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 a-20,其中以氧化铝包覆了粒子 A。

[0412] 在球磨中加入 168g 该粉末 a-20 和 7g 勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水 307.5g 和 10% 硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-20,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-28)。

[0413] 接着,在平均粒径 20nm 的锆铟复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了

0.814%铈的粒子B。将以 Al_2O_3 计为90g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,加入90g粒子B,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末b-2,其中用氧化铝包覆了粒子B。

[0414] 在球磨中加入168g粉末b-2和7g勃姆石氧化铝,然后再加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料b-9)。

[0415] 在直径 36ϕ 、400孔6密耳的蜂窝载体(容量0.04L)上涂敷140g/L浆料a-28,干燥后涂敷60g/L浆料b-9,干燥后于 400°C 进行烧结,制成比较例8的样品。所得比较例8的样品为负载了Pt:0.5712g/L、Rh:0.2344g/L的催化剂。

[0416] 比较例9、10为与实施例21~23做对比的例子。

[0417] (比较例9)

[0418] 作为第一化合物,使用平均粒径30nm的铈钨复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了0.85%Pt的铈钨复合氧化物粒子(此为铈钨复合氧化物粒子A)。

[0419] 将以 Al_2O_3 计为89.1g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入以氧化钨计为0.9g的乙酸钨,再向其中加入90g所述粒子A,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末a-24,其中以氧化铝包覆了粒子A。

[0420] 在球磨中加入168g该粉末a-24和7g勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,粉碎粉末a-24,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料a-32)。

[0421] 接着,在平均粒径20nm的铈钨复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了铈0.814%的粒子B。将以 Al_2O_3 计为90g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,加入90g粒子B,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末b-2,其中用氧化铝包覆了粒子B。

[0422] 在球磨中加入168g粉末b-2和7g勃姆石氧化铝,然后再加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料b-9)。

[0423] 在直径 36ϕ 、400孔6密耳的蜂窝载体(容量0.04L)上涂敷140g/L浆料a-32,干燥后涂敷60g/L浆料b-9,干燥后于 400°C 进行烧结,制成了比较例9的样品。所得比较例9的样品为分别负载了Pt:0.5712g/L、Rh:0.2344g/L的催化剂。

[0424] (比较例10)

[0425] 作为第一化合物,使用了平均粒径30nm的铈钨复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了0.85%Pt的铈钨复合氧化物粒子(此为铈钨复合氧化物粒子A)。

[0426] 将以 Al_2O_3 计为76.5g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入以氧化钨计为13.5g的乙酸钨,再向其中加入90g所述粒子A,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备粉末a-25,其中以氧化铝包覆了粒子A。

[0427] 在球磨中加入168g该粉末a-25和7g勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水307.5g和10%硝酸水溶液17.5g,粉碎粉末a-25,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料a-33)。

[0428] 接着,对平均粒径20nm的铈钨复合氧化物粒子含浸硝酸铈,制备了负载了铈0.814%的粒子B。将以 Al_2O_3 计为90g的异丙醇铝溶于2-甲基-2,4-戊二醇,加入90g粒

子 B,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 b-2,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0429] 在球磨中加入 168g 粉末 b-2 和 7g 勃姆石氧化铝,然后再加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-9)。

[0430] 在直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L)上涂敷 140g/L 浆料 a-33,干燥后涂敷 60g/L 浆料 b-9,干燥后于 400°C 进行烧结,制成比较例 10 的样品。所得比较例 10 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0431] 比较例 11、12 为与实施例 24 ~ 27 做对比的例子。

[0432] (比较例 11)

[0433] 作为第一化合物,使用了 60%铈、40%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A6)。

[0434] 将以 Al_2O_3 计为 87.3g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入以氧化铈计为 1.8g 的乙酰丙酮合铈,此外,加入以氧化锆计为 0.9g 的乙酰丙酮合锆,再向其中加入 90g 所述粒子 A6,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 a-28,其中用氧化铝包覆了粒子 A6。

[0435] 在球磨中加入 168g 该粉末 a-28 和 7g 勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-28,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-36)。

[0436] 接着,在平均粒径 20nm 的铈锆复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814%铈的粒子 B。将以 Al_2O_3 计为 90g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,加入 90g 粒子 B,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 b-2,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0437] 在球磨中加入 168g 粉末 b-2 和 7g 勃姆石氧化铝,然后再加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-9)。

[0438] 在直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L)上涂敷 140g/L 浆料 a-36,干燥后,涂敷 60g/L 浆料 b-9,干燥后,于 400°C 进行烧结,制成比较例 11 的样品。所得比较例 11 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0439] (比较例 12)

[0440] 作为第一化合物,使用 90%铈、10%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A7)。

[0441] 将以 Al_2O_3 计为 58.5g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入以氧化铈计为 18g 的乙酰丙酮合铈,此外,加入以氧化锆计为 13.5g 的乙酰丙酮合锆,再向其中加入 90g 所述粒子 A7,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 a-29,其中用氧化铝包覆了粒子 A7。

[0442] 在球磨中加入 168g 该粉末 a-29 和 7g 勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-29,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-37)。

[0443] 接着,在平均粒径 20nm 的铈锆复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.814%铈的粒子 B。将以 Al_2O_3 计为 90g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,加入 90g 粒子 B,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备粉末 b-2,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0444] 在球磨中加入 168g 粉末 b-2 和 7g 勃姆石氧化铝,然后再加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-9)。

[0445] 在直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L)上涂敷 140g/L 浆料 a-37,干燥后涂敷 60g/L 浆料 b-9,干燥后于 400°C 进行烧结,制成了比较例 12 的样品。所得比较例 12 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0446] 比较例 13、14 为与实施例 28 ~ 31 做对比的例子。

[0447] (比较例 13)

[0448] 作为第一化合物,使用了 60%铈、40%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A6)。

[0449] 将以 Al_2O_3 计为 89.1g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入以氧化镧计为 0.9g 的乙酸镧,再向其中加入 90g 所述粒子 A6,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 a-32,其中用氧化铝包覆了粒子 A6。

[0450] 在球磨中加入 168g 该粉末 a-32 和 7g 勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-32,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-40)。

[0451] 接着,在平均粒径 20nm 的锆镧复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了铈 0.814% 的粒子 B。将以 Al_2O_3 计为 90g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,加入 90g 粒子 B,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 b-2,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0452] 在球磨中加入 168g 粉末 b-2 和 7g 勃姆石氧化铝,然后再加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-9)。

[0453] 在直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L)上涂敷 140g/L 浆料 a-40,干燥后涂敷 60g/L 浆料 b-9,干燥后于 400°C 进行烧结,制成比较例 9 的样品。所得比较例 9 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0454] (比较例 14)

[0455] 作为第一化合物,使用 90%铈、10%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A7)。

[0456] 将以 Al_2O_3 计为 76.5g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入以氧化镧计为 13.5g 的乙酸镧,再向其中加入 90g 所述粒子 A7,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 a-33,其中用氧化铝包覆了粒子 A7。

[0457] 在球磨中加入 168g 该粉末 a-33 和 7g 勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-33,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 a-41)。

[0458] 接着,对平均粒径 20nm 的锆镧复合氧化物粒子含浸硝酸铈,制备了负载了铈 0.814% 的粒子 B。将以 Al_2O_3 计为 90g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,加入 90g 粒子 B,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 b-2,其中用氧化铝包覆了粒子 B。

