

碳纳米管内填充生长超细一维亚化学计量比氧化钨纳米线

吴秋琴^{1,2}, 姚奋发², 金传洪², 郑遗凡¹

(1. 浙江工业大学 化学工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江大学 材料科学与工程学院, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 超细亚化学计量比过渡金属氧化物纳米材料的可控制备具有重要应用价值, 但其可控合成仍存在挑战。本研究提出了基于碳纳米管的限域空间合成法, 首先采用溶液法将四硫代钨酸铵((NH₄)₂WS₄)填充至碳管内, 然后真空热分解反应制得产物。通过表征发现: 碳管内限域生长的主要产物为一维亚氧化物 W₃O₈ 纳米线, 其典型线宽为 1.23~1.93 nm, 对应 4~5 列钨氧原子链, 长度可达数十微米。W₃O₈ 纳米线与碳管内壁之间主要为范德华力相互作用(间距约 0.35 nm), 为分离及表征 W₃O₈ 纳米线的本征特性提供了方便, 该方法也有望应用于合成其他亚化学计量比的一维过渡金属氧化物纳米线。

关键词: 氧化钨纳米线; 碳纳米管填充; 亚化学计量比; 原子分辨率扫描透射电子显微镜

中图分类号: TF841 文献标志码: A

One-dimensional Sub-stoichiometric W₃O₈ Nanowires Filled Carbon Nanotubes

WU Qiuqin^{1,2}, YAO Fenfa², JIN Chuanhong², ZHENG Yifan¹

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. State Key Laboratory Materials School of Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Nanostructured sub-stoichiometric transition metal oxides hold promising applications in many areas, while challenge still remains towards their precisely controlled synthesis, particularly for those ultrafine nanowires. In present work, a carbon nanotube (CNT) inner growth based on two-step synthetic approach was adopted to achieve one-dimensional sub-stoichiometric tungsten oxides. Ammonium tetrathiotungsten((NH₄)₂WS₄) were encapsulated into the inner cavity of carbon nanotubes, which were thermally decomposed into tungsten oxides inside the CNTs. Characterizations confirm that the CNT-filling products are ultrafine one-dimensional W₃O₈ nanowires, that appears 1.23–1.93 nm in width (corresponding to four-five arrays of tungsten atomic column) and up tens of microns in length (close to that of CNTs). The non-noticeable size-dependent lattice parameters of the W₃O₈ nanowires and the large nanowire-CNT separation indicate a rather weak interaction between the filled W₃O₈ nanowires and host CNTs, which provides the opportunity to separate and probe the intrinsic properties of these ultrafine 1D W₃O₈ nanowires. Nevertheless, the proposed synthetic method is extendable to achieve other 1D transition metal oxides.

收稿日期: 2021-03-10; 收到修改稿日期: 2021-04-01; 网络出版日期: 2021-04-30

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51772265, 61721005)

National Natural Science Foundation of China (51772265, 61721005)

作者简介: 吴秋琴(1996–), 女, 硕士研究生. E-mail: wuqiuqin0601@foxmail.com

WU Qiuqin (1996–), female, Master candidate. E-mail: wuqiuqin0601@foxmail.com

通信作者: 郑遗凡, 教授. E-mail: Zhengyifan@zjut.edu.cn

ZHENG Yifan, professor. E-mail: Zhengyifan@zjut.edu.cn

Key words: one-dimensional tungsten sub-oxide nanowires; carbon nanotube filling; sub-stoichiometric; atomic-resolution STEM

作为过渡金属氧化物家族的重要成员, 氧化钨在电致变色^[1-3]、光致变色^[4]、传感^[5-6]、光催化^[7-8]和锂离子电池^[9]等领域具有重要应用。氧化钨的晶体结构和化学价态具有多样性, 主要有化学计量比的三氧化钨(WO_3)、二氧化钨(WO_2)和亚化学计量比的氧化钨 WO_{3-x} ($0 \leq x < 1$), 有时也称为亚氧化钨, 常见的有单斜晶系的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 $\text{W}_{17}\text{O}_{47}$ 和 $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$, 正交晶系的 $\text{W}_{32}\text{O}_{84}$ 和 W_3O_8 , 四方晶系的 W_5O_{14} 等^[10-12]。这些亚氧化钨的主要缺陷是不同浓度的氧空位。氧空位会引起钨的价态变化, 形成五价钨(W^{5+})和四价钨(W^{4+}), 进而显著影响和调制 WO_{3-x} 材料的带隙、载流子浓度、光吸收和光催化等性能^[13]。例如在氧化钨晶格中引入不同浓度的氧空位, 会使材料整体呈现出绿色、蓝色甚至深蓝色等不同颜色。表面的氧空位可作为气体分子吸附和氧化反应的活性位点^[14], 当与氧化性气体接触时, 氧化性气体从 WO_{3-x} 导带中捕获电子形成氧负离子, 降低表面电子浓度及电导率, 增大传感器电阻; 当与还原性气体接触时则相反。同时氧空位可以捕获光激发的氧自由基, 抑制电子-空穴对结合, 从而提高其光/电致变色和光催化性能^[15-16]。

