

平板式二氧化锆氧传感器的研究进展

罗志安, 肖建中, 夏 风, 梁建超, 刘石明

(华中科技大学 模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 由于日益严格的排放法规, 平板式二氧化锆氧传感器将成为汽车尾气控制应用的主流传感器。介绍了平板式氧传感器的制备工艺、结构和三种平板式氧传感器的工作原理并进行了对比。最后, 展望了平板式氧传感器的发展前景。

关键词: 平板式氧传感器; 二氧化锆; 电势型氧传感器; 极限电流型氧传感器; 双电池型氧传感器

中图分类号: TP212.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 9787(2004)08 - 0004 - 05

Progress of research on planar zirconia oxygen sensors

LUO Zhi-an, XIAO Jian-zhong, XIA Feng, LIANG Jian-chao, LIU Shi-ming

(State Key Lab of Plastic Forming Simulation and Die & Mould Technology,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Planar zirconia oxygen sensor will become the overwhelming oxygen sensor applied for automobile emission control due to increasingly stringent emission regulations. The manufacturing process and multi-layer structure of planar oxygen sensors are described, and the working mechanism of three types of planar oxygen sensors and their applications are compared. Finally, the developing foreground is represented.

Key words: planar oxygen sensor; zirconia; potentiometric oxygen sensor; limiting current oxygen sensor; dual cell oxygen sensor

0 前 言

以二氧化锆等固态电解质电池为基础的氧离子传感器主要用于测量各种气氛中氧含量。20 世纪 70 年代, 德国 Bosch 公司成功地将二氧化锆氧传感器应用于 Volvo 汽车排放控制系统, 由氧传感器和三元催化剂组成的闭环控制系统极大地减少了发动机产生的有害排放物, 并很好地满足了当时排放法规的要求。从此以后, 汽车用氧传感器的使用数量不断增加, 从而满足了日益严格的汽车排放控制管理法规, 同时, 也提高了燃料经济效率。这一增加的另一原因是加州空气资源署为检测所有排放相关成份的附加要求 (on board diagnosis - OBD 车载电子诊断系统), 这使得催化剂下游必须再安装一个传感器。在过去 20 多年中, 各种性能和用途的氧传感器的研究开发十分活跃, 主要取得如下四个方面的改进:

(1) 引入加热元件使得氧传感器能够迅速达到工作温度。第一代传统的氧传感器采用套管状结构, 它达到最低工作温度的唯一热源是热尾气本身, 因而传感器升温激活时间很长。为了解决这一问题, 同时, 也降低温度变化的影响, 在 20 世纪 80 年代早期, 第一个主要的改进是陶瓷加热器的引入, 将其作为一个分离部件, 内置于套管式陶瓷空腔中, 传感器就能较快地进入工作状态^[1];

(2) 采用部分稳定氧化锆作为传感器基体。虽然早期氧传感器所使用的氧化锆摩尔含量为 $8 \times 10^{-2} \sim 12 \times 10^{-2}$ 的全稳定 FSZ (full stabilized zirconia) 具有高的氧离子导电性, 但是, 在机械强度和抗热震性能方面可能出现问题。而部分稳定的 PSZ (partially stabilized zirconia) 虽然降低了氧离子导电性, 但在机械性能方面超过 FSZ, 可以通过精确控制整个制备过程 (原材料、粉末、球磨尺寸和烧结温度) 以达到氧离子导电性和抗热震性能最佳结合^[2];

(3) Pt - 金属陶瓷的共烧技术和用于多孔保护层的多孔焙烧技术引入电极和保护层的制备, 而且共烧层也可以与等离子喷溅层结合来形成双保护层体系。这些措施极大地改善了电极的抗高温老化性能、抗中毒性能和抗高温性能, 并使传感器能够在 900 的高温尾气中运行, 且将其使用寿命从 24 000 km 增加到 161 000 km^[3];

(4) 直接加热型平板式氧传感器的研制成功使得氧传感器升温激活更快。也就是将加热元件内嵌于氧化锆基体中, 由于加热元件和传感元件集成降低了传感器需要的电功消耗, 使得氧传感器的尺寸更小、质量更轻, 而且便于传感器微型化^[4]。

