

Artigo

Estágios Iniciais de Crescimento de um Filme Fino do Híbrido Polipirrol com $[\text{Sn}(\text{Dmit})_3]^{2-}$, $[\text{Tris}(1,3\text{-Ditiola-2-Tiona-4,5-Ditiolato})\text{Estanato}]^{2-}$, por Microscopia de Força Atômica

David, M. V.; Simão, R. A.; Rocco, A. M.*

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (4), 646-657. Data de publicação na Web: 18 de agosto de 2013<http://www.uff.br/rvq>**Early Stage of Growth of a Polypyrrole Hybrid Thin Film with $[\text{Sn}(\text{Dmit})_3]^{2-}$, $[\text{Tris}(1,3\text{-Dithiole-2-Thione-4,5-Dithiolate})\text{Stannate}]^{2-}$, by Atomic Force Microscopy**

Abstract: In this work, the morphology and the fractal dimension of hybrid films obtained by electropolymerization of a pyrrole solution and $[\text{NET}_4]_2[\text{Sn}(\text{dmit})_3]$ (PPy/Sn(dmit)₃) were investigated by atomic force microscopy (AFM) and the box counting method have been used to treat quantitatively the pictures. The electropolymerization of PPy/Sn(dmit)₃ was performed at room temperature both under galvanostatic control using a constant current density of $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ and potentiostatic control deposition at +0,8V (vs SCE) for different times. Different growth modes were observed for films produced with different techniques.

Keywords: Polypyrrole thin films; dmit based complexes; atomic force microscopy.

Resumo

Neste trabalho, a morfologia e a dimensão fractal de filmes híbridos obtidos por eletropolimerização de uma solução de pirrol e $[\text{NET}_4]_2[\text{Sn}(\text{dmit})_3]$ (PPy/Sn(dmit)₃) foram investigadas por microscopia de força atômica (AFM). O método de contagem de caixa foi utilizado para tratar quantitativamente as imagens. A eletropolimerização de PPy/Sn(dmit)₃ foi realizada à temperatura ambiente sob controle galvanostático usando densidade de corrente constante de deposição de $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ e controle potenciostático em +0,8 V (vs ECS) em diferentes tempos. Modos diferentes de crescimento foram observados para os filmes produzidos pelas duas técnicas.

Palavras-chave: Filmes finos de polipirrol; complexos de dmit; microscopia de força atômica.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Grupo de Materiais Condutores e Energia, Escola de Química, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ amrocco@eq.ufrj.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130046](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130046)

Estágios Iniciais de Crescimento de um Filme Fino do Híbrido Polipirrol com $[\text{Sn}(\text{Dmit})_3]^{2-}$, $[\text{Tris}(1,3\text{-Ditiola-2-Tiona-4,5-Ditiolato})\text{Estanato}]^{2-}$, por Microscopia de Força Atômica

Marcus Vinicius David,^a Renata A. Simão,^b Ana Maria Rocco^{a,*}

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Grupo de Materiais Condutores e Energia, Escola de Química, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal do Rio de Janeiro, Laboratório de Superfícies e Filmes Finos, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, 21941-972, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* amrocco@eq.ufri.br

Recebido em 28 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 12 de agosto de 2013

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

2.2. Síntese dos Filmes Finos

2.3. Microscopia de Força Atômica

2.4. Rugosidade pelo Método de Contagem de Caixas (*Box-counting*)

3. Resultados e Discussão

4. Conclusões

1. Introdução

A modificação de superfícies de eletrodos por filmes poliméricos contendo complexos metálicos para controlar as propriedades da superfície envolve um campo de pesquisa que combina a química de coordenação com a química de polímeros e com a eletroquímica, e desenvolve novos materiais, em especial, para as áreas de eletrocatalise, eletroanálise e fotoeletroquímica. Em especial, muitos trabalhos envolvem metaloporfirinas e compostos organometálicos.¹ Complexos metálicos, compostos organometálicos que possuem

potenciais de oxidação-redução adequados têm sido empregados como mediadores redox. Esses complexos têm sido inseridos nos polímeros sintetizados com os mais diferentes centros metálicos coordenados com o retículo polimérico. A eletroatividade desses polímeros está normalmente associada com o comportamento redox reversível dos metais, encontrando aplicações em especial na área de biossensores e sensores.² Com o rápido avanço da nanotecnologia, nanomateriais têm assumido um importante papel em quase todas as áreas da ciência dos materiais e suas aplicações. Além do interesse no estudo de materiais nanocompósitos de

polímeros condutores eletrônicos com materiais nanoparticulados ou nanoestruturados,³ a própria formação eletroquímica dos filmes de polímero condutor com contra-íons gerou um grande interesse na área de nanotecnologia no que tange ao estudo da formação de filmes organizados desses materiais. Os polímeros condutores nanoestruturados podem ser sintetizados por rotas eletroquímicas e químicas. As reações químicas produzem normalmente pós do nanomaterial e podem ser facilmente redimensionadas para a produção do material em larga escala. Por outro lado, a eletropolimerização restringe as reações às superfícies de eletrodos, e as nanoestruturas dos polímeros condutores são normalmente depositadas na superfície dos eletrodos como filmes.⁴ Em alguns casos as nanoestruturas crescem ao longo da direção do campo elétrico formando estruturas orientadas. A velocidade da reação de polimerização eletroquímica pode ser controlada facilmente aplicando-se uma densidade de potencial ou corrente. A quantidade de produtos pode ser facilmente controlada pela carga usada na eletrossíntese. A morfologia e as propriedades dos nanomateriais podem ser moduladas controlando-se as condições de eletropolimerização. Portanto, a polimerização eletroquímica é uma técnica de uma etapa efetiva para produzir nanomateriais de polímeros condutores com propriedades e morfologias controladas.⁵

