

TỔNG HỢP POLYMER DẪN ĐIỆN BẰNG BỨC XẠ GAMMA Co-60 TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

SYNTHESIS OF CONDUCTING POLYMER BY GAMMA Co-60 RAY IN AQUEOUS SOLUTION

LÊ XUÂN VINH¹, PHAN VIỆT CƯỜNG¹, VÕ TÀI ĐẠI¹, NGUYỄN BÁ VŨ CHÍNH²,
TRỊNH NGỌC ĐẠT², ĐINH THANH KHẨN², NGUYỄN VĂN DINH²

¹ Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ, 202A đường 11, phường Linh Xuân, thành phố Thủ Đức, thành phố Hồ Chí Minh.

² Đại học Đà Nẵng – Trường Đại học Sư phạm, 459 Tôn Đức Thắng, phường Hòa Khánh Nam, quận Liên Chiểu, thành phố Đà Nẵng

E-mail: lexuanvinh1997@gmail.com; nbvchinh@ued.udn.vn;

Tóm tắt: Báo cáo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp polymer dẫn điện poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) bằng phương pháp chiếu xạ trong dung dịch nước bão hòa N₂ chứa 5 mM monomer EDOT và 0.2 M isopropanol. Bức xạ gamma với liều xạ thay đổi từ 12 kGy đến 58 kGy từ nguồn đồng vị Co-60 đã được sử dụng. Để đánh giá các thành phần hóa học đặc trưng của dung dịch trước và sau chiếu xạ, phổ hấp thụ UV-Vis và FTIR đã được khảo sát. Kết quả từ phổ UV-Vis cho thấy sự hiện diện huyền phù màu vàng trong các dung dịch sau chiếu xạ và sự hình thành của các dimer, oligomer và polymer PEDOT. Các mẫu bột khô thu được từ dung dịch chiếu xạ đã chứng minh quá trình tổng hợp bức xạ thành công PEDOT với sự xuất hiện các đặc trưng về cấu trúc hóa học bằng phổ FTIR. Những điều này cho thấy khả năng chế tạo thành công polymer dẫn điện PEDOT bằng phương pháp chiếu xạ gamma.

Từ khóa: Tổng hợp bức xạ, polymer dẫn điện, PEDOT, chiếu xạ gamma

Abstract: This report presents the results of a study on the synthesis of the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) using gamma Co-60 radiation in an aqueous solution saturated with N₂ gas containing 5 mM EDOT monomer and 0.2 M isopropanol. Gamma radiation with a dose range from 12 kGy to 58 kGy from the gamma Co-60 source was used. To evaluate the characteristic chemical components of the solution before and after irradiation, UV-Vis and FTIR absorption spectra were investigated. The results showed the occurrence of yellow suspensions in the solution after irradiation and the formation of dimers, oligomers, and polymers PEDOT from UV-Vis spectra. The dried powders gained from irradiated solutions demonstrated the successful synthesis of PEDOT with the appearance of chemical structural characteristics by FTIR spectra. The obtained results indicated the successful radiosynthesis of the conducting PEDOT polymer using gamma Co-60 irradiation.

Keywords: Radiosynthesis, conducting polymer, PEDOT, gamma irradiation.

