

# ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE POLIPIRROL EM PONTEIRAS DE STM: UM AVANÇO NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS EM ESCALA ATÔMICA

**Palavras-Chave:** MICROSCOPIA DE VARREDURA POR TUNELAMENTO, POLIPIRROL, FUNCIONALIZAÇÃO ELETROQUÍMICA, RESOLUÇÃO ATÔMICA, MATERIAIS QUÂNTICOS

**CAMILA DESIDERIO FERNANDES, ILUM/CNPEM & IFGW/UNICAMP**

**ALESANDRO DE SOUZA MOURATO, ILUM/CNPEM**

**Prof. Dr. LEANDRO MERCES (orientador), ILUM/CNPEM & IFGW/UNICAMP**

## INTRODUÇÃO:

A nanotecnologia vem revolucionando o mundo e com ela cresce a necessidade de equipamentos cada vez mais precisos e confiáveis para o tratamento, fabricação e estudo desses dispositivos nanométricos. Entre essas ferramentas, as técnicas de microscopia de varredura por sonda (SPM, do inglês *Scanning Probe Microscopy*), como a microscopia de tunelamento (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) e a microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*), transformaram a compreensão da ciência acerca desses materiais. Enquanto a técnica de STM explora o efeito quântico de tunelamento de elétrons para revelar estruturas eletrônicas com resolução atômica e até é capaz de manipular os átomos individualmente, como previsto por Richard Feynman na década de 60, e realizado pela IBM em 1993 (CROMMIE *et al.*, 1993), como ilustrado em *Figura 1* (GALEMBECK *et al.*, 2013). A técnica de AFM amplia essa capacidade ao analisar materiais não condutores, detectando forças intermoleculares entre a sonda e a amostra.

Juntas, essas duas técnicas têm sido fundamentais para o avanço da nanotecnologia, da ciência dos materiais e da pesquisa em sistemas quânticos (SCHULER *et al.*, 2015).

Apesar da sua grande capacidade, as pontes convencionais usadas em STM ainda enfrentam alguns desafios. Em diversos casos não é possível realizar o imageamento, pois elas não oferecem a resolução lateral necessária, como representado na *Figura 1*, onde nota-se que a depender da sonda a amostra ganha uma topologia diferente (NGUYEN *et al.*, 2001), para investigar materiais quânticos ou trabalhar em condições mecanicamente mais exigentes, como por exemplo em pressão atmosférica normal. Além disso, há a falta de métodos padronizados, e reprodutíveis para modificar essas sondas limita sua aplicação em diferentes contextos, dificultando o estudo de interfaces moleculares e de nanomateriais mais complexos (FENG *et al.*, 2021). Neste trabalho, busca-se superar essas limitações funcionalizando eletroquimicamente as pontes de STM com polipirrol (PPy), um polímero condutor amplamente utilizado para o desenvolvimento de músculos artificiais (MERCES *et al.*, 2024),

