

## 6

### Perfil de incorporação do N em SW e DWNTs

Este capítulo descreve uma maneira de preparar nanotubos de parede única e dupla de alta qualidade, com dopagem de nitrogênio substitucional e com diâmetro definido, a partir de uma fonte de carbono/nitrogênio não diluído. Isto não somente ilustra a dependência da síntese na combinação de parâmetros envolvidos, senão que dá uma visão fundamental na formação de espécies voláteis durante a pirólise da fonte versus um perfil de incorporação do N nas paredes dos tubos.

Em este capítulo mostro que para obter SWCNTs e DWCNTs dopados com N e de alta qualidade, a incorporação nas paredes é confinada a uma temperatura ótima de crescimento de aproximadamente 40°C. Isto de fato está relacionado à fonte utilizada. Para as amostras que contêm N que se formam com esta fonte, o máxima quantidade de N observada nas amostras é 2% em composição atômica. Além disto, nas amostras com maior quantidade de SWNTs e DWNTs, se observa que existe uma competência entre o N substitucional e o piridínico o que represente uma melhora significativa para aplicações.

#### 6.1

##### Estágio atual da pesquisa em este campo

Muitos grupos têm tentado sintetizar nanotubos dopados com nitrogênio mas praticamente todos fizeram material formado por MWNTs. Existe somente um número limitado de publicações na síntese e propriedades eletrônicas de SWNTs dopados com N (35, 34, 16) e ainda menos em relação a DWNTs (36).

Em este contexto, não somente a morfologia geral dos tubos joga um papel importante, senão também o tipo de ambiente químico ou o encapsulamento de produtos gasosos que contenham N. Este é um caso completamente diferente dos capítulos anteriores. Para os nanotubos com uma dopagem controlada, o ideal seria ter uma dopagem substitucional pura do N (tipo  $sp^2$ ). Por isto, uma observação conclusiva do ambiente químico é praticamente obrigatória. Como já sabemos, ao dopar SWCNTs e DWCNTs com N, aparecem duas con-

figurações induzindo a formação de diferentes arranjos como foi mostrado na figura 2.11. Assim, é fundamental determinar se as ligações são piridínicas ou substitucionais nas paredes. A análise essencial e detalhada de um perfil de incorporação de N não foi feita de maneira conclusiva antes da publicação de um dos artigos relacionados com esta tese (70).

## 6.2

### A fonte

Nos capítulos 5 e 6 foi esclarecido porque o uso de fontes puras de carbono e nitrogênio sem diluição, é essencial para a síntese controlada de um material homogêneo. Esta é a única maneira de determinar os pequenos detalhes para poder controlar com precisão os parâmetros relacionados com a síntese de SWNT e DWNT utilizando HV-CVD. A novidade no uso de uma fonte pura de C/N, combinado com o arranjo experimental que permite trabalhar em condições de alto vácuo prévio à síntese, permite sintonizar as condições para produzir SWNTs e DWNTs de alta qualidade. Da mesma maneira é possível analisar um perfil de incorporação de N em maneira controlada mas também considerando a formação a formação de diferentes ambientes químicos em função dos parâmetros de síntese.

A fonte escolhida para estes experimentos é a Benzilamina, que é um solvente orgânico com a fórmula ( $C_7H_9N$ ). Este líquido tem uma pressão de vapor na ordem dos  $\sim 10$  mbar, que é muito menor que os valores registrados para o acetonitril nas mesmas condições (utilizado em capítulos anteriores).

## 6.3

### Particularidades Experimentais

#### O sistema

O sistema de síntese de nanotubos utilizado nos experimentos deste capítulo é o HV-CVD, que foi descrito na seção 3.2.

#### Fonte

100% benzilamina ( $C_7H_9N$ ) com 99.9% de pureza, de Sigma Aldrich.

#### Catalisadores

Todos os catalisadores descritos na tabela 3.1 deram bons resultados na síntese de nanotubos. Porém, a melhor morfologia foi observada em particular para C8, C9 e C13 da mesma tabela. Estes são catalisadores que basicamente contêm Mo (Ammonium heptamolybdate tetrahydrate) e Fe (Ammonium Ferri-

tic citrates II& III) em uma composição em peso 1:1. Estes estão contidos em misturas de óxidos porosos de magnésio (50wt.%) e alumínio (20wt.%) comercializados como nanopós ( $\sim 10\text{nm}$  e  $\sim 3\text{nm}$  diâmetro médio, respectivamente). Com isto, a taxa de catalisador vs. suporte foi 3:7. Os compostos foram sonificados em etanol e a solução foi diretamente colocada em substratos de Si Mo pelo método de *drop coating*.

Também foram feitos catalisadores secos removendo o etanol por evaporação a  $70^\circ\text{C}$  por  $\sim 20$  horas. Foi necessário um passo extra de modo para obter um pó catalisador mais fino.