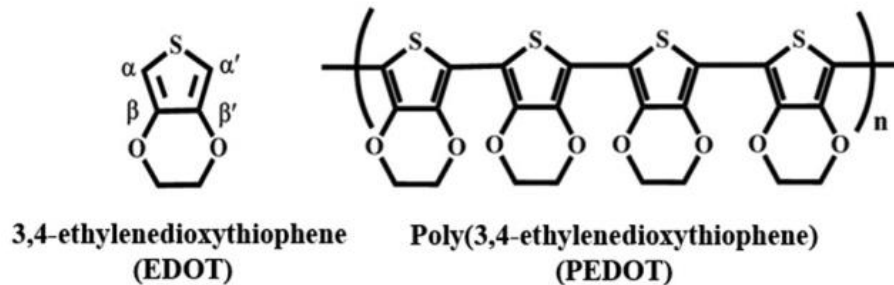
1. MỞ ĐẦU

Polymer dẫn điện với cấu trúc liên hợp π độc đáo nhận được sự quan tâm đặc biệt bởi các ứng dụng trong công nghệ vật liệu điện tử hữu cơ để chế tạo các thiết bị điện tử như diode phát quang, cảm biến sinh học, tế bào quang điện [1]. Trong số các loại polymer dẫn điện, polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene), gọi tắt là PEDOT, là một trong những polymer dẫn điện được biết đến nhiều nhất vì tính dễ tổng hợp, ổn định môi trường tốt và độ dẫn điện cao [2].

Hiện nay, việc nghiên cứu tổng hợp PEDOT với độ tinh khiết cao, giá thành rẻ, và khả năng sản xuất hàng loạt đang được tiến hành tại nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới. Hai phương pháp chính hiện đang được sử dụng phổ biến là trùng hợp oxy hóa hóa học và trùng hợp điện hóa [3, 4].

Ở phương pháp đầu tiên, PEDOT được tổng hợp bằng quá trình trùng hợp oxy hóa các monomer 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) và các phản ứng ghép nối tiếp theo ở các vị trí

α , α' (hình 1). Do hiệu ứng cho điện tử mạnh của các nhóm chức ete ở vị trí β , β' của vòng thiophene tạo ra khả năng phản ứng cao lần lượt với các vị trí α , α' tự do và ngăn chặn sự hình thành các liên kết α - β' trong quá trình trùng hợp [5]. Trùng hợp oxy hóa hóa học có những ưu điểm rõ ràng, đặc biệt trong việc sản xuất PEDOT. Tuy nhiên, các chất oxy hóa như natri hoặc kali persulfate và muối sắt (III) như FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [4, 6-8] thường được sử dụng trong quá trình này làm giảm độ tinh khiết của sản phẩm PEDOT.



Hình 1 – Cấu trúc hóa học của monomer 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) và polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)

Phương pháp thứ hai sử dụng quá trình điện hoá với ba điện cực: điện cực đối, điện cực so sánh và điện cực làm việc. Phản ứng trùng hợp ở điện cực làm việc là một nửa phản ứng của phản ứng oxy hóa khử, nửa phản ứng còn lại là sự khử proton thành khí hydro ở điện cực đối [9]. Cơ chế trùng hợp điện hóa các monomer được trình bày như sau: các monomer bị oxy hóa thành các gốc cation tương đối ổn định. Hai gốc cation này kết hợp với nhau hoặc một gốc cation kết hợp một gốc monomer đi kèm với việc loại bỏ liên tiếp hai proton sẽ dẫn đến việc hình thành dimer. Các dimer tiếp tục bị oxy hóa và liên kết lại với nhau tạo nên các oligomer. Sự tiếp diễn tương tự quá trình này với oligomer sẽ cho ra sản phẩm cuối cùng là PEDOT. Nhìn chung, trùng hợp điện hóa được sử dụng để chế tạo màng mỏng hoặc màng tự do trên chất nền dẫn điện [10]. Tuy nhiên, yêu cầu về chất nền cho phản ứng trùng hợp điện hóa hạn chế các ứng dụng của nó.

Mặc dù cơ chế hai phương pháp trùng hợp điện hóa và oxy hóa hóa học đã được hiểu rõ và chúng được sử dụng tương đối phổ biến, nhưng vẫn còn tồn tại một số vấn đề như ô nhiễm hóa chất, sử dụng nhiều loại chất xúc tác dẫn đến giảm độ tinh khiết,... Do đó, phương pháp trùng hợp PEDOT bằng bức xạ ion hóa bởi tia γ hoặc chùm electron gia tốc được xem như một hướng tiếp cận mới, một phương pháp tổng hợp dễ dàng và xanh [11] nhờ việc ít sử dụng hóa chất, khả năng kiểm soát quá trình trùng hợp, độ tinh khiết sản phẩm cao và việc có thể tạo ra PEDOT tan trong dung môi nước giúp tăng tính linh động trong ứng dụng [12].