[0459] 在球磨中加入 168g 粉末 b-2 和 7g 勃姆石氧化铝,然后再加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的浆料(浆料 b-9)。

[0460] 在直径 36ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L)上涂敷 140g/L 浆料 a-41,干

燥后涂敷 60g/L 浆料 b-9,干燥后于 400℃进行烧结,制成了比较例 14 的样品。所得比较例 14 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0461] 比较例 15、16 为与实施例 32 ~ 37 做对比的例子。

[0462] (比较例 15)

[0463] 作为第一化合物,使用 60%铈、40%锆的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A6)。

[0464] 将以 Al_2O_3 计为 89.1g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入以氧化镧计为 0.9g 的乙酸镧,再向其中加入 90g 所述粒子 A6,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备粉末 a-32,其中用氧化铝包覆了粒子 A6。

[0465] 在球磨中加入 168g 该粉末 a-32 和 7g 勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-32,制成平均粒径 $3\mu m$ 的浆料(浆料 a-40)。

[0466] 接着,在平均粒径 20nm 的锆镧(99 : 1)复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 0.50875%铈的粒子 B16。

[0467] 将以 Al_2O_3 计为 36g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,加入 144g 粒子 B16,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备粉末 b-16,其中用氧化铝包覆了粒子 B 16。

[0468] 在球磨中加入 168g 粉末 b-16 和 7g 勃姆石氧化铝,然后再加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu m$ 的浆料(浆料 b-44)。

[0469] 在直径 36 ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L)上涂敷 140g/L 浆料 a-40,干燥后涂敷 60g/L 浆料 b-44,干燥后于 400℃进行烧结,制成了比较例 15 的样品。所得比较例 15 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0470] (比较例 16)

[0471] 作为第一化合物,使用铈 90%、锆 10%的铈锆复合氧化物粒子。在该粒子中含浸二硝基二氨合铂,制备负载了 0.85% Pt 的铈锆复合氧化物粒子(此为粒子 A7)。

[0472] 将以 Al_2O_3 计为 76.5g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,向其中加入以氧化镧计为 13.5g 的乙酸镧,再向其中加入 90g 所述粒子 A7,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 a-33,其中用氧化铝包覆了粒子 A7。

[0473] 在球磨中加入 168g 该粉末 a-33 和 7g 勃姆石氧化铝。其后,在球磨中加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,粉碎粉末 a-33,制成了平均粒径 $3\mu m$ 的浆料(浆料 a-41)。

[0474] 接着,在平均粒径 20nm 的锆镧(99 : 1)复合氧化物粒子中含浸硝酸铈,制备负载了 1.356%铈的粒子 B17。

[0475] 将以 Al_2O_3 计为 126g 的异丙醇铝溶于 2-甲基-2,4-戊二醇,加入 54g 粒子 B17,加水进行水解。蒸发干燥水、2-甲基-2,4-戊二醇等有机物,然后进行烧结,制备了粉末 b-17,其中用氧化铝包覆了粒子 B17。

[0476] 在球磨中加入 168g 粉末 b-17 和 7g 勃姆石氧化铝,然后再加入水 307.5g 和 10%硝酸水溶液 17.5g,进行粉碎,制成了平均粒径 $3\mu m$ 的浆料(浆料 b-45)。

[0477] 在直径 36 ϕ 、400 孔 6 密耳的蜂窝载体(容量 0.04L)上涂敷 140g/L 浆料 a-41,干燥后涂敷 60g/L 浆料 b-45,干燥后于 400℃进行烧结,制成了比较例 16 的样品。所得比较

例 16 的样品为分别负载了 Pt :0.5712g/L、Rh :0.2344g/L 的催化剂。

[0478] 将通过上述实施例 1～实施例 37 及比较例 1～比较例 16 制备的催化剂,安装于排气量为 3500cc 的 V 型发动机的排气系统中,每单列(片バンク)安装 5 个催化剂。使用日本国内标准汽油,将催化剂入口温度设置为 650℃,运转 30 小时,通过长时间使用来实施热历程。

[0479] 进一步,将经长时间使用的各催化剂组装于模拟废气流通装置中,向模拟废气流通装置中通入表 1 所示组成的模拟废气,以 30℃/分的速度升高催化温度,考察了 NO_x、CO、HC(C₃H₆) 的净化率为 50% 的温度(T50)。

[0480] (表 1)

反应气体组成	
NO	1000ppm
O ₂	0.60%
H ₂	0.20%
HC(C ₃ H ₆)	1665ppmC
CO	0.60%
CO ₂	15.50%
H ₂ O	10%
N ₂	余量
空间速度: SV=60000/h	

[0481]

[0482] 表 2～9 中示出了:采用气体吸附法测定的使用了实施例 1～实施例 37 及比较例 1～比较例 16 的各催化剂的催化剂粉末的微孔容积,同时,由在蜂窝载体上涂敷催化剂层而得到的样品切取试验切片,采用水银压入法测定微孔容积,在表 2～9 中示出微孔径为 1μm 以下的微孔中,微孔径为 0.1μm 以下的微孔的微孔容积(A)与微孔径为 0.1μm～1μm 的微孔容积(B)的比例。一并示出了评价结果。

[0483] 此外,图 4～11 中示出了:实施例 1～实施例 37 及比较例 1～比较例 16 的各催化剂的 HC(C₃H₆) 净化率为 50% 的温度的关系。

[0484]

(表 2)

例	第一层				第二层				涂层			NOx 50 % 净化温度 (℃)	HC 50 % 净化温度 (℃)	CO 50 % 净化温度 (℃)
	贵金属	第一化合物	第二化合物	微孔容积 (cm ³ /g)	贵金属	第一化合物	第二化合物	微孔容积 (cm ³ /g)	0.1μm以下的 微孔比例 A (%)	0.1μm ~ 1μm的 微孔比例 B (%)	B/A			
实施例 1	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	89.7	10.3	0.1	311	317	312
实施例 2	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	79.9	20.1	0.3	307	313	308
实施例 3	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	68.7	31.3	0.5	302	308	303
实施例 4	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	59.2	40.8	0.7	299	305	300
实施例 5	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	49.5	50.5	1.0	297	303	298
实施例 6	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	40.3	59.7	1.5	295	301	296
实施例 7	Pd	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	69.0	31.0	0.4	299	305	300
实施例 8	Pd	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	59.0	41.0	0.7	296	302	297
比较例 1	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.21	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.22	91.3	8.7	0.1	320	325	321
比较例 2	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.21	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.22	35.0	65.0	1.9	—	—	—

[0485]

(表 3)

例	第一层				第二层				涂层			NOx 50 % 净化温度 (℃)	HC 50 % 净化温度 (℃)	CO 50 % 净化温度 (℃)
	贵金属	第一化合物	第二化合物	微孔容积 (cm ³ /g)	贵金属	第一化合物	第二化合物	微孔容积 (cm ³ /g)	0.1μm以下的 微孔比例 A (%)	0.1μm ~ 1μm的 微孔比例 B (%)	B/A			
实施例 9	Pt	CeZr复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.24	Rh	ZrLa复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	54.4	45.6	0.8	298	304	299
实施例 10	Pt	CeZr复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.34	Rh	ZrLa复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.33	56.3	43.7	0.8	297	303	298
实施例 11	Pt	CeZr复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.49	Rh	ZrLa复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.51	59.2	40.8	0.7	296	302	297
实施例 12	Pt	CeZr复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.80	Rh	ZrLa复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.78	62.5	37.5	0.6	295	301	296
实施例 13	Pd	CeZr复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.33	Rh	ZrLa复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.32	56.7	43.3	0.8	297	303	298
实施例 14	Pd	CeZr复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.47	Rh	ZrLa复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.49	59.0	41.0	0.7	296	302	297
比较例 3	Pt	CeZr复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.21	Rh	ZrLa复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.21	91.1	8.9	0.1	320	326	322
比较例 4	Pt	CeZr复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.83	Rh	ZrLa复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.82	91.3	8.7	0.1	322	327	321

