(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 31 258 T2** 2007.05.03

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 172 139 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 31 258.5**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 115 315.4**
(96) Europäischer Anmeldetag: **14.07.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.01.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **11.10.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.05.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***B01J 23/63*** (2006.01)
***B01D 53/86*** (2006.01)

(73) Patentinhaber:
**Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi, JP**

(74) Vertreter:
**KRAMER - BARSKE - SCHMIDTCHEN, 81245 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:
**Suzuki, Tadashi, KK Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi-gun, Aichi-ken 480-1192, JP; Morikawa, Akira, KK Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi-gun, Aichi-ken 480-1192, JP; Sobukawa, Hideo, KK Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi-gun, Aichi-ken 480-1192, JP**

(54) Bezeichnung: **Katalysator zum Reinigen von Abgas**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator zum Reinigen eines Abgases, der in Abgassystemen von Kraftfahrzeugen verwendet wird. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbesserung der Wärmebeständigkeit eines Abgasreinigungskatalysators, der ein Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxid umfasst.

**[0002]** Als Abgasreinigungskatalysator, der in Abgassystemen von Kraftfahrzeugen verwendet wird, wird verbreitet ein 3-Wege-Katalysator verwendet, der HC, CO und $NO_x$ gleichzeitig beseitigt. Dieser 3-Wege-Katalysator ist so aufgebaut, dass ein poröses Oxid, wie z.B. Aluminiumoxid ($Al_2O_3$) und Siliziumdioxid ($SiO_2$), einen Träger bildet, und ein Edelmetall, wie z.B. Platin (Pt) und Rhodium (Rh), auf dem Träger aufgebracht ist. Die HC und CO, die auf dem Katalysator absorbiert sind, werden durch Oxidieren beseitigt, und das $NO_x$ wird durch Reduzieren beseitigt.

**[0003]** Dieser 3-Wege-Katalysator ist so gestaltet, dass er die höchste Umwandlung zeigt, wenn er mit einem Abgas in Kontakt ist, dessen Luft-Kraftstoff-Verhältnis des Luft-Kraftstoff-Gemischs ein ideales Luft-Kraftstoff-Verhältnis ist, d.h. eine stöchiometrische Atmosphäre. Abhängig von den Fahrsituationen von Kraftfahrzeugen fluktuiert das tatsächliche Luft-Kraftstoff-Verhältnis jedoch auf eine fette Seite oder eine magere Seite um die stöchiometrische Atmosphäre. Demgemäß fluktuiert auch die Abgasatmosphäre. Folglich kann nur durch den 3-Wege-Katalysator, der den vorstehend beschriebenen Aufbau aufweist, nicht notwendigerweise eine hohe Reinigungsleistung erreicht werden.

**[0004]** Es ist ein 3-Wege-Katalysator bekannt, bei dem Ceroxid ($CeO_2$) in den Träger einbezogen ist. Da das Ceroxid ein Sauerstoffspeicher- und -freisetzungsvermögen aufweist, wird in Sauerstoff-reichen Atmosphären Sauerstoff in dem Ceroxid gespeichert und in Sauerstoffarmen Atmosphären freigesetzt. Daher kann die Fluktuation der Abgasatmosphären durch Einbeziehen des Ceroxids vermindert werden und die Reinigungsleistung wird erhöht. Ferner ist es bevorzugt, ein Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxid einzubeziehen, bei dem Ceroxid mit Aluminiumoxid ($Al_2O_3$) und Zirkoniumoxid ($ZrO_2$) in einem Träger gemischt ist. Durch Mischen mit dem Aluminiumoxid und dem Zirkoniumoxid wird die Wärmestabilität des Ceroxids beträchtlich erhöht.

**[0005]** Beispielsweise beschreibt die japanische ungeprüfte Patentveröffentlichung (KOKAI) Nr. 10-182,155 einen Abgasreinigungskatalysator, bei dem ein Edelmetall auf ein Mischoxid aufgebracht ist, das mindestens zwei Elemente umfasst, die aus der Gruppe bestehend aus Cer, Zirkonium und Aluminium ausgewählt sind.

**[0006]** Ferner führte die in letzter Zeit vorliegende Zunahme eines Fahrens bei hoher Geschwindigkeit, usw., zu beträchtlich hohen Temperaturen von Kraftfahrzeugabgasen. Demgemäß ist es erforderlich, den Dauerbeständigkeitstest mit Abgasreinigungskatalysatoren unter härteren Bedingungen durchzuführen.

**[0007]** Bei dem vorstehend beschriebenen herkömmlichen Abgasreinigungskatalysator treten keine Probleme auf, wenn der Katalysator einem Dauerbeständigkeitstest unterzogen wird, bei dem er z.B. wenige Stunden bei 1000°C erhitzt wird. Wenn er jedoch einem harten Dauerbeständigkeitstest unterzogen wird, bei dem er 20 Stunden bei 1000°C erhitzt wird, wurde folgendes gefunden. Abhängig von der Zusammensetzung des Trägers findet in der festen Lösung von Ceroxid und Zirkoniumoxid eine Phasentrennung statt.

**[0008]** Ferner nutzen allgemeine 3-Wege-Abgasreinigungskatalysatoren ein wabenförmiges Substrat, das aus Cordierit oder einer Metallfolie ausgebildet ist und eine gute Wärmebeständigkeit aufweist, und werden durch die Bildung einer Beschichtungsschicht verwendet, die auf dem Substrat ausgebildet ist und aufgebrachte Teilchen umfasst. Wenn jedoch ein Katalysator, der mit einer herkömmlichen Beschichtungsschicht ausgestattet ist, die einen Mischoxidträger umfasst, welcher in der japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung Nr. 10-182,155 beschrieben ist, einem harten Dauerbeständigkeitstest unterzogen wird, wurde folgendes gefunden. Es tritt der Nachteil auf, dass die Beschichtungsschicht durch die thermische Kontraktion des Trägers Risse bildet oder dass die Beschichtungsschicht abfällt.

**[0009]** Patent Abstracts of Japan, Band 16, Nr. 144, 10. April 1992 & JP 04 004043 A (Nissan Motor Co.), 8. Januar 1992, beschreiben einen wärmebeständigen Katalysator, der einen Träger und ein auf dem Träger aufgebrachtes Edelmetall umfasst. Der Träger enthält ein Mischoxid mit der Formel $(CeO_2 \cdot ZrO_2) \cdot Al_2O_3$, wobei die Menge an $(CeO_2 \cdot ZrO_2)$ in dem Mischoxid 5 bis 40 Gew.-% beträgt und das Gewichtsverhältnis von $CeO_2$ zu $ZrO_2$ im Bereich von 70:30 bis 20:80 liegt. Das Mischoxid wird durch ein herkömmliches Copräzipitationsverfahren aus entsprechenden Metallsalzen von Al, Ce und Zr hergestellt.

**[0010]** Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Wärmebeständigkeit eines Abgasreinigungskatalysators, bei dem ein Edelmetall auf einem Träger aufgebracht ist, der eine feste Lösung von Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid umfasst, weiter zu verbessern, so dass der Katalysator selbst nach einem harten Dauerbeständigkeitstest eine hohe Reinigungsaktivität zeigt, und dessen Beschichtungsschicht davor zu bewahren, Risse zu bilden oder abzufallen.

**[0011]** Die vorstehend genannte Aufgabe wird durch einen Katalysator nach Anspruch 1 gelöst. Weiterenwicklungen der vorliegenden Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

**[0012]** Erfindungsgemäß bildet die Beschichtungsschicht des vorliegenden Abgasreinigungskatalysators nach einem harten Dauerbeständigkeitstest kaum Risse und fällt kaum ab. In der Beschichtungsschicht weist das Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxid eine hohe spezifische Oberfläche auf und wird in einem stark dispergierten Zustand gehalten. Folglich ist der vorliegende Abgasreinigungskatalysator bezüglich der Dauerbeständigkeit gut.

**[0013]** Ein besseres Verständnis der vorliegenden Erfindung und vieler ihrer Vorteile wird leicht erlangt, wenn auf die folgende detaillierte Beschreibung im Zusammenhang mit den beigefügten Zeichnungen und die detaillierten Erläuterungen Bezug genommen wird, die alle einen Teil der Offenbarung bilden:

**[0014]** Fig. 1 ist eine Mikroskopphotographie zur Veranschaulichung eines Querschnitts eines Katalysators, bei dem ein Gemisch verwendet wurde, dessen mittlerer Teilchendurchmesser 2 µm beträgt, nach einem Dauerbeständigkeitstest;

**[0015]** Fig. 2 ist eine Mikroskopphotographie zur Veranschaulichung eines Querschnitts eines Katalysators, bei dem ein Gemisch verwendet wurde, dessen mittlerer Teilchendurchmesser 5 µm beträgt, nach einem Dauerbeständigkeitstest, wobei anschließend Luft auf den Katalysator geblasen wurde;

**[0016]** Fig. 3 ist eine Mikroskopphotographie zur Veranschaulichung eines Querschnitts eines Katalysators, bei dem ein Gemisch verwendet wurde, dessen mittlerer Teilchendurchmesser 7,7 µm beträgt, nach einem Dauerbeständigkeitstest, wobei anschließend Luft auf den Katalysator geblasen wurde; und

**[0017]** Fig. 4 ist eine Mikroskopphotographie zur Veranschaulichung eines Querschnitts eines Katalysators, bei dem ein Gemisch verwendet wurde, dessen mittlerer Teilchendurchmesser 8,8 µm beträgt, nach einem Dauerbeständigkeitstest, wobei anschließend Luft auf den Katalysator geblasen wurde.

**[0018]** Fig. 5 ist ein Graph, der die Beziehung zwischen dem Röntgenintensitätsverhältnis von Ce und dem Röntgenintensitätsverhältnis von Zr in einem im Beispiel Nr. 38 erzeugten Mischoxidteilchen zeigt.

**[0019]** Fig. 6 ist ein Graph, der die Beziehung zwischen dem Röntgenintensitätsverhältnis von Ce und dem Röntgenintensitätsverhältnis von Zr in einem im Beispiel Nr. 39 erzeugten Mischoxidteilchen zeigt.

**[0020]** Fig. 7 ist ein Graph, der die Beziehung zwischen dem Röntgenintensitätsverhältnis von Ce und dem Röntgenintensitätsverhältnis von Zr in einem im Beispiel Nr. 40 erzeugten Mischoxidteilchen zeigt.

**[0021]** Fig. 8 ist ein Graph, der die Beziehung zwischen dem Röntgenintensitätsverhältnis von Ce und dem Röntgenintensitätsverhältnis von Zr in einem im Vergleichsbeispiel Nr. 11 erzeugten Mischoxidteilchen zeigt.

**[0022]** Fig. 9 ist ein Graph, der die Beziehung zwischen dem Röntgenintensitätsverhältnis von Ce und dem Röntgenintensitätsverhältnis von Zr in einem im Vergleichsbeispiel Nr. 12 erzeugten Mischoxidteilchen zeigt.

**[0023]** Fig. 10 ist ein Graph, der die Beziehung zwischen dem Röntgenintensitätsverhältnis von Ce und dem Röntgenintensitätsverhältnis von Zr in einem im Vergleichsbeispiel Nr. 13 erzeugten Mischoxidteilchen zeigt.

**[0024]** Nachdem die vorliegende Erfindung allgemein beschrieben worden ist, kann ein weitergehendes Verständnis unter Bezugnahme auf die spezifischen bevorzugten Ausführungsformen erhalten werden, die hier lediglich zum Zwecke der Veranschaulichung angegeben sind und den Schutzbereich der beigefügten Ansprüche nicht beschränken.

**[0025]** In der vorliegenden Erfindung wird ein Träger verwendet, der ein Gemisch umfasst, das poröse Oxidteilchen und Mischoxidteilchen, die durch die Formel (1) dargestellt werden, umfasst, und das Gemisch um-

fasst Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 5 µm oder mehr in einer Menge von 30 Vol.-% oder mehr, vorzugsweise 40 Vol.-% oder mehr und mehr bevorzugt 50 Vol.-% oder mehr. Wenn das Gemisch die Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 5 µm oder mehr in einer Menge von 30 Vol.-% oder mehr, vorzugsweise 40 Vol.-% oder mehr und mehr bevorzugt 50 Vol.-% oder mehr umfasst, treten die Probleme, wie z.B. eine Rissbildung in der Beschichtungsschicht und das Abfallen der Beschichtungsschicht, selbst dann nicht auf, nachdem der Katalysator einem harten Dauerbeständigkeitstest unterzogen worden ist, bei dem er 20 Stunden bei 1000°C erhitzt worden ist.

**[0026]** Wenn die Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 5 µm oder mehr in einer Menge von weniger als 30 Vol.-% einbezogen werden, wird angenommen, dass sich in dem Gemisch die thermische Kontraktion in dem Dauerbeständigkeitstest vergrößert und dass, wie es in den folgenden Beispielen dargelegt ist, die Beschichtungsschicht Risse bildet oder abfällt. Es sollte beachtet werden, dass „Teilchendurchmesser" für den durchschnittlichen Teilchendurchmesser der Gemische steht, welche den Träger bilden.