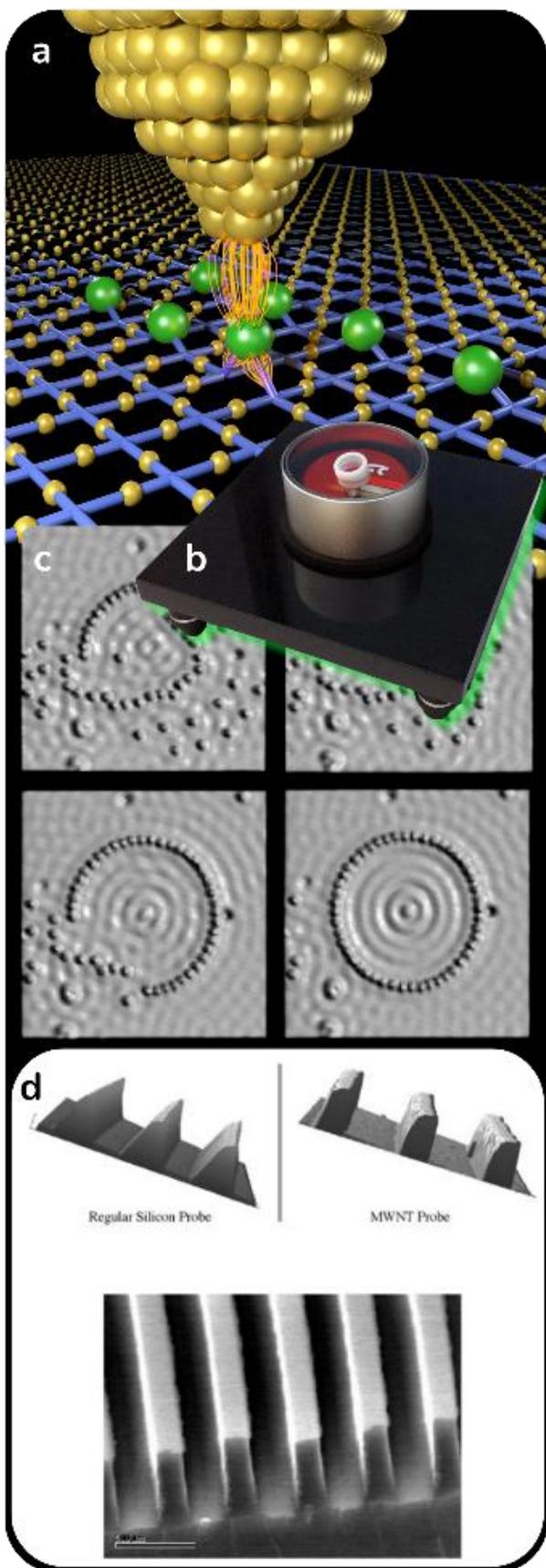


Figura 1 - a) Representação visual do fenômeno de tunelamento quântico - Fonte: Sebastian Loth/CFEL; b) NaioSTM fabricado pela Nanosurf, c) Pesquisadores da IBM Corporation organizam átomos de ferro na superfície de cobre em um círculo. - Fonte: Crommie, *et al.*, 1993; d) Representação da resolução lateral, e como ela pode influenciar no imageamento das amostras. Fonte: Nguye *et al.* 2001.

além de desenvolver um robusto e reproduzível método para a funcionalização da sonda com esse polímero. Espera-se que com essas sondas aprimoradas, será possível obter imagens mais precisas e estáveis, mesmo em condições atmosféricas, com uma resolução lateral significativamente melhorada e a detecção eletroquímica de compostos presentes na amostra (ITO *et al.*, 1999). Essa proposta representa não apenas um avanço técnico, mas também uma nova forma de abordar os desafios da caracterização de materiais em escala atômica.

## METODOLOGIA:

Os seguintes procedimentos foram otimizados para garantir a produção reproduzível de filmes de PPy com morfologia e condutividade uniformes.

**Destilação de Py** – O Py com 98% de pureza (CAS: 109-97-7 – Sigma-Aldrich) foi purificado por destilação a vácuo para remover impurezas. Para garantir uma transferência uniforme e eficiente de calor, foi utilizado um berço de alumínio como meio para o aquecimento. A temperatura do berço foi mantida em 457,15 K durante todo o procedimento. A destilação resultou em um líquido incolor, indicando a remoção bem-sucedida de inibidores e espécies oxidadas, havendo portanto a quebra das cadeias poliméricas formadas anteriormente, regenerando o Py puro para uso subsequente (SINGH *et al.*, 2009).

**Solução de ligante** – Uma solução de dodecilbenzeno sulfonato de sódio (NaDBS) (CAS: 25155-30-0 – Sigma-Aldrich), um composto polar, foi preparada em água destilada