[0486]

(表 4)

例	第一层				第二层				涂层			NOx 50 % 净化温度 (℃)	HC 50 % 净化温度 (℃)	CO 50 % 净化温度 (℃)
	贵金属	第一化合物 (CeO ₂ :ZrO ₂) (%)	第二化合物 Al ₂ O ₃	微孔容积 (cm ³ /g)	贵金属	第一化合物 (ZrO ₂ :La ₂ O ₃) (%)	第二化合物 Al ₂ O ₃	微孔容积 (cm ³ /g)	0.1μm以下的 微孔比例 A (%)	0.1μm ~ 1μm的 微孔比例 B (%)	B/A			
实施例15	Pt	CeZr复合氧化物 70:30	Al ₂ O ₃	0.49	Rh	ZrLa复合氧化物 90:10	Al ₂ O ₃	0.51	59.2	40.8	0.7	295	301	296
实施例16	Pt	CeZr复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃	0.50	Rh	ZrLa复合氧化物 95:5	Al ₂ O ₃	0.52	60.3	39.7	0.7	296	302	297
实施例17	Pt	CeZr复合氧化物 85:15	Al ₂ O ₃	0.49	Rh	ZrLa复合氧化物 99:1	Al ₂ O ₃	0.51	59.0	41.0	0.7	294	300	295
比较例5	Pt	CeZr复合氧化物 60:40	Al ₂ O ₃	0.23	Rh	ZrLa复合氧化物 80:20	Al ₂ O ₃	0.22	91.1	8.9	0.1	321	327	322
比较例6	Pt	CeZr复合氧化物 90:10	Al ₂ O ₃	0.22	Rh	ZrLa复合氧化物 100:0	Al ₂ O ₃	0.22	91.3	8.7	0.1	322	328	322

[0487]

(表 5)

例	第一层			第二层			涂层			NOx 50 % 净化温度 (℃)	HC 50 % 净化温度 (℃)	CO 50 % 净化温度 (℃)
	贵金属	第一化合物	第二化合物 (CeO ₂ , ZrO ₂ (%))	微孔容积 (cm ³ /g)	贵金属	第一化合物	第二化合物	微孔容积 (cm ³ /g)	0.1μm 以下的 微孔比例 A (%)	0.1μm ~ 1μm 的 微孔比例 B (%)	B/A	
实施例 18	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃ 5 (%), 10 (%)	0.27	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	55.7	44.3	0.8	299
实施例 19	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃ 10 (%), 5 (%)	0.31	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	57.3	42.7	0.7	298
实施例 20	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃ 15 (%), 3 (%)	0.28	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	56.5	43.5	0.8	299
比较例 7	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃ 2 (%), 1 (%)	0.22	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.22	91.2	8.8	0.1	321
比较例 8	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃ 20 (%), 15 (%)	0.21	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.22	91.3	8.7	0.1	323

[0488]

(表 6)

例	第一层			第二层			涂层			NOx 50 % 净化温度 (℃)	HC 50 % 净化温度 (℃)	CO 50 % 净化温度 (℃)
	贵金属	第一化合物	第二化合物 (La ₂ O ₃ (%))	微孔容积 (cm ³ /g)	贵金属	第一化合物	第二化合物	微孔容积 (cm ³ /g)	0.1μm 以下的 微孔比例 A (%)	0.1μm ~ 1μm 的 微孔比例 B (%)	B/A	
实施例 21	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃ 3 (%)	0.25	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	54.8	45.2	0.8	300
实施例 22	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	57.2	42.8	0.7	298
实施例 23	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃ 10 (%)	0.30	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	58.5	41.5	0.7	301
比较例 9	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃ 1 (%)	0.22	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.22	91.3	8.7	0.1	320
比较例 10	Pt	CeZr 复合氧化物	Al ₂ O ₃ 15 (%)	0.22	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.22	91.1	8.9	0.1	321

[0489]

(表 7)

例	有无底涂层及其材料	中间层			表层			涂层			NOx 50 % 净化温度 (℃)	HC 50 % 净化温度 (℃)	CO 50 % 净化温度 (℃)
		贵金属	第一化合物 (CeO ₂ :ZrO ₂)	第二化合物 (CeO ₂ , ZrO ₂ (%))	微孔容积 (cm ³ /g)	贵金属	第一化合物	第二化合物	微孔容积 (cm ³ /g)	0.1μm 以下的 微孔比例 A (%)	0.1μm ~ 1μm 的 微孔比例 B (%)	B/A	
实施例 24	有： 氧化铝	Pt	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 10 (%), 5 (%)	0.31	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	60.5	39.5	0.7	295 301 296
实施例 25	有：β 沸石	Pt	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 10 (%), 5 (%)	0.31	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	62.4	37.6	0.6	294 300 295
实施例 26	有： 氧化铝	Pd	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 10 (%), 5 (%)	0.30	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	61.7	38.3	0.6	297 302 297
实施例 27	有：β 沸石	Pd	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 10 (%), 5 (%)	0.30	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	64.9	35.1	0.5	295 300 295
比较例 11	无	Pt	CeZr 复合氧化物 60:40	Al ₂ O ₃ 2 (%), 1 (%)	0.22	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.22	91.2	8.8	0.1	323 327 322
比较例 12	无	Pt	CeZr 复合氧化物 90:10	Al ₂ O ₃ 20 (%), 15 (%)	0.21	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.22	91.3	8.7	0.1	324 328 324

[0490]

(表 8)

例	有无底涂层及其材料	中间层				表 层				涂 层			NOx 50 % 净化温度 (℃)	HC 50 % 净化温度 (℃)	CO 50 % 净化温度 (℃)
		贵金属	第一化合物 (CeO ₂ :ZrO ₂) 78:22	第二化合物 (La ₂ O ₃ (%))	微孔容积 (cm ³ /g)	贵金属	第一化合物	第二化合物	微孔容积 (cm ³ /g)	0.1μm 以下的 微孔比例 A (%)	0.1μm ~ 1μm 的 微孔比例 B (%)	B/A			
实施例 28	有: 氧化铝	Pt	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.27	59.9	40.1	0.7	297	303	298
实施例 29	有: β 沸石	Pt	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	61.7	38.3	0.6	294	300	295
实施例 30	有: 氧化铝	Pd	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.25	58.6	41.4	0.7	296	302	297
实施例 31	有: β 沸石	Pd	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.26	63.3	36.7	0.6	293	299	294
比较例 13	无	Pt	CeZr 复合氧化物 60:40	Al ₂ O ₃ 1 (%)	0.22	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.21	91.2	8.8	0.1	320	326	321
比较例 14	无	Pt	CeZr 复合氧化物 90:10	Al ₂ O ₃ 15 (%)	0.22	Rh	ZrLa 复合氧化物	Al ₂ O ₃	0.23	91.1	8.9	0.1	321	327	322