Nas últimas décadas, diversas pesquisas mostraram a importância dos polímeros condutores^{6,7} e dos compostos da família dos ditiolenos⁸⁻¹⁰ na ciência de materiais e no desenvolvimento de novos dispositivos. O polipirrol (PPy) e os ânions complexos baseados em dmit (dmit = 1,3 ditiol-2-tion-4,5 ditiolato) são dois grandes representantes destas classes de materiais. Tanto o sistema polimérico (orgânico), quanto os complexos de dmit (inorgânico) possuem propriedades eletroativas, ópticas e redox que permitem aplicações em diversas áreas do conhecimento. O PPy pode, por exemplo, ser usado em sistemas de liberação de medicamentos,¹¹⁻¹³ micro e

nanoatuadores,^{14,15} dispositivos microeletrônicos e optoeletrônicos,¹⁶⁻¹⁸ controle da corrosão,¹⁹ eletrocatalise²⁰ e especialmente em sensores²¹ e biosensores.²² Sistemas que apresentam derivados do ditioleno reconhecidamente aplicam-se como condutores moleculares²³ e materiais supercondutores.²⁴

Em 2005, pela primeira vez Rocco e colaboradores estudaram a inserção de ânions complexos contendo anéis dmit na estrutura do PPy. O pirrol foi eletropolimerizado na presença de ânions $[\text{Bi}(\text{dmit})_2]^-$, formando o material híbrido $\text{PPy}/[\text{Bi}(\text{dmit})_2]^-$.²⁵ Com a inserção dos ânions na matriz polimérica os autores esperavam favorecer os processos de condução eletrônica devido à deslocalização dos elétrons no complexo aniônico que aumentaria a eficiência do transporte de cargas intercadeias. Entretanto, este aumento de condutividade não foi verificado e foi atribuído à geometria tetraédrica do complexo, a qual desfavoreceu o arranjo tridimensional das cadeias.^{25,26} Por outro lado, foi observado um aumento na capacidade de carga do sistema. A hipótese inicial, de que a geometria do contra ânion influenciaria na condutividade do material, foi suportada em trabalho posterior ao eletropolimerizar o PPy com o ânion octaédrico $[\text{Sn}(\text{dmit})_3]^{2-}$.²⁷ O material híbrido $\text{PPy}/[\text{Sn}(\text{dmit})_3]^{2-}$ apesar de possuir uma excelente estabilidade eletroquímica e térmica apresentou condutividade da ordem de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, ainda menor do que o $\text{PPy}/[\text{Bi}(\text{dmit})_2]^-$, embora também tenha apresentado um aumento da capacidade de carga. Outros estudos com materiais similares foram desenvolvidos recentemente por Picciani e colaboradores empregando-se a técnica de Langmuir-Blodgett para obtenção de filmes da poli(2-metoxianilina)/ $\text{Ni}(\text{dmit})$,²⁸ empregando técnica de deposição de Langmuir-Blodgett, portanto, diferente e sujeita a outros fatores durante a formação dos filmes.

Rocco e colaboradores ainda sintetizaram eletroquimicamente uma série de filmes de materiais híbridos do tipo $\text{PPy}/[\text{M}(\text{dmit})_x]^{2-}$,

PPy/[Ni(dmit)₂]²⁻,²⁹ PPy/[Pd(dmit)₂]²⁻,³⁰
PPy/[Pt(dmit)₂]²⁻.³¹ Estes foram caracterizados por técnicas eletroquímicas, espectroscópicas, térmicas e morfológicas. O mecanismo de crescimento e a influência da geometria e tamanho dos contra-íons incorporados influenciaram nas diferenças morfológicas observadas. A análise espectroscópica confirmou a inserção de contra-íons contendo dmit sem alterações na cadeia do polipirrol e a condutividade observada foi a esperada para materiais semicondutores. A inserção de contra-íons aproximadamente planares permitiu otimizar arranjos conformacionais das cadeias poliméricas. Os resultados indicaram o potencial destes materiais para aplicações em diferentes dispositivos como capacitores poliméricos, sensores seletivos e dispositivos eletrocromáticos nanoestruturados.³¹

Da série de filmes estudados por Rocco e colaboradores, o PPy/[Sn(dmit)₃]²⁻ foi o mais estável térmica e eletroquimicamente sendo o mais promissor para aplicações em dispositivos. Tais aplicações baseiam-se em processos superficiais que estão diretamente relacionados com a formação de interfaces, daí o interesse em estudar a formação de filmes finos destes materiais híbridos. O objetivo deste trabalho foi eletrodepositar filmes finos de PPy/[Sn(dmit)₃]²⁻ e entender a sua dinâmica de crescimento e a formação da interface usando microscopia de força atômica (AFM), como uma abordagem inicial para o estudo da nanoestrutura desses materiais.