由于尺寸、表面和量子限域等效应, 亚化学计量比氧化钨材料的纳米化会进一步影响和调控其性能^[17-18]。目前纳米氧化钨材料的合成方法主要有三大类: 气相法^[19-21]、液相法^[22-23]和固相法^[24]。典型的气相合成法是通过精确控制惰性气体氛围、氧分压和水蒸气的含量等实验条件生成 WO_{3-x} 纳米线结构; 而液相法则是以水或者醇为溶剂, 在硫酸盐或醇溶剂的作用下将钨盐/钨酸盐转化为 WO_{3-x} 纳米线结构, 因此形核具有随机性; 固相法主要是利用钨酸和钨酸铵为原料在管式炉或马弗炉中加热, 使其分解生成纳米氧化钨。但是, 气相和液相生长法用到的有机试剂和催化剂常会掺杂到 WO_{3-x} 晶格中^[25-26], 这在一定程度上阻碍了其在高性能器件上的应用; 固相法的产物易团聚, 尺寸大小不均一。目前已报道的纯相亚氧化钨纳米材料的可控合成多集中在 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米结构^[27-31], 对其他亚化学计量纯相纳米线结构的合成研究较少。

碳纳米管因其优异的机械性能、化学惰性、高长径比和一维纳米空腔等特点常被作为纳米线生长模板^[32-38], 常用的填充方法有气相法和液相法两大类^[39]。通过控制管径大小、填充真空度和填充温度

可调控碳管内填充物的结构与填充率, 从而得到具有新的结构和性能的复合材料^[40]。ANDREI 等^[41]利用气相法将 PbTe 填充到管径分布为 1.2~1.7 nm 的单壁碳纳米管内, 实验结果显示碳纳米管内填充的一维 PbTe 纳米线对管径的依赖性很强: 1.3~1.7 nm 的管径内形成化学原子比为 1:1 的 PbTe, 1.2 nm 的管径内则形成化学原子比为 5:4 的 Pb_5Te_4 。Schnitzler 等^[42]分别以二茂铁和十二羰基三铁($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$)为 CNTs 的碳源和 Fe 源, 在 CVD 生长裂解过程中通过调控 Ar 载气中的氧含量得到不同填充率的 $\text{Fe}@\text{MWNT}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MWNT}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MWNT}$ 的混合样品。Nagata 等^[36]以部分氧化的 MoTe_2 为前驱体, 将其真空封管后分别在 900 和 1200 °C 进行热反应, 在 900 °C 下纳米管内前驱体沉积生成了 Te 纳米线结构, 而在 1200 °C 下纳米管内前驱体沉积则生成了 Mo_6Te_6 过渡金属单硫族纳米线结构。

本研究通过溶液法将四硫钨酸铵(ATT)前驱体填充到碳纳米管内, 在真空条件下($\sim 10^{-2}$ Pa)热分解反应制得产物。通过拉曼光谱(Raman)、X 射线衍射和扫描透射电镜(STEM)详细分析产物的结构, 为亚化学计量比氧化钨超细纳米线的可控合成提供依据, 并有望拓展到其他过渡金属氧化物体系。

1 实验方法

1.1 样品合成

采用经过纯化和开口处理的电弧放电法合成碳纳米管(OCSIAL Company, Novosibirsk, Russia)作为生长模板^[43-44], 以化学惰性的碳纳米管为反应容器, 经过真空热处理后碳纳米管无明显变化, 与 W_3O_8 之间产生范德华力相互作用, 不形成共价键。碳纳米管填充流程如图 1 所示。首先, 将 5 mg 开口处理后的碳管与四硫代钨酸铵(99.99%, Sigma-Aldrich)的饱和水溶液混合(图 1(a)), 放置在 90 °C 的加热台上加热并搅拌 24 h(图 1(b)); 反应结束后, 去离子水洗涤三次, 尽可能去除碳管表面附着的过量前驱体; 抽滤获得溶液中的碳管, 再转移至 60 °C 的恒温真空干燥箱中干燥 12 h; 干燥后的碳管封装在直径为 15 mm 的高纯石英管中(图 1(d)); 最后, 在管式炉内按照图 1(f)所示的加热程序热处理, 在真空环境下前驱体发生热分解反应制得产物。用 1 mol/L NaOH

