

湿度对聚苯胺氨气传感器性能影响的研究*

鞠洪岩^{1,2} 付大光² 詹磊² 李季² 王献红^{2**} 王佛松²

(¹中国科学院大学 北京 100039)

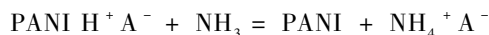
(²中国科学院长春应用化学研究所 生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

摘 要 研究了相对湿度对聚苯胺氨气传感器性能的影响,发现相对湿度(RH)在 10% ~ 80%,氨气浓度在 10 ~ 2500 $\mu\text{L/L}$ 范围内时,聚苯胺膜对氨气的相对灵敏度随氨气浓度的增加而增加,在相同氨气浓度下响应时间随湿度的增加而变短,当氨气浓度小于 400 $\mu\text{L/L}$ 时,相对湿度则对相对灵敏度影响不大.但当氨气浓度大于 500 $\mu\text{L/L}$,相对湿度大于 40% 时,在相同氨气浓度下,随着相对湿度的增大,响应时间变短,但相对灵敏度降低.因为水分子加入后, NH_3 和 H_2O 形成了大量更易于使聚苯胺去质子化的 NH_4OH 分子,从而加快了反应速度,缩短了响应时间,而大量水分子($\text{RH} \geq 40\%$)的质子化作用降低了相对灵敏度.因此相对湿度是聚苯胺氨气传感器必须考虑的重要因素之一.

关键词 聚苯胺, 氨气, 相对湿度, 相对灵敏度

近些年来,随着农业和食品业的工业化和全球化程度不断加深,化肥的产量逐年增加,食品低温仓储的需求也在逐年的增长,而氨气从成本和能量转换效率等方面综合考虑是制冷剂的最佳选择,并得到大规模应用.但是,氨气的毒性和可燃性也受到广泛的关注,氨气可通过肺部进入血液后能够破坏血液的运氧功能,因此氨气泄漏不仅导致动物和人体的上呼吸道和眼结膜发炎.氨气严重泄漏还导致爆炸,如 2013 年 6 月 3 日和 8 月 31 日分别在吉林省德惠市和上海市宝山区发生了两起因氨气泄漏而造成的爆炸事件,造成了重大人员伤亡.欧洲空气质量实验室已经对空气中氨气的浓度立法,规定每日的氨气暴露极限为 20 $\mu\text{L/L}$.由于检测氨气泄漏的必要性,促进了氨气传感器的蓬勃发展,催生了以电化学、光学、声学或电导率的变化为基础的多种氨气传感器^[1~7].基于导电高分子的氨气传感器是近些年来发展迅速的氨气传感器,其中以聚苯胺(PANI)氨气传感器的研究最为深入,原因在于聚苯胺具有合成原料廉价、合成方法简单、易加工、环境稳定、无污染等特点^[8],基于上述优点,聚苯胺也被应用在二次电池^[9]、金属防腐^[10]、抗静电^[11]、电磁屏蔽^[12]以及超级电容器^[13]等高新技术领域.导电聚苯胺

作为氨气传感器材料的原因在于其与氨气的定量反应导致其导电率的定量变化.当导电聚苯胺与氨气接触时,发生如下的反应:



其中 $\text{PANI H}^+ \text{A}^-$ 和 PANI 分别为掺杂态聚苯胺和脱掺杂态聚苯胺, A^- 为掺杂剂阴离子^[14].掺杂态聚苯胺脱掺杂后电导率降低,颜色由绿色迅速变成蓝色.上述反应过程具有可逆性质,当反应脱离氨气环境时,聚苯胺回复到导电态,颜色由蓝色变成绿色,聚苯胺氨气传感器正是利用这样的性质,完成检测到恢复的过程,实现了聚苯胺在氨气检测中的重复利用. Tripathi^[15] 等采用 Al_2O_3 掺杂的聚苯胺作为氨气传感器,在氨气浓度为 100 ~ 1500 $\mu\text{L/L}$ 时不同温度下的相对灵敏度,发现随着氨气、 Al_2O_3 浓度和温度的增加,灵敏度增加. Hu 等^[16] 从气固反应角度出发,将聚苯胺与 NH_3 的作用归结为吸附和解吸附作用,研究了 NH_3 与聚苯胺的反应动力学,通过研究 NH_3 吸附后聚苯胺膜的光学性能和活化能变化,指出 NH_3 浓度在 4 ~ 1000 $\mu\text{L/L}$ 之间时,由于聚苯胺膜表面的不均匀性,吸附过程适合 Freundlich 等温吸附模型. Kukla 等^[14] 研究了温度对 NH_3 与聚苯胺膜反应的影响,氨气浓度在 1 ~ 2000 $\mu\text{L/L}$ 时,随着温度的

* 2013-10-24 收稿,2013-11-05 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: xhwang@ciac.ac.cn