近几年, 全世界范围内环境保护呼声下, 汽车排放控制

管理规定愈来愈严格。各种汽车尾气低排放标准都要求空燃比的精确控制^[5]。降低发动机冷启动时产生的 HC、NO_x 排放是满足这些标准的关键。为了这一目的,就要尽可能地加热传感元件来快速控制发动机空燃比 A/F (air fuel ratio) 或者过量空气系数 (为实际空燃比与理论空燃比之商)。传统的套管式氧传感器(即使带加热器)升温太慢,并且难以提供电控单元 ECU 必要的控制准确度。因此,具有快速激活特性平板式传感器对于满足上述排放法规是极为重要的。本文着重介绍了平板式氧传感器的制备工艺和各种类型的平板式氧传感器的工作原理。

1 平板式氧传感器制备工艺

以前的氧传感器主要采用陶瓷粉末在压力下的成型工艺,近些年,又开发出了陶瓷的层压工艺。平板式氧化锆氧传感器制备技术的基础是厚膜丝网印刷、陶瓷流延成型的多层陶瓷层压技术和共烧结技术的结合。

对于平板式氧传感器,需要一种超细球磨处理后的四方相部分稳定的 ZrO₂ (添加质量分数为 8×10^{-2} 的氧化钇) 来同时满足高氧离子导电性和高抗热震与抗机械破坏性能的要求。用这些前处理过的超细粉末加入有机粘结剂等制备出流延成型所需的浆料,用双刀口控制所需生坯厚度,用活动金属带拉出浆料形成生坯。自然干燥后,再在生坯上开出所需孔洞(导电连接孔、参比空气通道和下游工艺所需定位孔等)。然后,在这些生坯片表面用丝网印刷各种功能厚膜层(内外铂电极、引出导线、加热器层、氧化铝绝缘层、导电引脚等)。为了形成绝缘的加热器层,铂基加热器层被两层氧化铝层所包覆。一种微孔 Pt/ZrO₂ 金属陶瓷用作内外电极。此后,在测量电极表面覆盖一层共烧结陶瓷保护层。涂 Pt 孔提供埋覆结构和导电引脚之间的电连接。

各层薄片通过准确定位堆叠在一起,再在一定温度和压力下压合成平板结构,将平板分割成单个片状传感元件后,送高温炉中加热到 1 400 左右并保温几个小时进行共烧结,烧结过程中特别的温度控制程序用于在各层致密化前烧除生坯和各种浆料中的有机物。制备工艺如图 1 所示^[6]。而图 2 显示了平板式电势型氧化锆氧传感器的层结构^[7],其它类型的平板式氧传感器结构与之相类似,主要是外电路有所差别。

采用这种多层结构的平板式氧传感器的特点是:加热器的热量直接传导到氧化锆传感元件上,所以,传热效率很高、很快,只需要老式套管氧传感器一半的耗电量就可以将传感元件加热到所需工作温度。同时,因为传感器的质量和尺寸比较小,所以,其优点是:可缩短发动机启动后至氧传感器升温激活的等待时间;另一方面,因为结构的原因,加热元件和传感元件的距离比较近,要保证二者之间具有良好的绝缘,以防加热元件的电流窜漏至氧化锆元件上,这时必须尽量减小绝缘材料与氧化锆材料因热膨胀系数造成的应力,以及烧结时由于不同材料的收缩不同而造成的应

力,否则,陶瓷元件中就会出现残余应力。兼顾绝缘性和消除材料连接的残余应力是这类传感器的设计和制备的难点,也正是解决这些难点后成了这类氧传感器和加热元件可用单片集成板式传感器的优点。