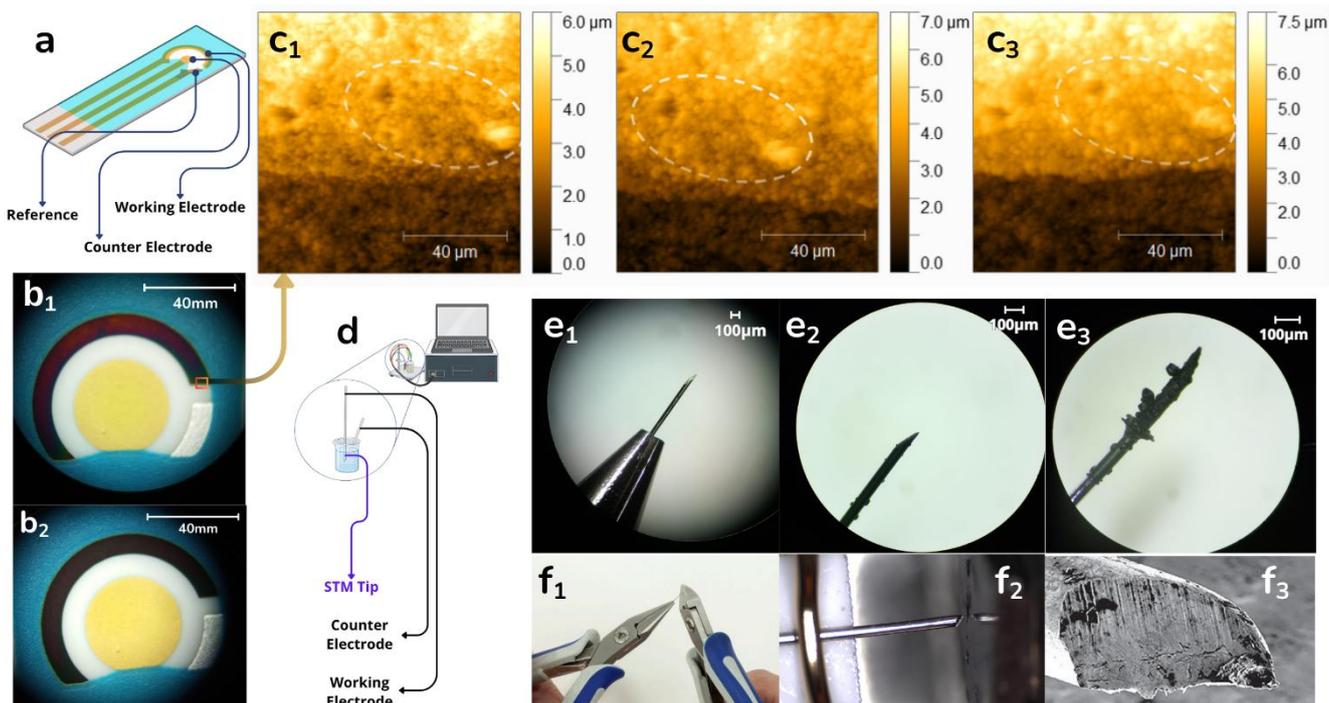


Figura II - a) Eletrodo Metrohm com o esquemático no qual foi realizado as deposições, b) Deposições no mesmo eletrodo, em b1 primeira deposição e b2 segunda deposição, c) Imagens de AFM imageadas com o FlexAFM da Nanosurf, em c1 eletrodo antes da eletrodeposição, c2 eletrodo após uma deposição de 15s, c3 eletrodo após a segunda deposição de 15s, d) Esquemático da realização da deposição na tip, e) Tip do STM no microscópio ótico, e1 tip recém cortada, e2 após uma eletrodeposição química de 15s, e3 após a segunda deposição química de 15s. f) Imagens presentes no manual do NaioSTM indicando como é realizado corte da tip, em f1 a utilização de alicates para o corte, f2 instalação no equipamento e f3 imagem de microscopia do corte realizado manualmente.

com concentração de  $0.1 \text{ mol/L}$ . Esta solução foi utilizada como ligante no processo eletroquímico (MERCES *et al.*, 2024).

**Deposição eletroquímica** – Para a deposição eletroquímica, a solução foi preparada com  $0.1 \text{ mol/L}$  de Py em solução de NaDBS a  $0.1 \text{ mol/L}$ . Um potenciostato/galvanostato Metrohm PGSTAT101 foi utilizado com um eletrodo Metrohm Dropsens DPR-220AT. O contra-eletrodo foi utilizado como eletrodo de trabalho, e o eletrodo de trabalho, por sua vez, atuou como contra-eletrodo. Essa inversão foi feita devido à semelhança geométrica entre o contra-eletrodo e a ponteira, conforme ilustrado na *Figura II*. Primeiramente foi realizada uma voltametria cíclica para identificação dos picos de picos de redução e oxidação resultantes,

sendo o pico anódico, correspondente à oxidação do pirrol, é observado a  $1.06 \text{ V}$  com uma corrente de  $20 \mu\text{A}$ .

**Caracterização do Filme** - Para a caracterização morfológica dos filmes gerados, buscou-se a diferenciação de suas cadeias com base na taxa de crescimento da eletropolimerização (WILCZEWSKA *et al.*, 2022). O perfil de altura da amostra é mostrado na *Figura III*. A amostra foi imageada usando o FlexAFM (Nanosurf), e os dados foram processados com o software Gwyddion. Duas camadas sucessivas de PPy foram depositadas usando o método cronopotentiométrico, cada uma sob corrente constante de  $0.5 \text{ mA}$  por 15 segundos, totalizando 30 segundos de tempo total de deposição.

