

Efeito do Nanotubo de Carbono em Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética a Base de Carbeto de Silício

Leonardo Iusuti de Medeiros ^{1,2}, Nila Cecília de Faria Lopes Medeiros ^{1,2} Ariane Aparecida Teixeira de Souza ², Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva ³, Gisele Aparecida Amaral-Labat ², Alan Fernando Ney Boss ³, Mauricio Ribeiro Baldan ²

¹ Universidade Estadual de Santa Cruz – DCET, Ilhéus, BA, Brasil

Aluno de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

³ Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, São Paulo, SP, Brasil

limedeiros@uesc.br

Resumo. A grande evolução de dispositivos eletrônicos com tecnologia sem fio gera uma demanda crescente por materiais com a capacidade de minimizar a interferência eletromagnética entre dispositivos e sistemas. Na tentativa de obter materiais com a habilidade de atenuar a onda eletromagnética, foi realizado um estudo para desenvolver compósitos de Carbeto de Silício (SiC) e Nanotubo de Carbono (NTC) dispersos em matriz de silicone contendo duas proporções; a primeira é composta por 30 wt% de SiC e; a segunda contém 29,9 wt% SiC com 0,1 wt% NTC. A adição de NTC no compósito foi avaliada sobre o efeito causado na capacidade de absorção da radiação eletromagnética na faixa de frequência de 12,4 a 18 GHz, que corresponde à banda Ku. É observado que a adição de NTC no compósito silicone/SiC proporciona melhorias na absorção da radiação incidente, onde o menor valor na perda por reflexão apresentado pelo compósito SiC+NTC com espessura aproximada de 6 mm foi de -45 dB em 16,6 GHz. Com o aperfeiçoamento nos resultados obtidos, pode-se planejar a utilização do compósito em futuras aplicações nas áreas aeroespacial, aeronáutica, civil e militar.

Palavras-chave: Mare, VNA, Permissividade, Refletividade



1. Introdução

Devido à grande demanda humana por dispositivos eletrônicos de tecnologia sem fio, surgiu a necessidade do desenvolvimento de materiais que minimizem a interferência eletromagnética entre os dispositivos [Aguilar *et al* 2014], [Chen *et al* 2018]. Um tipo de material que pode ser utilizado para reduzir a interferência eletromagnética é o MARE -Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética. Estes materiais são compósitos que têm habilidade de atenuar a radiação eletromagnética incidente através do efeito Joule, ou de bloquear a passagem da radiação eletromagnética por meio de reflexão [Shu *et al* 2018]. Materiais absorvedores podem ser classificados por suas características dielétrica ou magnética, podendo ser determinadas por meio de medições realizadas em um analisador de rede vetorial (*Vector Network Analyzer -* VNA) [Ting and Wu 2010].

O uso destes compósitos vem sendo bastante explorado em diversas áreas devido à sua estabilidade química, baixa densidade e fácil manipulação para a fabricação de geometrias complexas, aspectos desejáveis para a produção de dispositivos aeronáuticos e espaciais [Gupta *et al* 2019]. Para as aplicações aeronáuticas e espaciais, faz-se necessário o uso de materiais leves devido aos parâmetros de navegabilidade das aeronaves e ao elevado custo para lançamento de cargas espaciais.

A utilização de partículas de carbono em MARE, como grafeno, negro de fumo ou nanotubo de carbono (NTC), possibilitam a obtenção de materiais mais leves e de alta eficiência, potencializando a absorção eletromagnética dos compósitos formados [Ghasali *et al* 2018], [Zhao *et al* 2019] e [Sun *et al* 2018]. Os NTCs apresentam excelentes propriedades que atraem grande interesse na aplicação em MARE tais como: resistência à corrosão, boa condutividade térmica e elétrica, resistência à altas temperaturas e baixa densidade. Os NTCs, na presença da radiação incidente, produzem polarização da nuvem eletrônica e/ou colisões entre os elétrons livre, conhecidos como efeitos capacitivo e dissipativo, respectivamente. Este comportamento torna os NTCs um excelente e promissor material para produção de compósitos absorvedores de radiação eletromagnética [Ghasali *et al* 2018], [Wen *et al* 2013], [Zhu *et al* 2011] e [Gupta and Tai 2019].