图 1 平板式氧传感器的制备工艺图

Fig 1 Process scheme for manufacturing of planar oxygen sensors

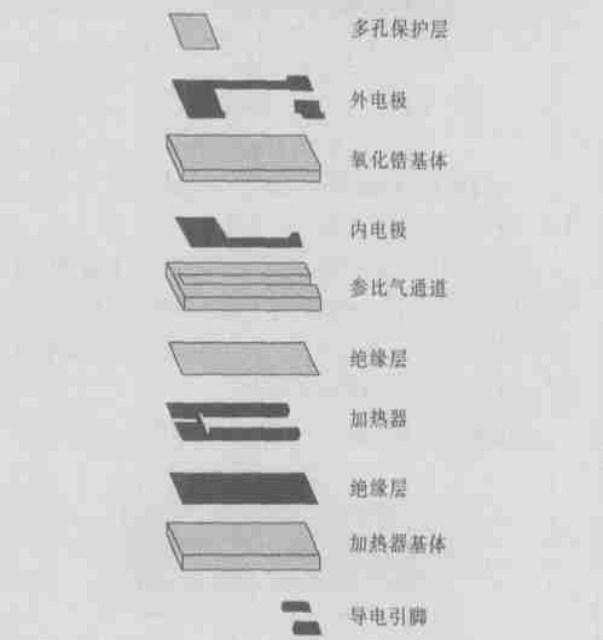


图 2 平板式氧传感器的多层结构

Fig 2 Multi-layer structure of planar zirconia oxygen sensor

2 各种平板式传感器原理及其结构

2.1 平板式电势型氧传感器

平板式电势型氧传感器测量原理与自加热套管式传感器类似,都是利用高温离子导电而无电子导电的固体电解质的特性,当达到工作温度(一般为 700 左右)时,固体电解质两边氧分压不同而在两电极间产生浓差电势(Nernst 电势差),即

$$E = (RT/4F) \ln(p_{\text{ref}}/p_{\text{sen}})$$

式中 T 为传感元件的绝对温度, K; R 为理想气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; F 为法拉第常数, $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; p_{ref} 为参比大气侧的氧气分压; p_{sen} 为排气侧的氧气分压。

从能斯特方程中看出:电动势 E 与氧分压比的对数成线性关系。当过量空气系数 < 1 时,排气中处于还原性气氛氧浓度很低,铂管两侧的氧浓度差大,两极间产生 0.9 V 左右的输出电势;当 > 1 时,排气中氧含量高,铂管两侧的氧浓度差小,输出电势低(约 0.1 V);当 $= 1$ 附近,输出电势在以上两电势间产生突变。

图 3 显示了传感元件的剖面图^[8],由于在浓燃烧区域的温度依赖性和在稀薄燃烧区域只有很低的电压信号,而且曲线平滑,所以,此类氧传感器只能够用于理论空燃比附近的反馈控制才具有较高的准确性。对于稀薄燃烧应用(如汽油直接喷射发动机、柴油发动机、压缩空气发动机以及气体燃烧发动机等)此类氧传感器因没有足够的准确性而被以电流作为输出信号的各种氧传感器所取代。

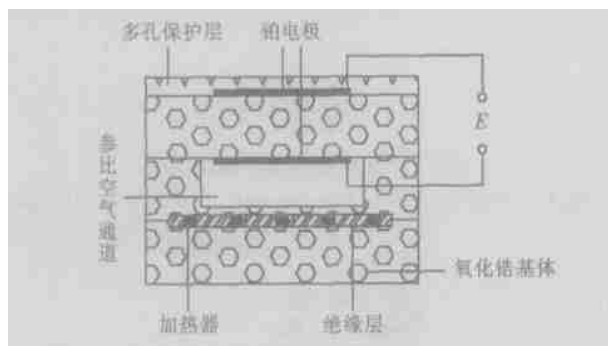


图 3 平板式电势型氧传感器

Fig 3 Planar potentiometric oxygen sensor

2.2 平板式极限电流型氧传感器

平板式极限电流型氧传感器原理是在二氧化锆固体电化学电池的两端外加一电压,并在电池阳极表面涂覆由尖晶石制成的多孔层,就可以得到决定电极反应速度的扩散障,限制氧气向铂阴极电极的传输^[9]。

极限电流式氧传感器工作原理如图 4 所示。

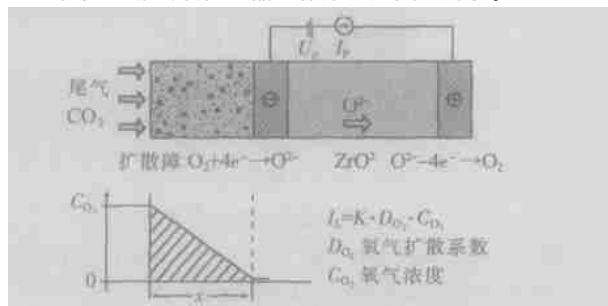


图 4 极限电流式氧传感器工作原理

Fig 4 Working principle of limiting current oxygen sensor

在氧化锆固体电解质中,其温度高于 600°C 时氧离子才具有足够的迁移活性,通过外加泵氧电压 U_p 使氧离子从阴极迁移至阳极,而电流 I_p 正比于氧离子的迁移速度,从而正比于尾气中通过阴极的氧分子流量 dN_{O_2}/dt ,即为