增加,聚苯胺膜对 NH_3 响应程度降低,加热对 NH_3 解吸附有利,聚苯胺膜在短时间内(10 min 以下)处于 NH_3 中解吸附是容易的,长时间(1 h 以上)放置在高浓度的 NH_3 中,即使是加热也很难完成解吸附. Kaner 等^[17]研究了具有纳米结构的聚苯胺纤维对不同气体的响应,包括 NH_3 、 HCl 、 N_2H_4 、 CHCl_3 ,探讨了浓度为 100 $\mu\text{L/L}$ 的 NH_3 和 HCl 对不同厚度的聚苯胺膜的响应速度,对比了纳米纤维结构聚苯胺膜和普通聚苯胺膜对气体的响应速度,认为多孔结构对气体的响应是有利的. Dutta 等研究了樟脑磺酸掺杂的聚苯胺在室温下对氨气的响应^[18],氨气浓度在 50 ~ 200 $\mu\text{L/L}$ 时,响应时间最长需要 7 min,发现旋涂成膜的聚苯胺成六角形结构,原因与 Ikkala 小组早期报道的结果相似,即间甲酚溶液中的聚苯胺和樟脑磺酸存在的氢键作用^[19].

在之前的研究中,很少涉及到湿度对聚苯胺氨气传感器性能的影响,但是在检测空气中的氨气时,空气中的湿度由于温度和所在区域的差异等情况下是不同的,在寒冷的冬季空气中的相对湿度很低,只有 10% 左右,而炎热的夏季空气中的相对湿度增加,可以达到 50% ~ 80%,因此考察湿度对传感器性能的影响是相当重要的. 为此,本文研究了相对湿度对传感器的影响规律,并研究了相对湿度对灵敏度的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

本征态聚苯胺 PANI ($M_w = 100.6 \times 10^3$, $M_w/M_n = 4.84$) 由本实验室批量合成,樟脑磺酸(CSA)购自 Acros,纯度为 98%.

聚苯胺薄膜厚度在 Veeco Dektak 150 厚度台阶仪上测定,薄膜的导电率由 Keithley 2400 电导率分析仪测定,其中纳伏表为 Keithley 2182,薄膜的紫外可见光谱则在 Hitachi U-4100 spectrophotometer 上测定.

1.2 樟脑磺酸掺杂聚苯胺溶液的配制

按照 Cao 等报道的方法^[20,21],采用樟脑磺酸为掺杂剂,在间甲酚中进行本征态聚苯胺的掺杂,其中聚苯胺在间甲酚中的浓度为 0.5 wt%.

1.3 导电聚苯胺膜的制备

将上述 0.5 wt% 的掺杂态聚苯胺溶液用 G_1 漏斗过滤后,取一定量的滤液用喷枪喷涂在 5 cm × 5 cm 的玻璃板上,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h. 聚苯胺

膜两侧粘贴电极,并对电极进行密封.

1.4 实验过程

将上述粘连双电极的聚苯胺膜放入带有进气口和出气口的容器中,如图 1 所示,首先采用调节湿度装置向容器内通入固定相对湿度的氮气,气体流量为 500 mL/min,测量容器出气口湿度,当与进气口湿度相同时,反应容器内部湿度调节结束,停止通气. 再从进气口通入含量为 10、50、200、400、500、1000、1500、2000 和 2500 $\mu\text{L/L}$ 的氨气/氮气混合气体,混合气体湿度与上述容器内湿度相同,气体流量为 50 mL/min,混合气体湿度和氨气含量通过图 1 中装置调节,反应完成后用干燥的氮气对容器和聚苯胺膜进行清洗,通过电阻测量仪器记录电阻随时间的变化.

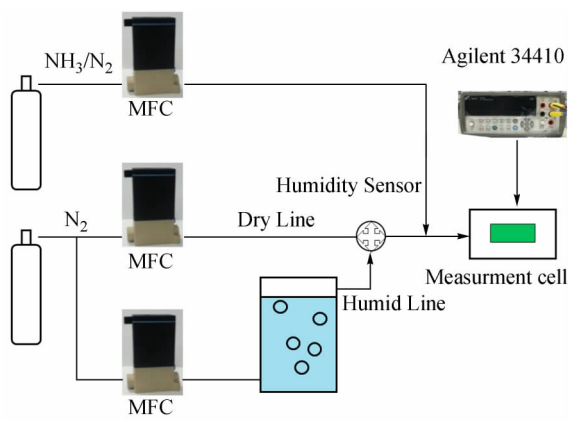


Fig. 1 Control of ammonia concentration and relative humidity

1.5 测试和表征

用台阶仪测量聚苯胺膜厚度,在 0.5 wt% 浓度下可获得厚度在 1 μm 左右的聚苯胺膜. 采用电阻测量仪测量不同氨气浓度和相对湿度下薄膜的实时电阻变化,并用四探针法测量电导率. 采用紫外可见光谱仪跟踪氨气反应前后及反应过程中聚苯胺膜的变化情况.

1.6 数据处理

相对灵敏度是考察传感器的重要指标,我们首先将实时测量得到的电阻数据经过计算转换成电导率,对于方型聚苯胺膜,有如下关系:

$$\delta = 1/(Rd)$$

式中 δ 是电导率,单位为 S/cm ; R 是聚苯胺膜电阻,单位为 Ω ; d 为聚苯胺膜的厚度,单位为 cm ; 相对灵敏度用如下公式计算:

$$S = \frac{-\Delta\delta}{\delta} \times 100\% = \frac{\delta - \delta_r}{\delta} \times 100\%$$

这里, S 为相对灵敏度, δ_r 为某一时刻电导率, δ

为起始电导率.