**[0027]** Ferner ist es bezüglich der Zusammensetzung des Mischoxids, wenn der Wert von „a" der Formel (1) weniger als 0,4 beträgt, schwierig, das Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxid stark zu dispergieren. Nach dem harten Dauerbeständigkeitstest nimmt die spezifische Oberfläche des resultierenden Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids ab und dadurch vermindert sich die Reinigungsleistung. Wenn der Wert von „a" 2,5 übersteigt, nimmt das Ceroxid-Zirkoniumoxid in dem Mischoxid quantitativ ab, so dass ein ausreichendes Sauerstoffspeichervermögen nicht sichergestellt werden kann, und dadurch kann eine günstige Reinigungsleistung nicht erhalten werden. Der Wert von „a" liegt vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 2,0, mehr bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 1,0 und insbesondere im Bereich von 0,45 bis 0,7.

**[0028]** Wenn der Wert von „b" der Formel (1) weniger als 0,2 beträgt, dann ist die Cermenge so gering, dass ein ausreichendes Sauerstoffspeichervermögen nicht sichergestellt werden kann, und dadurch kann eine günstige Reinigungsleistung nicht erhalten werden. Wenn der Wert von „b" 0,7 übersteigt, nimmt die Wärmestabilität des resultierenden Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids ab und dadurch verschlechtert sich die Reinigungsleistung nach dem harten Dauerbeständigkeitstest. Der Wert von „b" liegt vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 0,6, mehr bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 0,6.

**[0029]** Es ist bevorzugt, dass das in der Formel (1) angegebene Mischoxid ferner $Y_2O_3$ enthält. Durch Zugeben von $Y_2O_3$ zu dem Mischoxid wird die Dauerbeständigkeit des Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids in Oxidationsatmosphären von 1000°C oder mehr weiter verbessert. Es ist weniger wahrscheinlich, dass die Phasentrennung der festen Lösung von Ceroxid-Zirkoniumoxid auftritt und die Aktivität des Edelmetalls kann leichter erhalten werden.

**[0030]** Es ist bevorzugt, dass die Menge an $Y_2O_3$ im Bereich von 0,01 bis 0,2 liegt, bezogen auf (a) und (b) in der Formel (1). Wenn die Menge an $Y_2O_3$ weniger als 0,01 beträgt, dann können die Vorteile, die aus der Zugabe von $Y_2O_3$ resultieren, nicht erhalten werden. Wenn der Wert von „c" 0,2 übersteigt, verschlechtert sich die Wärmebeständigkeit des Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids und die Aktivität des Edelmetalls verschlechtert sich.

**[0031]** Ferner ist es bevorzugt, dass das in der Formel (1) angegebene Mischoxid ferner $La_2O_3$ enthält. Durch Zugeben von $La_2O_3$ zu dem Mischoxid wird die Dauerbeständigkeit des Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids in Oxidationsatmosphären von 1000°C oder mehr weiter verbessert. Die spezifische Oberfläche des Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids wird selbst nach dem harten Dauerbeständigkeitstest auf einem hohen Niveau aufrechterhalten.

**[0032]** Es ist bevorzugt, dass die Menge an $La_2O_3$ im Bereich von 0,005 bis 0,1 liegt, bezogen auf (a) und (b) in der Formel (1). Wenn die Menge an $La_2O_3$ weniger als 0,005 beträgt, dann können die Vorteile, die aus der Zugabe von $La_2O_3$ resultieren, nicht erhalten werden. Wenn der Wert von „d" 0,1 übersteigt, verschlechtert sich die Wärmebeständigkeit des Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids. Fener kann mindestens eines von $Y_2O_3$ und $La_2O_3$ vorzugsweise in der festen Lösung von Ceroxid-Zirkoniumoxid und Aluminium gelöst sein, so dass eine jeweilige feste Lösung davon gebildet wird.

**[0033]** Darüber hinaus können die in der Formel (1) dargestellten Mischoxide vorzugsweise ferner mindestens ein Zusatzelement, das aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Seltenerdelementen und Übergangsmetallelementen ausgewählt ist, in einer Spurenmenge umfassen. Durch das Einbeziehen eines solchen Zusatzelements wird die Wärmebeständigkeit des Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids weiter verbessert. Die Zugabemenge des Zusatzelements kann vorzugsweise 0,05 oder weni-

ger, bezogen auf das Molverhältnis des Oxids bezüglich der Formel (1), betragen. Wenn beispielsweise das Zusatzelement „M" zugesetzt wird, kann die Formel (1) durch die Formel $(Al_2O_3)_a(CeO_2)_b(ZrO_2)_{1-b}(MO)_e$ dargestellt werden, wobei der Wert des Molverhältnisses „e" in den Bereich von 0 bis 0,05 fällt.

**[0034]** Bezüglich der Alkalimetalle sind Na, K, Li und Cs bevorzugt. Bezüglich der Erdalkalimetalle sind Mg, Ca, Sr und Ba bevorzugt. Die Seltenerdelemente können mindestens ein Element sein, das aus der Gruppe bestehend aus La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu ausgewählt ist. Bezüglich der Übergangsmetallelemente können Fe, Cu, Ni, Co und Mn als Beispiele genannt werden. Eines dieser Elemente kann verwendet werden oder es können zwei oder mehr davon gleichzeitig verwendet werden. Wenn zwei oder mehr davon verwendet werden, können die Zusatzelemente in einer Gesamtmenge von 0,05 oder weniger, bezogen auf das Molverhältnis, zugesetzt werden.

**[0035]** In dem vorstehend genannten Mischoxid können mindestens $CeO_2$ und $ZrO_2$ vorzugsweise eine feste Lösung bilden und die Löslichkeit von $ZrO_2$ in der festen Lösung kann vorzugsweise 50% oder mehr, mehr bevorzugt 70% oder mehr und insbesondere 80% oder mehr betragen. Durch diesen Aufbau wird die Dauerbeständigkeit des Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids in Oxidationsatmosphären von 1000°C oder mehr weiter verbessert. Es ist ferner weniger wahrscheinlich, dass die Phasentrennung der festen Lösung von Ceroxid-Zirkoniumoxid stattfindet. Die Löslichkeit ist durch die folgende Gleichung definiert:

Löslichkeit (%) = 100 × (Menge an Oxid „B", das in der Gesamtmenge des Oxids „A" gelöst ist)/(Gesamtmenge des Oxids „B")

**[0036]** Bei dieser Formel wird davon ausgegangen, dass das Oxid „B" einheitlich in der Gesamtmenge des Oxids „A" gelöst ist.

**[0037]** Beispielsweise entspricht bezüglich einer festen Lösung von Oxiden, die Ceroxid und Zirkoniumoxid umfassen, Ceroxid dem Oxid „A" und Zirkoniumoxid dem Oxid „B". Die Löslichkeit wird durch die folgende Formel (5) dargestellt:

Löslichkeit (%) = 100 × (Menge an Zirkoniumoxid, das in der Gesamtmenge des Ceroxids gelöst ist)/(Gesamtmenge des Zirkoniumoxids) (5)

**[0038]** Bezüglich der festen Lösung von Oxiden, die Ceroxid und Zirkoniumoxid umfassen (die Löslichkeit ist 100%) wird die Beziehung zwischen der Konzentration von Zirkoniumoxid „x" (mol-%) und der Gitterkonstanten „f" (Å, Angstrom) durch die folgende Formel (6) dargestellt:

$$x = (5{,}411 - „f")/0{,}00253 \quad (6)$$

(Werte aus der JCPDS-Karte (JCPDS = Joint Commitee on Powder Diffraction Standards) zitiert).

**[0039]** In den Mischoxidteilchen der vorliegenden Erfindung beträgt der durchschnittliche Durchmesser von Kristalliten in den Teilchen nicht mehr als 10 nm. Eine solche Größe der Kristallite wird durch die Scherrer-Formel auf der Basis einer vollen Breite bei halbem Maximum eines Röntgenbeugungspeaks wie folgt berechnet:

$$D = k \cdot \lambda/(\beta \cdot \cos\theta)$$

worin k eine Konstante mit dem Wert 0,9, λ die Röntgenwellenlänge (Å), β die Beugungsstrahlbreite einer Probe – die Beugungsstrahlbreite einer Standardprobe (Radian) ist und θ der Beugungswinkel (Grad) ist.

**[0040]** Wenn der durchschnittliche Durchmesser der Kristallite nicht mehr als 10 nm beträgt, liegt keine dichte Füllung durch die Kristallite vor und die Teilchen weisen Poren zwischen den Kristalliten auf. Wenn der durchschnittliche Durchmesser der Kristallite mehr als 10 nm beträgt, werden das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche vermindert und die Wärmebeständigkeit wird verschlechtert. Es ist bevorzugt, dass die spezifische Oberfläche nicht weniger als 10 $m^2/g$, mehr bevorzugt nicht weniger als 20 $m^2/g$ und insbesondere nicht weniger als 50 $m^2/g$ beträgt.

**[0041]** Es ist bevorzugt, dass in dem vorstehend genannten Mischoxid die aufbauenden Metallelemente einheitlich dispergiert sind. Erfindungsgemäß liegt die unter den folgenden Bedingungen gemessene Kovarianz im Bereich von 0 bis –20.

**[0042]** Eine Analyse bezüglich vieler Punkte des Katalysators wird unter Verwendung von EPMA durchgeführt, wobei jedes Röntgenintensitätsverhältnis R, das Ce, Zr bzw. Al entspricht, auf der Basis jedes Punkt berechnet wird. R(Ce) und R(Zr) werden durch die folgenden Formeln (2) und (3) berechnet:

$$R(Ce) = \frac{I(Ce) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)} \quad (2) \text{ und}$$

$$R(Zr) = \frac{I(Zr) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)} \quad (3),$$

worin die Werte I(Ce), I(Zr) und I(Al) jeweils das Röntgenintensitätsverhältnis des Ce-Elements, des Zr-Elements bzw. des Al-Elements bezüglich der reinen Intensität (100% Intensität) jedes Elements darstellen.

**[0043]** Nach der Durchführung der vorstehend beschriebenen Analyse von n Punkten werden Ri(Ce), Ri(Zr) und Ri(Al) berechnet und die Kovarianz COV (Ce, Zr) wird ebenfalls durch die folgende Formel (4) berechnet.

$$COV(Ce, Zr) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} [ \{ Ri(Ce) - R_{AV}(Ce) \} \cdot \{ Ri(Zr) - R_{AV}(Zr) \} ]$$

(4), worin $R_{AV}$(Ce) und $R_{AV}$(Zr) der jeweilige Durchschnittswert von R(Ce) bzw. R(Zr) ist.

**[0044]** Die Kovarianz wird durch (1) Addieren des Produkts jeder Abweichung der Zwei-Reihen-Daten und (2) Dividieren der Summe durch die Anzahl der Daten erhalten. Die Kovarianz ist durch die folgende Formel (7) gezeigt.

$$COV(X, Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \mu_x) \cdot (y_i - \mu_y) \quad (7)$$

**[0045]** Unter Verwendung der Kovarianz ist es möglich, zu untersuchen, (1) ob der große Wert einer Datengruppe mit dem großen Wert der anderen Datengruppe zusammenhängt (positive Kovarianz), (2) ob der kleine Wert einer Datengruppe mit dem großen Wert der anderen Datengruppe zusammenhängt (negative Kovarianz) und (3) ob beide Werte einer Datengruppe und der anderen Datengruppe keinen Zusammenhang aufweisen (Kovarianz nahe an 0).

**[0046]** In der vorliegenden Erfindung wird die Kovarianz mittels EPMA-Analyse von Ce, Zr und Al berechnet. Insbesondere wird eine Analyse bezüglich vieler Punkte des Katalysators unter Verwendung von EPMA (WDX: Wellenlängendispersives Röntgenspektralverfahren) unter der Bedingung durchgeführt, dass die Beschleunigungsspannung 15 kV beträgt, der Prüfkörperstrom im Bereich von 5 bis 50 nA liegt und der Strahldurchmesser minimal ist (etwa 1 µm). Dann werden die $L_\alpha$-Linie, $L_\alpha$-Linie und $K_\alpha$-Linie entsprechend Ce, Zr bzw. Al gemessen, um ein Röntgenintensitätsverhältnis zu erhalten. Ferner werden R(Ce) und R(Zr) durch die vorstehend genannten Formeln (2) und (3) berechnet.

**[0047]** I(Ce) stellt das Röntgenintensitätsverhältnis des Ce-Elements dar, das mittels EPMA-Analyse erhalten worden ist. Entsprechend stellt I(Zr) das Röntgenintensitätsverhältnis des Zr-Elements dar, das mittels EPMA-Analyse erhalten worden ist, und I(Al) stellt das Röntgenintensitätsverhältnis des Al-Elements dar, das mittels EPMA-Analyse erhalten worden ist. Es sollte beachtet werden, dass I(Ce), I(Zr) und I(Al) dadurch dimensionslos gemacht werden, dass das Verhältnis bezüglich der vorgegebenen (Standard-)Röntgenintensität genommen wird.

**[0048]** Nach der Durchführung der vorstehend beschriebenen Analyse von n Punkten, mindestens 100 Punkten, vorzugsweise 600 Punkten, werden Ri(Ce), Ri(Zr) und Ri(Al) berechnet und die Kovarianz COV (Ce, Zr) wird ebenfalls durch die Formel (4) berechnet.