$$I_p = 4 F d N_{\text{O}_2} / dt$$

在阴极前面的扩散障阻碍着氧分子流向电极,而氧分子流量取决于沿扩散障的氧气浓度梯度 dC_{O_2}/dx ,有效横向扩散系数 Q 和氧气有效扩散系数 D_{O_2} ,即

$$dN_{\text{O}_2}/dt = - D_{\text{O}_2} Q dC_{\text{O}_2}/dx$$

随着泵电压 U_p 的增加,通过电磁内阻的电流也增加,直到阴极氧分子浓度减小到 0,从而产生一个超过某一泵电压的饱和电流,称之为极限电流 I_L (极限电流产生条件是阴极处 $C_{\text{O}_2} = 0$)正比于尾气中氧浓度,即

$$I_L = (4 F D_{\text{O}_2} Q / L) C_{\text{O}_2}$$

式中 F 为法拉第常数; D_{O_2} 为氧气有效扩散系数; Q 为有效横向扩散系数; L 为有效扩散障的扩散长度。

这类简单的单电池限流型氧传感器主要用于稀薄燃烧发动机,而在理论空燃比附近以及在浓燃烧区域产生的信号极其微弱,不能够用于反馈控制。通过将阳极置于参比空气中,其测量范围可以延伸至浓燃烧区域,产生泵电流的电压是外加电压和内部产生的 Nernst 电势之差,而极限电流则在稀薄燃烧区域为正,在浓燃烧区域为负。如果泵电压超过 1 V (在极限电流区域内),此时阴极处氧分压约为 0,那么,只有通过分解水蒸汽或者二氧化碳来产生氧气。当进一步提高泵电压时,尾气中缺少氧气,水蒸汽和二氧化碳之后,将导致氧化锆的还原而产生陶瓷内部的破坏,因此,泵电池通常在 $0.5 \sim 0.6\text{ V}$ 的泵电压下运行。

但是,这种简单的极限电流传感器受到几个限制:

- (1) 泵电压设定在 0.5 V 左右,这就要求在整个工作条件(如温度变化和老化等)下传感器内阻很低;
- (2) 在浓燃烧尾气中,阳极供氧和避免阳极产生极限电流限制了测量范围;
- (3) 输出信号比较微弱,加热器电流窜漏很容易影响到电流信号输出。

2.3 平板式双电池型氧传感器

对于整个浓燃烧和稀薄燃烧范围的空燃比控制,应用平板式双电池型氧传感器(广域氧传感器)则具有优势。它同时利用了氧浓差电池原理和电化学氧泵原理。这类传感器由 2 个电池组成:泵电池和传感电池,它们由带有 $20 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 缝隙的多孔层隔开,如图 5 所示^[10]。

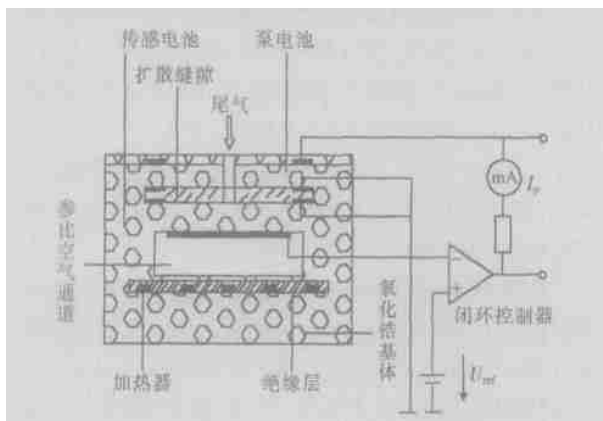


图 5 平板式双电池型氧传感器

Fig 5 Planar dual cell oxygen sensor

图 5 中,如果缝隙中泵电池内电极和 Nernst 电极(缝隙内)在各自独立的电压下运行就可能产生一种情况:Nernst 电极测量到的 p_{O_2} 比内泵电极处的氧分压大。这是由于在