Apresentando cadeia macromolecular bastante flexível, a borracha de silicone possui baixa densidade e grande estabilidade térmica da ligação Si-O, que lhe confere grande resistência de altas à baixas temperaturas (-100 a 250 °C), atributos que permitem sua ampla utilização em diferentes áreas [Zou *et al* 2011], [Fissel *et al* 1995] e [Pinto and Rezende 2012]. MAREs formados por SiC ou NTC vêm sendo bastante explorados [Chen *et al* 2018], [Chiu *et al* 2010], [Gric and Nickelson 2013] e [Lopes *et al* 2020], no entanto não foi encontrado na literatura trabalhos sobre a influência da adição de NTC em um compósito de SiC com matriz de silicone.

Esta pesquisa apresenta os resultados e discussões sobre a avaliação das propriedades dielétricas de MAREs formados por Carbeto de Silício (SiC) e Nanotubo de Carbono (NTC) dispersos em uma matriz de silicone. As características de absorção eletromagnéticas dos compósitos são avaliadas em um analisador de rede vetorial (*Vector Network Analyzer* - VNA) na faixa de frequência entre 12,4 e 18 GHz (banda K_u).



2. Metodologia

Os compósitos produzidos neste trabalho foram feitos utilizando uma matriz polimérica de borracha de silicone comercial fabricado pela Redelease Ltda. Como aditivos, foram aplicadas partículas de SiC classificadas em peneira com malha de 325 mesh, com dimensão inferior a 44 μ m cedido gentilmente pela Saint-Gobain, e NTCs de paredes múltiplas fabricados pela Cheap Tubes com diâmetro dos tubos não superior a 50 μ m. Foram confeccionados dois compósitos diferentes. O primeiro, denominado SiC, é constituído por 30 wt% de SiC em matriz de silicone. O segundo compósito é formado por 29,9 wt% de SiC e 0,1 wt% de NTC em matriz de silicone, sendo definido como SiC+NTC.

As amostras foram produzidas por meio de mistura manual da matriz com o(s) aditivo(s). Após obter a homogeneidade desejada, o compósito é envazado em moldes para obtenção de amostras com espessuras entre 1 e 6 mm. As dimensões das amostras são 15,8 x 7,95 mm, valores correspondentes a dimensão do offset do guia de ondas para banda K_u.

A morfologia das partículas de SiC e NTC foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) MIRA 3, da Tescan. A estrutura cristalina do carbeto de silício foi analisada em um difratômetro de raio X modelo Empyrean, da *Panalytical*. O espectro Raman do NTC foi realizado em um equipamento fabricado pela Horiba-LabRam, modelo HR *Evolution*. Já as medidas eletromagnéticas dos compósitos foram efetuadas em um VNA, modelo N5035A, fabricado pela *Keysight Technologies*, utilizando kit de guia de onda modelo P11644A para banda K_u, que cobre a faixa de frequência entre 12,4 e 18 GHz. A Figura 1 apresenta a montagem da amostra para análise eletromagnética no analisador de rede vetorial.

Através das propriedades dielétricas dos compósitos, ou seja, da permissividade complexa ($\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$) do material, foram realizados os cálculos de perda por reflexão (*Reflection Loss* - RL), que foram posteriormente comparados com as medidas de refletividade. A equação de RL é dada por [Lopes *et al* 2020]:

RL (dB) =
$$20 \log_{10} \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|$$
 (1)