2 结果与讨论

2.1 湿度对相对灵敏度的影响

从图 2、图 3、图 4 中可以看出,相对湿度为 10% ~ 80%、氨气浓度在 10 ~ 2500 μL/L 范围内时,随着氨气浓度的增加,响应时间缩短,相对灵敏度升高.当氨气固定在某一浓度下,响应时间随着湿度增加而变短.在恢复期阶段,我们用入口压力为 20.2 kPa 的氮气对器件进行吹扫,除去容器

内和聚苯胺膜内氨气,通入氨气浓度越高,需要的恢复期越长.樟脑磺酸掺杂后的聚苯胺膜与氨气反应时,聚苯胺膜由明亮的绿色变成鲜艳的蓝色,表明导电聚苯胺链中的 H⁺ 与碱性气体氨气反应而脱掺杂,从导电态变成绝缘态.当环境中有水分子存在时,氨分子与水分子结合生成碱性更强的 NH₄OH 分子,其更容易与掺杂态聚苯胺发生反应而夺去 H⁺,随着相对湿度的增大,生成 NH₄OH 的量增大,加快了聚苯胺膜与氨气的反应速度.

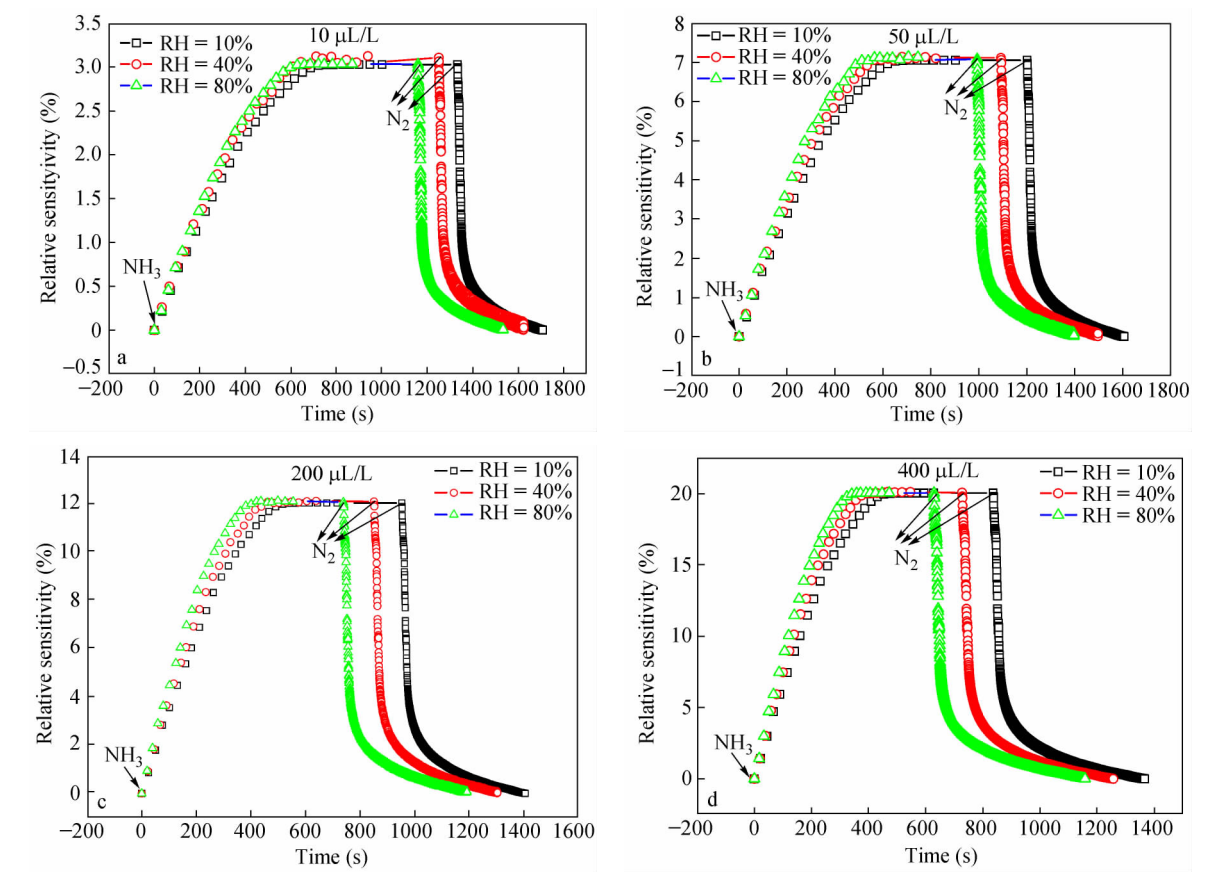


Fig. 2 Dependence of relative sensitivity on exposure time of polyaniline film to ammonia concentration under various relative humidity (RH)

$$\text{PANI H}^+ + \text{NH}_3 = \text{PANI NH}_4^+$$
$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$$
$$\text{PANI H}^+ + \text{NH}_4\text{OH} = \text{PANI NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$$
从图 2 中也可以看出,当氨气浓度低于 400 μL/L,相对湿度在 10% ~ 80% 范围内时,在相同氨气浓度下,相对灵敏度随着湿度的增加没有发生显著变化.当氨气浓度大于 500 μL/L (如图 3),相对湿度小于 30% 时,相对灵敏度仍然只和浓度相关.然而氨气浓度大于 500 μL/L,湿度大于 40% (如图 4) 时,在同一氨气浓度下,随着湿