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

Pirrol (98%, Aldrich) foi destilado sob pressão reduzida antes de cada experimento e estocado à -5°C. Acetonitrila (grau HPLC, Aldrich) foi usada sem nenhum tipo de

tratamento. O sal complexo de [NEt₄]₂[Sn(dmit)₃] foi sintetizado a partir do [NEt₄]₂[Zn(dmit)₂] em metanol, de acordo com procedimentos publicados na literatura.³²

2.2. Síntese dos Filmes Finos

Uma micro célula com volume aproximado de 300 µL, tipicamente usada em medidas de microscopia de força atômica em ambientes eletroquímicos, foi adaptada para a eletropolimerização dos filmes finos de PPy/[Sn(dmit)₃]²⁻. Fios de platina foram usados como contra eletrodo e pseudo-eletrodo de referência. O potencial empregado na síntese com controle potencioestático foi corrigido para ser mostrado com relação ao eletrodo de calomelano saturado, +0,8 V (vs ESC). Um filme fino de ouro foi evaporado sobre um substrato de mica com dimensões de 2,0 x 2,1 cm (PSI Supplies) e usado como eletrodo de trabalho. O arranjo é mostrado na Figura 1. A opção pela micro célula deve-se ao fato de que células eletroquímicas convencionais, de três compartimentos, foram testadas sem sucesso para a formação dos filmes finos.

Uma solução contendo 0,1 mol.L⁻¹ de pirrol e 1,0 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ de [NEt₄]₂[Sn(dmit)₃] em acetonitrila foi usada em todos os experimentos. A eletropolimerização foi realizada a temperatura ambiente e dois modos foram testados, o controle galvanostático, usando uma densidade de corrente de 1 µA cm⁻², e o controle potencioestático a +0,8 V (vs ESC). Em todos os experimentos eletroquímicos foi utilizado um galvanostato/potencioestato µAUTOLAB Type III (Eco Chemie) controlado pelo software General Purpose Electrochemical System (GPES). As amostras foram lavadas com acetonitrila, secas sob N₂ e estocadas sob atmosfera controlada antes da realização de cada análise de AFM.

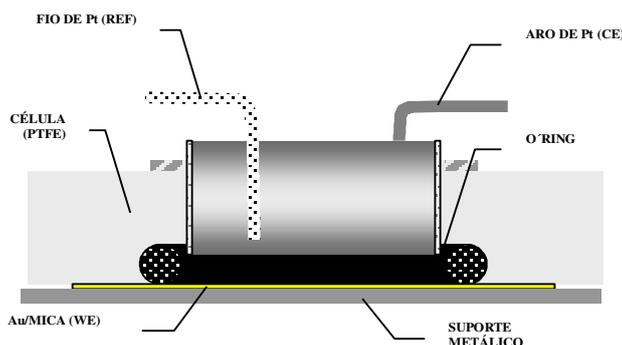


Figura 1. Corte transversal da micro célula adaptada usada na síntese dos filmes finos de $\text{PPy}/[\text{Sn}(\text{dmit})_3]^{2-}$

2.3. Microscopia de Força Atômica

Um microscópio NANOWIZARD II (JPK Instruments) operando em modo de não-contato e sob condições ambientais foi usado para análises *ex-situ*. Hastes de silício tipo-n (dopado com fósforo) com ponta integrada de raio 10 nm foram usadas nas análises. A maioria das áreas examinadas gerou imagens reprodutíveis semelhantes as que são mostradas neste trabalho.

2.4. Rugosidade pelo Método de Contagem de Caixas (*Box-counting*)

O método de contagem de caixa é um método bem estabelecido para a determinação do coeficiente de crescimento e da dimensão fractal de superfícies. Neste método, a rugosidade é medida para diferentes tamanhos de caixa, determinando qual a distância de correlação entre as estruturas apresentadas nas imagens e qual o tamanho de imagem mínimo necessário para se obter um valor de rugosidade representativo para cada condição de deposição.

Para calcular a rugosidade das amostras por este método, um algoritmo desenvolvido no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) foi usado para analisar as imagens de AFM. Este algoritmo calcula a rugosidade baseado no método de contagem de caixas³³.

A imagem de AFM é dividida em uma malha de quadrados regulares e a rugosidade RMS é calculada para cada caixa dessa malha. Em seguida, o tamanho da caixa vai sendo reduzido progressivamente por um fator $s = 2^{n/x}$, onde $n = \{1, 2, 3, \dots\}$ e $x = \{1, 2, 3, \dots\}$ e então a rugosidade RMS, como função do tamanho da caixa é calculada. Os valores de rugosidade foram calculados pela Equação 1.

$$R_{RMS} = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right)^{1/2} \quad (1)$$

A rugosidade cresce linearmente com o tamanho da caixa até a rugosidade de saturação ser alcançada, onde o valor de rugosidade não varia mais com o tamanho da caixa. Neste trabalho, os valores de rugosidade apresentados correspondem à rugosidade de saturação obtida para cada amostra.

3. Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra imagens de AFM do $\text{PPy}/[\text{Sn}(\text{dmit})_3]^{2-}$ eletrodepositado sobre substrato de Au/mica usando uma célula eletroquímica de três compartimentos e densidade de carga de 10 mC.cm^{-2} . A Figura 2-a representa uma imagem de $50 \mu\text{m}^2$ de

área onde é possível observar que não ocorre a formação de um filme sobre a superfície do eletrodo de trabalho, mas a deposição de aglomerados semi-esféricos com 1,80 μm de diâmetro e 680 nm de altura. As setas indicadas na Figura 2-a mostram a coalescência desses aglomerados. A Figura 2-b mostra o detalhe do processo de coalescência e uma reta que indica onde foi realizada a medida das dimensões do aglomerado, mostrada no gráfico abaixo das imagens. Uma maior densidade de carga, 90 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, foi usada na eletrodeposição e observamos que a maior quantidade de material depositado não se reflete na formação de novos núcleos, mas no aumento de tamanho dos aglomerados iniciais, caracterizando um modo de nucleação instantânea e crescimento tri-dimensional (Figura 3). As Figuras 3-a e 3-b possuem, respectivamente, 40 μm^2 e 15 μm^2 . A secção transversal da reta indicada na Figura 3-b e mostrada logo abaixo das imagens de AFM e podemos usá-la para determinar as dimensões do aglomerado, que são 4,9 μm de diâmetro e 1,7 μm de altura. Sob essas condições, podemos associar o modo de crescimento observado a um modo básico conhecido como Volmer-Weber (VW) ou crescimento em ilhas, neste modo de crescimento os aglomerados nucleiam sobre o substrato e crescem tridimensionalmente. Isso ocorre porque as moléculas que estão sendo depositadas se ligam mais fortemente aos seus vizinhos do que ao próprio substrato. Pelos resultados observados nas Figuras 2 e 3 foi descartada a utilização da célula eletroquímica de três compartimentos para eletrodepositar filmes finos³⁴ de $\text{PPy}/[\text{Sn}(\text{dmit})_3]^{2-}$, já que não foi possível a obtenção dos mesmos nas condições eletroquímicas desejadas neste trabalho. Em estudo anterior desse sistema, filmes foram obtidos sobre eletrodo de platina de 2 cm^2 empregando-se célula de vidro de um compartimento.²⁷ A configuração da célula eletroquímica, o eletrodo de trabalho (substrato para depósito do filme), a distância entre os eletrodos, influencia nas características do material obtido e, no

presente trabalho, com a célula e substrato empregados a formação de filme não foi favorecida.

A opção por adaptar uma célula para medidas de microscopia de força atômica em ambientes eletroquímicos para podermos usar na eletrodeposição do $\text{PPy}/[\text{Sn}(\text{dmit})_3]^{2-}$ viabilizou a formação dos filmes finos. Foi possível comparar os modos de crescimento em função da técnica de eletrodeposição aplicada, galvanostática ou potenciostática. A Figura 4 mostra uma série de imagens de AFM, em tempos diferentes, de uma eletrodeposição galvanostática do material híbrido usando a micro célula. A densidade de corrente foi de 1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e todas as imagens possuem uma área de 2 μm^2 e sob cada uma delas é mostrada a secção transversal de uma linha indicada em cada imagem. Os tempos de deposição foram de (a) 10 s, (b) 60 s, (c) 300 s e (d) 900 s. A Figura 4-a mostra o comportamento evidenciado por Rocco e colaboradores,²² que usando dados de curvas cronopotenciométricas, identificaram um modo de nucleação instantânea para os filmes de $\text{PPy}/[\text{Sn}(\text{dmit})_3]^{2-}$ gerados sob controle galvanostático. É possível identificar pequenos núcleos semi-esféricos com diâmetros, que variam de 15 a 30 nm e alturas variando de 1 a 5 nm, cobrindo toda a superfície do eletrodo de trabalho, formando uma primeira camada de dimensões nanométricas. Neste estágio de crescimento ainda é possível identificar informações topográficas referentes ao substrato de ouro evaporado sobre mica, representada pelas ondulações maiores. Com o aumento do tempo de eletrodeposição (Figura 4-b) observamos a formação de novos aglomerados maiores sobre a primeira camada. Analisando-se as Figuras 4-c e 4-d observa-se o contínuo crescimento tridimensional dos núcleos e sua subsequente coalescência para formar um filme poroso e de aspecto globular. As observações feitas para a Figura 4 estão associadas a um modo básico de crescimento chamado Stranski-Krastanov (SK) ou crescimento de camada seguido de

crescimento de ilha, que é o resultado da combinação de dois modos de crescimento. Após um crescimento bidimensional que cobre toda a superfície do eletrodo de

trabalho ocorre a formação de ilhas que irão crescer tridimensionalmente. Essa transição é acompanhada de mudanças energéticas na superfície.³⁴