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} j \tan\left\{ \left(\frac{2\pi f t}{c}\right) \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \right\}$$
(2)

onde Z_0 é a impedância do espaço livre, Z_{in} é a impedância de entrada normalizada do absorvedor, μ_r e ε_r são, respectivamente, a permeabilidade e permissividade efetivas do absorvedor, f a frequência da onda eletromagnética, t a espessura do material absorvedor e c a velocidade da luz. Os conceitos de eletromagnetismos mostram que a permissividade elétrica e permeabilidade magnética estão relacionadas com as características de reflexão e atenuação de absorvedores de ondas eletromagnéticas. A capacidade de um material armazenar energia está relacionada a parte real da permissividade (ε') e permeabilidade (μ'). Já a parte imaginária da permissividade e permeabilidade (respectivamente, $\varepsilon'' \in \mu''$) são



responsáveis pelo mecanismo dissipativo de perda de energia no material [Miguel *et al* 2017].



Figura 1 – Montagem da amostra no VNA

3. Resultados e Discussão

Os resultados das caracterizações dos aditivos utilizados para produção dos compósitos, serão mostradas a seguir. É apresentada na Figura 2 a imagem MEV-FEG das partículas de SiC, onde pode-se avaliar aspectos como tamanho e geometria dos grão. É possível verificar que as partículas apresentam dimensões inferiores a 44 μ m e geometria prismática, característica das múltiplas fraturas que ocorrem durante o processo de moagem do material.



Figura 2- Imagem de MEV-FEG do SiC.

A morfologia dos nanotubos de carbono é vista na Figura 3. Na Figura 3.a é possível identificar uma estrutura aglomerada formada pelo grande número de ligações de Van der Waals que dificulta a dispersão dos NTCs. Na Figura 3.b, nota-se o crescimento desordenado



dos nanotubos, ou seja, crescimento sem orientação preferencial. A obtenção de NTCs de carbono sem orientação é comumente observada nos processos de síntese de nanotubos.



Figura 3 – (A) Imagem do NTC aglomerado. (B) Imagem do NTC.

É mostrado na Figura 4 a espectroscopia de espalhamento Raman para o NTC. A banda observada em aproximadamente 1350 cm⁻¹ é denominada banda D, amplamente utilizada para caracterização de defeitos ou desordem na estrutura cristalina do material carbonoso. O pico visto na região de 1580 cm⁻¹ está associado às vibrações dos átomos na direção tangencial do tubo, recebendo o nome de modos tangenciais ou banda G, em analogia à banda que aparece no espectro Raman do grafeno na mesma região. A banda G' ocorre devido a um processo de espalhamento de segunda ordem da banda D, que resulta na criação de um fônon inelástico [DiLeo *et al* 2007].



Figura 4 – Espectroscopia Raman do Nanotubo de Carbono.

As médias das medidas de permissividade real e imaginária dos compósitos formados de SiC e SiC+NTC são mostradas na Figura 5. Com base nos resultados de SiC, observa-se uma dependência do ε ' com a frequência, variando de 6,2 à 5,6 pela faixa de frequência. Para a amostra SiC+NTC, observa-se uma redução no valor da permissividade real em



relação à amostra de Sic, porém o valor se mantém em, aproximadamente, ε '=5,55. Voltando a atenção para a permissividade imaginária (ε ''), pode-se dizer que houve uma ligeira queda na resposta com o aumento da frequência para a amostra de SiC. O mesmo não acontece com a amostra SiC+NTC, onde o valor de ε '' aumenta com o aumento da frequência a partir de 15,6 GHz.



Figura 5 – Média das permissividades complexas das amostras de SiC e SiC+NTC.

Analisando os resultados apresentados na Figura 5, observa-se que há uma pequena variação em ε " para a amostra SiC+NTC em comparação a amostra de SiC. Para esta amostra, há um pequeno aumento de ε " a partir de 15,6 GHz até o final da faixa de frequência. Já o valor de ε " para SiC se apresenta uniforme ao longo de toda faixa de frequência.



Figura 6 representação 3D da perda por refletividade (RL) para a amostra SiC.



Na Figura 6 temos a representação gráfica tridimensional para o cálculo de RL utilizando a média da permissividade complexa do compósito denominado SiC. Pode-se notar que o valor máximo da perda por reflexão (RL) chega à aproximadamente -17 dB para amostras acima de 5 mm de espessura.