### Os experimentos

Substratos Mo e Si revestidos com catalisador por *drop coating* e também catalisadores em pó tipo *supported catalyst* em navículas de alumina foram colocados no tubo de quartzo e os seguintes passos foram encontrados para as condições de síntese ótima:

- O reator de CVD é evacuado com a bomba turbomolecular até atingir uma pressão base de  $10^{-8}$  mbar.
- A temperatura é acrescentada até  $400^\circ\text{C}$  na região mais quente do forno e os catalisadores foram calcinados até que a pressão de vapor for atingida de novo.
- A câmara de alto vácuo é fechada para introduzir um fluxo de  $\text{H}_2$  a 30 sccm para reduzir os catalisadores acrescentando a temperatura até os valores desejados para a síntese de nanotubos.
- Uma vez que a temperatura de pirólise da fonte de C/N é atingida ( $\sim 900$  to  $1000^\circ\text{C}$ ), o fluxo de  $\text{H}_2$  é detido e o sistema é evacuado até a pressão base.
- Os catalisadores são expostos a um vapor puro de  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  e uma válvula agulha é utilizada para manter a pressão até 3 mbar durante o processo de síntese.
- Depois de uma hora, o fluxo de benzilamina é detido e o sistema é resfriado em argônio.

É importante enfatizar que não foi utilizado nenhum gas extra durante os experimentos e a  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  foi mantida a temperatura ambiente.

## 6.4

### Resultados Experimentais

Como já foi mencionado, se espera que a janela de temperatura para a síntese de CNTs seja dada pelo limite eutético do catalisador e a temperatura de auto-pirólise da fonte (71). A temperatura na que se formam nanotubos com Benzilamina fica entorno de  $\sim 700^\circ\text{C}$ . Começando por esta temperatura, os catalisadores estabilizados nos poros nanométricos das misturas de nano-pós  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  expostas ao fluxo de  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  levam à formação de nanotubos. No caso particular aonde utilizamos  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  como vapor precursor, as amostras de melhor qualidade foram obtidas utilizando proporções de 3:1 em peso nos óxidos de suporte nos catalisadores.

#### 6.4.1

##### Importância de um ambiente limpo

Foi observado que a pressão base do sistema antes do fluxo de benzilamina influencia criticamente a qualidade da amostra. Dai que o vácuo deva ser sempre melhor que  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Quando a pressão de vapor é unicamente  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar a quantidade geral de crescimento decresce em mais que um fator de cem em comparação a um vácuo de  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar. Isto é deferente de outras fontes líquidas com pressão de vapor mais alta (e.g alcohol, cyclohexano, n-heptano)(46, 71, 43) e enfatiza a necessidade de uma atmosfera limpa quando é necessário utilizar processos prolongados de síntese com fontes de pressão de vapor baixa tais como a benzilamina.

Depois de ter conseguido uma atmosfera de trabalho limpa, a pirólise do precursor funciona melhor ao empregarmos a pressão de vapor da  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  e tempos de crescimento de 1h.

## 6.5

### Morfologia da amostra

#### 6.5.1

##### SEM

A síntese efetiva de feixes de nanotubos é evidenciada em primeiro lugar nas micrografias de SEM mostrando os produtos dos experimentos tal como eles foram sintetizados. A análise por microscopia eletrônica revela a presença de nanotubos presos e enovelados ao redor de alguns sobrantes de material catalítico. Porém, a análise deste tipo de imagens não permite diferenciar entre feixes ou possíveis MWNTs. As quantidades relativas de nanotubos formados também não podem ser determinadas desta maneira. Com isto é unicamente

possível obter uma visão geral da eficiência dos catalisadores em produzir nanotubos.

Para temperaturas por baixo de 800°C e sobre 900°C a quantidade geral de nanotubos produzidos é pouca. O material crescido em substratos entre 830 – 870°C mostra uma morfologia predominante de tubos que aparecem em arranjos compridos de feixes de tubos formando um tipo de teia de aranha que emerge dos poros das estruturas porosas de suporte como se observa na fig 6.1. Isto faz sentido comparando com outros resultados prévios de DWCNT e SWCNT utilizando CVD de álcool (72).

Para fazer imagens de alta resolução, os pós são dispersados em etanol e transferidos a grades de com filmes de carbono tipo *holey carbon*. Como alternativa, as amostras crescidas em substratos foram removidas e coladas por pressão. Adicionalmente foi possível corroborar por TEM que os feixes de tubos presentes nas amostras são basicamente SWNTs e tem quantidades desprezíveis de MWNTs.