缝隙中的两个电极间存在 O_2 浓度分布。如果在内泵电极 p_{O_2} 保持在一个特定值之下, ZrO_2 晶格中的氧将被带出从而导致氧化锆被还原。因此,缝隙中的 2 个电极必须被短路, Nernst 电极同时组成泵电池电极的一部分。

外加于内外泵电极的电压决定氧是泵出或者泵入这一缝隙。而带有缝隙内的传感电极和空气通道内的参比电极的传感电池是一个测量缝隙中 O_2 值的 Nernst 浓差电池。通过用电子闭环控制电路调节泵电压在缝隙中得到保持稳定的 O_2 值, 相对应的传感电池的 Nernst 电势约为 450 mV。在稀薄燃烧尾气中, 氧气被泵出缝隙, 在浓燃烧区域氧气被泵入, 这样就产生了或正或负的极限电流, 其符号取决于尾气的 O_2 值。在 $\lambda = 1$ 处, 没有氧气需要泵出或者泵入, 因而极限电流 I_p 为 0。泵电池的极限电流在稀薄燃烧区域直接正比于尾气中氧浓度(在浓燃烧区域则正比于氧需求)信号特性涵盖了从 $\lambda = 0.7$ 到空气的整个控制范围。其工作特性如图 6 所示^[11]。由图 6 可以看出: 正因为双电池型宽范围氧传感器的输出信号 I_p 直接正比于尾气中氧浓度, 因此, 能够准确地线性测量 O_2 值, 而不像传统的氧传感器那样通过急剧的信号变化来控制发动机工作状态, 所以, 能够更好地保证汽车在整个空燃比内的平稳运行。

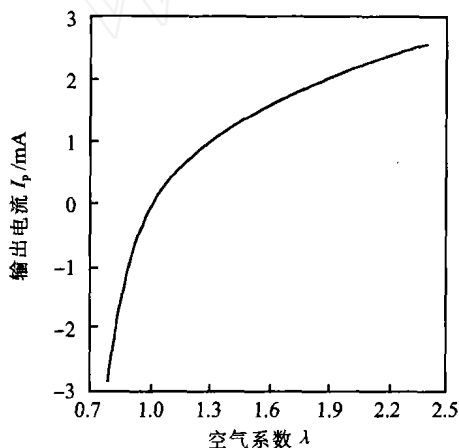


图 6 双电池型氧传感器工作特性

Fig 6 Operating characteristic of planar dual cell oxygen sensor

一种专用精细集成电路(application specific integrated circuit, ASIC)用于处理双电池宽范围传感器的复杂运行模式来保证双电池型氧传感器正常运行。此类氧传感器工作温度范围为 $700 \sim 800^\circ C$, 它使用传感器内阻作为温度指示来控制加热元件使得传感器保持稳定的工作温度。由于带有集成的加热元件, 这类氧传感器具有快速激活特性(激活时间小于 15 s), 能够应用于各种发动机反馈控制和燃烧器控制以及其他测氧设备。

3 前景展望

平板式氧化锆氧传感器技术是快速升温激活传感器的基础, 也是具有优良性能的广域氧传感器的基础, 它具有未来氧传感器微型化和制备下一代各种气体传感器的潜在应用^[12]。但这些快速激活式传感器也有一些限制因素, 所

以, 进行改善这些限制因素的研究也成为本领域的发展方向。

其一是由于发动机冷启动时集成加热元件迅速升温, 而外表面处于气流冷却效应中, 因而在传感元件内部产生热应力。David Tey-yen Huang 用有限元分析得到: 在升温初期, 传感元件内部将产生大于 200 MPa 的热应力, 而在稳定工作时也有高达 100 MPa 以上的热应力^[13], 这就要求研究通过精细的设计和准确的工艺参数控制来平衡热应力;

其二是制备工艺复杂、控制参数多。加工一个平板式加热元件需要 15 步工艺, 制备一个平板式电势型氧传感器需要大约 35 步工艺, 而完成一个双电池宽范围氧传感器则需要大概 50 步工艺^[14]。因此, 要达到可接受的总生产效率, 多层平板技术需要采用高自动化制造工艺来提高生产能力;