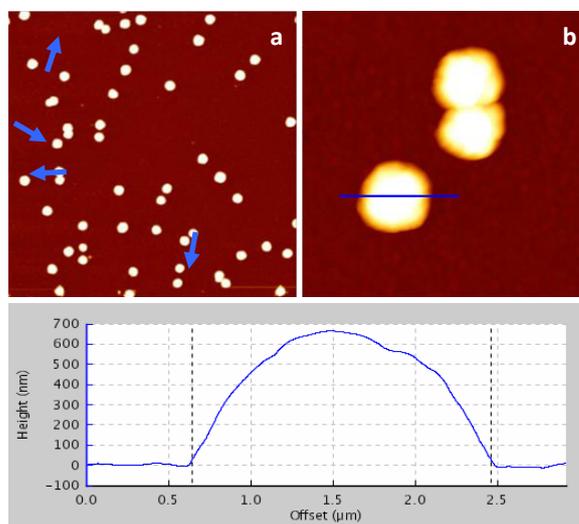


Figura 2. Imagens de AFM do PPy/[Sn(dmit)₃]²⁻ eletrodepositado sobre substrato de Au/mica usando uma célula eletroquímica de três compartimentos e densidade de carga de 10 mC.cm⁻², 50 μm x 50 μm (a), 7 μm x 7 μm (b). O gráfico abaixo das imagens mostra a secção transversal da reta indica em (b)

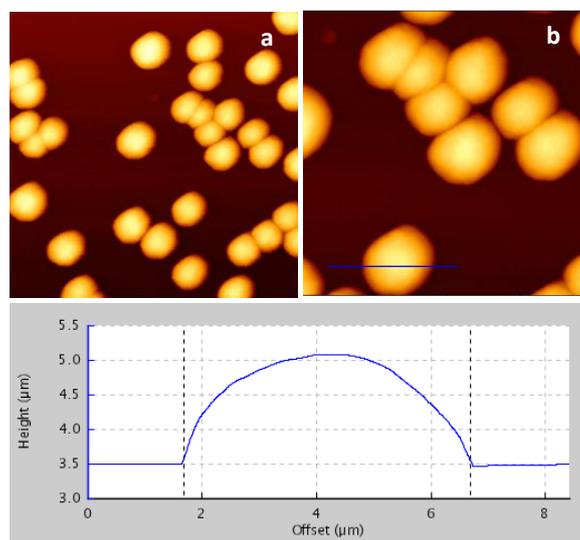


Figura 3. Imagens de AFM do PPy/[Sn(dmit)₃]₂ eletrodepositado sobre substrato de Au/mica usando uma célula eletroquímica de três compartimentos e densidade de carga de 90 mC.cm⁻², 40 μm x 40 μm (a), 15 μm x 15 μm (b). O gráfico abaixo das imagens mostra a secção transversal da reta indica em (b)

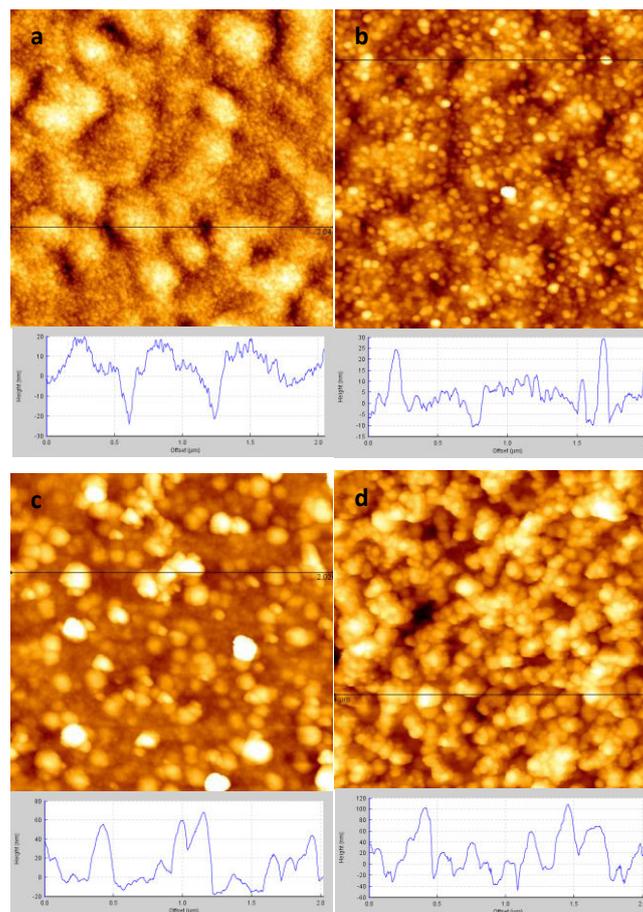


Figura 4. Imagens de AFM do $\text{PPy}/[\text{Sn}(\text{dmit})_3]^{2-}$ eletrodepositado galvanostaticamente sobre substrato de Au/mica usando uma micro célula eletroquímica e densidade de corrente de $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ em diferentes tempos. 10 s (a), 60 s (b), 300 s (c), 900 s (d). Sob cada uma delas é mostrada a secção transversal de uma linha indicada em cada imagem