Qualitativamente, a caracterização por TEM é uma ferramenta muito poderosa para visualizar a morfologia local nas amostras. Porém, mostrar as mudanças estruturais dos SWCNTs e DWCNTs devido à dopagem com N é um grande desafio. Uma caracterização representativa de uma amostra feita a 870°C é apresentada na figura 6.2. A imagem em baixa magnificação da amostra não purificada mas previamente dispersada em etanol, exhibe feixes de nanotubos no *bulk* com certa quantidade de material catalítico sobranete e muito pouca quantidade de outras espécies carbonosas. As imagens de HREM mostram franjas de rede identificando as paredes de tubos individuais. Estas exibem o material produzido em escala localizada, que para esta temperatura consiste em DWNTs (Fig. 6.2b), poucos SWNTs (Fig. 6.2e), e ainda menos MWNTs de poucas paredes (Fig. 6.2d). Ao compararmos a amostra feita a 830°C com aquela a 870°C, encontramos que a quantidade de DWCNTs decresce rapidamente. Da avaliação estatística de várias micrografias, a nível local, a 870°C entorno de 60% da amostra consiste em DWCNTs e 35% de CNTs de parede tripla. A análise das imagens correspondente a 830°C mostra uma quantidade de NTs DW e de tripla parede menor que 10%. Para temperaturas por baixo dos 800°C, nos esperaríamos uma maior quantidade de MWCNTs com a morfologia característica tipo bambu dos nanotubos CNx. Porém, nas faixas de temperatura mais baixas observa-se que a formação de estruturas tipo nano-cebolas domina em comparação aos esperados MWCNTs. Isto é consistente com os resultados obtidos por F.Villalpando-Paez et al. (35), que não evidenciaram a formação de estruturas tipo bambú com a mesma fonte, mas em experimentos de pirólise de aerossol de misturas de

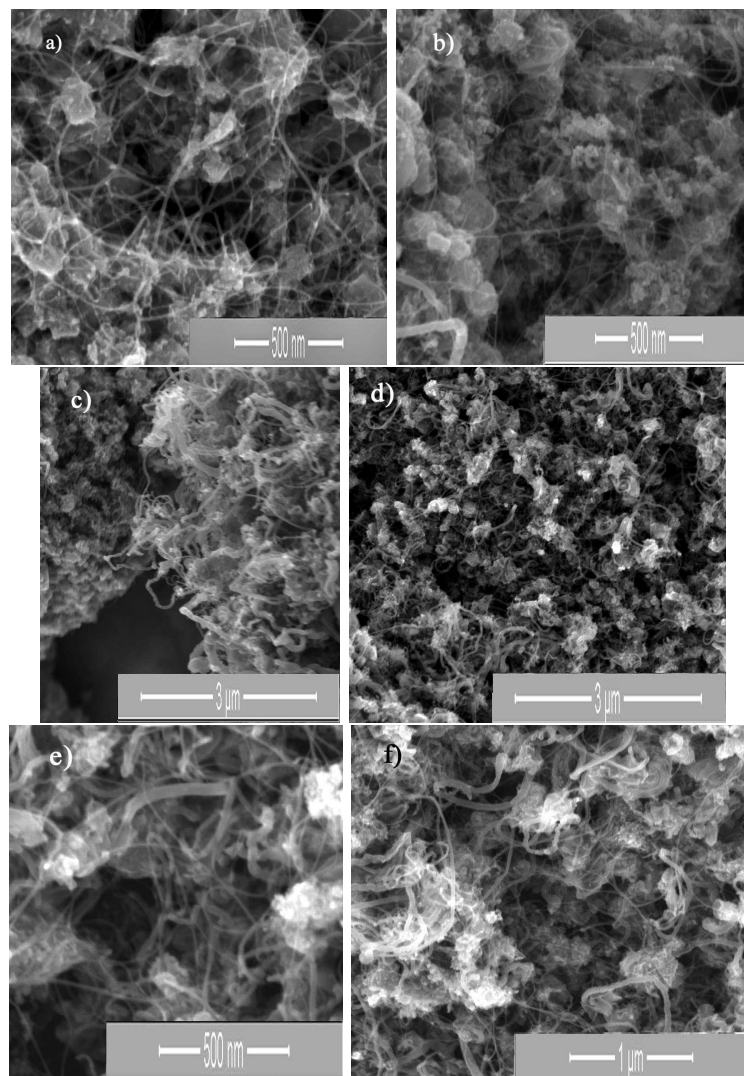


Figura 6.1: Micrografias de SEM em diferentes magnificações de amostras representativas feitas a 870°C (a-c) e 870°C (d-f) mostrando uma distribuição dos nano-pós de suporte dos catalisadores e a morfologia geral dos tubos sintetizados utilizando uma fonte pura de benzilamina ( $C_7H_9N$ ).