度的增加,相对灵敏度出现下降的现象,而且灵敏度曲线不再是随时间持续上升,而是上升到某一值时出现回落的趋势.通入氮气恢复阶段,相对灵敏度瞬间快速上升,然后下降.

当氨气浓度大于 500 μL/L, RH ≥ 40% 下存在大量的水分子 (如图 4 所示),聚苯胺膜与其表面吸附的水分子之间发生质子化作用^[22,23],导电态聚苯胺 (以 PANI-NH₂⁺ 表示) 与 H₂O 反应,如下所示:

$$\text{PANI-NH}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PANI-NH} + \text{H}_3\text{O}^+$$

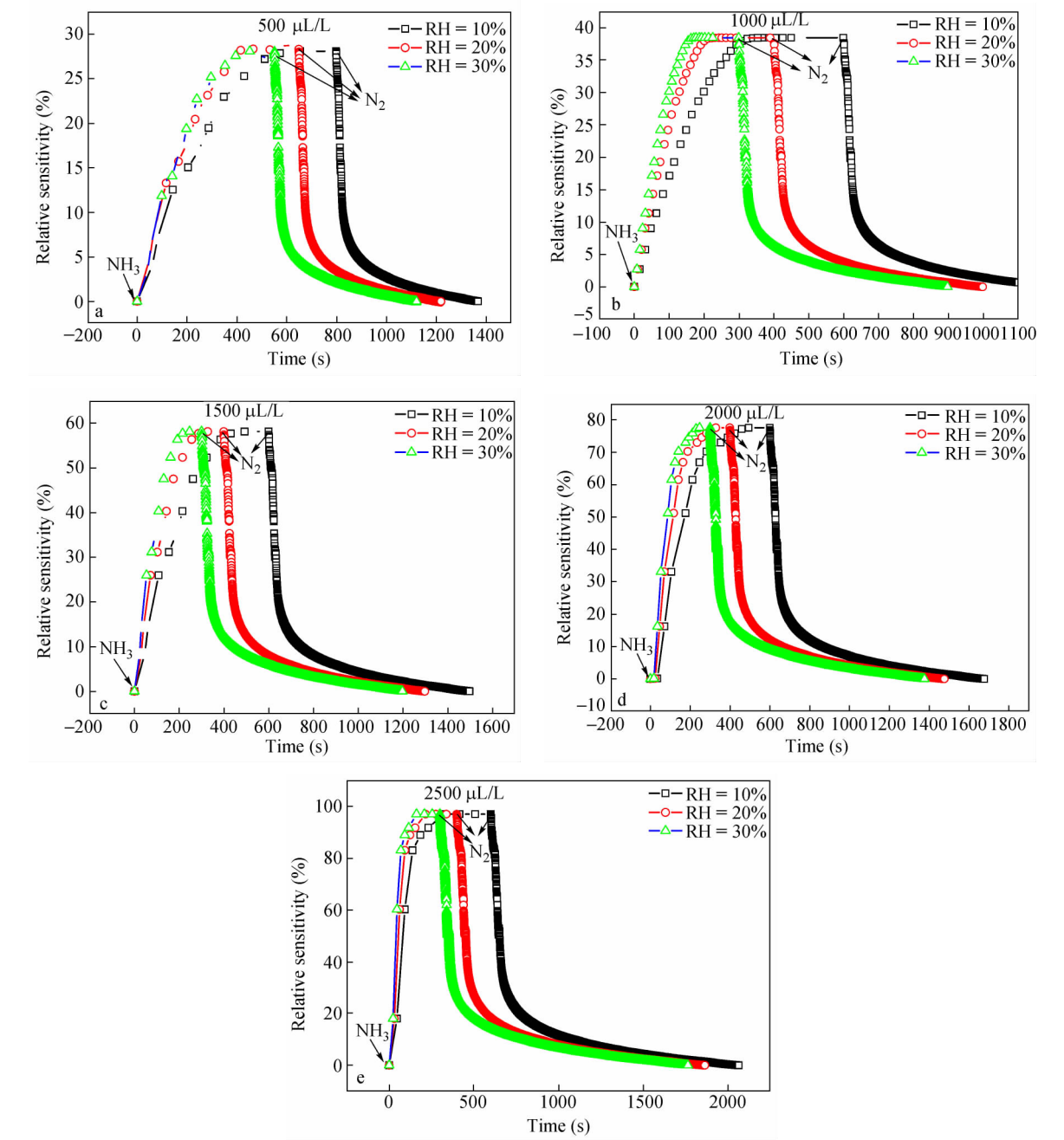


Fig. 3 Dependence of relative sensitivity on exposure time of polyaniline films to ammonia concentration under various relative humidity (RH)