其三是来自加热元件的漏窜电流会影响氧传感器的输出信号。而且伴随现代机车的更高电能消耗 42 V 电源供应被引入汽车系统将加大这种影响。为了避免 Pt 加热器上短而强加热脉冲电流的伴随效应引起的电流窜漏, 必须研制新的氧传感器加热层和绝缘层系统。Natio 和 Suglyama 等人利用氧化铝具有优良的电绝缘性能和高热导性能制备加热器基体与二氧化锆基体直接相连而产生高绝缘性能^[15]。

另外, 平板式氧传感器与传统氧传感器一样大量使用贵金属 Pt 作为电极材料和加热电阻, 其成本很高。因此, 寻找新的电极材料, 使氧传感器具有更好的选择性、灵敏性和抗中毒性能, 并能够降低传感器的使用温度和扩大监测空燃比范围, 这也是研究方向之一^[16]。

宽范围氧传感器的功能增加也伴随着复杂的传感器电子电路(如 ASIC)。如果没有精确控制的电子电路, 传感器的反馈控制功能也无法实现。传感器将成为汽车控制系统模块的一部分, 各部分间的相互影响要求整个部件模块(包括传感器、电子电路、软件等)各自功能的明确, 同时要求整个系统能够监测下游催化剂老化状况以及发动机断火等。带有集成电子诊断和信号处理的智能传感器代表着目前理想的部件模块, 它带有传感器交换数据化信息和标准化汽车界面, 并将使汽车制造商和修理商能改换来自不同供应商的传感器而不需要改变原始的 ECU 硬件和软件。

考虑到燃油经济性和降低排放, 火花点火发动机依然显示出很大的潜力, 并且将在 10 ~ 20 年中仍然是机车的主流发动机。事实证明: 氧化锆固体电解质氧传感器满足这一发动机控制的准确性和耐用性要求, 是降低有害排放的重要部件之一。目前, 半导体氧传感器、光纤氧传感器由于准确性和稳定性等原因难以取代氧化锆氧传感器的位置, 因此, 氧化锆氧传感器需求将依然持续增加, 而由于日益严格的排放法规, 平板式氧传感器将是将来汽车尾气控制应用的主流传感器。预计, 汽车尾气传感器市场在 10 年内将以每年 30 % 增加到年用量 10 亿支左右。而且, 像柴油机

重负荷卡车和压缩空气发动机也正开始使用氧传感器来控制发动机运行。如果将严格的排放规定扩大到小发动机领域,将很快出现新的传感器产品和应用领域(如在轮船、伐木机、割草机等上的应用),所有这些都将进一步扩大板式氧传感器的应用市场。

参考文献:

- [1] Wiedenmann H M, Raff L, Noack R. Heatd zirconia oxygen sensor for stoichiometric and lean air-fuel ratios[J]. SAE Paper, 1984, (1): 1834 - 1847.
- [2] Maskell W C, Steele H B C. Solid state potentiometric oxygen sensors[J]. J Applied Electrochemistry, 1986, 16: 475 - 485.
- [3] Gopel W, Reinhardt G, Rosch M. Trends in the development of solid state amperometric and potentiometric high temperature sensors[J]. Solid State Ionics, 2000, 137: 519 - 531.
- [4] Higuchi N, Mase S, Lino A, et al. Heated zirconia exhaust gas oxygen sensor having a sheet-shaped sensing element[J]. SAE Paper, 1985, (3): 3200 - 3206.
- [5] Kazuya Mizusawa, Kazunori Katoh, Shigeki Hayachi, et al. Development of air fuel ratio sensor for 1997 model year LEV vehicle[J]. SAE Paper, 1997, (8): 1362 - 1373.
- [6] Neumann H, Hotzel G, Lindemann G. Advanced planar oxygen sensors for future emission control strategies[J]. SAE Paper, 1997, (4): 89 - 97.
- [7] Soejima S, Mase S. Multi-layered zirconia oxygen sensor for lean burn engine application[J]. SAE Paper, 1985, (3): 3163 - 3169.
- [8] Keisuke Makino, Hisaharu Nishio. Compact thick film type oxygen sensor[J]. SAE Paper, 1999, (1): 1714 - 1717.
- [9] Masahiro Komachiya, Seikou Suzukia, Tsuyoshi Fujitab, et al. Limiting-current type Air/ Fuel ratio sensor using porous zirconia layer without inner gas chambers: proposal for a quick - startup sensor[J]. Sensors and Actuators B, 2001, 73: 40 - 48.
- [10] Tiffie E, Hardt K H, Menesklou W, et al. Principles of solid state oxygen sensors for lean combustion gas[J]. Electrochemica Acta, 2001, 47: 807 - 814.
- [11] 董 辉. 汽车用传感器[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2000. 101 - 148.
- [12] Magori E, Reinhardt G, Fleischer M, et al. Thick film device for the detection of NO and oxygen in exhaust gases[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 95: 162 - 169.
- [13] Huang Te-yen. An integrated computer model for simulating electrothermomechanical interactions of an exhaust oxygen sensor[J]. Finite Element in Analysis and Design, 2001, 37: 657 - 672.
- [14] Riegel J, Neumann H, Wiedemann H M. Exhaust gas sensors for automotive emission control[J]. Solid State Ionics, 2002, 152 - 153: 783 - 800.
- [15] Natio S, Sugiyama T, Nakamura Y. Development of planar oxygen sensor[J]. SAE Paper, 2001, (1): 390 - 397.
- [16] Xiang Lan-xiang, Zhang Zhong-sheng. A low-temperature zirconia oxygen gauge based on new oxide composite electrode[J]. Sensors and Actuators B, 1996, 37: 175 - 177.