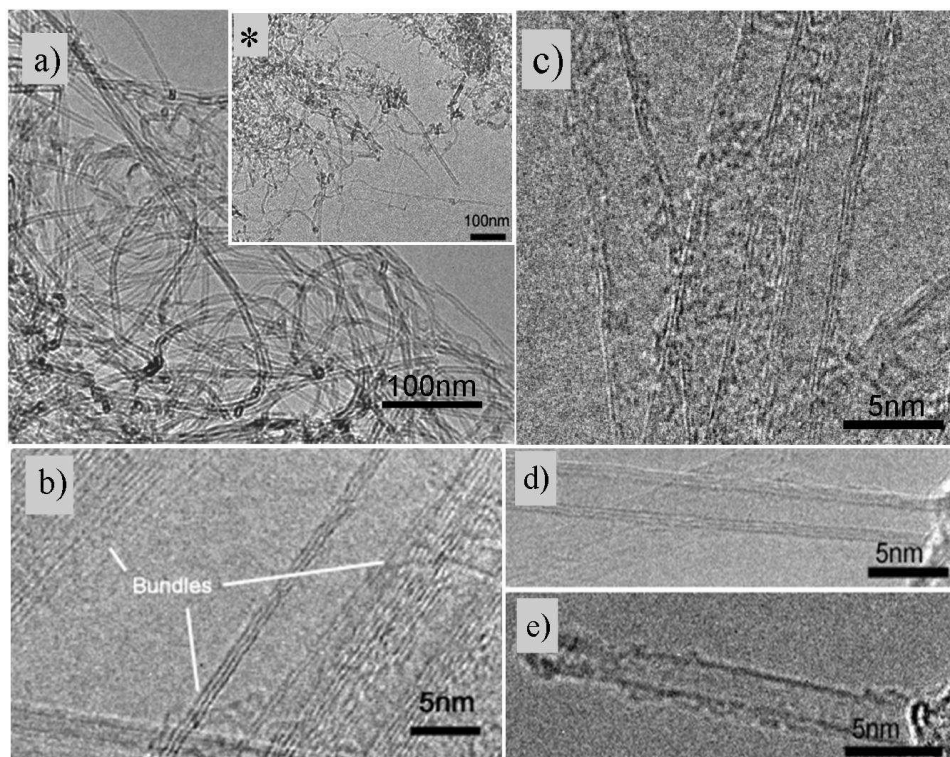


Figura 6.2: Caracterização representativa do material sintetizado a 870°C. (a) Micrografias de TEM que mostram a distribuição geral do material crescido (b) Micrografia em HREM de feixes de SWCNTs e DWCNTs dopados com N. (c-e) Imagens em alta magnificação de observações locais de nanotubos individuais (SW, DW e poucos de parede tripla).

etanol/benzilamina.

## 6.6

### Distribuição dos diâmetros de nanotubos SW e DW

#### 6.6.1

##### FT Raman

As observações prévias podem ser provadas substancialmente com medidas de espectroscopia Raman. A figura 6.3 mostra os espectros registrados para o material sintetizado com o catalisador otimizado na faixa de temperatura de 770°C a 950°C. Todas as amostras foram caracterizadas nas mesmas condições utilizando a energia de excitação do laser de 1.16 eV e a potência de 100 mW. A máxima resposta de Raman é observada para amostras sintetizadas entre 800 e 870°C e é assignada a uma alta produção de nanotubos que contêm uma baixa quantidade de defeitos dado pela baixa taxa D/G (por baixo de  $\sim 1/20$ ). Está claro que a presença da banda D nos espectros é uma medida

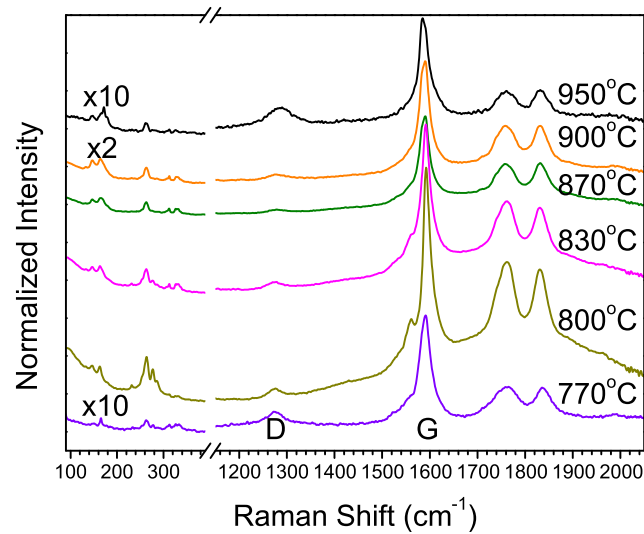


Figura 6.3: Espectros de FT Raman feitos nas amostras. A máxima resposta de Raman de SWNTs e DWNTs fica entre 800°C e 870°C. A taxa D/G é 1/20 e confirma uma baixa concentração de defeitos.