水在上述反应中有重要影响,因为掺杂态聚苯胺的氮可能存在 5 种形式^[24]:—NH—, —NH₂⁺—,=N—,=NH⁺—和=N⁺—

当相对湿度较大(RH > 40%)时,吸附在聚苯胺膜上的水分子可以作为质子的来源,水的存在促进平衡朝质子化方向进行,因此依靠电子跃迁和离域,聚苯胺对水分子产生了响应.因此出现灵敏度降低的现象.当通入氨气的瞬间,已经与聚苯胺膜质子化的水分子被扰动而离开原来位置,

随着通气的结束,水分子重新对聚苯胺膜进行质子化,使电导率变大,从而出现灵敏度先上升然后小幅度下降的过程.通入干燥的气体恢复时,掺杂平衡再次被破坏,因此出现了电导率瞬间降低,灵敏度瞬间变大的现象.而相对湿度在 30% 以下时没有出现这种现象,是由于湿度较低,微量的水对聚苯胺膜的质子化作用只产生微小的影响,电导率变化主要是由氨气和聚苯胺膜反应所致,因此可以忽略水的影响.

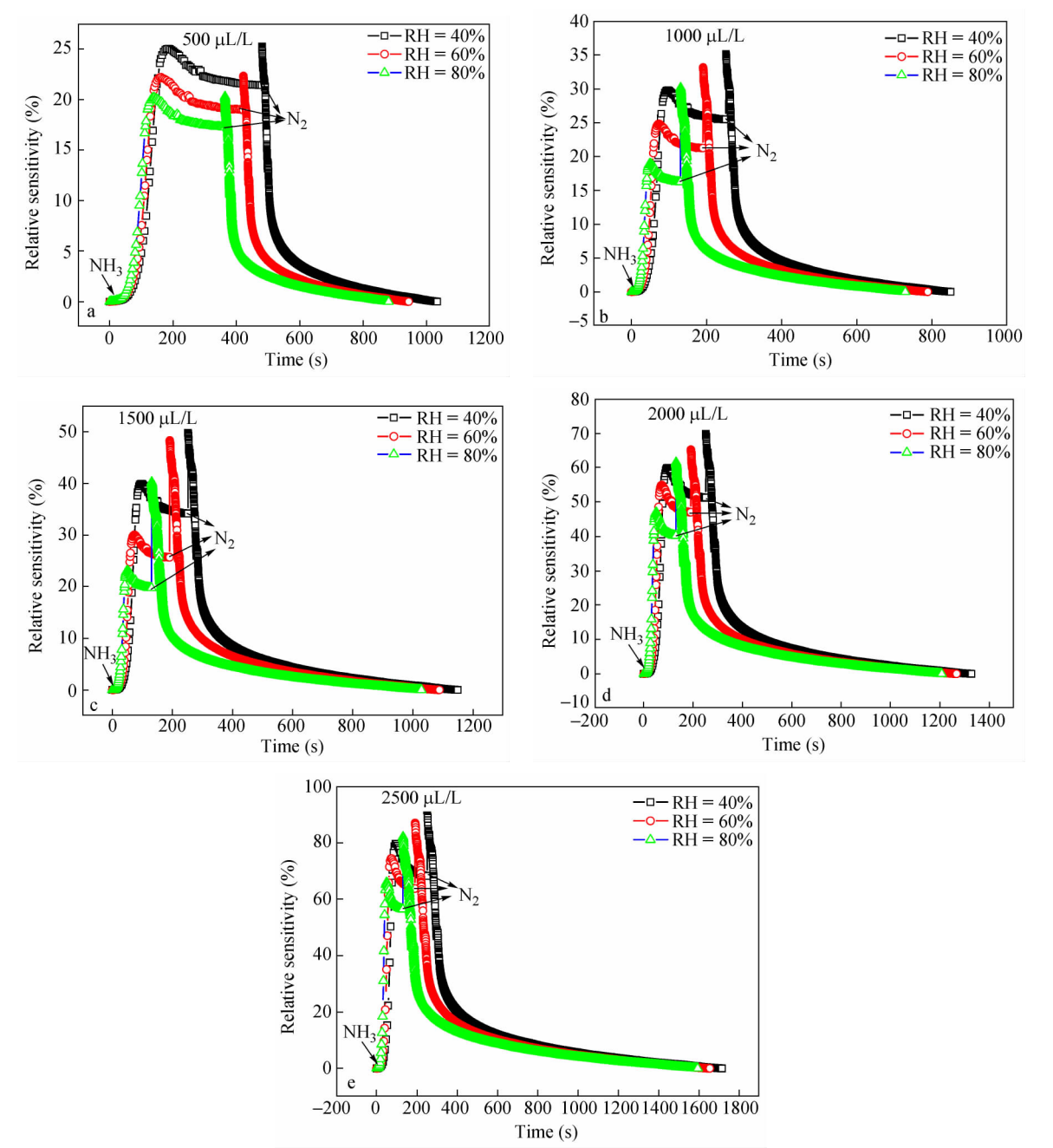


Fig. 4 Dependence of relative sensitivity on exposure time of polyaniline film to ammonia concentration under various relative humidity