Ao adicionar 0,1 wt% de NTC no compósito, produziu-se um aumento significativo na perda de reflexão para espessuras acima de 5 mm, chegando, por exemplo, à valores -40 dB com 5,3 mm de espessura. Esse resultado pode ser visto no gráfico 3D, Figura 7. A melhora na absorção da radiação incidente obtida para a amostra SiC+NTC pode ser atribuída as propriedades elétricas existentes nos NTCs.



Figura 7 - Representação 3D da perda por refletividade (RL) para a amostra SiC+NTC.

A Figura 8 apresenta a comparação entre os valores de refletividade calculados (RL-Calc.) e os valores de refletividade experimentais (RL-Exp.) obtidos para as amostras de SiC e SiC+NTC. O cálculo de RL foi realizado com base na permissividade complexa das amostras com aproximadamente 6 mm de espessura, visando uma maior precisão na frequência de absorção quando comparado com os resultados experimentais.

A diferença entre as frequências de absorção das refletividades calculadas e medidas são de, aproximadamente, 0,34 GHz para amostra de SiC e um deslocamento de 0,27 GHz para a amostra de SiC+NTC. As análises experimentais apresentaram maiores pontos de absorção em comparação as análises calculadas, sendo a refletividade da amostra SiC com ~6 mm de espessura da ordem de -35 dB em 15,9 GHz, enquanto a amostra de SiC+NTC alcançou valor próximo de -45 dB em 16,6 GHz. Este último resultado representa uma atenuação maior que 99,99 % da radiação eletromagnética incidente.



Figura 8 – Comparação entre as refletividades calculadas e medidas para amostras com ~6 mm de espessura.

Na Figura 8 pode ser observado a contribuição no aumento da banda de absorção. É denominada banda de absorção, a faixa de frequência onde a refletividade atinge valores abaixo de (-10 dB).

A amostra SiC apresentou o valor da banda de absorção entorno de 1,6 GHz, ficando entre 15,2 e 16,8 GHz. Já o compósito SiC+NTC mostrou um aumento de 25 % na banda de absorção chegando à 2,0 GHz localizado entre 15,8 e 17,8 GHz.

A diferença entre os valores calculados e experimentais, para a frequência e a máxima absorção dos compósitos SiC e SiC+NTC, pode ser atribuída ao erro inserido nos valores das medidas de espessuras, causado pelo método de medição por contato, onde foi utilizado um paquímetro digital para efetuar as medições.

4. Conclusão

Com base nos resultados obtidos neste artigo, pode-se dizer que a utilização de NTC no compósito contribui, significativamente, para o aumento da capacidade do material atenuar a radiação eletromagnética incidente. Com a adição de apenas 0,1 wt % de NTC, a refletividade variou -10 dB, indo de -35 dB à -45 dB. Isso representou um aumento de 28 % na capacidade de atenuação do material. A frequência onde ocorre a máxima absorção deslocou-se 0,75 GHz para frequências maiores. Com as mudanças promovidas por meio da incorporação do NTC no compósito, pode ser observado aspectos importantes para um MARE, o aumento no valor de refletividade que atingiu -45 dB e a possibilidade de sintonizar a região de frequência para máxima absorção. Essas características somadas podem ser exploradas para que se possa obter uma classe de materiais versáteis com propriedades eletromagnéticas manipuláveis, capazes de atender áreas como espaciais, aeronáutica, militar e civil em suas mais diversas aplicações.



Agradecimentos: Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC

Referências

A. Fissel, B. Schröter, and W. Richter, (1995) "Low-temperature growth of SiC thin films on Si and 6H-SiC by solid-source molecular beam epitaxy," Applied Physics Letters., vol. 66, no. March 1995, p. 3182.

B. H. K. Lopes et al. (2020) "X Band electromagnetic property influence of multi-walled carbon nanotube in hybrid MnZn ferrite and carbonyl iron composites," Journal of Materials Research and Technology., no. x x, pp. 10–16.