da quantidade relativa de defeitos na amostra, que também contém nanotubos de N dopando os tubos substitucionalmente(28). De uma comparação entre grandes quantidades de SWCNTs feitos com n-Heptane(43) e grandes quantidades de DWCNTs feitos com CVD de etanol(72), é observável que para as condições ótimas de síntese, a linha D é de tamanho comparável. Isto corrobora a análise feita por TEM (ver Fig6.2a), onde pouquíssimas quantidades de impurezas carbonosas são observadas em esta faixa de temperatura. Vamos agora analisar os picos nas baixas frequências correspondentes aos modos de vibração radial dos SW e DWNTs. Uma alta resposta do RBM é observada predominantemente sobre 800°C. Porém, estas intensidades de RBM decaem drasticamente para amostras sintetizadas sobre os 900°C e por baixo de 800°C. A estas temperaturas, a banda D começa aumentar em relação à banda G. Isto confirma os resultados observados por baixo da temperatura de 770°C, onde quase todo o material produzido são MWCNTs e estruturas de carbono amorfo que têm a tendência de encapsular o material catalisador. A resposta do RBM mostra uma temperatura ótima de síntese para SWNTs(830°C) e DWCNTs (870°C), enquanto que a amostra que contém predominantemente SWCNT revela a mais alta resposta de RBM a  $270\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a tubos de 1.1 nm como será especificado em seguida.

A amostra que contém maior quantidade de DWNTs apresenta um sinal



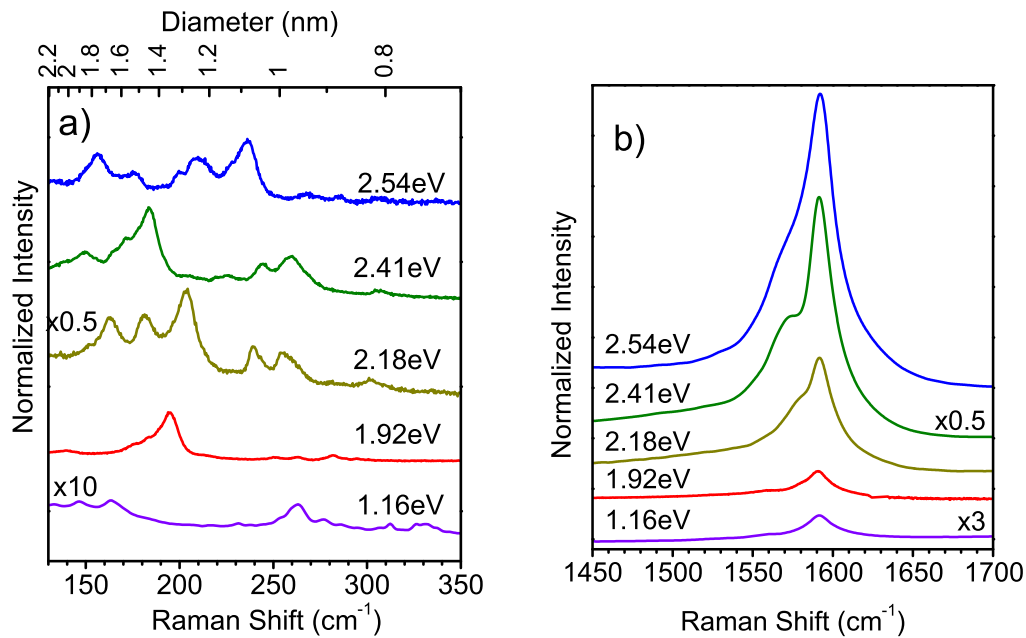


Figura 6.4: (a)Resposta Raman no RBM com as diferentes energias de excitação da amostra com a maior quantidade de SWCNT produzida a 830°C. Distribuição dos diâmetros (entre 1-2 nm) colocada na linha superior. (b)Linha G registrada com os lasers de diferentes comprimentos de onda.

dos tubos internos que estão separados pela distância do raio de van der Waals (0.34nm). Isto é muito similar a resultados prévios para a otimização da síntese de DWCNT utilizando CVD de álcool(72). Como já foi mencionado antes, na escala local as micrografias de HREM das amostras produzidas a diferentes temperaturas corroboram claramente os resultados exibidos por espectroscopia Raman.

### 6.6.2 Raman de Multifreqüência

Com o objetivo de entender melhor a distribuição dos diâmetros dos SWNT e DWNT, foi requerida espectroscopia Raman em multi-freqüência. A figura 6.4a mostra os espectros na faixa entre 120 e 340cm<sup>-1</sup> correspondentes a resposta do RBM para os lasers de diferentes energias de excitação da amostra produzida a 830°C. Os diâmetros de tubos finos podem ser determinados por  $\omega_{\text{RBM}} = 223/d_t + 10$  (63) dando valores entre 0.8 nm e 2 nm como está representado na linha superior da mesma figura. Em comparação a outros métodos de fontes líquidas, mas no caso somente de fontes unicamente com carbono tais como o álcool (46) ou o n-heptano (43), a distribuição