**[0049]** Wenn die Kovarianz COV (Ce, Zr) nahe an 0 liegt, weisen R(Ce) und R(Zr) eine geringe Beziehung zueinander auf. Mit anderen Worten: Dies bedeutet, dass Ce und Zr einzeln und einheitlich dispergiert sind. Wenn die Kovarianz COV (Ce, Zr) positiv ist, weist der große Wert von R(Ce) einen starken Zusammenhang mit dem großen Wert von R(Zr) auf. Je größer der Wert ist, desto geringer ist die Dispergierbarkeit der festen

Lösung von $CeO_2$-$ZrO_2$ und von $Al_2O_3$. Wenn die Kovarianz COV (Ce, Zr) negativ ist, weist der kleine Wert von R(Ce) einen starken Zusammenhang mit dem großen Wert von R(Zr) auf. Je größer der Absolutwert ist, desto geringer ist die Dispergierbarkeit von Ce und Zr.

**[0050]** Die vorliegende Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kovarianz COV (Ce, Zr), die unter den vorstehend genannten Bedingungen gemessen wird, im Bereich von 0 bis –20 liegt. Wenn die Kovarianz innerhalb eines solchen Bereichs liegt, sind Ce und Zr einheitlich und stark in dem Mischoxid dispergiert. Deshalb ist auch Al stark dispergiert. Folglich weist der erfindungsgemäße Katalysator ein hervorragendes Sauerstoffspeichervermögen auf und die katalytische Aktivität ist hoch. Es ist bevorzugt, dass die Kovarianz COV (Ce, Zr), die unter den vorstehend genannten Bedingungen gemessen worden ist, im Bereich von 0 bis –10 liegt.

**[0051]** In den Teilchen der vorliegenden Erfindung ist bezüglich der festen Lösung, die Ceroxid und Zirkoniumoxid umfasst, ein Teil des Cers durch Zirkonium ersetzt, während die Fluoritstruktur von Cer(IV)-oxid zur Bildung einer festen Lösung aufrechterhalten wird. In der festen Lösung ist Zirkonium vollständig gelöst und eine Kristallstruktur von Zirkonium wird gebildet. Als Folge davon ist die kubische Struktur eines Kristallits stabil und die kubische Kristallstruktur kann selbst dann aufrechterhalten werden, wenn eine große Sauerstoffmenge abgegeben wird. Obwohl ein solcher Mechanismus nicht vollständig bekannt ist, wird davon ausgegangen, dass sich Sauerstoff leicht in der kubischen Kristallstruktur bewegt, so dass sie verglichen mit einer tetragonalen Struktur oder einer monoklinen Struktur ein hervoragendes Sauerstoffspeichervermögen zeigt. Es ist bevorzugt, dass das Mischoxid in der vorliegenden Erfindung keine tetragonale Struktur oder monokline Struktur enthält.

**[0052]** Da der durchschnittliche Durchmesser von Kristalliten nicht mehr als 10 nm beträgt, nimmt die Korngrenze zwischen Kristalliten zu und Sauerstoffionen bewegen sich leicht in der Korngrenze. Deshalb ist die Sauerstoffspeicher- und -abgaberate sehr hoch und das Sauerstoffspeichervermögen wird weiter verbessert. Da die Sauerstoffspeicherung- und -abgabe auf der Oberfläche stattfindet, ist dann, wenn die spezifische Oberfläche groß ist, nämlich nicht weniger als 10 $m^2/g$, die Sauerstoffspeicher- und -abgaberate sehr hoch und das Sauerstoffspeichervermögen ist hervorragend.

**[0053]** Das Mischoxid hält den Zustand aufrecht, bei dem jedes Bestandteilselement einheitlich dispergiert ist. Der Durchmesser der Ceroxid-Zirkoniumoxid-Kristallite zur Bildung des Mischoxids beträgt vorzugsweise nicht mehr als 5 nm. Selbst nachdem der Mischoxidträger 5 Stunden einer Wärmebehandlung bei 1000°C unterzogen worden ist, ist es bevorzugt, dass der Durchmesser der Ceroxid-Zirkoniumoxid-Kristallite nicht mehr als 10 nm beträgt. Es sind nicht weniger als 60% des Ceroxid-Zirkoniumoxids, das in dem Mischoxid enthalten ist, als Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 30 nm, mehr bevorzugt nicht mehr als 20 nm dispergiert. Ferner ist es bevorzugt, dass nicht weniger als 80% des Ceroxid-Zirkoniumoxids, das in dem Mischoxid enthalten ist, als Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 30 nm, mehr bevorzugt nicht mehr als 20 nm dispergiert sind. Darüber hinaus ist es bevorzugt, dass nicht weniger als 90% des Ceroxid-Zirkoniumoxids, das in dem Mischoxid enthalten ist, als Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 30 nm, mehr bevorzugt nicht mehr als 20 nm und insbesondere nicht mehr als 10 nm dispergiert sind. Gemäß den Ergebnissen einer SEM, TEM-Untersuchung und einer EPMA-Elementaranalyse sind nicht weniger als 60% des Ceroxid-Zirkoniumoxids als Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als 30 nm dispergiert.

**[0054]** In diesem Fall steht „Durchmesser von Kristalliten" oder „Teilchendurchmesser" für einen Abstand von einem Aluminiumoxidteilchen oder einem Aluminiumatom, der zwischen einem Ceroxid-Zirkoniumoxid-Kristallit oder -Teilchen vorliegt. Es kann sich um einen Abstand eines Ceroxid-Zirkoniumoxid-Kristallits oder -Teilchens oder -Atoms handeln, der bzw. das in einem Aluminiumoxid-Teilchen oder einem Aluminiumoxid-Kristallit dispergiert ist. Wenn der Teilchendurchmesser mehr als 30 nm beträgt, nimmt das Verhältnis von Ceroxid und/oder Zirkoniumoxid, das effektiv als Mischoxidkatalysatorträger wirkt, ab. Als Ergebnis werden die Aktivität des Edelmetalls und das Sauerstoffspeichervermögen als Katalysator verschlechtert und die Reinigungsleistung eines 3-Wege-Katalysators bezüglich $NO_x$, HC und CO verschlechtert sich. Ferner werden dann, wenn die Lösung von Ceroxid oder Zirkoniumoxid nicht zufrieden stellend ist, das Sauerstoffspeichervermögen und die Reinigungsleistung verschlechtert. Beide Fälle sind nicht bevorzugt.

**[0055]** Bezüglich der festen Lösung, die Ceroxid und Zirkoniumoxid umfasst, ist es bevorzugt, dass das Verhältnis der Anzahl von Ceratomen zu der Anzahl von Zirkoniumatomen in dem Teilchen $0,3 \leq Zr/(Ce + Zr) \leq 0,8$, mehr bevorzugt $0,4 \leq Zr/(Ce + Zr) \leq 0,6$ beträgt. Wenn der Gehalt von Zirkoniumoxid nicht mehr als 30 mol-% beträgt, wird die Wirkung zur Bildung einer Kristallstruktur aus Zirkonium in dem Kristallit der festen Lö-

sung verschlechtert. Deshalb ist es schwierig, eine kubische Fluoritstruktur aufrechtzuerhalten, wenn Sauerstoff in gewissem Maß freigesetzt wird. Als Ergebnis kann Sauerstoff nicht freigesetzt werden und das Sauerstoffspeichervermögen wird verschlechtert. Ferner hängt das Sauerstoffspeichervermögen von einer Änderung der Wertigkeit von Cer(III) und Cer(IV) ab. Wenn der Gehalt an Zirkonium nicht weniger als 80 mol-% beträgt, ist die Absolutmenge an Cer unzureichend, und das Sauerstoffspeichervermögen vermindert sich.

**[0056]** Das Gewichtsverhältnis des porösen Oxids und des Mischoxids kann vorzugsweise 0,30 ≤ Mischoxid/(Mischoxid + poröses Oxid) ≤ 0,7 betragen und fällt besonders bevorzugt in einen Bereich von 0,4 oder mehr bis 0,6 oder weniger. Wenn der Wert von {Mischoxid/(Mischoxid + poröses Oxid)} weniger als 0,30 beträgt, nimmt das Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxid quantitativ ab, so dass ein ausreichendes Sauerstoffspeicher- und freisetzungsvermögen nicht sichergestellt werden kann, und dadurch kann eine günstige Reinigungsleistung nicht erhalten werden. Wenn der Wert von {Mischoxid/(Mischoxid + poröses Oxid)} 0,7 übersteigt, nimmt das Aufbringvermögen des Edelmetalls ab und das Edelmetall wird vorwiegend auf das poröse Oxid aufgebracht. Als Ergebnis können die cokatalytischen Wirkungen, die durch das Sauerstoffspeicher- und -freisetzungsvermögen des Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids repräsentiert werden, nicht effektiv bereitgestellt werden.

**[0057]** Bei dem so aufgebauten Träger beträgt nach dem Brennen des Trägers für 5 Stunden bei 1000°C der mittlere Kristalldurchmesser der festen Lösung, die Ceroxid und Zirkoniumoxid umfasst, in dem Mischoxid gemäß einer Röntgenbeugungsmessung 10 nm oder weniger. Selbst nach dem harten Dauerbeständigkeitstest kann die spezifische Oberfläche des Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids auf einem hohen Niveau aufrechterhalten werden, und dadurch kann der vorliegende Katalysator die hohe Abgasreinigungsleistung aufrechterhalten.

**[0058]** Bezüglich des porösen Oxids, das einen Teil des Trägers bildet, ist es möglich, die porösen Oxide, wie z.B. Aluminiumoxid, Zeolith, Mordenit, FSM, ein Aluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischoxid, Siliziumdioxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid und Siliziumdioxid-Aluminiumoxid, die als Träger der herkömmlichen Abgasreinigungskatalysatoren verwendet werden, zu verwenden. Der Teilchendurchmesser dieses porösen Oxids ist nicht speziell beschränkt. Ein poröses Oxid, das eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von 5 bis 300 $m^2/g$ aufweist, kann jedoch optimal sein. Wenn die spezifische Oberfläche außerhalb dieses Bereichs liegt, kann das Aufbringverhältnis des Edelmetalls abweichen und die Aktivität kann sich vermindern. Darüber hinaus kann es ferner unmöglich sein, die Mischoxidteilchen stark zu dispergieren.

**[0059]** Bezüglich des Edelmetalls können die Edelmetalle, wie z.B. Pt, Rh, Pd und Ir, die in den herkömmlichen Abgasreinigungskatalysatoren verwendet werden, eingesetzt werden. Die Aufbringmenge des Edelmetalls hängt von den spezifischen Edelmetallen ab, wobei es jedoch bevorzugt ist, das Edelmetall in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Träger, aufzubringen. Wenn die Aufbringmenge unter der Untergrenze liegt, kann keine ausreichende Reinigungsaktivität erhalten werden. Wenn die Aufbringmenge über der Obergrenze liegt, ist die Reinigungsaktivität gesättigt und die Kosten steigen.

**[0060]** Zur Herstellung des Mischoxids der vorliegenden Erfindung kann ein Herstellungsverfahren verwendet werden, das z.B. in der japanischen ungeprüften Patentveröffentlichung Nr. 10-182,155 beschrieben ist. Insbesondere wird eine Oxidvorstufe aus mindestens einer von Salzlösungen von Al, Ce und Zr durch ein Copräzipitationsverfahren in einem kurzen Zeitraum hergestellt und in Luft gebrannt. Auf diese Weise kann das Mischoxid hergestellt werden. Darüber hinaus können Al, Ce und Zr als Alkoxid bereitgestellt werden, um die Oxidvorstufe durch ein Sol-Gel-Verfahren herzustellen.

**[0061]** Wenn der vorliegende Abgasreinigungskatalysator hergestellt wird, werden die Teilchen des vorstehend genannten Mischoxids und die Teilchen des porösen Oxids zur Herstellung eines Gemischs gemischt. Dann wird das Gemisch mit einem Bindemittel, wie z.B. einem Aluminiumoxid-Sol, Böhmit und Aluminiumnitrat, und Wasser gemischt, um eine Aufschlämmung herzustellen. Durch die Verwendung der Aufschlämmung wird durch Nassbeschichten eines wabenförmigen Trägersubstrats, das aus einer Metallfolie oder aus Cordierit ausgebildet ist, eine Beschichtungsschicht gebildet und getrocknet und gebrannt. Danach wird unter Verwendung einer Lösung eines Edelmetallsalzes oder eines Edelmetallkomplexes ein Edelmetall mittels Adsorption aufgebracht. Auf diese Weise kann der vorliegende Abgasreinigungskatalysator erzeugt werden. Bezüglich des Bindemittels kann ein Siliziumdioxid-Sol, ein Zirkoniumoxid-Sol oder ein Titanoxid-Sol verwendet werden, oder es kann eine Salzlösung dieser Metallelemente verwendet werden.

**[0062]** Alternativ kann das Gemisch aus den Mischoxidteilchen und den porösen Oxidteilchen mit einer Lösung eines Edelmetallsalzes getränkt werden, so dass Teilchen mit aufgebrachtem Edelmetall hergestellt wer-

den. Das resultierende Gemisch kann dann filtriert und getrocknet werden oder es kann eingedampft und getrocknet werden. Die so mit einem Edelmetall beladenen Teilchen können auf ein Trägersubstrat aufgebracht werden. Altemativ kann bei der Herstellung einer Oxidvorstufe des Mischoxids ein Edelmetallsalz gemeinsam mit der Lösung der Oxidvorstufe vorliegen, um ein Edelmetall auf das Mischoxid aufzubringen, und das resultierende Produkt kann mit den porösen Oxidteilchen gemischt werden, um Teilchen mit aufgebrachtem Edelmetall herzustellen. Um eine Katalysatorschicht porös zu machen, kann einer Aufschlämmung zur Bildung der Beschichtungsschicht eine organische Substanz oder Kohlenstoffpulver zugesetzt werden.