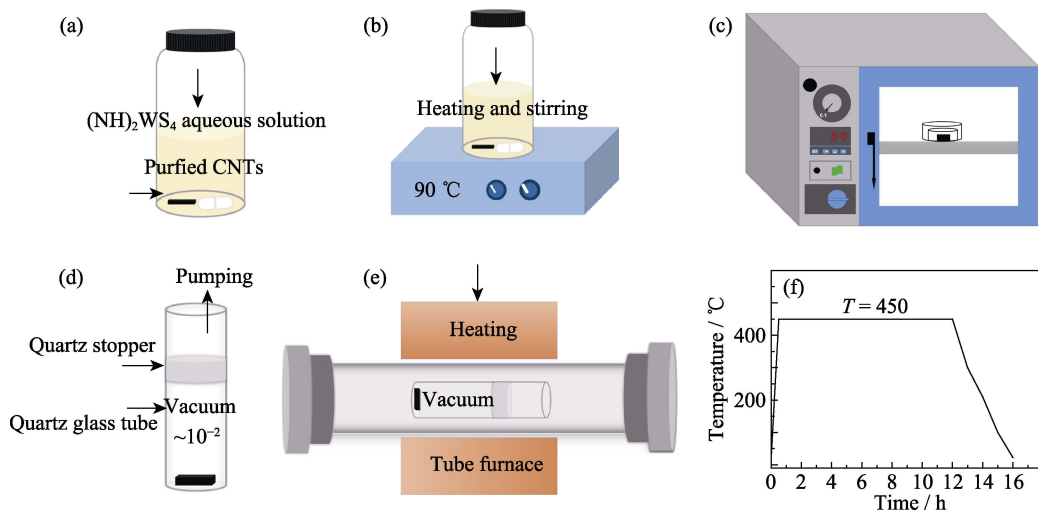


图1 碳管填充实验流程图

Fig. 1 Schematic diagram of carbon nanotube filling

溶液对真空反应后的碳纳米管进行后处理(60 °C浸泡处理 12 h), 尽可能去除其表面附着的 WO_3 。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(PANalytical χ' Pert PRO)测定填充样品的成分和结构, 工作电压 30 kV, X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ 。用共聚焦拉曼光谱仪(LabRAM HR Evol, Laser)采集拉曼光谱, 激发波长和功率分别为 532 nm 和 50 mW, 光斑直径为 1 μm 。采用聚光镜球差校正(probe-corrector)的扫描透射电镜(FEI, Titan G²Chemi STEM)表征结构, 加速电压 200 kV, 电子束流 70 pA, 汇聚半角为 21.4 mrad, 停留时间(Dwell time)为 8 $\mu\text{s}/\text{pixel}$ 。采用 Gatan 的 Digital Micrograph 软件对图像进行处理与分析。

2 结果与讨论

图 2(a)为碳纳米管填充样品的拉曼(Raman)光谱, 其中红、蓝谱线分别对应填充前、后碳纳米管的共振拉曼光谱, 对比分析发现, 除碳管的三个特

征峰 RBM、G 和 2D 外^[45], 还出现了三个新的共振峰, 分别位于 265、709 和 801 cm^{-1} , 对应 O–W–O 的伸缩振动模(265 cm^{-1})和弯曲振动模(709 和 803 cm^{-1})^[46], 说明填充物可能是钨的某种氧化物, 但化学计量比尚不清楚。此外, 填充后碳管的 G 峰由 1585 cm^{-1} 蓝移至 1590 cm^{-1} (详见图 2(a)右插图), 表明氧化钨填充物与碳纳米管之间可能存在电荷转移^[47]。STEM 的表征结果显示, 内填充的纳米线结构与纳米管管壁之间的间距较大, 二者之间耦合较弱(理论计算结果也表明二者之间的耦合较弱, 这里未给出计算结果), 因此推测拉曼光谱中观测到 G 峰漂移, 主要是由碳管外壁上残留的 WO_3 造成的。采用 XRD 进一步检测填充物的结构和成分, 图 2(b)为填充前(红线)和填充后碳纳米管(蓝线)的 XRD 图谱, 其中 $2\theta=44.6^\circ$ 处衍射峰对应碳管的(100)晶面($d_{(100)}=0.212 \text{ nm}$), 进一步分析图谱和标定产物后确定为正交晶系的钨氧化物, 空间群为 $P(C222)$ 的 W_3O_8 , $2\theta=23.52^\circ$ 、 28.16° 、 48.10° 和 57.05° 处的衍射峰分别对应 W_3O_8 的(001)、(121)、(002)和(322)晶面,