在氨气浓度低于 400 $\mu\text{L/L}$ 时 (如图 2), 即使相对湿度达到 80%, 相同氨气浓度下的相对灵敏度没有出现下降的现象, 这是因为氨气浓度低于 400 $\mu\text{L/L}$ 时, 传感器的相对灵敏度小于 20%, 只有少量的聚苯胺与氨气发生脱掺杂反应, 仍然存在大量掺杂态聚苯胺, 这些掺杂态聚苯胺的电导率对相对灵敏度起着决定性作用, 水的质子化作用可以忽略不计, 因此相对灵敏度没有出现下降的现象.

2.2 聚苯胺氨气传感器的可逆能力

图 5 是氨气浓度在 1000 $\mu\text{L/L}$ 时, 不同相对湿度下的传感器可逆能力曲线. 从图中可以看出, 氨气浓度为 1000 $\mu\text{L/L}$ 时, 10 次可逆循环时聚苯胺仍然具有很好的响应能力. 不过, 随着循环次数的增加, 曲线基线略有上升, 原因是在可逆循环过程中氨气分子的累积残留导致聚苯胺电导率小幅度升高. 另外从图中也可以看出, 湿度增加后聚苯胺对氨气的响应时间缩短, 相对灵敏度降低, 原因在于 NH_4OH 分子的形成缩短了响应时间, 而水

的质子化作用降低了相对灵敏度.

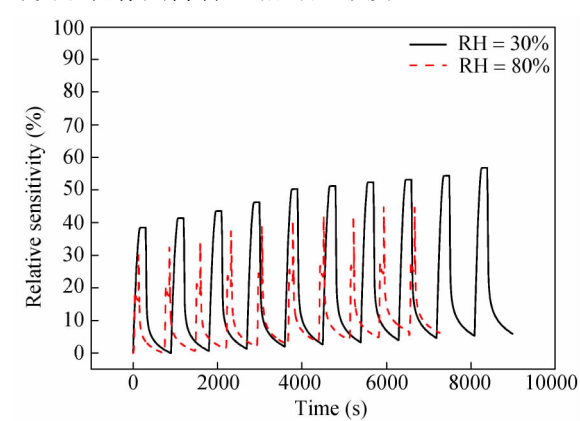


Fig. 5 Dependence of relative sensitivity on 10 continuous tests of polyaniline based ammonia sensor at 30% and 80% humidity The ammonia concentration is 1000 $\mu\text{L/L}$.

2.3 湿度对聚苯胺的紫外可见光谱的影响

樟脑磺酸掺杂的聚苯胺的紫外光谱中,449 nm 为樟脑磺酸掺杂而引起的阳离子自由基吸收峰^[25],当掺杂态聚苯胺与氨气反应后, H^+ 被氨气夺去形成 NH_4^+ , 出现本征态聚苯胺的特征峰, 即聚苯胺链中苯环 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁产生的 335 nm 吸收峰^[26],686 nm 则为聚苯胺链中醌式结构产生的电子跃迁吸收峰^[27].

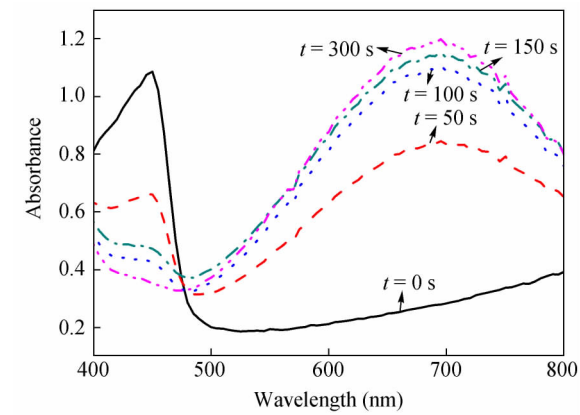


Fig. 6 UV-Vis spectra of polyaniline treated by the ammonia at different time (The ammonia concentration is 2500 $\mu\text{L/L}$, relative humidity is 30% .)