**[0063]** Nachstehend wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele und Vergleichsbeispiele spezifisch beschrieben.

Beispiel Nr. 1

**[0064]** Es wurde eine hochkonzentrierte wässrige Lösung (wobei der Feststoffgehalt, der in der wässrigen Lösung enthalten ist, nach dem Brennen etwa 10 Gew.-% beträgt) hergestellt, worin Aluminiumnitrat, Cernitrat und Zirkonyloxynitrat in Verhältnissen von „a" = 0,5 und „b" = 0,45 in der Formel (1) gelöst waren. Der Lösung wurde eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt und zum Mischen wurde gerührt. Die wässrige Wasserstoffperoxidlösung umfasste Wasserstoffperoxid in einer Menge, die dem 1,2-fachen von Cer äquivalent war. Danach wurde Ammoniakwasser in einem kurzen Zeitraum zugesetzt, um das resultierende Gemisch zu neutralisieren. Auf diese Weise wurde eine Suspension hergestellt, die Niederschläge von Cerhydroxid, Zirkoniumhydroxid und Aluminiumhydroxid enthielt. Die Suspension wurde 5 Stunden bei 300°C kalziniert und dann weiter 5 Stunden bei 700°C gebrannt. Die resultierenden Teilchen wurden zusammen mit Wasser in eine Kugelmühle eingebracht und so pulverisiert, dass 50 Vol.-% oder mehr der Teilchen einen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 15 µm aufwiesen, wodurch Mischoxidteilchen hergestellt wurden. Es sollte beachtet werden, dass die pulverisierten Teilchen hier bei 700°C gebrannt worden sind, dass sie jedoch auch bei einer Temperatur von etwa 600 bis 1100°C gebrannt werden können, wobei ein Oxid gebildet wird.

**[0065]** Dann wurden bezogen auf 100 Gewichtsteile der vorstehend genannten Mischoxidteilchen 100 Gewichtsteile käuflicher wärmebeständiger aktivierter Aluminiumoxidteilchen (spezifische Oberfläche: 180 $m^2/g$), 20 Gewichtsteile Aluminiumnitratnonahydrat, 5 Gewichtsteile Böhmit (AlO(OH)) und Wasser zugesetzt. Das Wasser wurde in einer Menge zugesetzt, die derart war, dass der Feststoffgehalt nach dem Brennen 50 Gew.-% betrug. Das Gemisch wurde mit einer Reibmühle etwa 3 min gemischt, wodurch eine Aufschlämmung hergestellt wurde. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Aufschlämmung nach dem Pulverisieren betrug 7 µm.

**[0066]** Ein wabenförmiges Trägersubstrat, das aus Cordierit hergestellt war und ein Volumen von 1,3 Liter aufwies, wurde hergestellt und in die Aufschlämmung eingetaucht. Danach wurde das Trägersubstrat aus der Aufschlämmung entnommen und abgeblasen, um die überschüssige Aufschlämmung zu entfernen. Nach dem Trocknen wurde das Trägersubstrat 1 Stunde bei 650°C gebrannt, wodurch eine Beschichtungsschicht hergestellt wurde. Es sollte beachtet werden, dass die Beschichtungsschicht in einer Menge von 200 g bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats gebildet wurde.

**[0067]** Das Trägersubstrat, das die Beschichtungsschicht aufweist, wurde in eine wässrige Platinnitratlösung mit einer vorgegebenen Konzentration eingetaucht, zur Entfernung der überschüssigen Wassertröpfchen abgeblasen und getrocknet. Danach wurde das Trägersubstrat 1 Stunde bei 250°C gebrannt, um Pt aufzubringen. Anschließend wurde das Trägersubstrat in eine wässrige Rhodiumnitratlösung mit einer vorgegebenen Konzentration eingetaucht und in der gleichen Weise mit Rh beladen. Die aufgebrachten Mengen waren 1,5 g für Pt und 0,3 g für Rh bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats.

**[0068]** Der resultierende Abgasreinigungskatalysator von Beispiel Nr. 1 wurde an einem Abgasrohr eines Benzinmotors mit einem Hubraum von 2 Liter montiert. Dann wurde der Abgasreinigungskatalysator 100 Stunden einem erleichterten Dauerbeständigkeitsfahrtest unterzogen, bei dem der Benzinmotor in einem Fahrmuster, das den europäischen Fahrstil simulierte, betrieben wurde. Die maximale Katalysatorbetttemperatur während des Tests betrug etwa 1000°C.

**[0069]** Danach wurde ein Abgas durch den Abgasreinigungskatalysator von Beispiel Nr. 1 strömen gelassen. Das Abgas simuliert ein Abgas, das während des simulierten Fahrens im europäischen Fahrstil emittiert wird. Das Abgas wurde bezüglich des Gehalts an HC, CO und $NO_x$ gleichzeitig auf der stromaufwärtigen Seite des Katalysators und der stromabwärtigen Seite des Katalysators untersucht und die durchschnittliche Umwandlung von HC, CO und $NO_x$ wurde berechnet. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel Nr. 2

**[0070]** Mit der Ausnahme, dass Cernitrat in einem Verhältnis von „b" = 0,5 in der Formel (1) zugesetzt wurde und dass Lanthannitrat in einem Verhältnis von „d" = 0,007, bezogen auf die Formel (1), zugesetzt wurde, wurden Mischoxidteilchen in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 hergestellt. Ferner wurde mit der Ausnahme, dass die aktivierten Aluminiumoxidteilchen, die als poröses Oxid dienen, durch die gleiche Menge an Zirkoniumoxidteilchen mit einer spezifischen Oberfläche von 50 $m^2/g$ ersetzt wurden, und dass das Aluminiumnitrat und das Böhmit durch 100 Gewichtsteile eines Zirkoniumoxid-Sols ($ZrO_2$-Gehalt: 10 Gew.-%) ersetzt wurden, ein Abgasreinigungskatalysator von Beispiel Nr. 2 in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel Nr. 3

**[0071]** Mit der Ausnahme, dass eine hochkonzentrierte wässrige Lösung verwendet wurde, in der Aluminiumnitrat, Cernitrat und Zirkonyloxynitrat in Verhältnissen von „a" = 0,5 und „b" = 0,33 in der Formel (1) gelöst waren, und dass Lanthannitrat in einem Verhältnis von „d" = 0,007, bezogen auf die Formel (1), zugesetzt wurde, wurde ein Abgasreinigungskatalysator von Beispiel Nr. 3 in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel Nr. 4

**[0072]** Mit der Ausnahme, dass eine hochkonzentrierte wässrige Lösung verwendet wurde, in der Aluminiumnitrat, Cernitrat, Zirkonyloxynitrat und Yttriumnitrat in Verhältnissen von „a" = 0,5 und „b" = 0,6 in der Formel (1) gelöst waren, und dass Yttriumnitrat in einem Verhältnis von „c" = 0,05, bezogen auf die Formel (1), zugesetzt wurde, wurde ein Abgasreinigungskatalysator von Beispiel Nr. 4 in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel Nr. 5

**[0073]** Mit der Ausnahme, dass eine hochkonzentrierte wässrige Lösung verwendet wurde, in der Aluminiumnitrat, Cernitrat und Zirkonyloxynitrat in Verhältnissen von „a" = 0,5 und „b" = 0,5 in der Formel (1) gelöst waren, und dass Yttriumnitrat in einem Verhältnis von „c" = 0,05, bezogen auf die Formel (1), zugesetzt wurde, und dass Lanthannitrat in einem Verhältnis von „d" = 0,015, bezogen auf die Formel (1), zugesetzt wurde, wurde ein Abgasreinigungskatalysator von Beispiel Nr. 5 in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel Nr. 6

**[0074]** Mischoxidteilchen wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 2 hergestellt. Die Mischoxidteilchen wurden mit einer wässrigen Palladiumnitratlösung mit einer vorgegebenen Konzentration in einer vorgegebenen Menge getränkt. Die Mischoxidteilchen wurden abfiltriert, getrocknet und bei 250°C gebrannt, um Pd aufzubringen. Bezogen auf 100 Gewichtsteile der resultierenden Mischoxidteilchen, auf die Pd aufgebracht worden ist, wurden 100 Gewichtsteile aktivierte Aluminiumoxidteilchen, die als poröse Oxidteilchen dienen und mit denjenigen von Beispiel Nr. 1 identisch sind, 20 Gewichtsteile Aluminiumnitratnonahydrat und 5 Gewichtsteile Böhmit zugesetzt und etwa 3 min mit einer Reibmühle gemischt, wodurch eine Aufschlämmung hergestellt wurde.

**[0075]** Unter Verwendung der resultierenden Aufschlämmung wurde eine Beschichtungsschicht auf einem Trägersubstrat in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gebildet. Anschließend wurde das Trägersubstrat in eine wässrige Rhodiumnitratlösung mit einer vorgegebenen Konzentration eingetaucht und daraus entnommen. Dann wurde das Trägersubstrat abgeblasen, um die überschüssigen Wassertröpfchen zu entfernen, und getrocknet. Schließlich wurde das Trägersubstrat mit Rh beladen. Auf diese Weise wurde ein Abgasreinigungskatalysator von Beispiel Nr. 6 hergestellt. Die aufgebrachten Mengen waren 1,5 g für Pd und 0,3 g für Rh bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats. Die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel Nr. 7

**[0076]** Es wurde eine hochkonzentrierte wässrige Lösung hergestellt, in der Aluminiumnitrat, Cernitrat und Zirkonyloxynitrat in Verhältnissen von „a" = 0,5 und „b" = 0,5 in der Formel (1) gelöst waren, und der Lanthannitrat in einem Verhältnis von „d" = 0,015, bezogen auf die Formel (1), zugesetzt wurde. Mit der Ausnahme, dass die hochkonzentrierte wässrige Lösung verwendet wurde und Mordenit zugemischt wurde, wurde ein Abgasreinigungskatalysator von Beispiel Nr. 7 in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 6 hergestellt. Die aufgebrachten Mengen waren 1,5 g für Pd und 0,3 g für Rh bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats. Die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel Nr. 8

**[0077]** Es wurde eine hochkonzentrierte wässrige Lösung hergestellt, in der Aluminiumnitrat, Cernitrat und Zirkonyloxynitrat in Verhältnissen von „a" = 0,5 und „b" = 0,5 in der Formel (1) gelöst waren, und der Lanthannitrat in einem Verhältnis von „d" = 0,015, bezogen auf die Formel (1), zugesetzt wurde, und in der ferner Palladiumnitrat gelöst wurde. Mit der Ausnahme, dass die hochkonzentrierte wässrige Lösung verwendet wurde, wurden Mischoxidteilchen, auf die Pd aufgebracht worden ist, in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 6 hergestellt.

**[0078]** Bezogen auf 100 Gewichtsteile der mit Pd beladenen Mischoxidteilchen wurden 100 Gewichtsteilen aktivierten Aluminiumoxidteilchen, die als poröse Oxidteilchen dienen und mit denjenigen von Beispiel Nr. 1 identisch sind, 20 Gewichtsteile Aluminiumnitratnonahydrat und 5 Gewichtsteile Böhmit zugesetzt und etwa 3 min mit einer Reibmühle gemischt, wodurch eine Aufschlämmung hergestellt wurde.

**[0079]** Unter Verwendung der resultierenden Aufschlämmung wurde eine Beschichtungsschicht auf einem Trägersubstrat in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gebildet. Anschließend wurden auf das Trägersubstrat Pt und Rh aufgebracht. Auf diese Weise wurde ein Abgasreinigungskatalysator von Beispiel Nr. 8 hergestellt. Die aufgebrachten Mengen waren 1,5 g für Pd, 1,5 g für Pt und 0,3 g für Rh bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats. Die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel Nr. 9

**[0080]** Bezogen auf 100 Gewichtsteile der mit Pd beladenen Mischoxidteilchen, die in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 8 hergestellt worden sind, wurden 50 Gewichtsteilen aktivierten Aluminiumoxidteilchen, die mit denjenigen von Beispiel Nr. 1 identisch sind, 50 Gewichtsteile Aluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischoxidteilchen, die als poröse Oxidteilchen dienen und eine spezifische Oberfläche von 70 $m^2/g$ aufweisen, 20 Gewichtsteile Aluminiumnitratnonahydrat und 5 Gewichtsteile Böhmit zugesetzt und etwa 3 min mit einer Reibmühle gemischt, wodurch eine Aufschlämmung hergestellt wurde.