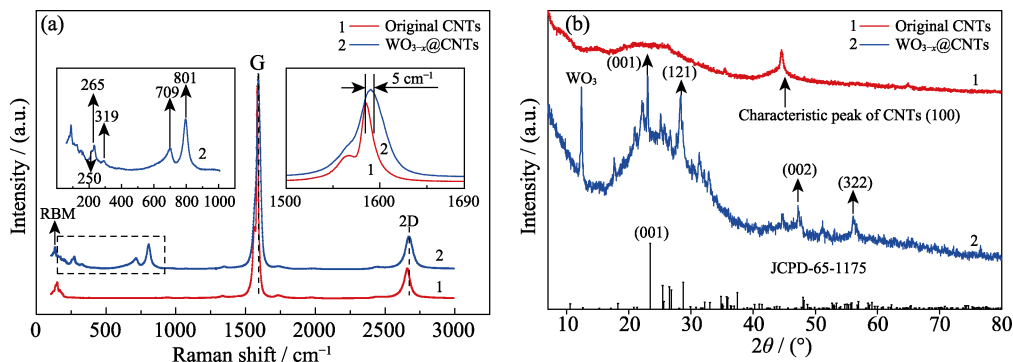


图2 填充前(红)与填充后(蓝)的碳纳米管的 Raman 光谱(a)和 XRD 图谱(b)

Fig. 2 (a) Raman spectra and (b) XRD patterns of CNTs before (red) and after (blue) filling

对应的晶面间距分别为 0.378、0.312、0.189、0.162 nm。需要指出, 由于几种常见缺陷型氧化钨 W_5O_{14} (JCPD-41-0745)、 $W_{18}O_{49}$ (JCPD-05-0392) 与 W_3O_8 (JCPD-65-1175) 部分晶面间距非常接近, 比如 W_5O_{14} 的 $d_{(001)}=0.380$ nm, 而 $W_{18}O_{49}$ 的 $d_{(010)}=0.380$ nm, 因此仍需进一步分析原子尺度的结构。此外, XRD 图谱中还发现存在部分 WO_3 (蓝色衍射谱中 $2\theta=13^\circ$ 对应 WO_3 的(100)晶面), 这可能是由于碳管表面残余的前驱体处理得不够干净, 热分解反应得到 WO_3 , 后续原子分辨扫描透射电镜(ADF-STEM)表征也证实了碳管表面确实存在含量较高的 WO_3 纳米颗粒, 而在纳米管内为 W_3O_8 纳米线, 未见 WO_3 结构。

为了进一步确定填充产物的结构, 尤其是为了与其他缺陷型钨氧化钨结构的区分, 借助 ADF-STEM 进行分析, 结果如图 3 所示。低倍 ADF-STEM(图 3(a)) 表明, 四硫代钨酸铵前驱体热分解后在碳管内部主要形成三种一维纳米结构, 主要产物为一维氧化钨 W_3O_8 纳米线(图 4), 产率超过 50%; 还有少量副产物, 分别为 WS_2 纳米带^[48](图 3(b))和非晶钨氧硫纳米线(图 3(c)), 对应产率均较低。统计结果显示, 氧化钨纳米线样品的填充率在 20% 左右, 纳米线的长度可达十几微米。大范围样品区域采集的电子能量损失谱(EELS), 图 3(d)进一步证实填充物的化学组分里含有氧。图 3(e)表征了碳纳米管中的碳。

采用原子分辨 ADF-STEM 表征样品的结果如图 4(a)(明场像)和图 4(b)(暗场像)所示。由于 ADF-STEM 的 Z 衬度成像机制, 钨原子列呈亮衬度, 而氧原子列由于散射较弱($Z_W=74$, $Z_O=8$), 而且由于样品对电子束辐照损伤敏感, 即便在低加速电压 -80 kV、相对低电子束剂量成像条件下, 氧原子列在目前的实验条件下成像也困难^[49]。分析衬度强度分布发现, 一维氧化钨纳米线两个方向的晶格常数分别为 0.38 (图 4(f))和 0.35 nm (图 4(g)), 夹角约 90° , 对应正交晶系 W_3O_8 的(001)和(121)晶面。另外, 利用 W_3O_8 、 W_5O_{14} 和 $W_{18}O_{49}$ 的 cif 文件进行图像模拟, 其中 W_3O_8 的 ADF-STEM 模拟像(图 4(d, e))与实验像(图 4(c))匹配良好, 因此推断该填充物可能为 W_3O_8 。

图 5 的统计数据表明, 一维 W_3O_8 纳米线在实验所用碳纳米管(典型内径为 1.25~2.5 nm)的管径制约下主要呈现两种类型: 一种沿碳管的径向包含 4 列 W/O 原子(对应的碳管内径为 1.7~2.0 nm); 另一种含有 5 列 W/O 原子(对应的碳管管径为 2.1~2.3 nm)。进一步对原子分辨 HAADF-STEM 表征的 100 多根 W_3O_8 纳米线结构进行统计发现: 4 列 W/O 线宽纳米线比例为 49%, 5 列 W/O 线宽比例为 51%, 且两种类型 W_3O_8 纳米线的晶格参数未见明显尺寸依赖性(图 5 (l, m)), 同时也未发现 W_3O_8 纳米线明显的扭转和弯曲。