图 6 为 30% 湿度下,氨气浓度为 2500 $\mu\text{L/L}$ 时聚苯胺膜与氨气反应不同时间的紫外光谱图,我们可以看到,随着反应的进行,449 nm 的特征峰逐渐消失,686 nm 的醌式结构特征峰逐渐形成,从紫外光谱图像中可以清楚的看到聚苯胺膜与氨气反应的历程,尤其是 686 nm 的特征峰形成过程,我们发现聚苯胺膜与氨气反应过程是先快

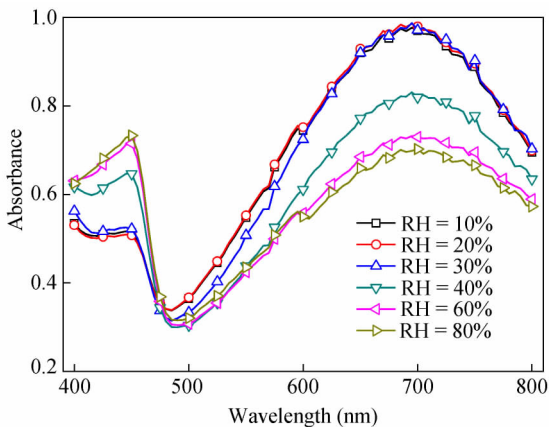


Fig. 7 UV-Vis spectra of polyaniline films treated by ammonia with concentration of 2000 $\mu\text{L/L}$ under different RH

而后慢的过程,这和电导率随时间的变化是对应的,这是由于随着反应的进行,掺杂态聚苯胺的浓度逐渐降低,反应速度也随之变慢.

随着聚苯胺膜暴露在氨气中,其紫外光谱因去质子化程度的不同而发生变化,因此可以采用紫外光谱来表征不同相对湿度下聚苯胺膜的去质子化程度. 如图 7 所示,我们以 2000 $\mu\text{L/L}$ 的氨气浓度为例,研究了相对湿度在 10% ~ 80% 范围内聚苯胺膜与氨气反应的紫外光谱,聚苯胺膜在氨气氛围中的暴露时间为 600 s. 图 7 是氨气浓度 2000 $\mu\text{L/L}$ 时不同相对湿度下聚苯胺膜与氨气反应的紫外光谱图,当湿度小于 30% 时,紫外光谱没有变化,当相对湿度从 40% 增加到 80% 时,686 nm 的特征峰逐渐降低,而 449 nm 的特征峰逐渐升高. 随着相对湿度的增加,水分子对聚苯胺膜的质子化效应增强,同一氨气浓度下的聚苯胺膜相对灵敏度降低,在紫外光谱上的反应就是 686 nm 的醌式结构特征峰逐渐降低,449 nm 处的特征峰逐渐升高.

我们以 686 nm 的吸收峰变化来分析导电聚苯胺与氨气反应的程度,设定 1 μm 厚的未反应前的导电聚苯胺膜的反应程度为 0,完成脱掺杂的聚苯胺反应程度为 100%,进而根据比尔-朗博定律绘制了不同相对湿度下、氨气浓度为 2000 $\mu\text{L/L}$ 时聚苯胺膜反应程度的图像,如图 8 所示. 当相对湿度在 10% ~ 30% 时,尽管最终达到的反应程度相同,但是反应速度随着湿度的增加而增加. 当相对湿度在 40% ~ 80% 时,反应速度随相对湿度的增加逐渐变快,但是反应程度随相对湿度的增大而逐渐降低. 相对湿度在 10% ~ 30% 范

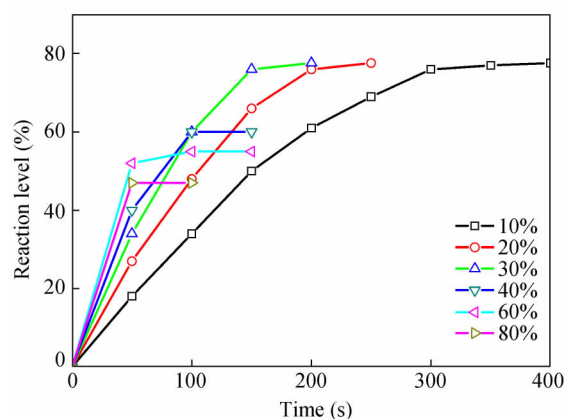


Fig. 8 Dependence of reaction level on exposure time of polyaniline films to ammonia at different RH levels (The ammonia concentration is $2000 \mu\text{L/L}$.)

围内时,水与氨分子结合生成了 NH_4OH 分子,加快了氨气与聚苯胺膜的反应速度,而相对湿度在

40% ~ 80% 范围内时,水分子的质子化作用变得更重要,降低了氨气的反应程度,与我们前面的分析是一致的。

3 结论

本文研究了湿度对聚苯胺氨气传感器的相对灵敏度的影响,发现相对湿度在 10% ~ 80%,氨气浓度在 $10 \sim 2500 \mu\text{L/L}$ 范围内时,随着湿度的增加,响应速度加快.当氨气浓度大于 $500 \mu\text{L/L}$,相对湿度大于 40% 时,相对灵敏度则随湿度增大而降低,并通过紫外可见光谱证明了高湿度下 (RH 大于等于 40%) 存在水掺杂的情况.我们的研究表明湿度对聚苯胺膜反应程度具有重要影响,是聚苯胺氨气传感器必须考虑的一个重要因素。