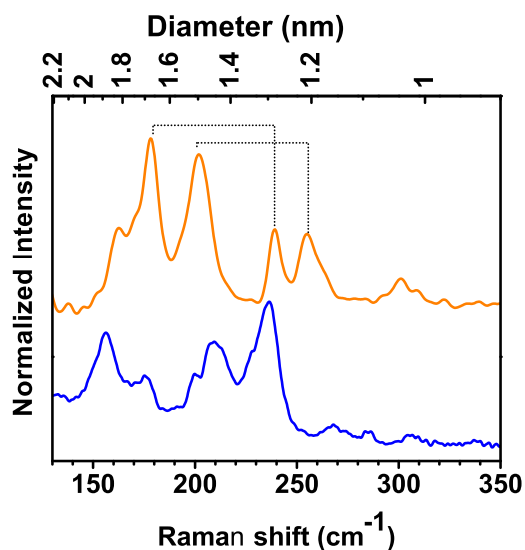


Figura 6.5: Resposta de Raman na região do RBM utilizando o laser da energia de excitação de 2.54eV para amostras produzidas a 830 e 870°C, respectivamente. As linhas mostram as respostas correspondentes do RBM dos tubos internos e externos separados pela distância de van der Waals.

dos diâmetros é muito similar com o caso da benzilamina. Isto revela que a distribuição dos diâmetros é fortemente influenciada pelo tipo, mistura e quantidade de partículas catalisadoras de pequeno tamanho. Já que os nanotubos começam o seu crescimento a partir da pirólise da fonte carbonosa ou da fonte de C/N no nosso caso, o tipo de fonte têm pouca influência na distribuição dos diâmetros dos SWCNTs. Ao analisarmos a amostra produzida a 870°C, que contém uma grande quantidade de DWNTs, encontra-se uma distribuição similar de diâmetros meios dos DWNTs que aparecem. A diferença aparece praticamente na observação de sinais maiores dos tubos internos que estão separadas pela distância de van der Waals como se observa claramente na figura 6.6.2. Isto prova a eficiência da benzilamina como fonte pura de C/N útil na produção de SWNTs e DWNTs com uma quantidade similar e alta qualidade em comparação com fontes de carbono puras. Examinando a banda G da amostra na figura 6.4b, uma clara separação entre os fônons TO e LO é observada. Isto é clara evidência da pouquíssima quantidade de MWNT de grande diâmetro que geralmente apresentam um pico singular a 1582  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.7

## **Análise da Quantidade de Nitrogênio**

Como ponto final, vamos entrar na análise da composição elementar das amostras por meio de XPS com a finalidade de detectar a quantidade e ambiente químico tanto do Carbono quanto do Nitrogênio. A qualidade geral das amostras foi inspecionada com uma varredura tipo *survey* de XPS. Os resultados para uma amostra típica produzida a 830°C estão graficados no quadro interno da figura 6.6. Podemos observar claramente os sinais de fotoemissão relacionados com os catalisadores/óxidos e nanotubos, i.e. picos correspondentes aos níveis de caroço de C, N, O, Fe and Mo.

### **O sinal C1s**

A alta intensidade do C1s confirma a formação de espécies carbonosas. A quantidade de O na amostra aparece da presença residual dos suportes catalíticos (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MoO<sub>x</sub>). A sua concentração atômica é por baixo de 3%. A quantidade de nitrogênio, como um todo, em todas as amostras foi sempre menor que 2 at%. Dado que a taxa C/N na benzilamina é 7:1, em princípio, uma dopagem máxima de 14 % deveria ser possível. Porém, isto é pouco provável devido à formação de outras diversas espécies voláteis que contêm nitrogênio. Isto explica claramente porque na maioria de trabalhos relacionados com dopagem de N, a quantidade incorporada nos tubos é sempre menor que a esperada. Isto faz com que apareça a necessidade imperativa de estabelecer um perfil de incorporação do N em relação aos parâmetros de síntese (por exemplo a temperatura). Considerando o tipo de ambiente químico e a concentração do dopante, as linhas C1s e N1s foram analisadas com mais detalhe. É bem conhecido que nos espectros de XPS feitos para nanotubos puros de carbono SWCNT e DWCNT, aparece um pico definido entre 284.4 e 285 eV devido à ligação *sp*<sup>2</sup> C-C. Porém, no caso dos nitretos de carbono a ligação C-N produz um deslocamento para valores de energia entre 285 e 288 eV (25, 73, 37). Já que a quantidade de N obtida é sempre por baixo de 2%, é possível assignar sem problema este deslocamento principalmente à presença de material altamente amorfo e estruturas multicamada dopadas. Como se mostra na fig 6.6, podemos ver que a posição do pico na temperatura mais baixa (< 720°C) é deslocado para valores de energia de ligação mais alta que aparece na faixa associada a diferentes configurações de ambiente químico de C-N. No que tem a ver com o alargamento do pico C1s é importante ter presente que algumas espécies de carbono amorfo e MWCNTs podem também exibir uma energia de ligação significativamente maior. Estas contribuições são devidas em grande parte às diferentes ligações C-C para diferentes ambientes químicos e diferentes nanoestruturas C-N e C-C. Porém, isto pode ser também