[0491]

(表 9)

例	有无底涂层及其材料	中间层				表层				涂层			NOx 50% 净化温度 (℃)	HC 50% 净化温度 (℃)	CO 50% 净化温度 (℃)
		贵金属	第一化合物 (CeO ₂ :ZrO ₂)	第二化合物 (La ₂ O ₃ (%))	微孔容积 (cm ³ /g)	贵金属	第一化合物 (%)	第二化合物 (%)	微孔容积 (cm ³ /g)	0.1μm 以下的 微孔比例 A (%)	0.1μm ~ 1μm 的 微孔比例 B (%)	B/A			
实施例32	有： 氧化铝	Pt	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa 复合氧化物 40	Al ₂ O ₃ 60	0.28	59.9	40.1	0.7	297	303	298
实施例33	有： 氧化铝	Pt	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa 复合氧化物 70	Al ₂ O ₃ 30	0.26	58.7	41.3	0.7	294	300	295
实施例34	有： 氧化铝	Pt	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa 复合氧化物 75	Al ₂ O ₃ 25	0.25	57.2	42.8	0.7	296	302	297
实施例35	有： 氧化铝	Pd	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.29	Rh	ZrLa 复合氧化物 70	Al ₂ O ₃ 30	0.26	58.4	41.6	0.7	293	299	294
实施例36	有：β沸石	Pt	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.28	Rh	ZrLa 复合氧化物 70	Al ₂ O ₃ 30	0.26	61.5	38.5	0.6	293	299	294
实施例37	有：β沸石	Pd	CeZr 复合氧化物 78:22	Al ₂ O ₃ 5 (%)	0.29	Rh	ZrLa 复合氧化物 70	Al ₂ O ₃ 30	0.26	61.8	38.2	0.6	292	298	293
比较例15	无	Pt	CeZr 复合氧化物 60:40	Al ₂ O ₃ 1 (%)	0.22	Rh	ZrLa 复合氧化物 80	Al ₂ O ₃ 20	0.20	91.1	8.9	0.1	321	327	322
比较例16	无	Pt	CeZr 复合氧化物 90:10	Al ₂ O ₃ 15 (%)	0.22	Rh	ZrLa 复合氧化物 30	Al ₂ O ₃ 70	0.23	91.2	8.8	0.1	322	328	323

* Zr:La 复合氧化物的 Zr:La = 99:1 (%)

[0492] 在表 2 及图 4 所示的比较例 1 的催化剂中，第一层催化剂的第二化合物使用了源于异丙醇铝的氧化铝，此外，第二层催化剂的第二化合物使用了异丙醇铝，其第一层、第二

层催化剂粉末的微孔容积最小,所涂催化剂层的 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的比例很小,仅为 9.3%。利用 TEM 观察长时间使用后的 Pt 粒子,Pt 粒径为 10nm 左右,Pt 粒子的凝聚少。此外,Rh 的凝聚也少。然而,催化剂活性低。可以认为,这是因为:Pt 粒径虽小,但微孔容积小,废气难以通过,废气难以到达 Pt。

[0493] 表 2 及图 4 所示的比较例 2 中,使用了与比较例 1 相同的粉末,涂敷层的 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的比例增大至 65%,但长时间使用后,考察涂层,涂层瓦解,无法进行评价。可以认为,这是因为:涂层的空隙过多,涂层的强度下降。

[0494] 由此相对,在第一层的贵金属为 Pt 的实施例 1 ~ 实施例 6、实施例 9 ~ 实施例 12、实施例 15 ~ 实施例 25、实施例 28、29、实施例 32 ~ 实施例 34、实施例 36 的各催化剂中,长时间使用后的 Pt 粒径为 10nm 左右,Pt 粒子的凝聚少。此外,Rh 粒子为 6nm 左右,凝聚少。

[0495] 此外,第一层的贵金属为 Pd 的实施例 7、实施例 8、实施例 13、实施例 14、实施例 26、实施例 27、实施例 30、实施例 31、实施例 35、实施例 37 中,长时间使用后的 Pd 粒径小,仅为 7nm ~ 8nm 左右,Pd 粒子的凝聚少。此外,Rh 粒子为 6nm 左右,凝聚少。

[0496] 这些实施例的催化剂活性,与比较例相比非常之好,获得了高活性。

[0497] 表 3 及图 5 所示的比较例 3 的催化剂中,第一层催化剂的第一化合物为铈钴复合氧化物,其微孔容积为 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$,第二层催化剂的第一化合物为钴钨复合氧化物,其微孔容积为 $0.16\text{cm}^3/\text{g}$,该催化剂的催化剂活性低。

[0498] 表 3 及图 5 所示的比较例 4 的催化剂中,第一层及第二层催化剂的第二化合物使用了 130nm 的大粒氧化铝粒子。因此,微孔容积值也变大。对长时间使用后的催化剂,利用 TEM 观察 Pt 粒子,Pt 粒径变大、约为 20nm 以上,发现了 Pt 粒子的凝聚,此外,还观察到了铈钴复合氧化物粒子的凝聚。可以认为:氧化铝粒子大,氧化铝粒子间的空隙大,附着 Pt 的铈钴复合氧化物粒子在长时间使用中从该空隙中移出,铈钴复合氧化物粒子之间发生凝聚。此外,可以认为:Pt 也随铈钴复合氧化物粒子的凝聚而凝聚,Pt 粒径变大。此外,对于第二层的 Rh 粒子,同样可见其粒径增大至 15nm。因此,可以认为:其微孔容积虽大,但催化剂活性却低。

[0499] 表 4 及图 6 所示的比较例 5、比较例 6 中,第一层及第二层的第一化合物中的氧化铈和氧化钴等的复合化比不同。比较例 5 中,第一层的氧化铈和氧化钴的复合化比为 60% 和 40%,第二层的氧化钴和氧化钨的复合化比例为 80% 和 20%,但与实施例 15、16、17 相比,催化剂活性低。利用 TEM 观察了第一层的 Pt 粒径,为 10nm 左右。第二层的 Rh 粒子小,为 6nm 左右,观察到了其埋没于凝聚了的钴钨复合氧化物粒子之间的状态。

[0500] 此外,比较例 6 中第一层的氧化铈和氧化钴的复合化比为 90% 和 10%,第二层为氧化钴 100%,但与实施例 15、16、17 相比,催化剂活性低。利用 TEM 观察了第一层的 Pt 粒径,为 10nm 左右。第二层的 Rh 粒子小、为 6nm 左右,观察到了其埋没于凝聚了的氧化钴粒子之间的状态。

[0501] 可以认为,除了比较例 6 的催化剂的微孔容积小之外,这还归因于氧化铈和氧化钴的复合氧化物的氧释放能力劣化。此外,还可以认为,这是因为:在这样的氧化钴和氧化钨的复合化比例的关系中,钴钨复合氧化物易凝聚,Rh 粒子埋没于钴钨复合氧化物粒子、氧化钴粒子中,其难以与废气接触。

[0502] 此外,还可以认为:催化剂层的微孔小,因此废气不易到达,催化剂活性低。

[0503] 表 5 及图 7 所示的比较例 7、比较例 8 中,与实施例 18、19、20 相比,催化剂活性低。在该比较例 7、比较例 8 中,利用 TEM 观察了长时间使用后的 Pt 粒子,Pt 粒径为 10nm 左右,Pt 粒子的凝聚少。此外,Rh 的凝聚也少。然而,催化剂活性低。