REFERENCES

- 1 Penza M, Milella E, Anisimkin V I. *Sens Actuators B*, 1998, 47: 218 ~ 224
- 2 Schramm U, Meinhold D, Winter S, Heil C, Muller-Albrecht J, Wachter L, Hoff H, Roesky C E O, Rechenbach T, Boeker P, Lammers P S, Weber E, Bargon J. *Sens. Actuators B*, 2000, 67: 219 ~ 226
- 3 Raimundo Jr I M, Narayanaswamy R. *Sens Actuators B*, 2001, 74: 60 ~ 68
- 4 Timmer B, Olthuis W, van den Berg A. *Sens Actuators B*, 2005, 107: 666 ~ 677
- 5 Ji X, Banks C E, Silvester D S, Aldous L, Hardacre C, Compton R G. *Electro-analysis*, 2007, 19: 2194 ~ 2201
- 6 Shen C Y, Hsu C L, Hwang R C, Jeng J S. *Sens Actuators B*, 2007, 122: 457 ~ 460
- 7 arquigny S, Sanchez J B, Berger F, Lakard B, Lallemand F. *Talanta*, 2009, 78: 199 ~ 206
- 8 WangXianhong (王献红). *Modern Polymer Physics (现代高分子物理学)*, 1st ed (第一版). Beijing (北京): Science press (科学出版社), 2001: 298 ~ 326
- 9 Lu Qi (路崎), Zhao Qiang (赵强), Zhang Hongming (张红明), Li Ji (李季), Wang Xianhong (王献红), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2013, (8): 1080 ~ 1084
- 10 Lu J L, Liu NJ, Jing X B, Wang F S. *Synth Met*, 2003, 135 (1-3): 237 ~ 238
- 11 Kaiser A B, Subramaniam C K, Gilberd P W, Wessling B. *Synth Met*, 1995, 69: 197 ~ 200
- 12 Trivedi D C, Dhawan S K. *Synth Met*, 1993, 59: 267 ~ 272
- 13 ZhangHongming (张红明), Chen Yu (陈宇), Wang Xianhong (王献红), Li Ji (李季), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2012, (5): 498 ~ 502
- 14 Kukla A L, Shirshov Y M, Piletsky S A. *Sens Actuators B*, 1996, 37: 135 ~ 140
- 15 Tripathi A, Misra K P, Shukla P K. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130: 1941 ~ 1948
- 16 Hu H, Trejo M, Nicho M E, Saniger J M, García-Valenzuela A. *Sens Actuators B*, 2002, 82: 14 ~ 23
- 17 Virji S, Huang J X, Kaner R B, Weiller B H. *Nano Letters*, 2004, 4: 491 ~ 496
- 18 Verma D, Dutta V. *Sens Actuators B*, 2008, 134: 373 ~ 376
- 19 Ikkala O T, Pietila L O, Ahjopalo L, Osterholm H, Passiniemi P J. *J Chem Phys*, 1995, 103: 9855 ~ 9863
- 20 Cao Y, Smith P, Heeger A J. *Synth Met*, 1993, 57: 3514 ~ 3519
- 21 Cao Y, Heeger A J. *Synth Met*, 1992, 48: 91 ~ 97
- 22 Zeng F W, Liu X X, Diamond D, Lau KT. *Sens Actuators B: Chemical*, 2010, 143: 530 ~ 534
- 23 Jain S, Chakane S, Samui A, Krishnamurthy V, Bhoraskar S. *Sens Actuators B*, 2003, 96: 124 ~ 129
- 24 Travers J, Nechtschein M. *Synth Met*, 1987, 21: 135 ~ 141
- 25 Leon A P, Macdiarmid A G. *Synth Met*, 1999, 106: 171 ~ 176
- 26 Conwell E, Due C B. *Chem Phys*, 1988, 88: 3955 ~ 3999
- 27 Furudawa Y, Ueda F. *Macromolecules*, 1988, 21: 1297 ~ 1305

Influence of Humidity on Ammonia Sensibility of Polyaniline

Hong-yan Ju^{1,2}, Da-guang Fu², Lei Zhan², Ji Li², Xian-hong Wang^{2*}, Fo-song Wang²

(¹ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

(² Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Polyaniline is an emerging ammonia sensor material, mainly due to its reversible protonic doping-base dedoping property. Though many factors influence the performance of ammonia sensor, this work focuses on the role of relative humidity (RH) on polyaniline ammonia sensor. For RH from 10% to 80%, the relative sensitivity of polyaniline film on ammonia was enhanced with increasing ammonia concentration when it changed from 10 $\mu\text{L/L}$ to 2500 $\mu\text{L/L}$, however, when ammonia concentration was less than 400 $\mu\text{L/L}$, no obvious change in relative sensitivity was observed with various RH. At fixed ammonia concentration, for RH above 40% and ammonia concentration over 500 $\mu\text{L/L}$, fast response was observed while relative sensitivity decreased with the increasing RH, which was due to the increasing formation of NH_4OH from the reaction of NH_3 and H_2O at higher humidity. The NH_4OH formation reaction was accelerated and response time was shortened since polyaniline was more easier to be doped by NH_4OH , while the protonation of water when RH was over 40% reduced the relative sensitivity. Therefore, RH must be considered as one of the important factors for polyaniline ammonia gas sensor.

Keywords Polyaniline, Ammonia sensor, Relative humidity, Relative sensitivity

* Corresponding author: Xian-hong Wang, E-mail: xhwang@ciac.ac.cn