Hiện nay đã có các nghiên cứu báo cáo về quá trình trùng hợp bằng bức xạ ion hóa PEDOT trong các điều kiện khác nhau như tổng hợp PEDOT bằng bức xạ gamma thông qua phản ứng oxy hóa trùng hợp bởi các tác nhân oxy hóa khác nhau như: $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{N}_3$, dichloromethyl ($\text{CHCl}_2\bullet$) và chloromethyl ($\text{CH}_2\text{Cl}\bullet$) hoặc thông qua phản ứng khử với tác nhân khử (e_{aq}^-); trùng hợp PEDOT bằng tia gamma trong môi trường trung tính và môi trường vô cùng axit ($\text{pH} \approx 0$) hoặc trong dung môi nước và dung môi hữu cơ (CH_2Cl_2) [5, 11-13].

Ở Việt Nam, trước đây đã có một vài công trình sử dụng PEDOT cho các mục đích ứng dụng, như: nghiên cứu chế tạo và tính chất của pin mặt trời sử dụng cấu trúc lai poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate)/graphene quantum dots/ vật liệu Si cấu trúc nanô/lớp plasmonic bất sáng gồm các hạt vàng kích thước nanô [14], nghiên cứu so sánh các màng tổ hợp PEDOT:PSS/GO/CNT với các màng tổ hợp khác ứng dụng làm sensor khí NH_3 [15], hay một số hướng nghiên cứu ứng dụng PEDOT trong chế tạo OLED.

2. NỘI DUNG

2.1. Đối tượng và Phương pháp nghiên cứu

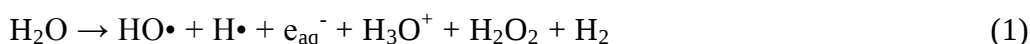
2.1.1. Hóa chất và chuẩn bị dung dịch chiếu xạ

3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) (độ tinh khiết $\geq 98\%$ của hãng ThermoFisher Scientific) được sử dụng làm các monomer và nước cất được sử dụng làm dung môi. Khí N_2 được sử dụng để sục và loại bỏ khí oxy trong dung dịch. Isopropanol được sử dụng để hấp thụ các gốc hydroxyl ($HO\bullet$), gốc được tạo ra trong quá trình phân giải phóng xạ của nước nhằm ngăn chặn quá trình tổng hợp PEDOT thông qua phản ứng oxy hóa trùng hợp do chính gốc này gây ra.

Dung dịch nước chứa 5 mM monomer EDOT được chuẩn bị ở nhiệt độ phòng. Thêm 0,2 M isopropanol vào dung dịch trên, sau đó đem đi sục khí N_2 trong vòng 20 phút. Dung dịch sau sục khí được bảo quản trong tối để tránh các tác động của ánh sáng và được đem đi chiếu xạ nguồn Co-60 tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ - Cơ sở Đà Nẵng, với dải liều từ 12 kGy đến 58 kGy (suất liều 5.8 kGy/h).

2.1.2. Quá trình phân giải phóng xạ nước

Khi chiếu xạ gamma dung dịch nước đã khử khí oxy (nhờ khí N_2) ở pH trung tính sẽ cho ra một số sản phẩm phân giải phóng xạ nước [16, 17]:



Trong đó, suất phân giải phóng xạ (G) của gốc hydroxyl $HO\bullet$, $H\bullet$ và e_{aq}^- được xác định rõ [17, 18]:

$$G_{HO\bullet} = 2.8 \times 10^{-7} \text{ molJ}^{-1}$$

$$G_{H\bullet} = 0.6 \times 10^{-7} \text{ molJ}^{-1}$$

$$G_{e_{aq}^-} = 2.8 \times 10^{-7} \text{ molJ}^{-1}$$

Với giá trị suất phân giải phóng xạ thấp có thể bỏ qua sự hiện diện của gốc $H\bullet$ trong chiếu xạ ở môi trường trung tính. Gốc $HO\bullet$ được biết đến là chất oxy hóa mạnh với thế oxy hóa khử $E_{ESH}^0(HO\bullet/H_2O) = 2.3 V_{ESH}$ tại pH=7, trong khi đó, e_{aq}^- là gốc khử mạnh ($-2.8 V_{ESH}$) [18]. Tuy nhiên với sự hiện diện của isopropanol trong dung dịch, gốc $HO\bullet$ bị chuyển hóa thành gốc isopropanol, $(CH_3)_2C\bullet OH$ [19, 20]. Gốc isopropanol $(CH_3)_2C\bullet OH$ không thể oxy hóa hoặc khử monomer EDOT [5] nên chỉ electron solvat hóa e_{aq}^- phản ứng với các monomer EDOT bằng phản ứng khử.

2.1.3. Phương pháp nghiên cứu

Các vật liệu monomer EDOT và PEDOT trùng hợp bức xạ được tiến hành khảo sát các đặc tính về cấu trúc hóa học bằng phổ hấp thụ UV-Vis (Jasco V-730) và phổ hồng ngoại Fourier transform infrared (Jasco FTIR-6800).

2.2. Kết quả

2.2.1. Phổ hấp thụ UV-Vis

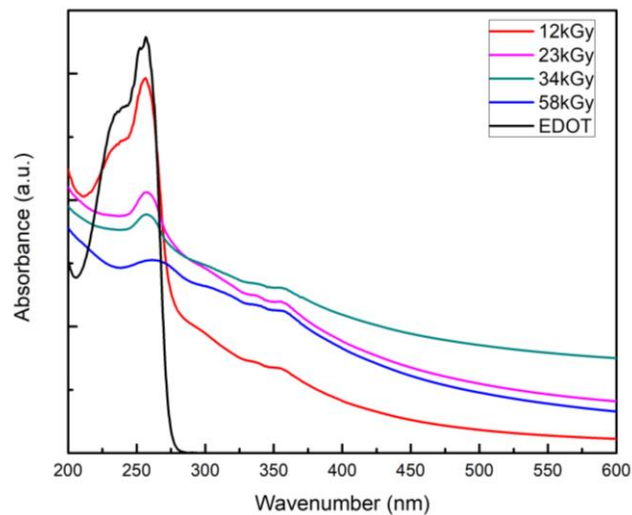


Hình 2 – Dung dịch nước bão hoà N_2 chứa 5 mM monomer EDOT và 0.2 M isopropanol trước chiếu xạ và sau chiếu xạ ở các liều 12 kGy, 23 kGy, 34 kGy và 58 kGy

Dưới sự tán xạ ánh sáng quan sát được sự thay đổi màu sắc của dung dịch trước và sau chiếu xạ. Các mẫu EDOT sau chiếu có sự hiện diện của huyền phù màu vàng và có độ đục tăng dần theo liều xạ từ 12 kGy đến 34 kGy và nhạt hơn ở 58 kGy (hình 2).

Kết quả đo phổ UV-Vis được thể hiện trên hình 3 cho thấy với dung dịch monomer EDOT chưa chiếu xạ, xuất hiện hai đỉnh hấp thụ cực đại tại 239 nm và 256 nm. Phân tử thiophene tinh khiết hấp thụ ánh sáng trong vùng UV-Vis từ 225 nm đến 246 nm, sự hấp thụ này được gán cho quá trình chuyển đổi $\pi \rightarrow \pi^*$ [21]. Chính vì vậy, hai đỉnh hấp thụ cực đại quan sát thấy được gán cho quá trình chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ trong vòng thiophene của monomer EDOT.