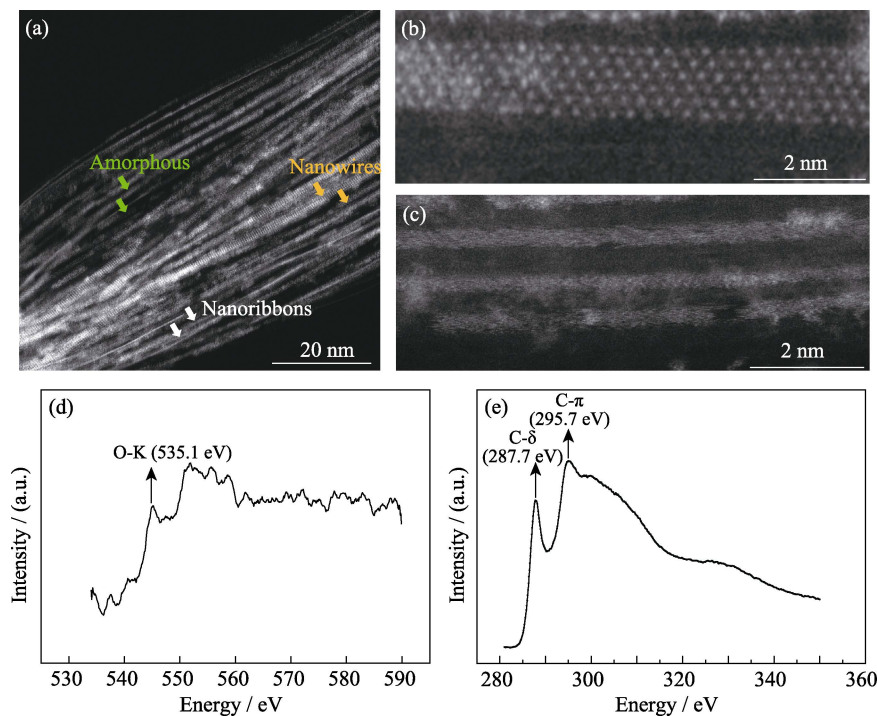


图 3 充在碳纳米管内的三种结构 ADF-STEM 照片(a~c)和电子能量损失谱(EELS)(d, e)

Fig. 3 (a-c) ADF-STEM images of three types of filled structures inside the CNTs and (d, e) EELS spectra of oxygen and carbon elements
Zoom-in ADF-STEM images of WS_2 nanoribbons@CNTs (b) and amorphous (c)

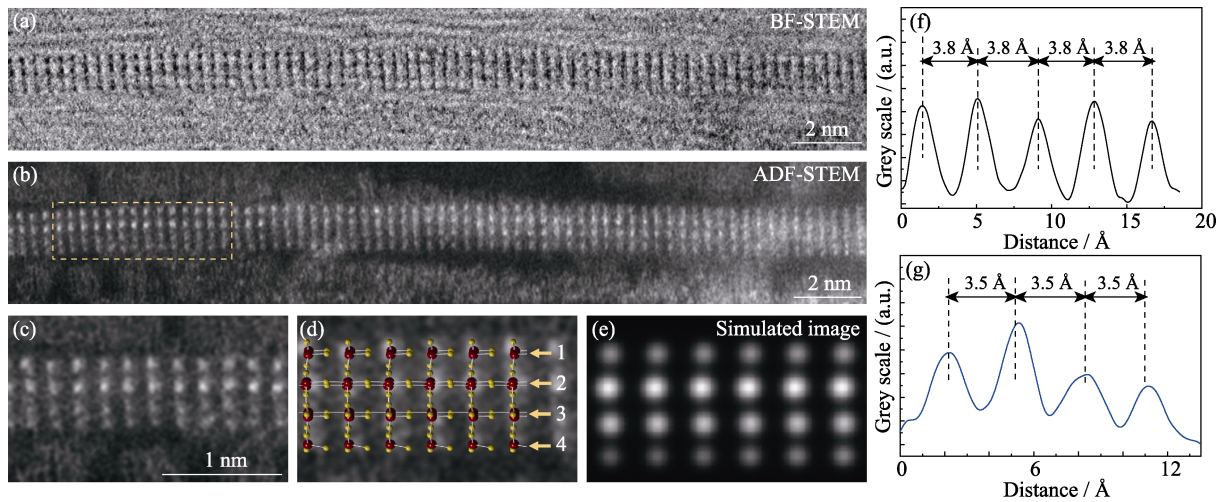


图 4 填充在碳管内 W_3O_8 纳米线的原子结构图

Fig. 4 Atomic structure of an individual W_3O_8 nanowire filled inside CNT

(a-b) BF-STEM and ADF-STEM images of an individual W_3O_8 nanowire filled inside CNT; (c) Zoom in ADF-STEM image of the dashed yellow rectangle in (b); (d-e) Corresponding atomic model and simulated ADF-STEM image of (c); (f-g) Intensity line profiles along the perpendicular and parallel to axial directions of the CNT (1 Å=0.1 nm)