**[0081]** Unter Verwendung der resultierenden Aufschlämmung wurde eine Beschichtungsschicht auf einem Trägersubstrat in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gebildet. Anschließend wurden auf das Trägersubstrat Pt und Rh aufgebracht. Auf diese Weise wurde ein Abgasreinigungskatalysator von Beispiel Nr. 9 hergestellt. Die aufgebrachten Mengen waren 1,5 g für Pd, 1,5 g für Pt und 0,3 g für Rh bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats. Die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel Nr. 1

**[0082]** Mit der Ausnahme, dass eine hochkonzentrierte wässrige Lösung verwendet wurde, in der Aluminiumnitrat, Cernitrat und Zirkonyloxynitrat in Verhältnissen von „a" = 2,6 und „b" = 0,5 in der Formel (1) gelöst waren, wurde ein Abgasreinigungskatalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 1 in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel Nr. 2

**[0083]** Mit der Ausnahme, dass eine hochkonzentrierte wässrige Lösung verwendet wurde, in der Aluminiumnitrat, Cernitrat und Zirkonyloxynitrat in Verhältnissen von „a" = 0,5 und „b" = 0,15 in der Formel (1) gelöst wa-

ren, wurde ein Abgasreinigungskatalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 2 in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

| | Zusammensetzung des Mischoxids | | | | | Poröses Oxid | Aufgebrachte Edelmetallmenge nach der Bildung der Beschichtungsschicht (Aufbringverfahren) | Bindemittel | Durchschnittliche Umwandlung (%) | Auf die Mischoxidteilchen aufgebrachte Edelmetallmenge (Aufbringverfahren) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Al_2O_3$ a | $CeO_2$ b | $ZrO_2$ 1-b | $Y_2O_3$ c | $La_2O_3$ d | | | | | |
| Bsp. Nr. 1 | 0,5 | 0,45 | 0,55 | - | | $Al_2O_3$ | Pt 1,5 g/L (Adsorption) Rh 0,3 g/L (Adsorption) | Al-nitrat + Böhmit | 94 | - |
| Bsp. Nr. 2 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | - | 0,007 | $ZrO_2$ | Pt 1,5 g/L (Adsorption) Rh 0,3 g/L (Adsorption) | Zirkonium-oxid-Sol | 95 | - |
| Bsp. Nr. 3 | 0,5 | 0,33 | 0,66 | - | 0,007 | $Al_2O_3$ | Pt 1,5 g/L (Adsorption) Rh 0,3 g/L (Adsorption) | Al-nitrat + Böhmit | 97 | - |
| Bsp. Nr. 4 | 0,5 | 0,6 | 0,4 | 0,05 | - | $Al_2O_3$ | Pt 1,5 g/L (Adsorption) Rh 0,3 g/L (Adsorption) | Al-nitrat + Böhmit | 96 | - |
| Bsp. Nr. 5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,05 | 0,015 | $Al_2O_3$ | Pt 1,5 g/L (Adsorption) Rh 0,3 g/L (Adsorption) | Al-nitrat + Böhmit | 95 | - |
| Bsp. Nr. 6 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | - | 0,007 | $Al_2O_3$ | Rh 0,3 g/L (Adsorption) | Al-nitrat + Böhmit | 99 | Pd 1,5 g/L (getränkt) |
| Bsp. Nr. 7 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | - | 0,015 | Mordenit | Rh 0,3 g/L (Adsorption) | Al-nitrat + Böhmit | 99 | Pd 1,5 g/L (getränkt) |
| Bsp. Nr. 8 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | - | 0,015 | $Al_2O_3$ | Pt 1,5 g/L (Adsorption) Rh 0,3 g/L (Adsorption) | Al-nitrat + Böhmit | 99 | Pd 1,5 g/L (Copräzipitation) |
| Bsp. Nr. 9 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | - | 0,015 | $Al_2O_3$, $Al_2O_3$-$ZrO_2$ | Pt 1,5 g/L (Adsorption) Rh 0,3 g/L (Adsorption) | Al-nitrat + Böhmit | 99 | Pd 1,5 g/L (Copräzipitation) |
| Vgl.-Bsp. Nr. 1 | 2,6 | 0,5 | 0,5 | - | - | $Al_2O_3$ | Pt 1,5 g/L (Adsorption) Rh 0,3 g/L (Adsorption) | Al-nitrat + Böhmit | 86 | - |
| Vgl.-Bsp. Nr. 2 | 0,5 | 0,15 | 0,85 | - | - | $Al_2O_3$ | Pt 1,5 g/L (Adsorption) Rh 0,3 g/L (Adsorption) | Al-nitrat + Böhmit | 88 | - |

Bewertung

**[0084]** Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Abgasreinigungskatalysatoren der Beispiele beträchtlich hohe durchschnittliche Umwandlungen von 95 bis 99% selbst nach dem harten Dauerbeständigkeitstest aufwiesen, der 100 Stunden bei 1000°C durchgeführt wurde, und dass sie den Katalysatoren der Vergleichsbeispiele Nr. 1 bis 5 bezüglich der Dauerbeständigkeit stark überlegen waren.

**[0085]** Gemäß den Ergebnissen der Röntgenbeugung bildeten das Ceroxid und das Zirkoniumoxid in den Katalysatoren der Beispiele feste Lösungen, die im Wesentlichen homogen waren. Die Primärteilchendurchmesser betrugen etwa 7 nm. Die Löslichkeit von $ZrO_2$ betrug 85% oder mehr.

**[0086]** Die Querschnitte der Beschichtungsschichten wurden geschliffen und mit einem Elektronenmikroskop betrachtet. Als Ergebnis wurde folgendes bestätigt: Die festen Lösungen des Ceroxids und des Zirkoniumoxids waren in dem Aluminiumoxid in einer stark dispergierten Weise verteilt und die Mischoxidteilchen waren so dispergiert, dass sie von den Aluminiumoxidteilchen oder den Aluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Teilchen umgeben waren.

**[0087]** Die Beschichtungsschichten wurden abgekratzt und die spezifischen Oberflächen der resultierenden Teilchen wurden gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass sie eine beträchtlich hohe spezifische Oberfläche aufwiesen. Beispielsweise wies der Katalysator von Beispiel Nr. 2 eine spezifische Oberfläche von etwa 18 $m^2/g$ auf und das Beispiel Nr. 1 und die Beispiele Nr. 3 bis 9 wiesen spezifische Oberflächen von 70 $m^2/g$ oder mehr auf. Das Sauerstoffspeicher- und -freisetzungsvermögen der Teilchen wurde gemessen. Als Ergebnis wurde folgendes bestätigt: Sie zeigten hohe Werte des Sauerstoffspeicher- und -freisetzungsvermögens von 0,09 mol pro 1 mol Cer bei 300°C.

**[0088]** Das Verfahren zur Messung des Sauerstoffspeichervermögens war folgendermaßen. Ein Katalysator wurde in ein Quarzrohr gefüllt und der Katalysator wurde durch einen Infrarotbildofen bei 300°C gemessen. Konkret wurden 1% $H_2$ + He-Gas (100 $cm^3$/min) und 1% $O_2$ + He-Gas (50 $cm^3$/min) abwechselnd in 0,1 bis 1 g Katalysator in Intervallen von mehreren Sekunden bis mehreren Minuten (vorwiegend 2,5 min) strömen gelassen. Das Auslassgas des Katalysators wurde mittels eines Quadrupol-Typ-Massenspektrometers analysiert und bei der vorgegebenen Temperatur 13 min gemessen. Bei dem zweiten Zyklus der vorgegebenen Temperatur wurde die in dem Katalysator gespeicherte Sauerstoffmenge durch die Zeitverzögerung gemessen, bis der $H_2$-Gehalt nach dem Wechsel von dem $O_2$ + He-Gas zu dem $H_2$ + He-Gas 0,5 Vol.-% erreichte.

**[0089]** Gemäß den vorstehend beschriebenen Ergebnissen konnten die Abgasreinigungskatalysatoren der Beispiele aufgrund der folgenden Merkmale die hohe Reinigungsleistung selbst nach dem Dauerbeständigkeitstest aufrechterhalten: Die festen Lösungen von Ceroxid-Zirkoniumoxid waren stark dispergiert und die spezifischen Oberflächen waren groß. Demgemäß zeigten die Katalysatoren ein sehr gutes Sauerstoffspeicher- und -freisetzungsvermögen. Es wird angenommen, dass sich die Vorteile aus dem Merkmal ergaben, dass die Werte der Molverhältnisse „a" bis „d" des Mischoxids in die beanspruchten Bereiche der vorliegenden Erfindung fielen.

Beispiele Nr. 10 bis 33 und Vergleichsbeispiele Nr. 3 bis 7

**[0090]** Mit der Ausnahme, dass sich die Zusammensetzungen von derjenigen des Beispiels Nr. 1 unterschieden, wurden die folgenden 29 Teilchen, die in der nachstehenden Tabelle 2 angegeben sind, in der gleichen Weise wie diejenigen der Beispiele Nr. 1 bis 5 hergestellt. Die resultierenden Teilchen wurden unter den in der Tabelle 2 angegebenen Bedingungen, z.B. im Bereich von 950 bis 1100°C, erhitzt.

**[0091]** Im Beispiel 32 wurde dem Mischoxid im Verhältnis von „e" = 0,005, bezogen auf die Formel (1), ferner $BaO_x$ zugesetzt. Im Beispiel 33 wurde dem Mischoxid im Verhältnis von „e" = 0,005, bezogen auf die Formel (1), ferner $PrO_x$ zugesetzt.

**[0092]** Die Tabelle 2 fasst die Löslichkeit von $ZrO_2$ in der festen Lösung von Ceroxid-Zirkoniumoxid in jeder der Proben, den mittleren Kristallitdurchmesser der festen Lösung von Ceroxid-Zirkoniumoxid, die in jeder der Proben vorlag, und die spezifische Oberfläche des Aluminiumoxid-Ceroxid-Zirkoniumoxid-Mischoxids zusammen. Es sollte beachtet werden, dass das Beispiel Nr. 23 mit zwei Verfahren synthetisiert wurde, und zwar mit dem Verfahren von Beispiel Nr. 1 und einem gewöhnlichen Sol-Gel-Verfahren, und bezüglich der Eigenschaften untersucht wurde. Ungeachtet der Syntheseverfahren zeigte das Beispiel Nr. 23 im Wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie die anderen Beispiele.

Tabelle 2

| | $(Al_2O_3)_a(CeO_2)_b(ZrO_2)_{1-b}(Y_2O_3)_c(La_2O_3)_d$ a:b:c:d | Löslichkeit von $ZrO_2$ in der festen Lösung von $(Ce, Zr)O_2$ (%) | | Durchschnittlicher Durchmesser der Kristallite der festen Lösung von $(Ce, Zr)O_2$ (nm) | | Spezifische Oberfläche des Mischoxids von $Al_2O_3$, $CeO_2$ und $ZrO_2$ ($m^2/g$) | | | OSC-Bewertungs-ergebnis (relativer Wert) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1000°C 20 Stunden | 1100°C 20 Stunden | 1000°C 20 Stunden | 1100°C 20 Stunden | 950°C 5 Stunden | 1100°C 20 Stunden | 1000°C 20 Stunden | |
| Bsp. 10 | 0,5:0,5:0,015:0 | 94 | 64 | 4,9 | 8,5 | 39 | 27 | 13 | 85 |
| Bsp. 11 | 0,5:0,5:0,05:0 | 108 | 108 | 7,6 | 8,5 | 39 | 26 | 12 | 100 |
| Bsp. 12 | 0,5:0,5:0,15:0 | 108 | 108 | 9,8 | 14,0 | 38 | 24 | 12 | 100 |
| Bsp. 13 | 0,5:0,5:0:0,005 | 70 | 54 | 6,1 | 10,0 | 40 | 25 | 12 | 67 |
| Bsp. 14 | 0,5:0,5:0:0,015 | 86 | 64 | 5,5 | 10,0 | 41 | 25 | 11 | 73 |
| Bsp. 15 | 0,5:0,5:0:0,025 | 86 | 73 | 6,4 | 10,0 | 42 | 26 | 11 | 80 |
| Bsp. 16 | 0,5:0,5:0,015:0,005 | 97 | 72 | 5,8 | 8,5 | 40 | 28 | 14 | 81 |
| Bsp. 17 | 0,5:0,5:0,015:0,015 | 94 | 92 | 5,9 | 7,8 | 40 | 24 | 12 | 90 |
| Bsp. 18 | 0,5:0,5:0,015:0,025 | 94 | 86 | 6,6 | 11,0 | 45 | 26 | 11 | 83 |
| Bsp. 19 | 0,5:0,5:0,05:0,005 | 110 | 108 | 8,1 | 8,8 | 40 | 27 | 14 | 92 |
| Bsp. 20 | 0,5:0,5:0,05:0,015 | 102 | 106 | 8,0 | 11,0 | 43 | 28 | 14 | 97 |
| Bsp. 21 | 0,5:0,5:0,05:0,025 | 102 | 100 | 7,8 | 10,7 | 47 | 26 | 14 | 90 |
| Bsp. 22 | 0,5:0,5:0,15:0,015 | 105 | 100 | 7,8 | 14,7 | 41 | 22 | 12 | 88 |
| Bsp. 23 | 1,0:0,5:0:0,005 | 67 | 52 | 5,3 | 9,0 | 62 | 42 | 20 | 65 |
| Bsp. 24 | 2,0:0,5:0,015:0,005 | 96 | 70 | 5,7 | 8,2 | 85 | 55 | 27 | 58 |
| Bsp. 25 | 1,0:0,5:0,05:0 | 106 | 104 | 5,5 | 8,0 | 60 | 40 | 19 | 72 |
| Bsp. 26 | 1,5:0,5:0,15:0 | 107 | 107 | 8,2 | 12,0 | 61 | 41 | 20 | 63 |
| Bsp. 27 | 2,5:0,5:0,05:0 | 103 | 104 | 5,5 | 8,0 | 92 | 60 | 31 | 58 |
| Bsp. 28 | 0,5:0,5:0:0 | 63 | 45 | 6,4 | 11,0 | 39 | 26 | 11 | 60 |
| Bsp. 29 | 0,5:0,33:0:0 | 57 | 40 | 7,0 | 12,0 | 43 | 28 | 13 | 50 |
| Bsp. 30 | 1,0:0,5:0:0 | 60 | 48 | 5,0 | 8,5 | 63 | 40 | 20 | 60 |
| Bsp. 31 | 2,5:0,5:0:0 | 80 | 60 | 5,3 | 8,5 | 90 | 60 | 30 | 54 |
| Bsp. 32 | 0,5:0,5:0:0 *1 | 78 | 60 | 6,0 | 10,0 | 40 | 25 | 11 | 75 |
| Bsp. 33 | 0,5:0,5:0:0 *2 | 80 | 65 | 6,5 | 10,5 | 38 | 25 | 12 | 72 |
| Vgl.-Bsp. 3 | 0,5:0,5:0,25:0 | 102 | 100 | 9,8 | 16,5 | 36 | 23 | 6 | 48 |
| Vgl.-Bsp. 4 | 0,5:0,5:0,25:0,015 | 100 | 97 | 10,2 | 17,6 | 34 | 19 | 7 | 32 |
| Vgl.-Bsp. 5 | 0:0,5:0,015:0 | 96 | 66 | 13,0 | 21,5 | 2 | 1 | 0 | 15 |
| Vgl.-Bsp. 6 | 0,3:0,5:0,015:0 | 96 | 66 | 10,1 | 18,0 | 21 | 13 | 8 | 30 |
| Vgl.-Bsp. 7 | 3,0:0,5:0,015:0 | 94 | 70 | 8,0 | 11,0 | 103 | 65 | 34 | 18 |

