

基于 MoS_2 /沸石咪唑酯骨架-67 异质结构提高 SERS 检测性能*

李滨江[#] 张禹晨[#] 李威 王雪华[†]

(中山大学物理学院, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

(2025 年 3 月 29 日收到; 2025 年 4 月 20 日收到修改稿)

地球上丰富的二硫化钼 (MoS_2) 作为一种有前景的表面增强拉曼光谱 (SERS) 基底引起了人们的广泛关注, 但由于其半导体特性而限制了其发展. 因此, 本文设计了一种 MoS_2 /沸石咪唑酯骨架-67 (ZIF-67) 异质结构作为 SERS 基底, 该基底具有优异的灵敏度, 增强因子可达 6.68×10^6 . 此外, 利用 MoS_2 /ZIF-67 对胆红素进行无标记检测, 检测限低至 10^{-10} mol/L. 同时, 该基底暴露在空气中 4 个月后, SERS 性能基本保持不变, 表明该基底具有较高的稳定性和可重复使用性. 该基底优秀的性能主要是由于 MoS_2 的垂直分布结构能暴露出更多的活性位点. 同时, ZIF-67 具有较大的比表面积和丰富的孔洞结构, 这也为分子提供了大量的吸附位点. 此外, 内部电荷转移诱导了高比例稳定 1T 相的形成, 从而提高了电导率. 本文为合理设计用于高灵敏 SERS 检测的无贵金属材料提供了有价值的参考.

关键词: 表面增强拉曼光谱, 二硫化钼, ZIF-67, 异质结构

PACS: 74.25.nd, 81.07.-b

DOI: 10.7498/aps.74.20250410

CSTR: 32037.14.aps.74.20250410

1 引言

异质结构中的材料集成是现代材料研究的支柱, 它使半导体材料能够应用于催化、储能和传感^[1-7]. 不同材料之间的界面可以产生新的功能, 这在实际应用中也很重要^[8,9]. 然而, 设计低成本、高稳定性和高便利性的高效多功能异质结构材料仍然是一个巨大的挑战.

MoS_2 等二维半导体因其储量丰富、化学稳定性高、催化性能突出而受到广泛关注^[10,11]. 然而, 天然 MoS_2 主要是 2H 半导体相, 其表面增强拉曼光谱 (SERS) 性能受到限制, 因为活性位点通常仅存在于边缘^[12,13]. 此外, MoS_2 的不规则团聚会导

致性能下降, 使得天然半导体材料不符合实际应用要求^[12]. 此外, 由于 S 和 Mo 原子在其晶体结构中排列的方式多种多样, 这使得 MoS_2 具有多态性^[14]. 这一特性赋予了 MoS_2 独特的结构和电子性能. 1T 相 MoS_2 具有金属性质, 其电子导电性比半导体 2H- MoS_2 高出约 10^5 倍^[15]. 然而, 由于 1T- MoS_2 的热不稳定性, 很难直接合成, 而且它在自然环境中也不稳定, 这大大限制了它的实际应用. 因此, 需要找到一种能够有效地提高 1T- MoS_2 稳定性的方法. 耦合界面的建立是调控电子转移、暴露更多活性位点和诱导形成高百分比稳定 1T 相以改善 MoS_2 性能的有效方法^[16,17].

金属有机骨架 (MOFs) 是构建高效 SERS 基底的理想材料, 由金属和有机连接体组装而成, 具

* 国家自然科学基金 (批准号: 12334017, 12374326) 和国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA1400800) 资助的课题.

[#] 同等贡献作者.

[†] 通信作者. E-mail: wangxueh@mail.sysu.edu.cn

有可调节的孔结构、均匀分布的金属节点和多种配位环境^[18,19]. 在各种 MOF 材料中, 沸石咪唑酯骨架 (ZIFs) 因具有规则多面体结构、均匀性和小尺寸等突出性能而受到广泛关注, 同时它还保持了 MOF 材料的优点^[20-22]. 此外, 它还可以作为一个基底, 用于承载其他材料. 因此, MoS_2 和沸石咪唑酯骨架-67(ZIF-67) 的组合增加了活性中心的数量并提高了电导率, 从而进一步增强了 SERS 性能.