B. Miguel et al.(2017) "Influence of the Permittivity on Carbon Fiber," Global Journal of Researches in Engineering: F Electrical and Electronics Engineering, vol. 17, no. 8.

B. Wen et al.(2013) "Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites," Carbon., vol. 65, pp. 124–139.

C. Y. Chen et al (2018) "Microwave absorption properties of holey graphene/silicone rubber composites," Composites Part B: Engineering., vol. 135, pp. 119–128.

E. Ghasali, P. Sangpour, A. Jam, H. Rajaei, K. Shirvanimoghaddam, and T. Ebadzadeh, (2018) "Microwave and spark plasma sintering of carbon nanotube and graphene reinforced aluminum matrix composite," Archives of Civil and Mechanical Engineering., vol. 18, no. 4, pp. 1042–1054.

H. L. Zhu et al.(2011) "In situ synthesis of one-dimensional MWCNT/SiC porous nanocomposites with excellent microwave absorption properties," Journal of Materials Chemistry., vol. 21, no. 35, pp. 13581–13587.

H. Zou et al.(2011) "Determining factors for high performance silicone rubber microwave absorbing materials," Journal of Magnetism and Magnetic Materials., vol. 323, no. 12, pp. 1643–1651.

Huanqin Zhao, Yan Cheng, Wei Liu, Lieji Yang, Baoshan Zhang, Luyuan Paul Wang, Guangbin Ji & Zhichuan J. Xu, (2019) "Biomass-Derived Porous Carbon-Based Nanostructures for Microwave Absorption," Nano-Micro Letters., vol. 11, no. 1, pp. 1–17.

M. S. Aguilar, J. B. Campos, B. C. Di Lello, F. Queiroz, and N. C. Campos, (2014) "170 CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.," Concreto Com Adição Fibras Garrafas Pet, vol. 10, no. 1, pp. 71–80.

R. A. DiLeo, B. J. Landi, and R. P. Raffaelle, (2007) "Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy," Journal of Applied Physics., vol. 101, no. 6.

R. Shu et al.(2018) "Fabrication of reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes/zinc ferrite hybrid composites as high-performance microwave absorbers," Journal of Alloys and Compounds., vol. 736, pp. 1–11.



S. C. Chiu, H. C. Yu, and Y. Y. Li, (2010) "High electromagnetic wave absorption performance of silicon carbide nanowires in the gigahertz range," Journal of Physical Chemistry C, vol. 114, no. 4, pp. 1947–1952.

S. Gupta and N.-H. Tai, (2019) "Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in X-band," Carbon., vol. 152, pp. 159–187.

S. Gupta, S. K. Sharma, D. Pradhan, and N. H. Tai, (2019) "Ultra-light 3D reduced graphene oxide aerogels decorated with cobalt ferrite and zinc oxide perform excellent electromagnetic interference shielding effectiveness," Composites Part A: Applied Science and Manufacturing., vol. 123, no. May, pp. 232–241.

S. S. De Pinto and M. C. Rezende, (2012) "Estudo da Aplicação da Poli(O-Metoxianilina) e de seus Compósitos com Negro de Fumo no Processamento de Absorvedores de Micro-Ondas," Polimeros, vol. 22, no. 4, pp. 325–331.

T. Gric and L. Nickelson, (2013) "Extraordinary dependences of dispersion characteristics of SiC cylindrical waveguide on the radius," Solid State Sciences., vol. 19, pp. 1–5.

T. H. Ting and K. H. Wu, (2010) "Synthesis, characterization of polyaniline/BaFe12O19 composites with microwave-absorbing properties," Journal of Magnetism and Magnetic Materials., vol. 322, no. 15, pp. 2160–2166.

Z. G. Sun, S. J. Wang, X. J. Qiao, Y. Li, W. H. Zheng, and P. Y. Bai, (2018) "Synthesis and microwave absorbing properties of SiC nanowires," Applied Physics A: Materials Science and Processing., vol. 124, no. 12, pp. 1–8.