[0504] 实施例 18、19、20 中,通过向氧化铝前体加入铈化合物、锆化合物,提高了烧结后的氧化铝的耐热性,长时间使用后也保持大的微孔容积。此外,可以认为:确保了催化剂层的 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔,因此废气的扩散性好,保持了催化剂活性。

[0505] 与此相对,可以认为:比较例 7、比较例 8 中,没有铈化合物、锆化合物的添加效果,不能确保长时间使用后的微孔容积,催化剂层的微孔小,因此废气难以到达,催化剂活性低。

[0506] 表 6 及图 8 所示的比较例 9、10 中,与实施例 21、22、23 相比,催化剂活性低。在比较例 9、10 中,利用 TEM 观察了长时间使用后的 Pt 粒子,Pt 粒径为 10nm 左右,Pt 粒子的凝聚少。此外,Rh 的凝聚也少。然而,催化剂活性低。

[0507] 实施例 21、22、23 中,通过向氧化铝前体加入镧化合物,提高了烧结后的氧化铝的耐热性,保持了大的长时间使用后的微孔容积。此外,可以认为:确保了催化剂层的 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔,废气的扩散性良好,因此保持了催化剂活性。

[0508] 与此相对,在比较例 9、10 中,没有镧化合物的添加效果,微孔容积小,无法确保长时间使用后的微孔容积,此外,可以认为:催化剂层的微孔小,废气难以到达,催化剂活性低。

[0509] 表 7 及图 9 所示的比较例 11、比较例 12 中,与实施例 24、25、26、27 相比,催化剂活性低。在比较例 11、比较例 12 中,利用 TEM 观察了长时间使用后的 Pt 粒子,Pt 粒径为 10nm 左右,Pt 粒子的凝聚少。此外,Rh 的凝聚也少。然而,催化剂活性低。

[0510] 在实施例 24、25、26、27 中,催化剂层为三层,在最下层进行了底层涂敷(アンダーコート),并涂敷有中间层、表层的催化剂层。因此,中间层的催化剂的涂层厚度均匀,催化剂有效地工作。表层也是同样。此外,通过氧化铈和氧化锆等的复合化比以及向氧化铝前体加入铈化合物、锆化合物,提高了烧结后的氧化铝的耐热性,长时间使用后也能保持了大的微孔容积。此外,可以认为:确保了催化剂层的 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔,因此废气的扩散性良好,保持了催化剂活性。

[0511] 与此相对,可以认为:在比较例 11、比较例 12 中,由于氧化铈的氧化锆的复合氧化物的氧释放能力劣化,此外,还因为没有向氧化铝前体加入铈化合物、锆化合物的效果,无法确保长时间使用后的微孔容积,催化剂层的微孔小,废气难以到达,所以催化剂活性低。

[0512] 表 8 及图 10 所示的比较例 13、比较例 14 中,与实施例 28、29、30、31 相比,催化剂活性低。在比较例 13、比较例 14 中,利用 TEM 观察了长时间使用后的 Pt 粒子,Pt 粒径为 10nm 左右,Pt 粒子的凝聚少。此外,Rh 的凝聚也少。然而,催化剂活性低。

[0513] 在实施例 28、29、30、31 中,催化剂层为三层,在最下层进行了底层涂敷,并涂敷有中间层、表层的催化剂层。因此,中间层的催化剂的涂层厚度均匀,催化剂有效地工作。表层也是同样。此外,通过氧化铈和氧化锆等的复合化比以及向氧化铝前体中加入镧化合物,提高了烧结后的氧化铝的耐热性,长时间使用后也能保持了大的微孔容积。此外,可以认为:确保了催化剂层的 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔,良好废气的扩散性,保持了催化剂活性。

[0514] 与此相对,可以认为:在比较例 13、比较例 14 中,由于氧化铈和氧化锆的复合氧化

物的氧释放能力劣化,此外,还因为没有向氧化铝前体加入铈化合物的效果,无法确保长时间使用后的微孔容积,催化剂层的微孔小,废气难以到达,所以催化剂活性低。

[0515] 表 9 及图 11 所示的比较例 15、比较例 16 中,与实施例 32、33、34、35、36、37 相比,催化剂活性低。

[0516] 对于长时间使用后的比较例 15,利用 TEM 观察 Pt 粒子,Pt 粒径为 10nm 左右,Rh 粒子小,为 6nm 左右,观察到其埋没于凝聚了的铈铈复合氧化物粒子之间的状态。然而,催化剂活性低。

[0517] 对于长时间使用后的比较例 16,利用 TEM 观察 Pt 粒子,Pt 粒径为 10nm 左右,Rh 粒子小,为 6nm 左右。然而,催化剂活性低。

[0518] 在实施例 32、33、34、35、36、37 中,催化剂层为三层,在最下层进行了底层涂敷,并涂敷有中间层、表层的催化剂层。因此,中间层的催化剂的涂层厚度均匀,催化剂有效地工作。表层也是同样。此外,通过中间层的氧化铈和氧化铈等的复合化比以及向氧化铝前体中加入铈化合物,提高了烧结后的氧化铝的耐热性,长时间使用后也能保持了大的微孔容积。此外,表层的铈复合氧化物和氧化铝的混合比例也合适。可以认为:确保了催化剂层的 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔,因此废气的扩散性好,保持了催化剂活性。

[0519] 与此相对,可以认为,在比较例 15 中,催化剂活性低,这是因为:中间层的氧化铈和氧化铈的复合氧化物的氧释放能力劣化;没有向氧化铝前体加入铈化合物的效果,无法确保长时间使用后的微孔容积;在表层无法确保长时间使用后的微孔容积;氧化铝的量少,不能抑制铈复合氧化物的凝聚,Rh 埋入铈复合氧化物中,废气无法到达;催化剂层的微孔也小,废气难以到达。

[0520] 此外,可以认为,在比较例 16 中,催化剂活性低,这是因为:中间层的氧化铈和氧化铈的复合氧化物的氧释放能力劣化;没有向氧化铝前体加入铈化合物的效果,无法确保长时间使用后的微孔容积;在表层无法确保长时间使用后的微孔容积;氧化铝的量多,抑制了铈复合氧化物的凝聚,也抑制了 Rh 的凝聚,但因为氧化铝多,废气难以到达;催化剂层的微孔小,废气难以到达。

[0521] 即,本发明包括:

[0522] 1. 一种废气净化用催化剂,其包括载体和形成于载体内面上的至少一层催化剂层,其中,

[0523] 所述催化剂层的结构为:所述催化剂层含有催化剂粉末,该催化剂粉末包括贵金属、第一化合物和第二化合物,并且由第一化合物负载催化剂粉末的贵金属,负载了该贵金属的第一化合物之间通过第二化合物彼此隔开;

[0524] 所述催化剂层具有微孔,并且在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔中,微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 $10\% \sim 60\%$ 。

[0525] 2. 项 1 的废气净化用催化剂,其中,在所述催化剂层中,设微孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的微孔的微孔容积为 A,微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 B,在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔容积中,B 占 $10\% \sim 60\%$,并且 $B/A \geq 0.1$ 。