A dinâmica de formação do filme leva a um aumento crescente da rugosidade superficial. Para aplicações envolvendo fenômenos de superfície a rugosidade é um dos parâmetros mais importantes, e é caracterizada como a largura da interface $[W(L,t)]$. O processo de formação de uma superfície rugosa pode ser monitorado medindo a largura da interface como uma função do tempo $[W(L,t) \sim t^\beta]$. O expoente β ,

chamado de expoente de crescimento, mostra o quanto a formação de uma superfície rugosa depende do tempo³⁵. A Figura 5 é referente aos filmes de $\text{PPy}/[\text{Sn}(\text{dmit})_3]^{2-}$ crescidos galvanostaticamente e mostra a evolução da rugosidade em função do tempo. O coeficiente angular do gráfico mostrado na Figura 5 nos permite determinar o expoente de crescimento, $\beta = 0,2957$.

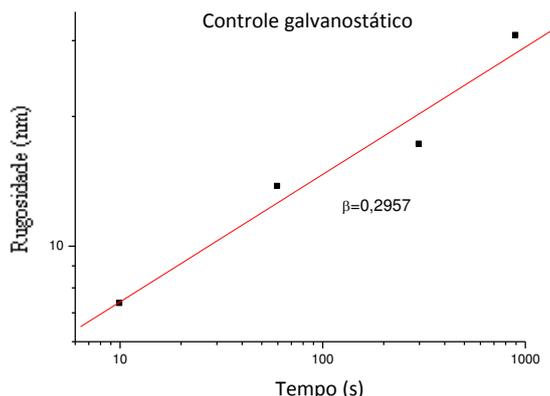


Figura 5. Evolução temporal da rugosidade superficial em escala logarítmica de filmes finos de PPy/[Sn(dmit)₃]²⁻ crescidos sob controle galvanostático

Filmes finos eletrodepositados sob controle potenciostático também foram analisados por microscopia de força atômica e foi possível identificar um modo de crescimento diferente. A Figura 6 mostra uma série de imagens de AFM, com tempos diferentes, de uma eletrodeposição potenciostática usando a micro célula. Foi aplicado um potencial de +0,8 V (vs ESC). Todas as imagens possuem uma área de 2 μm^2 e sob cada uma delas é mostrada a secção transversal de uma linha indicada em cada imagem. Os tempos de deposição foram de (a) 60 s, (b) 300 s, (c) 600 s e (d) 900 s. Neste caso, o material depositado inicialmente não cobre toda a superfície ao mesmo tempo. Ele tende a formar camadas pouco mais espessas, de aproximadamente 100 nm, como pode ser observado na Figura 6-a e na sua secção transversal, mas que ainda não coalesceram completamente. Seguindo com o tempo de eletrodeposição observamos que essa primeira camada tende a coalescer por completo e cobrir toda a superfície do eletrodo (Figura 6-b), caracterizando um crescimento bidimensional. Após a completa formação da primeira camada, uma segunda começa a se formar sobre a anterior. A secção transversal abaixo da Figura 6-c revela que a espessura dessa segunda camada é da mesma ordem da anterior, aproximadamente 100 nm. A última imagem da Figura 6 mostra a segunda camada completamente coalescida. O modo de crescimento camada seguida de camada

ou Frank-van der Merve (FM) influencia na densidade do filme eletrodepositado, um filme mais compacto e livre de poros é gerado. O modo de crescimento potenciostático também influenciou na formação da superfície, valores máximos de rugosidade eram alcançados enquanto a camada estava em formação e diminuía consideravelmente após sua completa coalescência, gerando um filme de baixa rugosidade ao final da eletrossíntese como pode ser observado na Figura 7. Assim, observa-se que filmes crescidos sob controle potenciostático são mais compactos, com uma rugosidade decrescente com o tempo. Durante os estágios de formação da camada a rugosidade aumenta e esta tende logo a diminuir quando a camada se completa. A espessura de cada camada é da ordem de 100 nm, como observado nas Figuras 6a e 6c. Este comportamento é totalmente diverso do comportamento observado para filmes crescidos galvanostaticamente, onde o filme se forma através do crescimento de grãos a partir de pequenos centros de nucleação formados nos estágios iniciais de crescimento.

Empregando-se, portanto, técnicas eletroquímicas diferentes de deposição, obtém-se características morfológicas distintas para os filmes de mesma natureza, podendo-se destiná-los a diferentes aplicações. Embora a técnica de AFM³⁶ seja amplamente empregada para caracterizar superfícies e tenha sido aplicada com sucesso

na caracterização das propriedades morfológicas de polímeros eletrossintetizados, na maior parte dos casos, a análise é realizada apenas em estágios

avançados de deposição, enquanto poucos trabalhos são encontrados caracterizando o filme em nível nanométrico,³⁷ como no caso do presente trabalho.