在这项工作中, 我们提出了一种简单的方法来合成 $x\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 异质结构. 为检验其检测性能, 对一种临床上常见的代谢废物——胆红素进行检测. 由于过量的游离胆红素会导致肝脏疾病、脑损伤, 随着其在身体器官里的积累甚至会导致死亡. 而低胆红素浓度与某些并发症有关, 如糖尿病和心血管疾病. 因此, 准确监测胆红素浓度对胆红素诱发性疾病的诊断具有重要意义^[23]. 由于胎牛血清与人血清中的化学环境相似, 因此该底物被用于灵敏、无标记的胎牛血清中的胆红素检测, 其检出限低至 10^{-10} mol/L, 说明该基底材料具备一定的临床检验潜能. $x\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的出色性能主要来源于以下几个方面: 1) ZIF-67 具有较大的比表面积和丰富的微孔结构, 为探针分子提供了大量的吸附位点; 2) MoS_2 的排布呈更加垂直分散的结构, 这种结构更有利于活性位点的暴露; 3) 合成的 MoS_2 具有稳定的 $1T$ 相, 自由载流子浓度增加, 局域表

面等离激元共振扰动更强, 这有利于电磁增强. 因此, $x\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 作为 SERS 基底具有高灵敏度. 本工作报道了一种制备非贵金属 SERS 基底的新方法, 这将促进二维过渡金属材料在检测、临床等领域的发展.

2 样品制备与表征方法

2.1 实验材料

本文所用实验材料有四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, $\geq 99.5\%$ 、硫脲 $(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)$, $\geq 99\%$ 、2-甲基咪唑 (2-MI)、硝酸钴六水合物 $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$, 99.99% 、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, $\geq 99\%$)、罗丹明 6G(R6G)、牛血清白蛋白 (BSA, 96%)、胆红素、去离子水, 上述所有试剂均从 Sigma Aldrich 公司购买. 所有试剂都是直接使用, 未经过进一步纯化.

2.2 ZIF-67, MoS_2 和 $x\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的制备

图 1 为 ZIF-67, MoS_2 和 $x\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的合成流程示意图. 要制备 ZIF-67, 首先将 7 g 2-MI 和 0.7 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别加入 200 mL 和 10 mL 去离子水中, 搅拌 5 min. 然后向 10 mL 去离子水中加入 0.4 g CTAB. 将上述三种溶液混合之后, 搅拌过夜. 将产物离心并用乙醇清洗三次, 最后放置于真空干燥箱中干燥.

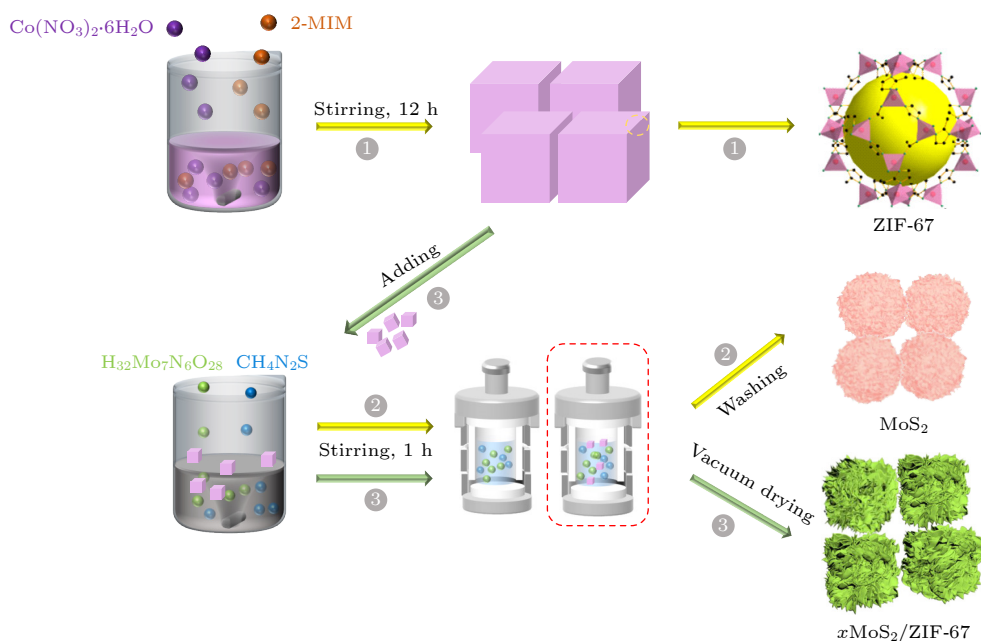


图 1 ZIF-67, MoS_2 和 $x\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的合成流程示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the synthesis of ZIF-67, MoS_2 and $x\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$.