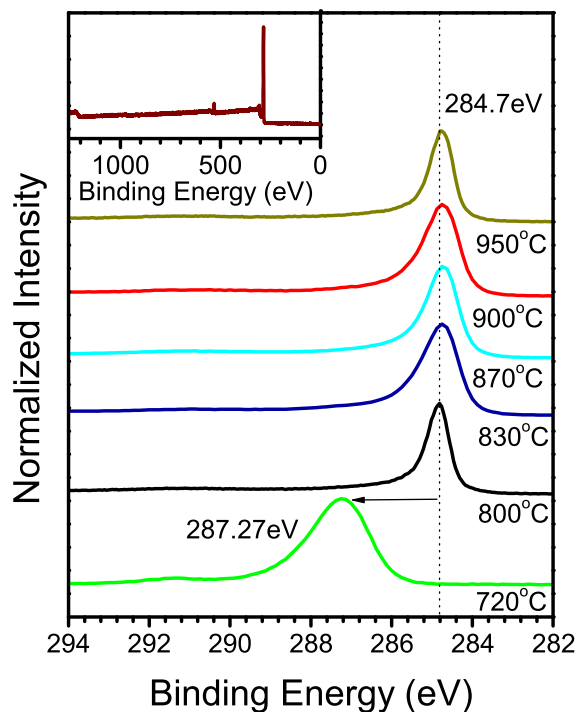


Figura 6.6: Espectros de XPS *spectra* da região de energia de ligação do carbono C1s registrado para amostras feitas entre 720 e 950 °C. Um alargamento e deslocamento da linha C1s é observado nas baixas temperaturas. O quadro pequeno mostra um *survey* típico das amostras.

atribuído à presença de N<sub>2</sub> e espécies voláteis baseadas em N que podem variar sua natureza dependendo das temperaturas de síntese.

### O sinal N1s

Vamos agora entrar na análise detalhada do papel do N na incorporação do mesmo dentro das amostras produzidas com benzilamina. Em nanotubos puros os átomos de C têm em maior parte hibridização  $sp^2$  enquanto que o N está ligado a três átomos de C em configuração  $sp^2$  (para dopagem substitucional) ou ligações duplamente coordenadas (na ligação tipo piridínica) como foi já discutido em algumas partes desta tese. Da posição da linha N1s podemos distinguir claramente o tipo de ligação dos diferentes deslocamentos químicos no  $sp^2$  (400.6 eV), piridínico (398.6 eV) e formas gasosas que contêm N (401.5-408 eV)(25). Um espectro típico de uma amostra produzida a 830° C com a análise correspondente de linhas utilizando Voigtianas é mostrado na figura 6.7. A presença inevitável do Mo3p<sub>3/2</sub> foi levada em conta. A mesma

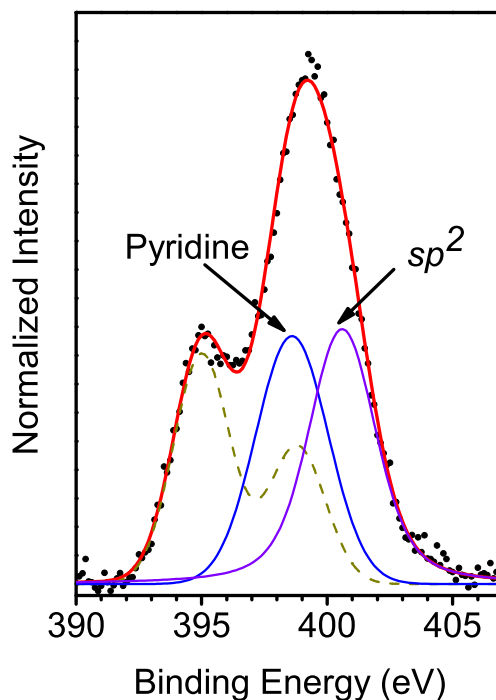


Figura 6.7: XPS do N1s e a linha do Mo3p<sub>3/2</sub> de uma amostra produzida a 870°C. As voigtianas e a linha sólida representam o resultado de um fit utilizando o duplete do Mo3p<sub>3/2</sub> (linha pontilhada) e os picos N1s que correspondem aos ambientes piridínico e substitucional *sp*<sup>2</sup> respectivamente. O fundo de Shirley foi subtraído e o *crystal field splitting* no óxido de molibdênio foram considerados.

análise foi feita nos espectros registrados para todas as amostras sintetizadas a diferentes temperaturas e desta maneira fomos capazes de detectar o perfil de incorporação de N mostrado na figura 6.8.