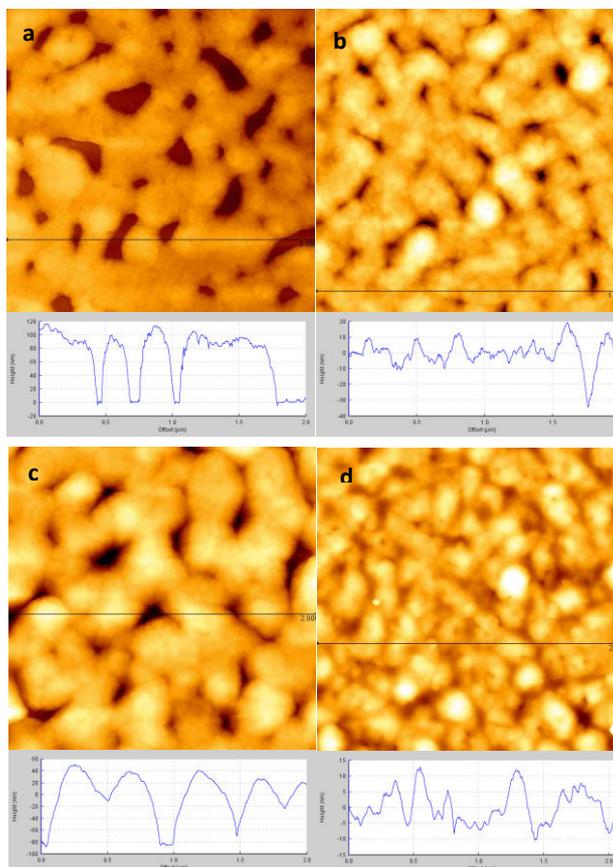


Figura 6. Imagens de AFM do PPY/[Sn(dmit)₃]²⁻ eletrodepositado potenciostaticamente sobre substrato de Au/mica usando uma micro célula eletroquímica com potencial de +0,8 mV (vs ESC) em diferentes tempos. 60 s (a), 300 s (b), 600 s (c), 900 s (d). Sob cada uma delas é mostrada a secção transversal de uma linha indicada em cada imagem

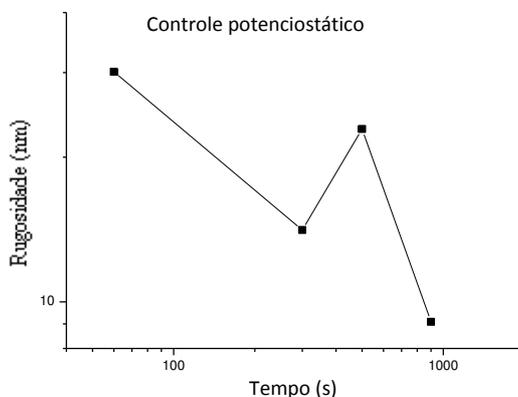


Figura 7. Evolução temporal da rugosidade superficial em escala logarítmica de filmes finos de PPY/[Sn(dmit)₃]²⁻ crescidos sob controle potencioestático

4. Conclusões

Não foi viável crescer filmes finos de PPy/[Sn(dmit)₃]²⁻ usando uma célula eletroquímica convencional de três compartimentos, nas condições de síntese empregadas. Uma micro célula usada em medidas de microscopia de força atômica em ambientes eletroquímicos foi adaptada para a eletrodeposição e filmes finos foram gerados. Observou-se que o modo de crescimento do filme está relacionado com a técnica utilizada na eletrodeposição. Filmes crescidos galvanostaticamente apresentaram um modo de crescimento de camada seguido de crescimento de ilha (Stranski-Krastanov) e apresentaram uma evolução da rugosidade crescente em função do tempo de deposição, gerando filmes porosos e de morfologia globular. Na eletrodeposição potencioestática os filmes apresentaram um crescimento de camada a camada (Frank-van der Merve) e a rugosidade alcançou valores máximos, enquanto a camada estava em formação e diminuía consideravelmente após sua completa coalescência, gerando um filme de baixa rugosidade, compacto e livre de poros. Este estudo permitiu diferenciar os estágios iniciais de crescimento dos filmes PPy/[Sn(dmit)₃]²⁻, de modo a que aplicações diferentes dos materiais obtidos pelas duas técnicas eletroquímicas possam ser testadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e a Antônio Gerson Bernardo da Cruz por fornecer o sal [Et₄N][Sn(dmit)₃].