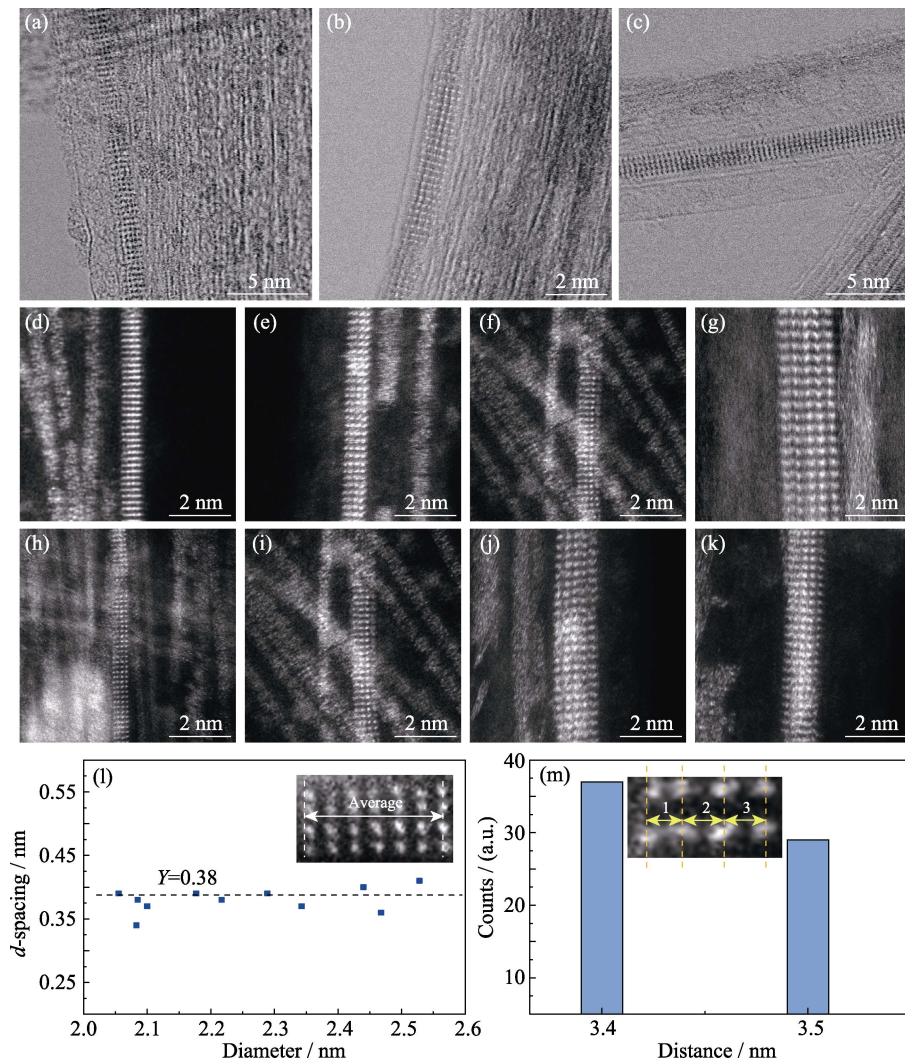


图 5 两种直径 W_3O_8 链的 ADF-STEM 表征分析

Fig. 5 ADF-STEM analyses of W_3O_8 nanowires with different diameters

(a-k) ADF-STEM images of W_3O_8 nanowires with different diameters; (l, m) Distance distributions of the W_3O_8 nanowire parallel and perpendicular to the axial of the CNT

3 结论

本研究提出了一种以碳纳米管为生长模板, 采用溶液法填充和真空热分解化学反应自下而上地合成高纯度氧化钨纳米线的方法。采用该方法在碳管内限域生长的主要产物为一维亚氧化物 W_3O_8 纳米线, 其典型线宽为 1.23~1.93 nm, 对应 4~5 列钨氧原子链, 长度可达数十微米。为了保证一定的填充率, 目前所采用的后处理办法对附着在管壁外的过量前驱体的去除效果差, 需要更进一步的挖掘与探索。该方法为氧化钨纳米线的合成提供了一种新的思路, 同时也为 WS_2 纳米带的生长提供了一种更为安全的前驱体。此外, 该合成方法可以为探索独立存在的 W_3O_8 纳米线的物理和化学性质提供便利。