*1 $(BaO_x)_e$: e = 0,005, *2 $(PrO_x)_e$: e = 0,005

Bewertung

**[0093]** Die Katalysatoren oder Teilchen der Beispiele Nr. 10 bis 27, deren Zusammensetzungen in die beanspruchten Bereiche der vorliegenden Erfindung fielen, ermöglichen es, gleichzeitig die Löslichkeit von $ZrO_2$ zu erhöhen, die spezifische Oberfläche zu vergrößern und den mittleren Kristallitteilchendurchmesser zu vermindern.

**[0094]** Bezüglich der Katalysatoren oder Teilchen der Beispiele Nr. 28 bis 33 und der Vergleichsbeispiele Nr. 3 bis 7 lag die Löslichkeit von $ZrO_2$ nahezu auf dem gleichen Niveau wie diejenige der Beispiele nach dem Erhitzen bei 1100°C. Der mittlere Kristalldurchmesser der festen Lösung von Ceroxid-Zirkoniumoxid war jedoch vergrößert und die spezifische Oberfläche war vermindert, wie es in den Vergleichsbeispielen Nr. 3 bis 6 gezeigt ist. Insbesondere in dem Fall des Vergleichsbeispiels Nr. 7, dessen Aluminiumoxidgehalt hoch war, war das Sauerstoffspeichervermögen weniger ausgeprägt, da der Ceroxidgehalt in dem Katalysator relativ vermindert war. Als Ergebnis konnte in den fluktuierenden Oxidations-Reduktions-Atmosphären eine hohe katalytische Leistung nicht erhalten werden.

**[0095]** Die Katalysatoren oder Teilchen der Beispiele Nr. 28 bis 33 zeigen eine ausreichend hohe Löslichkeit und katalytische Leistung, nachdem sie 5 Stunden bei 1000°C verwendet worden sind.

**[0096]** In der Tabelle 2 sind einige Löslichkeitswerte höher als 100. Dies resultiert aus der Tatsache, dass die Löslichkeit einfach durch die vorstehende Gleichung (6) auf der Basis des 311-Beugungspeaks der festen Lösung von Ceroxid-Zirkoniumoxid (kubische kristalline Struktur) erhalten wurde. Da sich Y und La sowohl in der festen Lösung von Aluminiumoxid als auch in der festen Lösung von Ceroxid-Zirkoniumoxid lösen, wird die Gitterkonstante der festen Lösung von Ceroxid-Zirkoniumoxid durch die Differenz der Ionenradien von Y und La variiert. Da jedoch der Einfluss 10% oder weniger betrug, wurden die Löslichkeiten berechnet, während aus Gründen der Einfachheit der Einfluss vernachlässigt wurde.

**[0097]** Das Verfahren zur Messung des Sauerstoffspeichervermögens war wie folgt.

**[0098]** 1 g Platin wurde auf 100 g jedes Mischoxids der Beispiele Nr. 10 bis 28 und der Vergleichsbeispiele Nr. 3 bis 7 durch ein Tränkverfahren aufgebracht. Die Katalysatorteilchen wurden gepresst und geformt, so dass Pelletkatalysatoren mit einem Durchmesser von 0,5 bis 1 mm hergestellt wurden. Unter Verwendung von 0,3 g jedes Katalysators wurde das Sauerstoffspeichervermögen in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 2 gemessen. Gemäß dem Ergebnis dieser Messung wurde das Sauerstoffspeichervermögen pro Einheitsgewicht berechnet und in der Tabelle 2 als relativer Wert unter der Bedingung angegeben, dass das Sauerstoffspeichervermögen des Katalysators, in dem das Mischoxid von Beispiel Nr. 11 verwendet wurde, 100 betrug.

**[0099]** Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die Abgasreinigungskatalysatoren der Beispiele hohe Löslichkeiten und ein starkes Sauerstoffspeicher- und -freisetzungsvermögen aufwiesen.

Einfluss des Teilchendurchmessers

**[0100]** Anschließend wurde der Einfluss des Teilchendurchmessers des Gemischs untersucht.

**[0101]** Mit der Ausnahme, dass die Zeit für das Pulverisieren und das Mischen durch die Reibmühle verändert wurde, wurden 4 Gemische, deren mittlere Teilchendurchmesser 2 µm, 5 µm, 7,7 µm und 8,8 µm betrugen, in der gleichen Weise wie im Beispiel 6 hergestellt. Durch die Verwendung jedes der Gemische wurden 4 Abgasreinigungskatalysatoren in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 hergestellt.

**[0102]** Diese Abgasreinigungskatalysatoren wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 6 an dem Abgasrohr montiert und entsprechend 10 Stunden dem erleichterten Dauerbeständigkeitsfahrtest unterzogen. Danach wurden die Querschnitte der Katalysatoren mit einem Elektronenmikroskop untersucht. Als Ergebnis wurde erhalten, dass in dem Katalysator, bei dem das Gemisch verwendet wurde, dessen mittlerer Teilchendurchmesser 2 µm betrug, große Risse in der Beschichtungsschicht festgestellt wurden, wie es in der **Fig. 1** gezeigt ist. Die Beschichtungsschicht war an manchen Stellen abgefallen.

**[0103]** Dann wurde Luft mit einem Druck von 0,1 MPa auf die Endoberflächen der Katalysatoren geblasen. Die Querschnitte der Katalysatoren wurden mit einem Elektronenmikroskop untersucht. Als Ergebnis wurde erhalten, dass in den Katalysatoren, bei denen das Gemisch verwendet wurde, dessen mittlerer Teilchendurchmesser 5 µm betrug, partiell Risse festgestellt wurden, wie es in der **Fig. 2** gezeigt ist. Die Beschichtungs-

schicht war an manchen Stellen sehr beschränkt abgefallen.

**[0104]** Darüber hinaus wurden bei den Katalysatoren, bei denen die Gemische verwendet wurden, deren mittlere Teilchendurchmesser 7,7 µm und 8,8 µm betrugen, keine Risse und kein Abfallen in den Beschichtungsschichten festgestellt, wie es in den Fig. 3 und Fig. 4 gezeigt ist, nachdem die Katalysatoren in Schwingung versetzt und mit Luft geblasen wurden. Die Katalysatoren waren bezüglich der Festigkeit der Beschichtungsschichten gut.

**[0105]** Andererseits wurden 8 Gemische, deren mittlerer Teilchendurchmesser 2 µm, 3,2 µm, 4,0 µm, 5,0 µm, 7,7 µm, 8,8 µm, 12,0 µm und 14,8 µm betrug, in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 hergestellt, wobei jedoch die Zeit für das Pulverisieren und Mischen durch die Reibmühle verändert wurde.

**[0106]** Diese 8 Gemische wurden bezüglich der Teilchendurchmessrverteilung unter Verwendung einer Teilchendurchmesserverteilungsmessvorrichtung des Laserbeugungs/streuungs-Typs und bezüglich des Ausmaßes von Rissen und des Abfallens untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Teilchengrößenverteilung | 30 µm oder mehr | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,5 | 0,8 | 1,0 | 11,7 |
| | 20 µm oder mehr | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 4,5 | 10,2 | 16,7 | 32,3 |
| | 10 µm oder mehr | 0,0 | 2,5 | 4,2 | 8,5 | 32,7 | 45,8 | 60,1 | 68,0 |
| | 5 µm oder mehr | 4,9 | 27,2 | 34,3 | 50,0 | 75,9 | 80,0 | 82,7 | 85,5 |
| | 3 µm oder mehr | 26,7 | 52,9 | 65,5 | 76,5 | 92,4 | 91,8 | 90,9 | 93,0 |
| | 2 µm oder mehr | 50,0 | 65,3 | 78,6 | 90,8 | 99,4 | 98,3 | 94,5 | 96,6 |
| | 1 µm oder mehr | 80,2 | 84,3 | 90,4 | 99,5 | 100,0 | 99,5 | 98,1 | 99,6 |
| Mittlerer Teilchendurchmesser (µm) | | 2,0 | 3,2 | 4,0 | 5,0 | 7,7 | 8,8 | 12,0 | 14,8 |
| Ausmaß der Rissbildung und des Ablösens | | groß | groß | weniger | am geringsten | keines | keines | am geringsten | mittel |

Bewertung

**[0107]** Gemäß den Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Risse und das Abfallen mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit auftraten, wenn die Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 5 µm oder mehr in dem Gemisch in einer Menge von 30 Vol.-% oder mehr enthalten waren. Es ist ferner bevorzugt, dass die Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 5 µm oder mehr in einer Menge von 40 Vol.-% oder mehr, mehr bevorzugt in einer Menge von 50 Vol.-% oder mehr enthalten sind. Ferner traf es nicht zu, dass die Leistung der Gemische umso besser war, je größer der Teilchendurchmesser war. Wenn beispielsweise die Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 5 µm oder mehr in einer Menge von 85% oder mehr enthalten waren, trat das Problem auf, dass es in nachteiliger Weise wahrscheinlicher war, dass ein Abfallen auftrat. Der mittlere Teilchendurchmesser liegt im Bereich von 3,5 bis 20 µm, vorzugsweise von 4,5 bis 14 µm, mehr bevorzugt im Bereich von 5,5 bis 11 µm, insbesondere von 7 bis 9 µm. Solche Beziehungen zwischen dem Teilchendurchmesser und dem Abfallen und der Rissbildung wurden auch bezüglich anderer Zusammensetzungen von Mischoxiden festgestellt, z.B. bei den Beispielen 4, 5 und 28.

Beispiele Nr. 34 bis 37 und Vergleichsbeispiele Nr. 8 bis 10

**[0108]** Die Tabelle 4 fasst die Ergebnisse der Experimente zusammen, die bezüglich des Gewichtsverhältnisses des porösen Oxids und des Mischoxids in dem Träger durchgeführt worden sind. Mit der Ausnahme, dass das Mischoxid, welches das gleiche Zusammensetzungsverhältnis wie im Beispiel Nr. 28 aufwies, verwendet wurde, und dass jedes Gewichtsverhältnis des Mischoxids und $\gamma$-$Al_2O_3$ verändert wurde, wurden die Katalysatoren zum Reinigen von Abgasen in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Katalysatoren wurden dem gleichen erleichterten Dauerbeständigkeitsfahrtest wie im Beispiel Nr. 1 100 Stunden unterzogen.

**[0109]** Das Ablöseverhältnis der Beschichtungsschicht wurde durch die Differenz des Gewichts des Katalysators vor und nach dem Dauerbeständigkeitstest berechnet. Das Ergebnis ist in der Tabelle 4 gezeigt. Der Katalysator wurde nach dem Dauerbeständigkeitstest in einer Bewertungsvorrichtung angeordnet und das Sauerstoffspeichervermögen bei 300°C wurde gemessen. Das Ergebnis ist ebenfalls in der Tabelle 4 gezeigt.

**[0110]** Jeder Katalysator wurde nach dem Dauerbeständigkeitstest an dem Abgassystem eines 2 Liter-Mo-

tors angebracht und die Temperatur des Einlassgases wurde nach und nach ausgehend von Raumtemperatur erhöht und die Reinigungsleistung bezüglich HC und $NO_x$ wurde gemessen. Dann wurde jede 50%-Reinigungstemperatur berechnet und das Ergebnis ist in der Tabelle 4 gezeigt.