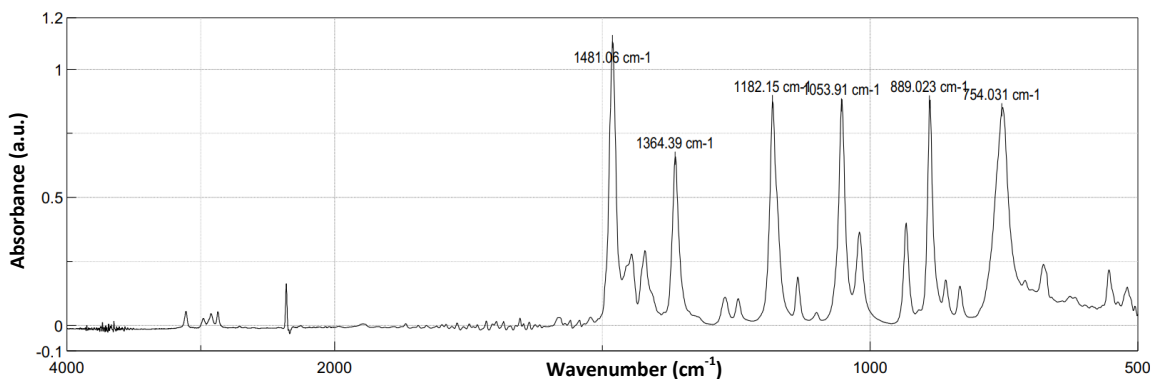
Ở các phổ hấp thụ UV-Vis của các dung dịch EDOT sau chiếu xạ, quan sát thấy sự biến mất của đỉnh hấp thụ cực đại 239 nm ở các liều xạ lớn hơn 12 kGy và sự dịch chuyển nhẹ của đỉnh hấp thụ cực đại 256 nm theo liều xạ, cụ thể: 256 nm (12 kGy), 257 nm (23 kGy), 258 nm (34 kGy) và 267 nm (58 kGy). Việc xuất hiện các đỉnh hấp thụ này có thể chứng minh sự tồn tại của các monomer EDOT trong dung dịch sau chiếu xạ. Đồng thời, ở tất cả các phổ UV-Vis dung dịch sau chiếu xạ đều xuất hiện các đỉnh hấp thụ ở khoảng 355 nm. Các đỉnh hấp thụ này chứng minh sự hình thành của các dimer EDOT trong dung dịch [12]. Ngoài ra, quang phổ được đặc trưng bởi sự tán xạ liên tục trong phạm vi 400-600 nm tương ứng với các oligomer và polymer dài hơn của PEDOT [22-24], điều này không được quan sát thấy ở phổ UV-Vis của các monomer EDOT trước chiếu xạ.



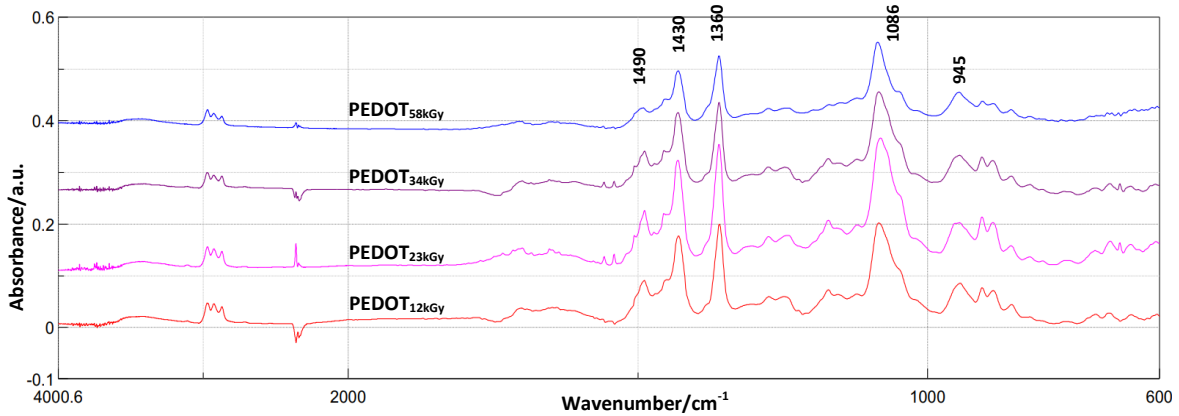
Hình 3 – Phổ hấp thụ UV-Vis dung dịch 5 mM EDOT với sự hiện diện của 0.2 M isopropanol trước chiếu xạ và sau chiếu xạ tại các liều xạ tăng dần từ 12 kGy đến 58 kGy