[0526] 3. 项 1 的废气净化用催化剂,其中,在所述催化剂层中,设微孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的微孔的微孔容积为 A,微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 B,在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔容积中,B 占 $20\% \sim 60\%$ 。

[0527] 4. 项 1 的废气净化用催化剂,其中,在所述催化剂层中,设微孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的微孔的微孔容积为 A,微孔径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的微孔的微孔容积为 B,在微孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下的微孔容积中, B 占 $30\% \sim 50\%$ 。

[0528] 5. 项 1 的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的微孔容积为 $0.24\text{cm}^3/\text{g} \sim 0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0529] 6. 项 1 的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的第一化合物包含 $70\text{wt}\% \sim 85\text{wt}\%$ 的 CeO_2 和 $15\text{wt}\% \sim 30\text{wt}\%$ 的 ZrO_2 。

[0530] 7. 项 1 的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的第一化合物包含 $90\text{wt}\% \sim 99\text{wt}\%$ 的 ZrO_2 和 $1\text{wt}\% \sim 10\text{wt}\%$ 的 La_2O_3 。

[0531] 8. 项 1 的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的第二化合物包含氧化铝。

[0532] 9. 项 1 的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的第二化合物是含有 $5\text{wt}\% \sim 15\text{wt}\%$ 的 CeO_2 、 $3\text{wt}\% \sim 10\text{wt}\%$ 的 ZrO_2 的氧化铝。

[0533] 10. 项 1 的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的第二化合物是含有 $3\text{wt}\% \sim 10\text{wt}\%$ 的 La_2O_3 的氧化铝。

[0534] 11. 项 1 至 10 任一项的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂粉末的贵金属为选自 Pt、Pd 和 Rh 中的至少一种。

[0535] 12. 项 1 的废气净化用催化剂,其中,在载体内面上形成多层所述催化剂层。

[0536] 13. 项 12 的废气净化用催化剂,其中,在比所述催化剂层更靠近载体内面的一侧具备不含贵金属的衬底层。

[0537] 14. 项 13 的废气净化用催化剂,其中,所述衬底层包含氧化铝和烃类吸附性化合物中的至少一种。

[0538] 15. 项 12 的废气净化用催化剂,其中,在所述多层催化剂层中的位于载体内面侧的催化剂层的催化剂粉末中,贵金属为 Pt 和 Pd 中的至少一种,第一化合物为项 6 所述的第一化合物,第二化合物为项 9 所述的第二化合物。

[0539] 16. 项 12 的废气净化用催化剂,其中,在所述多层催化剂层中位于载体内面侧的催化剂层的催化剂粉末中,贵金属为 Pt 和 Pd 中的至少一种,第一化合物为项 6 所述的第一化合物,第二化合物为项 10 所述的第二化合物。

[0540] 17. 项 12 的废气净化用催化剂,其中,在所述多层催化剂层中位于表面侧的催化剂层的催化剂粉末中,贵金属为 Rh,第一化合物为项 7 所述的第一化合物,第二化合物为项 8 所述的第二化合物。

[0541] 18. 项 17 的废气净化用催化剂,其中,在所述多层催化剂层中位于表面侧的催化剂层的催化剂粉末中,负载了贵金属的第一化合物为 $40\text{wt}\% \sim 75\text{wt}\%$,第二化合物为 $25\text{wt}\% \sim 60\text{wt}\%$ 。

[0542] 19. 项 1 的废气净化用催化剂的制造方法,该方法包括:制备催化剂粉末的步骤,和在载体内面上形成该催化剂粉末的步骤,其中:

[0543] 所述制备催化剂粉末的步骤包括:

[0544] 在第一化合物上负载贵金属的步骤,和

[0545] 将第二化合物或第二化合物的前体分散在水中进行浆料化的步骤,和

[0546] 然后将负载了贵金属的第一化合物分散在所述第二化合物的浆料中,在干燥后进

行烧结而获得催化剂粉末的步骤；

[0547] 所述在载体内面上形成催化剂粉末的步骤包括：

[0548] 在获得的催化剂粉末中加入烧结时会消失的化合物，浆料化，涂敷于载体，然后干燥、烧结，形成催化剂层的微孔中具有 $0.1\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ 的微孔的催化剂层的步骤。