作者简介:

罗志安(1972 -),男,湖北武汉市人,2003 年于华中科技大学获得硕士学位,主要从事电化学气体传感器研究。

(上接第 3 页)

- [3] Synecti Q Corpoion, Deville. Direct electron transfer catalysed by enzymes: application for biosensor development[J]. Biochemical society Transactions, 2000, 28: 84 - 89.
- [4] Leech D, Daigle F. Optimisation of a reagentless laccase electrode for the detection of the inhibitor azide[J]. Analyst, 1998, 123 (10): 1971 - 1974.
- [5] Gardiol A E, Hernandez R J, Reinhammar B. Development of a gas-phase oxygen biosensor using a blue copper-containing oxidase[J]. Enzyme Microb Technol, 1996, 18(5): 347 - 352.
- [6] Szeponik J, Oller B, Pfeiffer D, et al. Ultrasensitive bienzyme sensor for adrenaline[J]. Biosens Bioelectron, 1997, 12(9 - 10): 947 - 952.
- [7] Ghindilis A L, Ichael N, Akower A. A new sensitive and simple method for detection of catecholamines from adrenal chromaffin cells[J]. Pharmazie, 1995, 50(9): 599 - 600.
- [8] Lisdat F, Wouenberger U, akower A, et al. Catecholamine detection using enzymatic amplification[J]. Biosensor & Bioelectronics, 1997, 12(12): 121 - 199.
- [9] Quan D, Kim Y, Yoon KB, et al. Assembly of laccase over platinum oxide surface and application as an amperometric biosensor[J]. Bul Korean Chem Soc, 2002, 23: 385 - 390.
- [10] Yao T, Kotegawa K. A flow injection biosensor system for highly sensitive detection of 2,4,6-trichlorophenol based on preoxidation by ceric sulfate[J]. Anal Sci, 2003, 19(6): 829 - 833.
- [11] Kuly J, Vidzunaite R. Amperometric biosensors based on recombinant laccases for phenols determination[J]. Biosens Bioelectron, 2003, 18(2 - 3): 319 - 325.
- [12] Ghindilis A L, Gavrilova V P, Yaropolov A I. Laccase-based biosensor for determination of polyphenols: determination of catechols in tea[J]. Biosens Bioelectron, 1992, 7(2): 127 - 131.
- [13] Ewald S A, Hammel K E. Degradation of nonphenolic lignin by the laccase/1-hydroxybenzotriazole system[J]. Journal of Biotechnology, 2000, 81: 179 - 188.
- [14] Simkus R A, Laurinavicius V, Boguslavsky L, et al. Laccase containing sol-gel based optical biosensors[J]. Anal Lett, 1996, 29: 1907.

作者简介:

曹治云(1978 -),女,天津人,福建师范大学在读硕士研究生,主要从事微生物生化方向的研究。