2.2.2. Phổ hấp thụ FTIR

Các mẫu dung dịch sau chiếu xạ được sấy khô ở điều kiện thường để thu bột cho khảo sát phổ FTIR. Kết quả đo phổ hấp thụ FTIR monomer EDOT và các mẫu bột khô sau chiếu xạ được thể hiện trên hình 4 và 5.



Hình 4 – Phổ hấp thụ FTIR của monomer EDOT trước khi chiếu xạ



Hình 5 – Phổ hấp thụ FTIR của các mẫu PEDOT khô được chiếu xạ tổng hợp tại liều xạ 12 kGy, 23 kGy, 34 kGy và 58 kGy.

Trong khoảng $1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, các phổ hấp thụ FTIR của monomer EDOT và các mẫu bột PEDOT đều phù hợp với các báo cáo trước đó [12, 25, 26]. Đối với monomer EDOT, những dải hấp thụ tại 890 , 1054 và 1182 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn của nhóm ethylenedioxy (C--O--R--O--C). Các dao động kéo giãn của liên kết C--C và C=C trong vòng thiophene cũng được ghi nhận tại đỉnh 1365 và 1481 cm^{-1} [25].

Đối với các mẫu bột PEDOT, các dao động ở khoảng 1360 , 1430 và 1490 cm^{-1} đặc trưng cho các chế độ kéo giãn C--C và C=C trong vòng thiophene [26] có thể được thấy trên phổ FTIR, trong khi các dao động quan sát ở khoảng 1275 , 1245 , 1170 và 1084 cm^{-1} được gán cho các chế độ kéo dài của nhóm ethylenedioxy (C--C và C--O--R--O--C). Các dao động của liên kết C--S có trong vòng thiophene có thể được quan sát thấy ở khoảng 945 và 906 cm^{-1} [12].

Đỉnh hấp thụ 754 cm^{-1} được quy cho rung động uốn cong ngoài mặt phẳng của liên kết C--H tại vị trí α , α' xuất hiện ở phổ EDOT nhưng hoàn toàn không xuất hiện ở trên phổ FTIR của các mẫu bột khô PEDOT.

2.3. Bàn luận

Việc chiếu xạ các mẫu EDOT 5 mM được sục khí N_2 với sự hiện diện của isopropanol $0,2\text{ M}$ ở các liều xạ khác nhau thông qua phổ UV-Vis đã chứng được sự hình thành của các oligomer và polymer PEDOT bởi sự tán xạ liên tục trong phạm vi $400\text{--}600\text{ nm}$. Tuy nhiên, khảo sát này vẫn chưa làm rõ được liều xạ tối ưu, ứng với việc toàn bộ monomer EDOT bị khử trùng hợp hoàn toàn bởi e_{aq}^- dù rằng, các dung dịch sau chiếu xạ có màu vàng đậm dần đến liều xạ 34 kGy và sau đó nhạt hơn ở liều 58 kGy . Việc khảo sát các mẫu EDOT nên được tiến hành ở nồng độ 1 mM để đánh giá liều xạ tối đa [1].