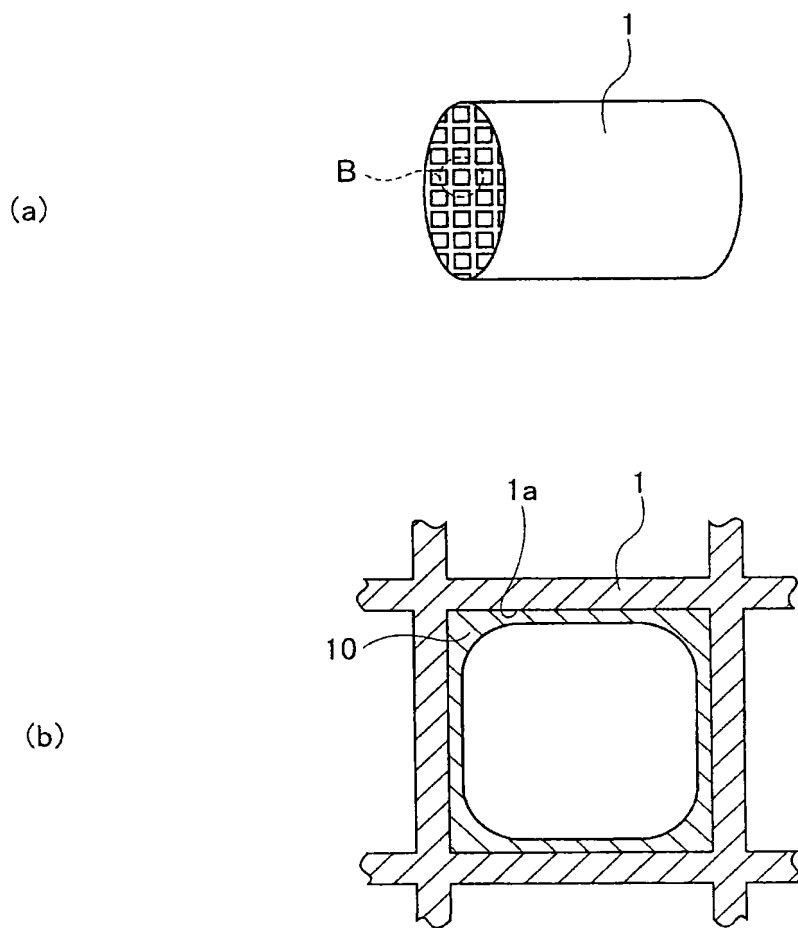


图 1

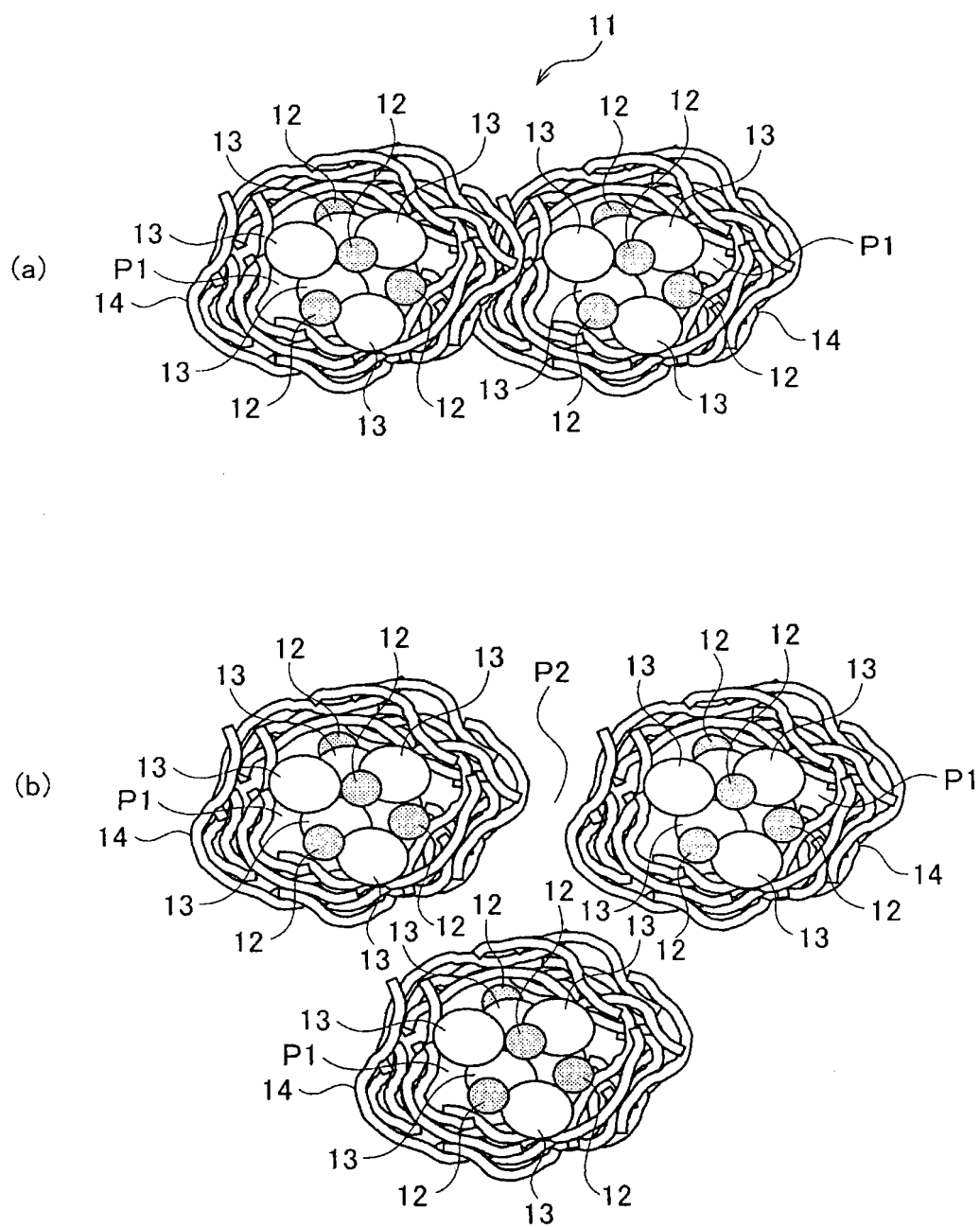


图 2

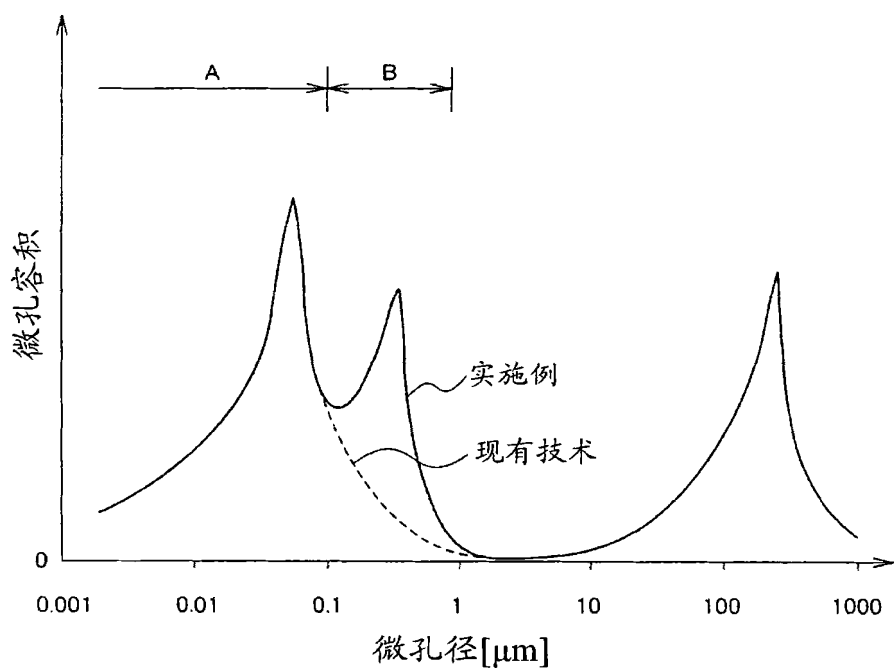


图 3

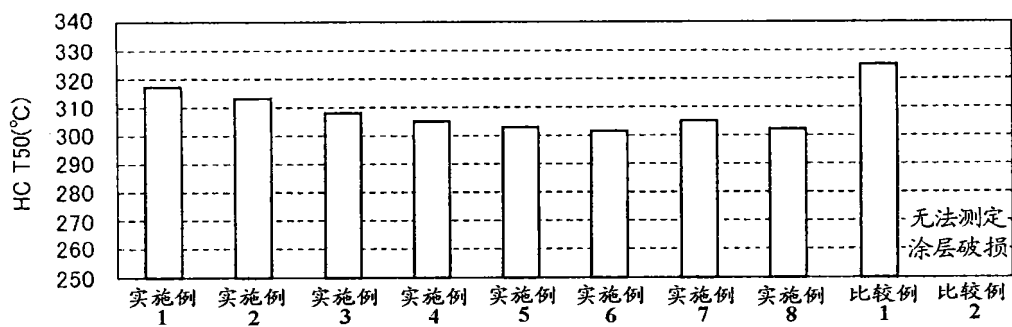


图 4

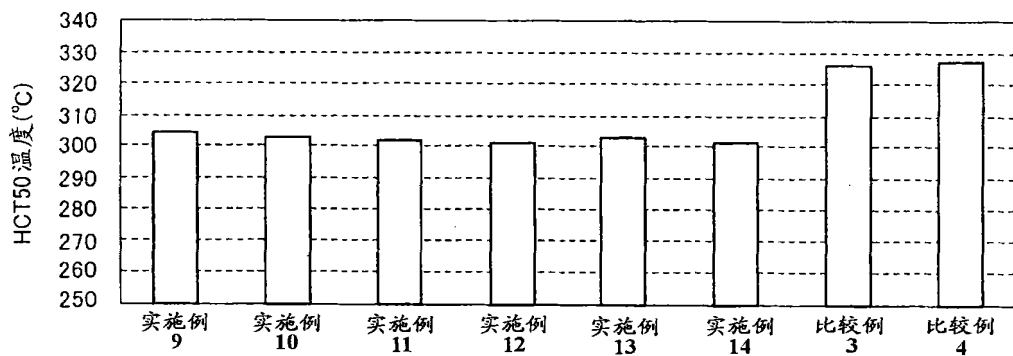


图 5

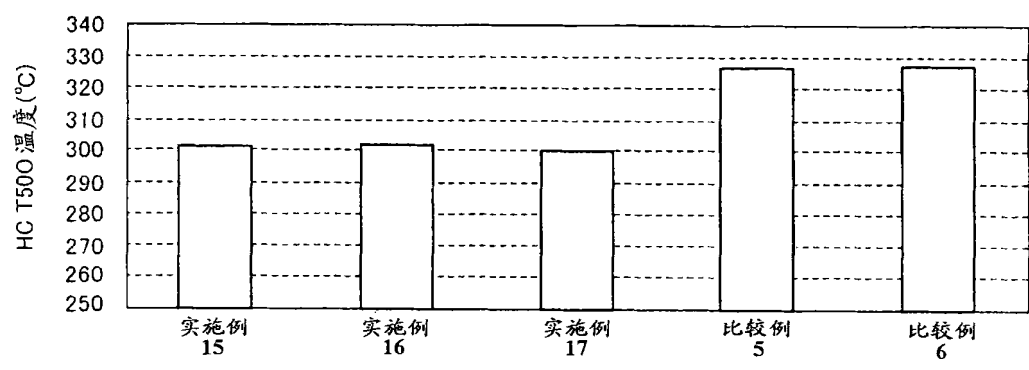