MoS₂ 采用水热法合成, 将 0.15 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 和 0.2 g NH₂CSNH₂ 溶于 40 mL 去离子水中, 搅拌 1 h. 将上述溶液置于反应釜中, 200 °C 加热 18 h. 反应之后离心并且用乙醇和水清洗三次, 最后在 60 °C 的环境下干燥 24 h.

*x*MoS₂/ZIF-67 的合成也是采用水热法, *x* 代表加入的 MoS₂ 的量 (*x* = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mmol). 先将一定量的 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 和 NH₂CSNH₂ 按比例溶于 40 mL 去离子水中, 然后往上述溶液中加入 0.5 g ZIF-67 粉末, 搅拌 1 h 后放入反应釜, 200 °C 加热 18 h. 反应之后离心并且用乙醇和水清洗三次, 最后在 60 °C 的环境下干燥 24 h.

2.3 表征方法

利用 X 射线粉末衍射 (Rigaku D/Max 3C XRD) 对制备的样品进行了结构和几何分析, 利用 Cu Kα 辐射 ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) 在 5°—80° (2 θ) 范围内采集数据, 步长为 0.02°. 采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7800F) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100HR) 对制备的样品进行了表面形貌、微纳结构分析和元素分析. 利用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo ESCALAB 250) 进行了表面化学成分分析. 利用拉曼系统 (Renishaw inVia Raman) 在 514.5 nm (2.41 eV) 激光下检测 SERS 光谱. 利用傅里叶变换红外光谱仪 (Bruker FT-IR model Tensor 27) 对官能团进行了表征.

3 结果和讨论

3.1 MoS₂, ZIF-67 和 *x*MoS₂/ZIF-67 的表征

如图 2(a) 所示, 对样品进行 XRD 测试以揭示 *x*MoS₂/ZIF-67 异质结构的相结构. MoS₂ 的 (002),

(100), (103) 和 (110) 晶面分别由 13.9°, 33.4°, 39.5° 和 58.7° 处的峰表示 (JCPDS 卡号 37-1492)^[24]. ZIF-67 在 5°—20° 范围内的 (011), (002), (112), (022), (013) 和 (222) 晶面的峰与之前报道的数据相匹配, 表明 ZIF-67 已被有效合成^[25]. 在 *x*MoS₂/ZIF-67 中观察到的主要 XRD 峰与 MoS₂ 一致. 同时, *x*MoS₂/ZIF-67 异质结构的额外峰来源于 ZIF-67. 进一步观察到, 衍射峰随着 MoS₂ 量的增加而变宽和变弱. 这表明晶粒尺寸减小, 结构紊乱^[26].

收集拉曼光谱以确认 MoS₂, ZIF-67 和 *x*MoS₂/ZIF-67 复合材料的结构并进一步了解其振动特性. 图 2(b) 显示的位于 378.39 cm⁻¹ 和 407.44 cm⁻¹ 的峰源自 2H-MoS₂ 的 *E*_{2g}¹ 和 *A*_{1g} 模式^[27]. 根据文献^[28] 报道, ZIF-67 在 120 cm⁻¹, 175 cm⁻¹, 260 cm⁻¹, 314 cm⁻¹, 422 cm⁻¹, 690 cm⁻¹, 1143 cm⁻¹, 1175 cm⁻¹ 和 1455 cm⁻¹ 处表现出明显的振动模式. 在 *x*MoS₂/ZIF-67 复合材料中, 位于 144 cm⁻¹, 232 cm⁻¹, 283 cm⁻¹ 和 336 cm⁻¹ 的峰分别与 *J*₁, *J*₂, *E*_{1g} 和 *J*₃ 声子模有关, 证实了复合材料中存在 1T 相的 MoS₂^[29]. 以上结果证明了 *x*MoS₂/ZIF-67 异质结构的成功合成.