Phổ FTIR đã chứng minh các mẫu bột thu được sau chiếu xạ chính là polymer PEDOT. Các dải hấp thụ PEDOT được khử trùng hợp trong nghiên cứu này có sự tương đồng với các mẫu PEDOT được oxy hóa trùng hợp bằng bức xạ trong các nghiên cứu trước đó [1, 12]. Sự biến mất của dải hấp thụ 754 cm^{-1} càng củng cố sự hình thành PEDOT thông qua phản ứng ghép nối tại các vị trí α , α' .

Đối với PEDOT được oxy hóa trùng hợp bởi gốc hydroxyl $\text{HO}\cdot$, phổ FTIR cho thấy sự xuất hiện của dải hấp thụ đặc trưng liên kết O--H dọc chuỗi polymer ở khoảng $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Điều này giúp cho PEDOT được tổng hợp có khả năng hòa tan trong nước [12]. Đối chiếu với phổ FTIR thu được bằng khử trùng hợp bởi e_{aq}^- trong nghiên cứu này, không thấy sự tồn tại dải hấp thụ đặc trưng liên kết O--H . Chính vì vậy, cần tiến hành nghiên cứu khả năng hòa tan trong nước của các mẫu này, từ đó lựa chọn tối ưu cho tổng hợp PEDOT bằng cơ chế khử

hoặc oxy hóa trùng hợp. Điều này là cần thiết bởi muốn oxy hóa trùng hợp bức xạ, cần loại trừ e_{aq}^- bằng khí N_2O , tuy nhiên các yêu cầu về an toàn đối với chất khí này đang gây cản trở cho việc nghiên cứu trong điều kiện hiện tại ở Việt Nam.

3. KẾT LUẬN

Thông qua phổ UV-Vis và FTIR đã chứng minh sự tổng hợp bức xạ thành công PEDOT từ monomer EDOT thông qua phản ứng khử trùng hợp bằng bức xạ gamma Co-60. Liều xạ tối ưu và khả năng hòa tan của PEDOT được khử trùng hợp bức xạ cũng như hướng tổng hợp bức xạ tối ưu với PEDOT cần được tiếp tục nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lattach, Youssef, et al. "Radiation chemistry as an alternative way for the synthesis of PEDOT conducting polymers under "soft" conditions", *Radiation Physics and Chemistry*, 82, 44-53, 2013.
- [2] Wang, Y. "Research progress on a novel conductive polymer-poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)", *Journal of Physics: Conference Series*, p. 012023, 2009.
- [3] Li, C., Bai, H., Shi, G. "Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications", *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2397–2409, 2009
- [4] Jiang, C.Q., Chen, G.M., Wang, X. "High-conversion synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) by chemical oxidative polymerization", *Synth. Met.*, 162, 1968–1971, 2012.
- [5] Cui, Z., Coletta, C., Rebois, R., Baiz, S., Gervais, M., Goubard, F., ... & Remita, S. "Radiation-induced reduction-polymerization route for the synthesis of PEDOT conducting polymers", *Radiation Physics and Chemistry*, 119, 157-166, 2016.
- [6] Qiu, C., Wang, J., Mao, S., Guo, W., Cheng, S., & Wang, Y. "Preparation of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrene sulfonate)(PEDT/PSS) composite and its applications in anti- static coating", *Polymers for Advanced Technologies*, 21(9), 651-655, 2010.
- [7] Bubnova, O., Khan, Z. U., Malti, A., Braun, S., Fahlman, M., Berggren, M., & Crispin, X. "Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)", *Nature materials*, 10(6), 429-433, 2011.
- [8] Baik, W., Luan, W.Q., Zhao, R.H., Koo, S., Kim, K.S. "Synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) fiber by simple chemical polymerization", *Synth. Met.*, 159, 1244–1246, 2009.
- [9] Li, C., Bai, H., & Shi, G. "Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications", *Chemical Society Reviews*, 38(8), 2397-2409, 2009.
- [10] Aradilla, D., Estrany, F., & Aleman, C. "Different properties for poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) films derived from single or multiple polymerization steps", *Journal of Applied Polymer Science*, 121(4), 1982-1991, 2011.
- [11] Bahry, T., Cui, Z., Deniset-Besseau, A., Gervais, M., Sollogoub, C., Bui, T. T., & Remita, S. "An alternative radiolytic route for synthesizing conducting polymers in an organic solvent", *New Journal of Chemistry*, 42(11), 8704-8716, 2018.
- [12] Lattach, Y., Coletta, C., Ghosh, S., & Remita, S. "Radiation- induced synthesis of nanostructured conjugated polymers in aqueous solution: fundamental effect of oxidizing species", *ChemPhysChem*, 15(1), 208-218, 2014.