图 6

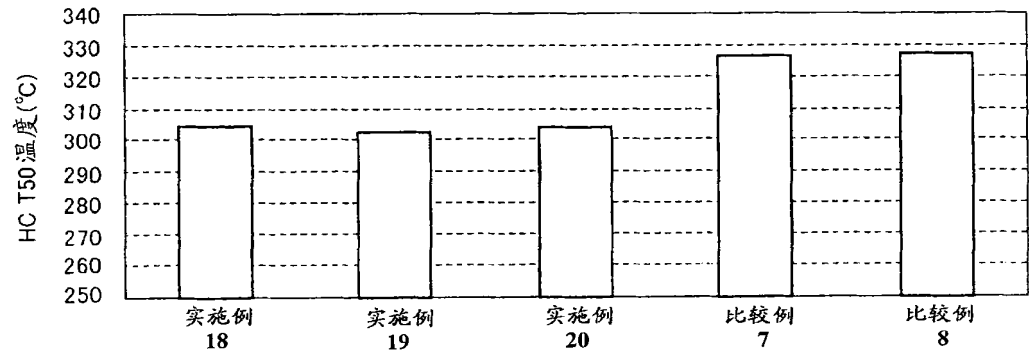


图 7

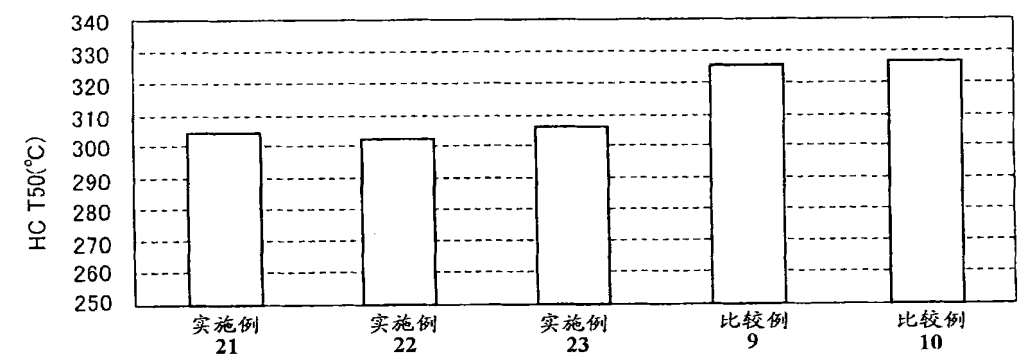


图 8

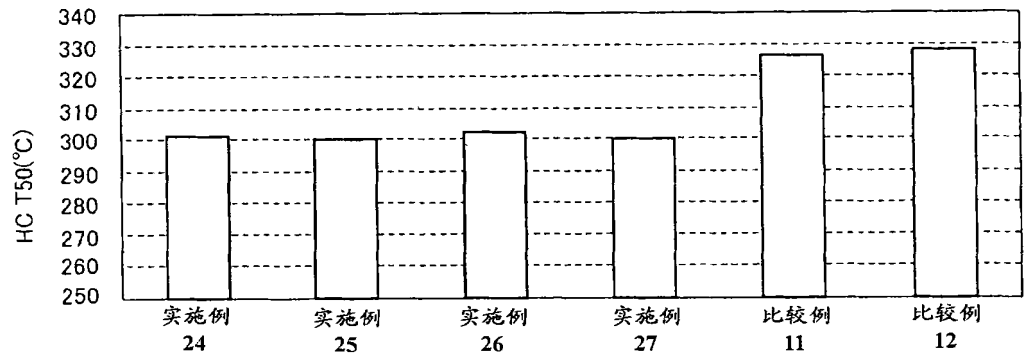


图 9

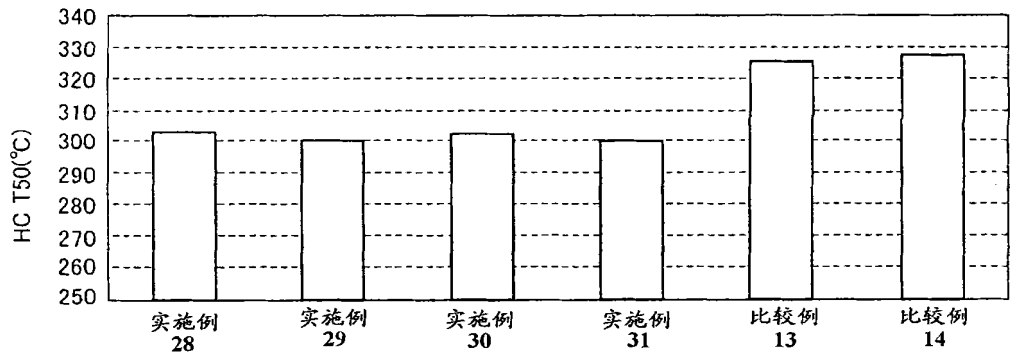


图 10

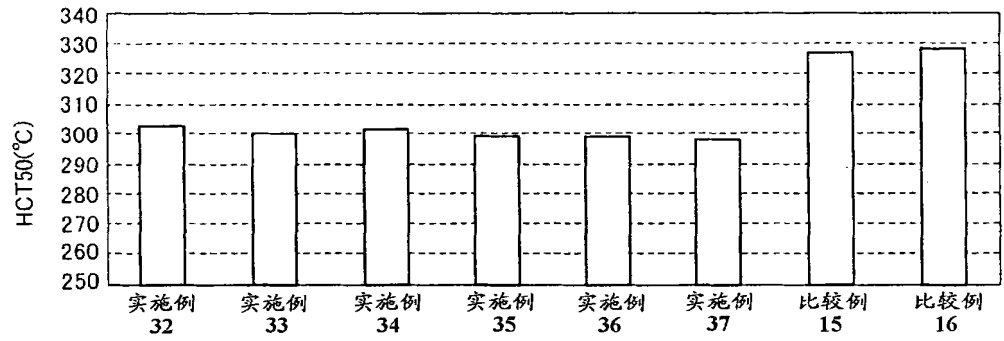


图 11