**[0111]** Ferner wurde die Beschichtungsschicht von einem Teil jedes Katalysators entfernt und die spezifische Fläche wurde gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

| | Mischoxid/(Mischoxid + $\gamma$-$Al_2O_3$) | Ablöseverhältnis der Beschichtungsschicht | OSC (mol-$O_2$/mol-Ce) | 50 %-Reinigungstemperatur (°C) | | Spezifische Oberfläche ($m^2$/g) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | HC | $NO_x$ | |
| Bsp. 34 | 0,625 | 2,5 | 0,11 | 306 | 299 | 75 |
| Bsp. 35 | 0,5 | 0,5 | 0,09 | 298 | 307 | 80 |
| Bsp. 36 | 0,4 | 0,5 | 0,08 | 301 | 305 | 92 |
| Bsp. 37 | 0,35 | 1,0 | 0,05 | 310 | 312 | 108 |
| Vgl.-Bsp. 8 | 0,20 | 0,5 | 0,04 | 345 | 340 | 123 |
| Vgl.-Bsp. 9 | 0,71 | 14,0 | 0,07 | 330 | 343 | 65 |
| Vgl.-Bsp. 10 | 1,0 | 8,0 | 0,08 | 313 | 318 | 40 |

Bewertung

**[0112]** Wie es aus der Tabelle 4 ersichtlich ist, wurde dann, wenn das Gewichtsverhältnis des Mischoxids und $\gamma$-$Al_2O_3$ auf 0,3 ≤ Mischoxid/(Mischoxid + $\gamma$-$Al_2O_3$) ≤ 0,7, vorzugsweise auf 0,4 ≤ Mischoxid/(Mischoxid + $\gamma$-$Al_2O_3$) ≤ 0,6 eingestellt wurde, das Ablöseverhältnis kontrolliert und es konnten ein hohes Sauerstoffspeichervermögen und eine Zunahme der 50%-Reinigungstemperatur erhalten werden. Ferner wurden bezüglich anderer Zusammensetzungen von Mischoxiden, wie z.B. in den Beispielen 1, 4 und 5, die gleichen Ergebnisse erhalten.

Beispiel Nr. 38

**[0113]** Es wurde eine hochkonzentrierte wässrige Lösung (der in der wässrigen Lösung nach dem Brennen enthaltene Feststoffgehalt betrug etwa 10 Gew.-%) hergestellt, in der Aluminiumnitrat, Cernitrat und Zirkonyloxynitrat in Verhältnissen von „a" = 0,5 und „b" = 0,45 in der Formel (1) gelöst waren. Der Lösung wurde eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt und zum Mischen wurde gerührt. Die wässrige Wasserstoffperoxidlösung umfasste Wasserstoffperoxid in einer Menge, die zu dem 1,2-fachen von Cer äquivalent war, um eine gemischte wässrige Lösung herzustellen.

**[0114]** Andererseits wurde Ammoniakwasser (etwa 30 Gew.-%), dessen Menge zu dem 1,2-fachen der Menge zur Neutralisation der gemischten wässrigen Lösung äquivalent war, hergestellt. Unter heftigem Rühren wurde die gemischte wässrige Lösung in das Ammoniakwasser getropft, so dass eine Neutralisation stattfand. Auf diese Weise wurde eine Suspension hergestellt, die Niederschläge von Cerhydroxid, Zirkoniumhydroxid und Aluminiumhydroxid enthielt. Die Suspension wurde 5 Stunden bei 300°C kalziniert und dann weiter 5 Stunden bei 1050°C gebrannt. Die resultierenden Teilchen wurden zusammen mit Wasser in eine Kugelmühle eingebracht und so pulverisiert, dass 50 Vol.-% oder mehr der Teilchen einen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 15 µm aufwiesen, wodurch Mischoxidteilchen hergestellt wurden.

**[0115]** Bezüglich der Mischoxidteilchen wurde ein Mischoxidteilchen, dessen Durchmesser 0,5 bis 1 mm betrug, in ein Harz eingebettet und dessen Oberfläche wurde poliert. Unter Verwendung von „EPMA-V6" (von Shimadzu Corporation hergestellt) wurde eine Analyse bezüglich 600 Punkten auf der polierten Oberfläche unter der Bedingung durchgeführt, dass die Schrittgröße 10 µm und die Integrationszeit 2 Sekunden pro Punkt betrugen. Die Analyse wurde mittels EPMA (WDX: Wellenlängendispersives Röntgenspektralverfahren) unter der Bedingung durchgeführt, dass die Beschleunigungsspannung 15 kV betrug, der Prüfkörperstrom 50 nA betrug und der Strahldurchmesser minimal war (etwa 1 µm). Dann wurden die $L_\alpha$-Linie, $L_\alpha$-Linie und $K_\alpha$-Linie entsprechend Ce, Zr bzw. Al gemessen, um ein Röntgenintensitätsverhältnis bezüglich 600 Punkten zu erhalten. Ferner wurden R(Ce) und R(Zr) durch die folgenden Formeln (2) und (3) berechnet.

$$R(Ce) = \frac{I(Ce) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)} \quad (2) \text{ und}$$

$$R(Zr) = \frac{I(Zr) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)} \quad (3),$$

worin der Wert I(Ce) das Röntgenintensitätsverhältnis des Ce-Elements darstellt, das mittels EPMA-Analyse erhalten worden ist. Entsprechend stellt I(Zr) das Röntgenintensitätsverhältnis des Zr-Elements dar, das mittels EPMA-Analyse erhalten worden ist, und I(Al) stellt das Röntgenintensitätsverhältnis des Al-Elements dar, das mittels EPMA-Analyse erhalten worden ist. Es sollte beachtet werden, dass I(Ce), I(Zr) und I(Al) dadurch dimensionslos gemacht werden, dass das Verhältnis bezüglich der vorgegebenen (Standard-)Röntgenintensität genommen wird.

**[0116]** Auf der Basis der Daten bezüglich der 600 Punkte wurde auch die Kovarianz COV (Ce, Zr) durch die folgende Formel (4) berechnet.

$$COV(Ce, Zr) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} [ \{ Ri(Ce) - R_{AV}(Ce) \} \cdot \{ Ri(Zr) - R_{AV}(Zr) \} ]$$

(4), worin $R_{AV}$(Ce) und $R_{AV}$(Zr) derjeweilige Durchschnittswert von R(Ce) bzw. R(Zr) ist.

**[0117]** Die Fig. 5 zeigt das Ergebnis des Auftragens der Daten bezüglich der 600 Punkte, wobei R(Ce) die Abszisse und R(Zr) die Ordinate ist.

**[0118]** Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Mischoxids wurde ein Abgasreinigungskatalysator in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 hergestellt. Der Abgasreinigungskatalysator wurde 500 Stunden dem gleichen erleichterten Dauerbeständigkeitsfahrtest wie im Beispiel Nr. 1 unterzogen. Die maximale Katalysatorbetttemperatur betrug während des Tests etwa 1050°C. Nach der Durchführung des erleichterten Dauerbeständigkeitsfahrtests mit dem Abgasreinigungskatalysator wurde die durchschnittliche Umwandlung in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 1 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 5 gezeigt.

Beispiel Nr. 39

**[0119]** Mit der Ausnahme, dass Ammoniakwasser schnell einer gemischten wässrigen Lösung zugesetzt wurde, die in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 hergestellt worden ist, wurde ein Mischoxid in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 hergestellt. Dann wurde die Kovarianz gemessen und die Daten wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 aufgetragen. Ferner wurde der Katalysator erhalten und die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 5 und in der Fig. 6 gezeigt.

Beispiel Nr. 40

**[0120]** Mit der Ausnahme, dass Ammoniakwasser in 10 min einer gemischten wässrigen Lösung zugesetzt wurde, die in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 hergestellt worden ist, wurde ein Mischoxid in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 hergestellt. Dann wurde die Kovarianz gemessen und die Daten wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 aufgetragen. Ferner wurde der Katalysator erhalten und die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 5 und in der Fig. 7 gezeigt.

Vergleichsbeispiel Nr. 11

**[0121]** Mit der Ausnahme, dass Ammoniakwasser in 60 min einer gemischten wässrigen Lösung zugesetzt wurde, die in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 hergestellt worden ist, wurde ein Mischoxid in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 hergestellt. Dann wurde die Kovarianz gemessen und die Daten wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 aufgetragen. Ferner wurde der Katalysator erhalten und die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 5 und in der Fig. 8 gezeigt.

Vergleichsbeispiel Nr. 12

**[0122]** Mit der Ausnahme, dass die Menge der gemischten wässrigen Lösung dem 100-fachen der Menge von Beispiel Nr. 38 entsprach und die Menge der Mischoxidteilchen etwa 30 kg/Charge betrug, wurde ein Mischoxid in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 hergestellt. Dann wurde die Kovarianz gemessen und die Daten wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 aufgetragen. Ferner wurde der Katalysator erhalten und die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 38 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 5 und in der Fig. 9 gezeigt.

Vergleichsbeispiel Nr. 13

**[0123]** Mit der Ausnahme, dass die Menge der gemischten wässrigen Lösung dem 100-fachen der Menge von Beispiel Nr. 39 entsprach, die Menge der Mischoxidteilchen etwa 30 kg/Charge betrug und die Zeit zum Zugeben des Ammoniakwassers mehrere Minuten betrug, wurde ein Mischoxid in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 39 hergestellt. Dann wurde die Kovarianz gemessen und die Daten wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 39 aufgetragen. Ferner wurde der Katalysator erhalten und die durchschnittliche Umwandlung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel Nr. 39 gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 5 und in der Fig. 10 gezeigt.

Tabelle 5

| | Kovarianz | Durchschnittliche Umwandlung (%) |
|---|---|---|
| Bsp. 38 | -2,52 | 90 |
| Bsp. 39 | -8,00 | 88 |
| Bsp. 40 | -16,1 | 86 |
| Vgl.-Bsp. 11 | -27,9 | 83 |
| Vgl.-Bsp. 12 | -41,6 | 81 |
| Vgl.-Bsp. 13 | -72,9 | 76 |

Bewertung

**[0124]** Wie es aus der Tabelle 5 ersichtlich ist, wird deutlich, dass es eine Beziehung zwischen der Kovarianz und der durchschnittlichen Umwandlung gibt. Wenn die Kovarianz in einem Bereich von 0 bis –20 liegt, zeigte die durchschnittliche Umwandlung nach dem erleichterten Dauerbeständigkeitsfahrtest ein hervorragendes Ergebnis, nämlich 86% oder mehr.

**[0125]** Beispielsweise lag die Kovarianz des Beispiels Nr. 38 nahe an 0 (–2,52), während die Kovarianz des Vergleichsbeispiels Nr. 13 weit von 0 entfernt war (–72,9). Verglichen mit dem Vergleichsbeispiel Nr. 13 waren deshalb Ce und Zr im Beispiel Nr. 38 stark dispergiert. Bei einem Vergleich der Fig. 5 mit der Fig. 10 zeigt sich, dass die Daten in der Fig. 5 (Beispiel Nr. 38) auf ein Feld konzentriert sind, während die Daten in der Fig. 10 (Vergleichsbeispiel Nr. 13) verteilt sind. Das Röntgenintensitätsverhältnis von Ce und Zr in dem Beispiel Nr. 38 war in den verschiedenen Feldern nahezu gleich, während das Röntgenintensitätsverhältnis von Ce und Zr in dem Vergleichsbeispiel Nr. 13 abhängig von den Feldern unterschiedlich war. Dies bedeutet, dass Ce und Zr in dem Mischoxid von Beispiel Nr. 38 einheitlich dispergiert waren, während die Verteilung von Ce und Zr im Vergleichsbeispiel Nr. 13 nicht ausgewogen war.

**[0126]** Bezüglich der Katalysatoren in den Beispielen Nr. 38 bis 40 waren Ce und Zr einheitlich dispergiert, so dass das Sauerstoffspeichervermögen hervorragend war. Als Ergebnis war die durchschnittliche Umwandlung hoch.

**[0127]** Nachdem die vorliegende Erfindung vollständig beschrieben worden ist, ist es für den Fachmann klar, dass die vorliegende Erfindung vielfältig verändert und modifiziert werden kann, ohne von dem Wesen und dem Schutzbereich der vorliegenden Erfindung, wie sie hier, einschließlich die beigefügten Ansprüche, dargelegt sind.

## Patentansprüche

1. Katalysator zum Reinigen eines Abgases, der
einen Träger, der ein Gemisch umfasst, das ein poröses Oxid und ein Mischoxid enthält, und

ein auf den Träger aufgebrachtes Edelmetall umfasst,
wobei das Mischoxid durch die allgemeine Formel (1)

$$(Al_2O_3)_a(CeO_2)_b(ZrO_2)_{1-b} \quad (1)$$

dargestellt wird, wobei die Werte von "a" und "b" Molverhältnisse sind, die im Bereich von 0,4 ≤ „a" ≤ 2,5 und 0,2 ≤ „b" ≤ 0,7 liegen, wobei die Kovarianz im Bereich von 0 bis –20 liegt, wobei die Kovarianz unter den folgenden Bedingungen gemessen wird:
(i) es wird eine Analyse bezüglich vieler Punkte des Katalysators unter Verwendung von EPMA (WDX: Wellenlängendispersives Röntgenspektralverfahren) unter der Bedingung durchgeführt, dass die Beschleunigungsspannung 15 kV beträgt, der Prüfkörperstrom im Bereich von 5 bis 50 nA liegt und der Strahldurchmesser minimal ist (etwa 1 µm),
(ii) jedes Röntgenintensitätsverhältnis R einer $L_\alpha$-Linie, $L_\alpha$-Linie und $K_\alpha$-Linie entsprechend Ce, Zr bzw. Al wird auf der Basis jedes Punkts berechnet,
(iii) R(Ce) und R(Zr) werden durch die folgenden Formeln (2) und (3) berechnet:

$$R(Ce) = \frac{I(Ce) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)} \quad (2) \text{ und}$$

$$R(Zr) = \frac{I(Zr) \times 100}{I(Ce) + I(Zr) + I(Al)} \quad (3),$$

worin die Werte I(Ce), I(Zr) und I(Al) jeweils das Röntgenintensitätsverhältnis des Ce-Elements, des Zr-Elements bzw. des Al-Elements darstellen,
(iv) nach der n-fachen Durchführung der vorstehend beschriebenen Analyse werden Ri(Ce), Ri(Zr) und Ri(Al) berechnet und die Kovarianz COV (Ce, Zr) wird durch die folgende Gleichung berechnet:

$$COV(Ce, Zr) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} [\{Ri(Ce) - R_{AV}(Ce)\} \cdot \{Ri(Zr) - R_{AV}(Zr)\}] \quad (4)$$

worin $R_{AV}$ (Ce) und $R_{AV}$ (Zr) Durchschnittswerte von R(Ce) bzw. R(Zr) sind.