- [13] Cui, Z., Bahry, T., Dazzi, A., Bui, T. T., Goubard, F., & Remita, S. "Conducting polymers synthesized by γ -radiolysis in very acidic aqueous medium", *Radiation Physics and Chemistry*, 159, 47-56, 2019.
- [14] Nguyen Ngoc Anh, Nguyen Van Chuc, Bui Hung Thang, Pham Van Nhat, NguyenVan Hao, Doan Dinh Phuong, Phan Ngoc Minh, Thiyagu Subramani, Naoki Fukata, Pham Van Trinh. "Solar Cell Based on Hybrid Structural SiNW/Poly(3,4 ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate)/Graphene", *Global Challenges*, 4(9), 2000010, 2020.
- [15] Lâm Minh Long, Hoàng Thị Thu, Trần Quang Trung, và Nguyễn Năng Định. "So sánh khả năng nhạy khí NH_3 của màng tổ hợp PEDOT:PSS/GO/CNT và P3HT/GO/CNT", *Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc – SPMS-2017*.
- [16] Spinks, J.W.T., Woods, R.J. "An Introduction to Radiation Chemistry", 3. John Wiley & Sons, Inc., New York, United States, 251–256, 1990.
- [17] Ferradini, C., Jay-Gerin, J.P. "Radiolysis of water and aqueous solutions-history and present state of the science", *Can. J. Chem*, 77, 1542–1575, 1999.
- [18] Hart, E.J. "Research potentials of the hydrated electron", *Acc. Chem. Res.*, 2, 161–167, 1969.
- [19] Song, L.Y., Wang, M.Z., Cong, Y.H., Liu, W.J., Ge, X.W., Zhang, Z.C. "The mechanism of ^{60}Co γ -ray radiation induced interfacial redox reaction in inverse emulsion and its application in the synthesis of polymer microcapsules", *Polymer*, 48, 150–157, 2007.
- [20] Belloni, J., Mostafavi, M., Remita, H., Marignier, J.L., Delcourt, M.O. "Radiationinduced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids", *New J. Chem.*, 1239–1255, 1998.
- [21] Beiting, E. J., Zeringue, K. J., & Stickel, R. E. "Absorption spectra of thiophene between 225 and 246 nm at elevated temperatures", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 41(12), 1413-1418, 1985.
- [22] Hohnholz, D., MacDiarmid, A.G., Sarno, D.M., Jones, J.W.E. "Uniform thin films of poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) prepared by in-situ deposition", *Chem. Commun.*, 2444-2445, 2001.
- [23] Zhao, Q., Jamal, R., Zhang, L., Wang, M.C., Abdiryim, T. "The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method", *Nanoscale Res. Lett.*, 9, 557, 2014.
- [24] Han, M.G., Foulger, S.H. "Facile synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofibers from an aqueous surfactant solution", *Small* 2, 1164-1169, 2006.
- [25] Kvarnström, C., Neugebauer, H., Blomquist, S., Ahonenc, H.J., Kankarec, J., Ivaska, A. "In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Electrochim., Acta* 44, 273–2750, 1999.
- [26] Tran-Van, F., Garreau, S., Louarn, G., Froyer, G., Chevrot, C. "Fully undoped and soluble oligo(3,4-ethylenedioxythiophene): spectroscopic study and electrochemical characterization", *J. Mater. Chem.*, 11, 1378–1382, 2001.