参考文献:

- [1] CHOI H G, JUNG Y H, KIM D K. Solvothermal synthesis of tungsten oxide nanorod/nanowire/nanosheet. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(6): 1684–1686.
- [2] SHIM H S, KIM J W, SUNG Y E, *et al.* Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93**(12): 2062–2068.
- [3] 饶峰, 汪建勋, 韩高荣. 电子束蒸发制备氧化钨、氧化镍薄膜的电致变色性能. *材料科学与工程学报*, 2004, **22**(5): 683–687.
- [4] WANG S F, FAN W R, LIU Z C, *et al.* Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(2): 191–212.
- [5] MOVLAEE K, PERIASAMY P, KRISHNAKUMAR T, *et al.* Microwave-assisted synthesis and characterization of WO_x nanostructures for gas sensor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **762**: 745–753.
- [6] SOLIS J, SAUKKO S, KISH L, *et al.* Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide. *Thin Solid Films*, 2001, **391**(2): 255–260.
- [7] WANG F Y, SONG L F, ZHANG H C, *et al.* One-dimensional metal-oxide nanostructures for solar photocatalytic water-splitting. *Journal of Electronic Materials*, 2017, **46**(8): 4716–4724.
- [8] QUAN H, GAO Y, WANG W. Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, **7**(4): 817–838.
- [9] LEE J, JO C S, PARK B. Simple fabrication of flexible electrodes with high metal-oxide content: electrospun reduced tungsten oxide/carbon nanofibers for lithium ion battery application. *Nanoscale*, 2014, **6**: 10147–10155.
- [10] MIGAS D B, SHAPOSHNIKOV V L, BORISISENKO V E. Tungsten oxides. II. The metallic nature of Magnéli phases. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**(9): 093714–1–6.
- [11] HUANG X, ZHAI H J, LI J, *et al.* On the structure and chemical bonding of tri-tungsten oxide cluster $W_3O_n^-$ and W_3O_n ($n=7-10$): W_3O_8 as a potential model for O-deficient defect sites in tungsten oxides. *Journal of Physics and Chemistry A*, 2006, **110**: 85–92.
- [12] QIN Y X, XIE W W, LIU Y, *et al.* Thermal-oxidative growth of aligned $W_{18}O_{49}$ nanowire arrays for high performance gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, **223**: 487–495.
- [13] CHATTEN R, CHADWICK A V, ROUGER A, *et al.* The oxygen vacancy in crystal phases of WO_3 . *Journal of Physics and Chemistry B*, 2005, **109**: 3146–3156.
- [14] ZHENG H D, OUJ Z, STRANO M S, *et al.* Nanostructured tungsten oxide-properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(12): 2175–2196.
- [15] WANG F G, VALENTIN D C, PACCHIONI G. Semiconductor-to-metal transition in WO_{3-x} : nature of the oxygen vacancy. *Physical Review B*, 2011, **84**(7): 073103–1–3.
- [16] WANG S F, FAN W E, LIU Z C, *et al.* Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**: 191–212.
- [17] HE T, YAO J N. Photochromic materials based on tungsten oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**: 4547–4557.
- [18] VEMURIER S, BHARATHI K K, GULLAPLI S K, *et al.* Effect of structure and size on the electrical of nanocrystalline WO_3 films. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2006, **2**(9): 2623–2628.
- [19] POLACZEK A, PEKATA M, OBUSZKO Z, *et al.* Magnetic susceptibility and thermoelectric power of tungsten intermediary oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1994, **6**: 7909–7919.
- [20] HU R, WU H S, HONG K Q. Growth of uniform tungsten oxide nanowires with small diameter via a two-step heating process. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **306**(2): 395–399.
- [21] BAEK Y, YONG K. Controlled growth and characterization of tungsten oxide nanowires using thermal evaporation of WO_3 powder. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(3): 1213–1218.
- [22] VADDIRAJU S, CHANDRASEKARAN H, SUNKARA M K. Vapor phase synthesis of tungsten nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(36): 10792–10793.
- [23] MIAO B, ZENG W, HUSSAIN S, *et al.* Large scale hydrothermal synthesis of monodisperse hexagonal WO_3 nanowire and the growth mechanism. *Materials Letters*, 2015, **147**: 12–15.
- [24] ZHOU J, YAN Y, ZHANG C Y. A low-temperature solid-phase method to synthesize highly fluorescent carbon nitride dots with tunable emission. *Chemical Communication*, 2013, **49**: 8605–8607.
- [25] GUO C, YIN S, YAN M, *et al.* Morphology-controlled synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanostructures and their near-infrared absorption properties. *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**(8): 4763–4771.
- [26] CHAKRAPANI V. Modulation of stoichiometry, morphology and composition of transition metal oxide nanostructure through hot wire chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*, 2006, **31**(1): 17–25.
- [27] WU C M, NASEEM S, CHOU M H, *et al.* Recent advance in tungsten oxide based materials and their applications. *Frontier in Materials*, 2019, **6**: 49–1–17.
- [28] DAI T T, DENG Z H, MENG G, *et al.* Controllable synthesis and gas sensing properties of bridged tungsten oxide nanowires. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, **37**(10): 1911036–1–11.
- [29] LI Y, BANDO Y, GOLBERG D. Quasi-aligned single-crystalline $W_{18}O_{49}$ nanotubes and nanowires. *Advanced Materials*, 2003, **15**(15): 1294–1296.
- [30] GUANG C X, OUYANG S X, LI P, *et al.* Ultrathin $W_{18}O_{49}$ nanowires with diameter below 1 nm: synthesis, near-infrared absorption, photoluminescence, and photochemical reduction of carbon dioxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(10): 2395–2399.
- [31] GU H X, GUO C S, ZHANG S H, *et al.* Highly efficient, near-infrared and visible light modulated electrochromic devices based on polyoxometalates and $W_{18}O_{49}$ nanowires. *ACS Nano*,