## 6.8 Determinação de um Perfil de incorporação de N

Quando analisamos a quantidade geral de N e os diferentes ambientes químicos em função da temperatura, observamos uma característica surpreendente. A temperaturas < 720°C o N está ainda no estado de incorporação inicial nas estruturas carbonosas e aparece unicamente na fase de gas. Como foi mencionado acima, na temperatura de síntese de 770°C o material obtido são principalmente MWCNTs. Como se observa no diagrama da fig.6.8 a máxima quantidade de N atingida nas amostras onde há presença de tubos, é máximo 2%at. Porém, neste caso encontra-se na forma de N<sub>2</sub> e espécies voláteis mais

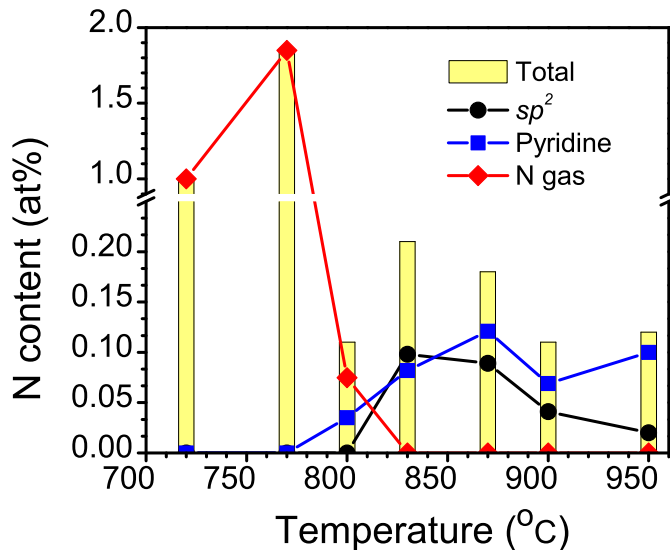


Figura 6.8: Perfil de incorporação de Nitrogênio em relação às temperaturas de síntese. A barra amarela corresponde à quantidade total de N nas diferentes temperaturas. As frações da análises da forma da linha ( $sp^2$ , piridínico e espécies gasosas com N), são representadas pelos símbolos mostrados na parte superior direita.

provavelmente encapsuladas dentro dos tubos. Uma vez que se atinge 800°C a quantidade de tubos mais cristalinos aumenta e a presença do N gasoso diminui drasticamente permitindo a formação de ligações tipo piridínicas. De maneira muito interessante, a  $\sim 830^\circ\text{C}$ , onde a maior parte do material são SWNTs, a formação de N gasoso não é mais detectável. O N incorporado nas paredes tanto com configuração  $sp^2$  quanto piridínica, competem dentro da janela de temperatura aonde se formam mais SW/DWNT (830-870°C). O nível de dopagem nas amostras é sempre o valor absoluto de 0.2 at % N para os tubos feitos com esta fonte precursora. Aqui, a dopagem piridínica vs a  $sp^2$  se formam com uma taxa 1:1 similar a resultados prévios de DWNTs dopados com N por Kim et al. que utilizaram XPS em síncrotron(36) para a detecção no N. Continuando com a análise da figura 6.8 observando o perfil a 900°C e 950° percebemos que em altas temperaturas a forma piridínica permanece mas a  $sp^2$  desaparece. Em este contexto, a temperatura joga o papel mais importante na configuração dos tipos de ligação do N dentro das amostras.

## 6.9

## Resumo

Em resumo, um aspecto muito diferente e interessante desta maneira de síntese, em comparação com outros métodos, é a possibilidade de utilizar uma fonte de C/N ( $C_7H_9N$ ) mantida a temperatura ambiente sem a necessidade de evaporar outra fonte de C na produção de SWCNTs e DWCNTs dopados com nitrogênio. Uma clara vantagem deste método é que evita incluir na caracterização estatística os nanotubos de carbono puros que se formam quando se utilizam outras fontes precursoras líquidas ou gasosas que não contém N mas que além disto, têm pressões de vapor muito diferentes. A quantidade otimizada de nanotubos dopados com N, com diâmetro e a sua correspondente distribuição foi observada na janela de temperatura de  $830 - 870^\circ C$  e é fortemente dependente da pressão base do sistema. Foi observada uma quantidade máxima de 2 at% de N em algumas das amostras. A quantidade encapsulada de  $N_2$  em amostras produzidas a temperaturas mais baixas da a concentração mais alta de N. O taxa de composição atômica ideal entre C e N na composição do produto inicial é evidentemente inatingível. Dai que o N vá se incorporar no material sintetizado em diferentes formas em relação à temperatura na qual a auto-pirólise da fonte de  $C_7H_9N$  acontece. Na ausência de formas gasosas, as configurações  $sp^2$  e piridínica estão presentes atingindo o valor máximo de 0.2 at%. Estas configurações competem na temperatura ótima síntese com uma taxa constante de 1:1. A configuração piridínica permanece a altas temperaturas. Estes resultados confirmam a importância da temperatura de síntese como o parâmetro mais importante na formação dos diferentes tipos de ligação do N.