傅里叶变换红外光谱可以反映样品的表面官能团. 如图 2(c) 所示, ZIF-67 的峰主要归因于配体 2-甲基咪唑. 在 ZIF-67 中, 1510 cm⁻¹ 和 600 cm⁻¹ 之间的带可归因于咪唑环弯曲和拉伸模式, 1577 cm⁻¹ 处的带与 C=C 拉伸振动的拉伸模式有关^[30]. 此外, 1410 cm⁻¹, 1298 cm⁻¹ 和 1140 cm⁻¹ 处的主峰与 C=N 拉伸、C—N 拉伸和 C—H 弯曲引起的振动有关, 所有这些都与咪唑环的振动有关^[31]. Co—N 配位键属于 753—500 cm⁻¹ 范围内的峰. 3135 cm⁻¹ 和 2924 cm⁻¹ 处的峰表明 ZIF-67 的特征是 2-甲基咪唑的脂肪族和芳香族 C—H 伸缩模式^[32]. 在 581 cm⁻¹ 处有一个峰, 这是由于 MoS₂ 中 Mo—S 键

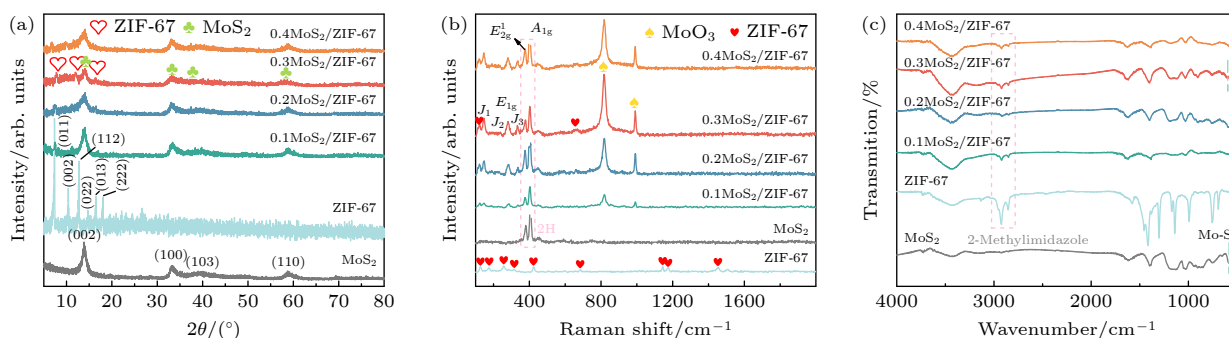


图 2 MoS₂, ZIF-67 和 MoS₂/ZIF-67 的 (a) XRD 图、(b) 拉曼光谱和 (c) 傅里叶变换红外光谱

Fig. 2. (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, and (c) FT-IR spectra of MoS₂, ZIF-67 and MoS₂/ZIF-67.

的伸缩振动造成的, 在 3131 cm^{-1} 和 1406 cm^{-1} 处的明显吸收带是 —NH_2 基团伸缩振动的结果^[33]. Mo—O 伸缩的振动由 $800\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$ 处的峰表示^[34]. 上述所有谱带在 $x\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 中都得到了很好的呈现, 这进一步验证了 $x\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的成功制备.

SEM 和 TEM 用于表征图 3 中样品的形貌和微观结构. 如图 3(a) 和图 3(d) 所示, 纯 MoS_2 材料存在明显的团聚现象. 而 ZIF-67 在图 3(b) 和图 3(e) 中展现出明确的立方体形状和光滑的表面. 与纯 MoS_2 纳米花相比, $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 中 MoS_2 的形态是分散的, MoS_2 纳米片均匀紧密地生长在 ZIF-67 表面上, 如图 3(c) 所示, 表明 ZIF-67 可以有效地防止 MoS_2 纳米片材的聚集. ZIF-67 独特的孔洞结构有效地限制了 MoS_2 的生长, 其较小的纳米尺寸增加了 MoS_2 边缘的活性位点数量^[35]. 此外, ZIF-67 具有大的表面积、高孔隙率和结构柔性, 可以在