- 2018, **12(1)**: 559–567.
- [32] IJIMA S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, 1991, **354(7)**: 56–58.
- [33] NIE C, GALIBERT A M, SOULA B, *et al.* A new insight on the mechanisms of filling closed carbon nanotubes with molten metal iodides. *Carbon*, 2016, **110**: 48–50.
- [34] ANOSHKIN I V, TALYZIN A V, NASIBULIN A G, *et al.* Coronene Encapsulation in single-walled carbon nanotubes: stacked columns, peapods, and nanoribbons. *ChemPhysChem*, 2014, **15(8)**: 1660–1665.
- [35] CHAMBERLAIN T W, BISKUPEK J, RANCE G A, *et al.* Size, structure, and helical twist of graphenenanoribbons controlled by confinement in carbon nanotubes. *ACS Nano*, 2012, **6(5)**: 3943–3953.
- [36] NAGATA M, SHUKLA S, NAKANISHI Y, *et al.* Isolation of single-wired transition-metal monochalcogenides by carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2019, **19(8)**: 4845–4851.
- [37] HIRAHARA K, SUENAGA K, BANDOW S, *et al.* One-dimensional metallofullerene crystal generated inside single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 2000, **85(25)**: 5384–5387.
- [38] GAO H J, KONG Y, CUI D X, *et al.* Spontaneous insertion of DNA oligonucleotides into carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2003, **3(4)**: 471–473.
- [39] 王治宇, 赵宗彬, 邱介山. 碳纳米管填充技术研究. *化学进展*, 2006, **5(18)**: 564–571.
- [40] GAUTAM U K, COSTA P M, BANDO Y, *et al.* Recent developments in inorganically filled carbon nanotubes: successes and challenges. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2010, **11(5)**: 054501.
- [41] ANDREI A E, NIKOLAY S F, NIKOLAY I V, *et al.* Size-dependent structure relation between nanotubes and encapsulated nanocrystal. *Nano Letters*, 2005, **17**: 805–810.
- [42] SCHNIZLER M C, OLIVEIRA M M, UGARTE D, *et al.* One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. *Chemical Physics Letters*, 2003, **381**: 541–548.
- [43] HOU P X, LIU C, CHENG H M. Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 2008, **46(15)**: 2003–2025.
- [44] AJAYAN P, EBBESEN T, ICHIHASHI T, *et al.* Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, 1993, **362(6420)**: 522–525.
- [45] 张莹莹, 张锦. 共振增强拉曼光谱技术在单壁碳纳米管表征中的应用. *化学学报*, 2012, **70(22)**: 2293–2305.
- [46] 卢东昱, 陈建, 周军, 等. 氧化钨纳米线结构相变的拉曼光谱研究. *光散射学报*, 2006, **18(2)**: 121–123.
- [47] LI L J, LIN T W, DOIG J, *et al.* Crystal-encapsulation-induced band-structure change in single-walled carbon nanotubes: photoluminescence and Raman spectra. *Physical Review B*, 2006, **74(24)**: 245414.
- [48] WANG Z Y, ZHAO K K, LI H, *et al.* Ultra-narrow WS₂ nanoribbons encapsulated in carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21(1)**: 171–180.
- [49] PENNYCOOK S. Z-contrast STEM for materials science. *Ultra-microscopy*, 1989, **30(1/2)**: 58–69.