2. Katalysator nach Anspruch 1, bei dem das poröse Oxid und das Mischoxid Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 5 µm oder mehr in einer Menge von 30 Vol.-% oder mehr umfassen.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Kovarianz im Bereich von 0 bis –10 liegt.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das poröse Oxid mindestens eines ist, das aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Zeolith, Mordenit, FSM, Aluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischoxid, Siliziumdioxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid und Siliziumoxid-Aluminiumoxid ausgewählt ist.

5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem der Träger Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 5 µm oder mehr in einer Menge von 40 Vol.-% oder mehr, vorzugsweise in einer Menge von 50 Vol.-% oder mehr umfasst.

6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Träger Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 5 µm oder mehr in einer Menge von weniger als 85 Vol.-% umfasst.

7. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem mindestens ein Zusatzelement, das aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Seltenerdelementen und Übergangselementen ausgewählt ist, in dem Mischoxid in einer Menge von 0,05 oder weniger, bezogen auf das Molverhältnis, enthalten ist.

8. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem das $CeO_2$ und das $ZrO_2$, die in dem Mischoxid enthalten sind, eine feste Lösung bilden, und die Löslichkeit des $ZrO_2$ in dem Mischoxid 50% oder mehr, vorzugsweise 70% oder mehr und mehr bevorzugt 80% oder mehr beträgt.

9. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem der mittlere Kristallkorndurchmesser der festen Lösung von Ceroxid-Zirkoniumoxid, die in dem Mischoxid enthalten ist, 10 nm oder weniger, gemessen mittels einer Röntgenbeugungsmessung nach dem Erhitzen des Trägers bei 1000°C für 5 Stunden oder mehr, beträgt.

10. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das Gewichtsverhältnis des porösen Oxids und des Mischoxids in dem Träger der Bedingung 0,3 ≤ [Mischoxid/(poröses Oxid + Mischoxid)] ≤ 0,7, vorzugsweise der Bedingung 0,4 ≤ [Mischoxid/(poröses Oxid + Mischoxid)] ≤ 0,6 genügt.

11. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem Pd auf dem Mischoxid aufgebracht ist und mindestens eines von Pt und Rh auf dem Träger aufgebracht ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

**Anhängende Zeichnungen**

FIG. 1

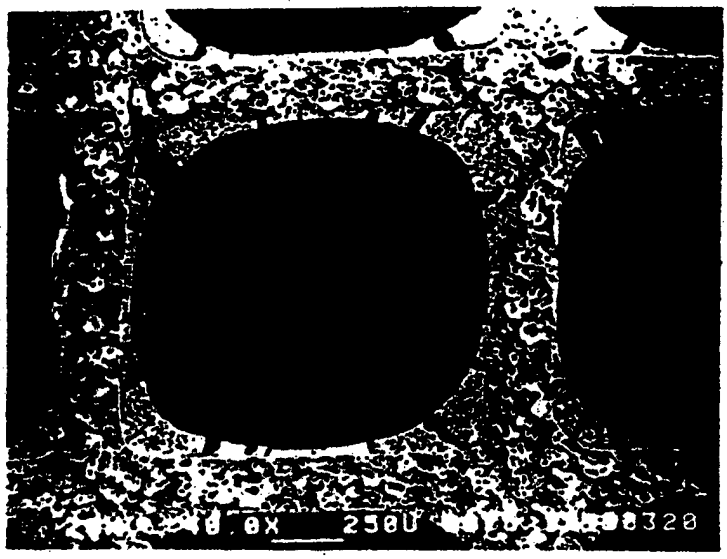



FIG. 2

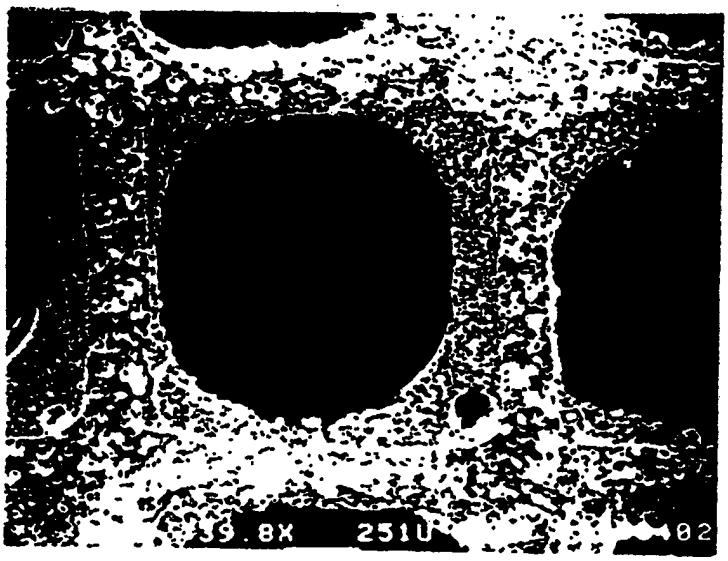


FIG. 3

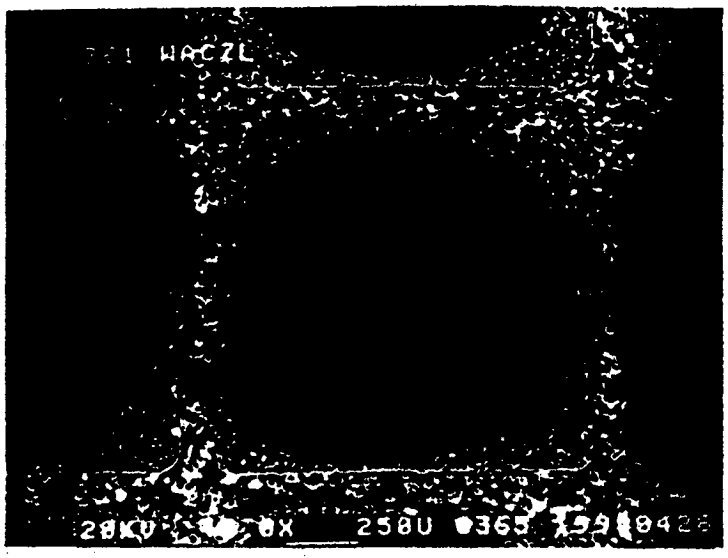



FIG. 4

FIG. 5

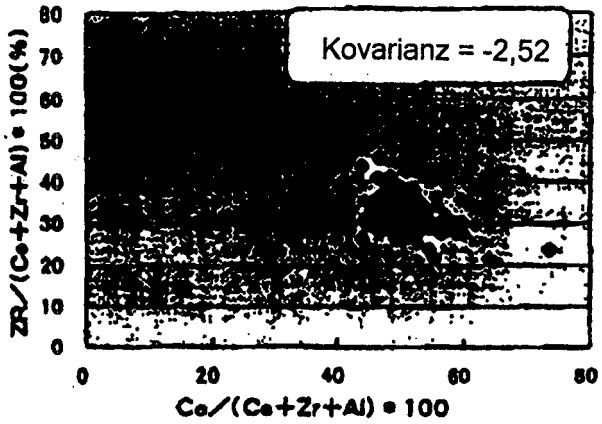

Kovarianz = -2,52
ZR/(Ce+Zr+Al) • 100(%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
20
40
60
80
Ce/(Ce+Zr+Al) • 100

FIG. 6

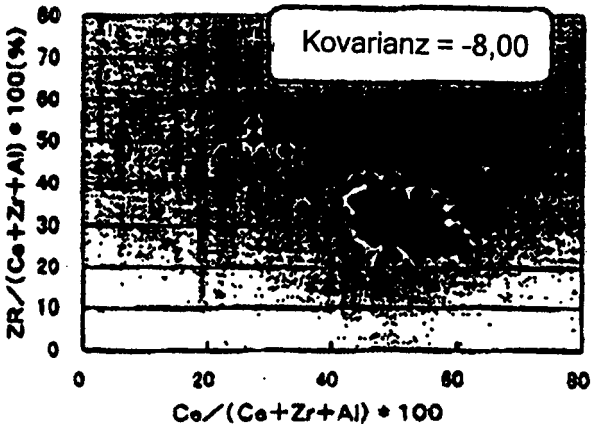

Kovarianz = -8,00
ZR/(Ce+Zr+Al) • 100(%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
20
40
60
80
Ce/(Ce+Zr+Al) • 100

FIG. 7

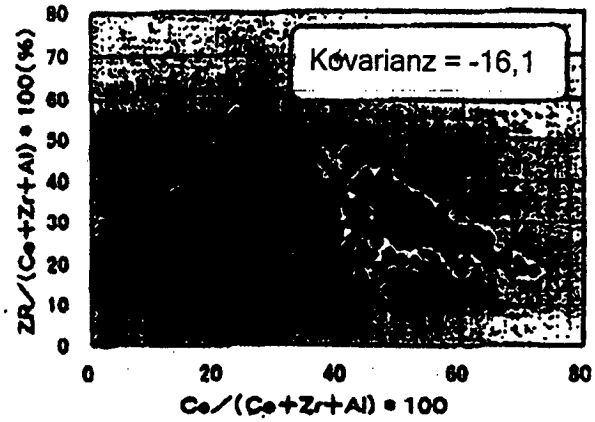

Kovarianz = -16,1
ZR/(Ce+Zr+Al) • 100(%)
Ce/(Ce+Zr+Al) • 100
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
20
40
60
80

FIG. 8

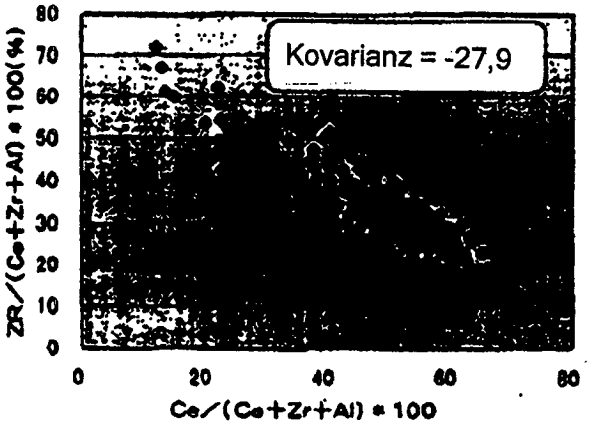

Kovarianz = -27,9
ZR/(Ce+Zr+Al) • 100(%)
Ce/(Ce+Zr+Al) • 100
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
20
40
60
80

FIG. 9

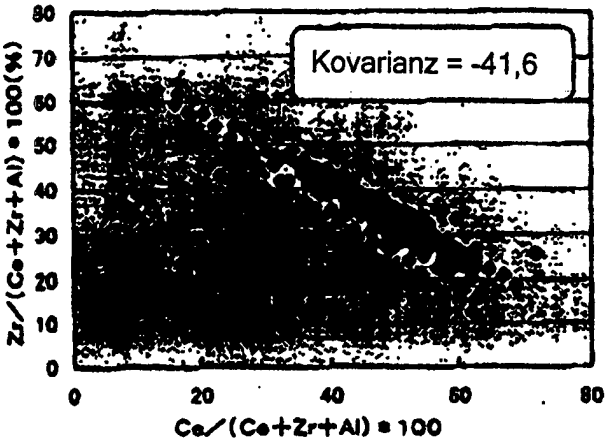
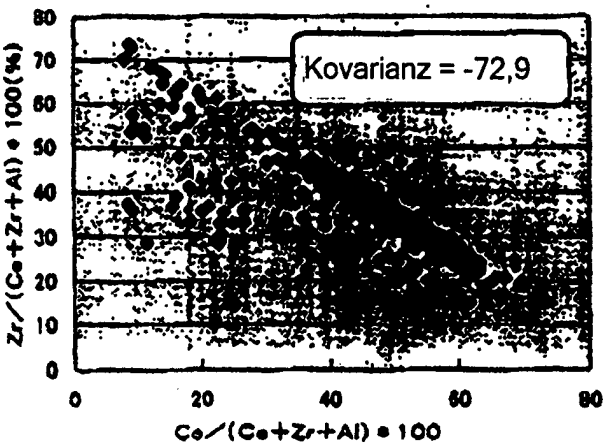

Kovarianz = -41,6
Zr/(Ce+Zr+Al) • 100(%)
Ce/(Ce+Zr+Al) • 100
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
20
40
60
80

FIG. 10


Kovarianz = -72,9
Zr/(Ce+Zr+Al) • 100(%)
Ce/(Ce+Zr+Al) • 100
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
20
40
60
80