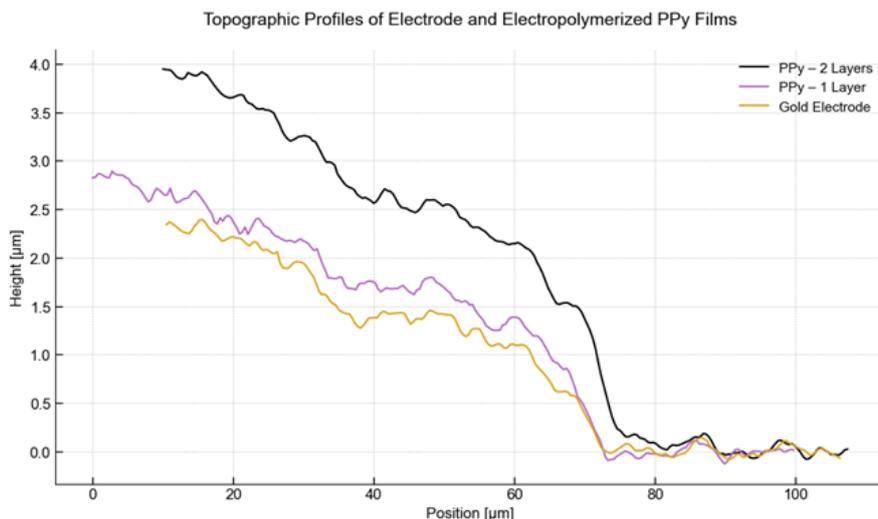


Figura III – Perfis topográficos do eletrodo de ouro e dos filmes de PPy eletropolimerizados. O gráfico exibe os perfis de altura do eletrodo de ouro e dos filmes de PPy com 1 e 2 camadas espessas. As espessuras obtidas (diferença entre as alturas máxima e mínima) do eletrodo de ouro, da primeira camada espessa sobre o eletrodo de ouro e da segunda camada espessa sobre o eletrodo de ouro são, respectivamente, 2.48  $\mu\text{m}$ , 3.02  $\mu\text{m}$  e 4.03  $\mu\text{m}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A análise topográfica detalhada dos perfis de altura específicos, como apresentado na *Figura III*, demonstra claramente o aumento progressivo da espessura do filme com a deposição sucessiva de camadas de PPy. O eletrodo de ouro, atuando como base, apresenta uma variação média de altura de 2.48  $\mu\text{m}$ . Os valores de crescimento calculados para os filmes poliméricos são de 3.02  $\mu\text{m}$  para a primeira camada única de PPy e 4.03  $\mu\text{m}$  para a segunda. Esse crescimento controlado e a espessura resultante do filme são fundamentais para a funcionalização da ponta do STM.

As propriedades estruturais e eletrônicas dos filmes de polipirrol (PPy) dependem fortemente do dopante e de sua interação com a cadeia polimérica, podendo modular o band gap HOMO-LUMO por meio da dopagem substitucional e do empilhamento (KALONI *et al.*, 2016). A condutividade do PPy está ligada não apenas ao nível de dopagem, mas também à mobilidade dos portadores de carga, influenciada pela presença de contra-íons e pela

distribuição de carga — fatores cruciais para aplicações em Microscopia de Tunelamento (STM), dada sua sensibilidade à estrutura eletrônica local (BRYAN *et al.*, 2016). Nesse contexto, o grupo de Leo Gross (IBM Zurich) demonstrou que a funcionalização química da ponta de STM, como com  $\text{CO}^-$ , permite mapear diretamente orbitais HOMO e LUMO, destacando o papel determinante da terminação da ponta no contraste obtido em STM e AFM (GROSS *et al.*, 2009, 2011).

## CONCLUSÕES:

Com base nessas evidências, nossa abordagem se mostra promissora: ao eletropolimerizar PPy sobre pontas de STM, buscamos replicar os benefícios da funcionalização química da ponta. Nosso objetivo é criar estados eletrônicos bem definidos e um comportamento seletivo de tunelamento na extremidade, pois o revestimento de PPy introduz caminhos conjugados e estados de carga dependentes da dopagem. Isso, de forma análoga às pontas

do tipo *p-wave*, deve melhorar a resolução espacial e o contraste químico em imagens STM de superfícies em nanoescala (ITO *et al.*, 1999).

A uniformidade e o controle de espessura obtidos em nossos filmes de PPy são um testemunho da incorporação bem-sucedida de dopantes sob as condições de deposição. Esses resultados fornecem uma base crucial para nossos futuros experimentos de STM. Aplicaremos os parâmetros de deposição otimizados diretamente às ponteiros do microscópio, esperando observar melhorias na resolução, na dinâmica de tunelamento e na estabilidade da ponteira ao testá-las em variados ambientes e amostras

## AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à Ilum/CNPq e ao IFGW/Unicamp pelo apoio na realização deste projeto, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq: 122595/2024-6 e 312243/2025-1) pelos recursos disponibilizados à pesquisa.