Referências Bibliográficas

¹ Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 339. [CrossRef]

² Sarma, A. K.; Vatsyayan, P.; Goswami, P.; Minter, S. D. *Biosens. Bioelectron.* **2009**, *24*, 2313. [CrossRef]

³ Khan, A. A.; Baig, U.; Khalid, M. J. *Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 1226. [CrossRef]

⁴ Babaei, B.; Alizadeh, N. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2013**, *183*, 617. [CrossRef]

⁵ Li, C.; Bai, H.; Shi, G. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2397. [CrossRef]

⁶ Bhattacharya, A. *Prog. Solid State Chem.* **1996**, *24*, 141. [CrossRef]

⁷ Wang, L.-X.; Li, X.-G.; Yang, Y.-L. *React. Funct. Polym.* **2001**, *47*, 125. [CrossRef]

⁸ Cassoux, P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*, 213. [CrossRef]

⁹ Valade, L.; de Caro, D.; Basso-Bert, M.; Malfant, I.; Faulmann, C.; de Bonneval, B. G.; Legros, J.-P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1986. [CrossRef]

¹⁰ Yu, L.; Zhu, D. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *116*, 225. [CrossRef]

¹¹ Geetha, S.; Rao, C. R. K. Vijayan, M.; Trivedi, D. C. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *568*, 119 [CrossRef]

¹² Razzacki, S. Z.; Thwar, P. K.; Yang, M.; Ugaz, V. M.; Burns, M. A. *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2004**, *56*, 185 [CrossRef]

¹³ Zinger, B.; Miller L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6861 [CrossRef]

¹⁴ Jager, E. W. H.; Smela, E.; Inganäs, O. *Science* **2000**, *290*, 1540 [CrossRef]

¹⁵ Peteu, S. F. *J. Intel. Mat. Syst. Str.* **2006**, *18*, 147 [CrossRef]

¹⁶ Strike, D. J.; Meijerink, M. G. H.; Koudelka-Hep, M. *Fresen. J. Anal. Chem.*, **1999**, *364*, 499. [CrossRef]

¹⁷ Levi, M. D.; Cohen, Y. S.; Gofer, Y.; Aurbach, D. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3701. [CrossRef]

¹⁸ Mortimer, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *Displays* **2006**, *27*, 2. [CrossRef]

¹⁹ Gergely, A.; Bertoti, I.; Török, T.; Pfeifer, E.; Kálmán, E. *Prog. Org. Coat.* **2013**, *76*, 17. [CrossRef]

²⁰ Yuan, X. X.; Ding, X. L.; Wang, C. Y.; Ma, Z. F. *Energ. Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1105. [CrossRef]

²¹ Hangarter, C. M.; Chartuprayoon, N.; Hernandez, S. C.; Choa, Y.; Myung, N. V. *Nano Today* **2013**, *8*, 39. [CrossRef]

- ²² Ates, M. *Mater. Sci. Eng., C* **2013**, *33*, 1853. [[CrossRef](#)]
- ²³ Akutagawa, T.; Hasegawa, T.; Nakamura, T.; Inabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8903. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Ramakumar, R.; Yamaji, K. *Eur. Phys. J. B* **2001**, *24*, 71. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Pereira, R. P.; Wardell, J. L.; Rocco, A. M. *Synthetic Met.* **2005**, *150*, 21. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R., *Handbook of Conducting Polymers*, 2a. ed., Marcel Dekker Inc.: New York, 1998.
- ²⁷ da Cruz, A. G. B.; Wardell, J. L.; Rocco, A. M. *Synthetic Met.* **2006**, *156*, 396. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Picciani, P. H. S.; Pavinatto, F. J.; Comerlato, N. M.; Coutinho, G; Oliveira Jr, O. N. *RSC Advances* **2012**, *33*, 12835. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ da Cruz, A. G. B.; Wardell, J. L.; Rangel, M. V. D.; Simão, R. A.; Rocco, A. M. *Synthetic Met.* **2007**, *157*, 80. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ da Cruz, A. G. B.; Wardell, J. L.; Rangel, M. V. D.; Simão, R. A.; Rocco, A. M. *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*, 1899. [[CrossRef](#)]
- ³¹ da Cruz, A. G. B.; Wardell, J. L.; Rangel, M. V. D.; Rocco, A. M. *J. Mater. Sci.*, **2008**, *43*, 5823. [[CrossRef](#)]
- ³² de Assis, F.; Chorán, Z. H.; Howie, R. A.; Khan, A.; Low, J. N.; Spencer, G. M.; Wardell, J. L.; Wardell, S. M. S. V. *Polyhedron* **1999**, *18*, 3533. [[CrossRef](#)]
- ³³ Buczkowski, S.; Kyriacos, S. ; Nekka, F.; Cartilier L. *Pattern Recogn.* **1998**, *31*, 411. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Ohring, M.; *The Materials Science of Thin Films*, 1a. ed., Academic Press INC.: New York, 1992.
- ³⁵ Barabási, A.-L.; Stanley, H.E.; *Fractal Concepts in Surface Growth*, 1a. ed., Cambridge University Press: Cambridge, 1995. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Prado, M.; Lima, L. C.; Simão, R. A. Em *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology*; Méndez-Vilas, A., ed., Vol 2, 2012.
- ³⁷ Longo, G.; Pompeo, G.; Moreno, J. S.; Panero, S.; Girasole, M.; Ronci, F.; Cricenti, A. *Surf. Coat. Tech.* **2012**, *207*, 286. [[CrossRef](#)]