合成后用作 MoS_2 的导电通路, 解决了低边缘活性位点、低电导率和与纯 MoS_2 ($2H$ 相) 相关的问题. 如图 3(f) 所示, $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的 TEM 图像清楚地显示了其异质结构. 如图 3(g) 所示, 上方 ZIF-67 表面上的纳米片的晶面间距为 0.62 nm , 对应于 $2H$ 相 MoS_2 的 (002) 晶面; 而下方纳米片的晶面间距为 0.95 nm , 对应于 $1T$ 相 MoS_2 的 (002) 晶面. 如图 3(h) 所示, 可以明显地看到图中左上角区域 $1T$ 相 MoS_2 的三角形点阵区和右下角区域 $2H$ 相 MoS_2 的蜂窝点阵区. 并且, 还可以在 $1T$ 相和 $2H$ 相之间的界面观察到部分缺陷, 这些缺陷是由于不同晶型之间的晶格失配而产生的^[36]. 此外, 基面上的 Mo 原子从 A 到 B 的 Mo—Mo 距离为 0.25 nm , 从 A 到 C 的 Mo—Mo 距离为 0.31 nm , 从 A 到 D 的 Mo—Mo 距离为 0.54 nm , 也可以证明 $1T$ 相 MoS_2 的形成^[37]. HR-TEM 结果进一步证实

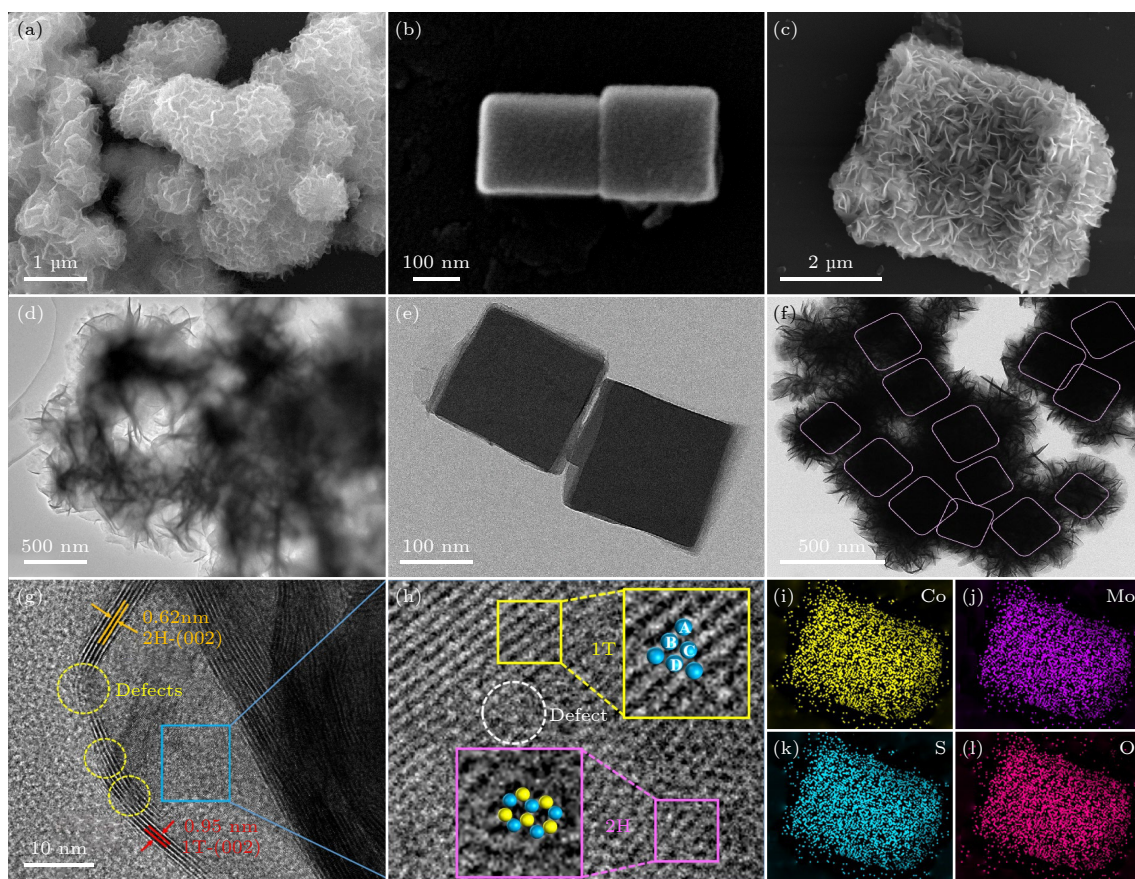


图 3 基底的 SEM, TEM 和 EDS 图 (a) MoS_2 , (b) ZIF-67 和 (c) $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的 SEM 图像; (d) MoS_2 , (e) ZIF-67 和 (f) $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的 TEM 图像; (g) $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的 HRTEM; (h) 图 (g) 中蓝色矩形区域放大后的图片; (i)–(l) Co, Mo, S, O 的 EDS 元素映射图