## INFORMAÇÕES DE CONTATO:

- C.D.F.: [camila.fernandes@ilum.cnpem.br](mailto:camila.fernandes@ilum.cnpem.br).

- L.M.: [leandro.merces@ilum.cnpem.br](mailto:leandro.merces@ilum.cnpem.br);

[merces@ifi.unicamp.br](mailto:merces@ifi.unicamp.br).

## BIBLIOGRAFIA:

- CROMMIE, M. F.; LUTZ, C. P.; EIGLER, D. M. **Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface**. *Science*, [s. l.], v. 262, n. 5131, p. 218–220, 1993.
- GALEMBECK, F.; COSTA, C. A. R.; BURGO, T. A. L.; BERNARDES, J. S.; GOUVEIA, R. F. **Microscopia de sondas: uma caixa de ferramentas da nanotecnologia**. *Ciência e Cultura*, [s. l.], v. 65, n. 3, p. 37–43, 2013.
- SCHULER, B.; MEYER, G.; PEÑA, D.; MULLINS, O. C.; GROSS, L. **Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force**
- Microscopy**. *Journal of the American Chemical Society*, [s. l.], v. 137, n. 31, p. 9870–9876, 2015.
- NGUYEN, C. V.; CHAO, K.-J.; STEVENS, R. M. D.; DELZEIT, L.; CASSELL, A.; HAN, J.; MEYYAPPAN, M. **Carbon nanotube tip probes: stability and lateral resolution in scanning probe microscopy and application to surface science in semiconductors**. *Nanotechnology*, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 363, 2001.
- FENG, H.; XU, X.; DU, Y.; DOU, S. X. **Application of Scanning Tunneling Microscopy in Electrocatalysis and Electrochemistry**. *Electrochemical Energy Reviews*, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 249–268, 2021.
- MERCES, L.; FERRO, L. M. M.; THOMAS, A.; KARNAUSHENKO, D. D.; LUO, Y.; EGUNOV, A. I.; ZHANG, W.; BANDARI, V. K.; LEE, Y.; MCCASKILL, J. S.; ZHU, M.; SCHMIDT, O. G.; KARNAUSHENKO, D. **Bio-Inspired Dynamically Morphing Microelectronics toward High-Density Energy Applications and Intelligent Biomedical Implants**. *Advanced Materials*, [s. l.], v. 36, n. 26, p. 2313327, 2024.
- ITO, T.; BÜHLMANN, P.; UMEZAWA, Y. **Polypyrrole-Modified Tips for Functional Group Recognition in Scanning Tunneling Microscopy**. *Analytical Chemistry*, [s. l.], v. 71, n. 9, p. 1699–1705, 1999.
- SINGH, K.; BASU, T.; SOLANKI, P. R.; MALHOTRA, B. D. **Poly (pyrrole-co-N-methyl pyrrole) for application to cholesterol sensor**. *Journal of Materials Science*, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 954–961, 2009.
- WILCZEWSKA, P.; BRECZKO, J.; BOBROWSKA, D. M.; WYSOCKA-ŻOŁOPIA, M.; GOCLON, J.; BASA, A.; WINKLER, K. **Enhancement of polypyrrole electrochemical performance with graphene quantum dots in polypyrrole nanoparticle/graphene quantum dot composites**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, [s. l.], v. 923, p. 116767, 2022.
- KALONI, T. P.; SCHRECKENBACH, G.; FREUND, M. S. **Band gap modulation in polythiophene and polypyrrole-based systems**. *Scientific Reports*, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 36554, 2016.
- BRYAN, A. M.; SANTINO, L. M.; LU, Y.; ACHARYA, S.; D'ARCY, J. M. **Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage**. *Chemistry of Materials*, [s. l.], v. 28, n. 17, p. 5989–5998, 2016.
- GROSS, L.; MOHN, F.; MOLL, N.; LILJEROTH, P.; MEYER, G. **The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy**. *Science*, [s. l.], v. 325, n. 5944, p. 1110–1114, 2009.
- GROSS, L.; MOLL, N.; MOHN, F.; CURIONI, A.; MEYER, G.; HANKE, F.; PERSSON, M. **High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a p - Wave STM Tip**. *Physical Review Letters*, [s. l.], v. 107, n. 8, p. 086101, 2011.