Fig. 3. SEM images of (a) MoS_2 , (b) ZIF-67 and (c) $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$; TEM images of (d) MoS_2 , (e) ZIF-67 and (f) $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$; (g) HRTEM of $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$; (h) magnified domains of the blue rectangle; (i)–(l) EDS element mapping images of Co, Mo, S and O.

了包裹在 ZIF-67 上的 MoS_2 纳米片. 此外, 图 3(i)–(l) 显示了基于能量色散谱 (EDS) 映射的元素组成, Co, Mo, S 和 O 在 $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 复合材料中同时均匀存在.

通过使用高分辨率 XPS, 进一步阐明了原子之间的电子相互作用. 图 4(a) 显示 MoS_2 中 Mo $3d_{3/2}$ 和 Mo $3d_{5/2}$ 的结合能分别为 232.88 eV 和 229.69 eV, 一个额外的峰 (226.91 eV) 是由 Mo—S 键引起的 [12,38]. 根据 $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的高分辨率 Mo $3d$ 光谱, 发现 Mo 原子处于 +4, +5 和 +6 价态. 232.9 eV 和 229.6 eV 处的峰值对应于 $1T\text{-MoS}_2$. 值得注意的是, 与 MoS_2 相比, 这些峰明显向较低的结合能偏移, 这表明电子从 Co 转移到 Mo [12]. 经计算, $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 中的 $1T$ 相含量约为 68%, 这是 ZIF-67 纳米立方体与 MoS_2 复合的协同效应的结果. 下面进行更详细的分析, 在三角棱柱配位 (D_{3h}) $2H$ 相 MoS_2 中, Mo d 轨道由 d_{z^2} (a_1'), $d_{x^2-y^2, xy}$ (e') 和 $d_{xz, yz}$ (e'') 三个轨道组成. 而在八面体配位 (O_h) $1T$ 相 MoS_2 中, Mo d 轨道分裂为 $d_{xy, xz, yz}$ (t_{2g}) 和 d_{z^2, x^2-y^2} (e_g) 轨道 [39,40]. 在 MoS_2 的 $2H$ 相中, Mo 的两个 d 电子

将填充较低的 a_1' 轨道, 在 MoS_2 在 $1T$ 相中, t_{2g} 轨道将占据较低的轨道 [30]. 根据 XPS 分析, ZIF-67 与 MoS_2 的复合可以为 Mo 位点提供额外的电子, 而较低的 MoS_2 轨道则被额外的电子占据, 在这个过程中, 晶格将失去结构稳定性, 导致 Mo $4d$ 轨道的重组, 进而导致结构转变为稳定的 $1T$ 相 [15,41]. 由于暴露于空气时其表面不可避免地发生氧化, Mo 元素表现出高氧化态 [42]. 同时, 226.80 eV 处的峰可以归于 Co—S 键 [43,44]. 由于 MoS_2 和 ZIF-67 粒子具有强烈的电子相互作用, $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 异质结构相对于纯 MoS_2 的 $\text{Mo}^{4+} 3d_{3/2}$ 显示出蓝移, 进一步证明异质结构的形成提高了电导率 [45]. $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的 Co $2p$ 光谱显示, Co—S 中的 Co^0 和 Co^{2+} 的结合能分别为 (793.75 eV, 778.36 eV) 和 (795.08 eV, 779.68 eV), 如图 4(b) 所示. 此外, 在 806.95 eV 和 787.65 eV 处的峰与 Co^{2+} 的卫星特征峰一致 [46]. 与 ZIF-67 相比, $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的 Co $2p$ 峰明显左移, 这表示异质结构中存在强相互作用. 与 MoS_2 相比, $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 具有更大的边缘 S^{2-} 峰面积比, 这是由于 ZIF-67 作为 MoS_2

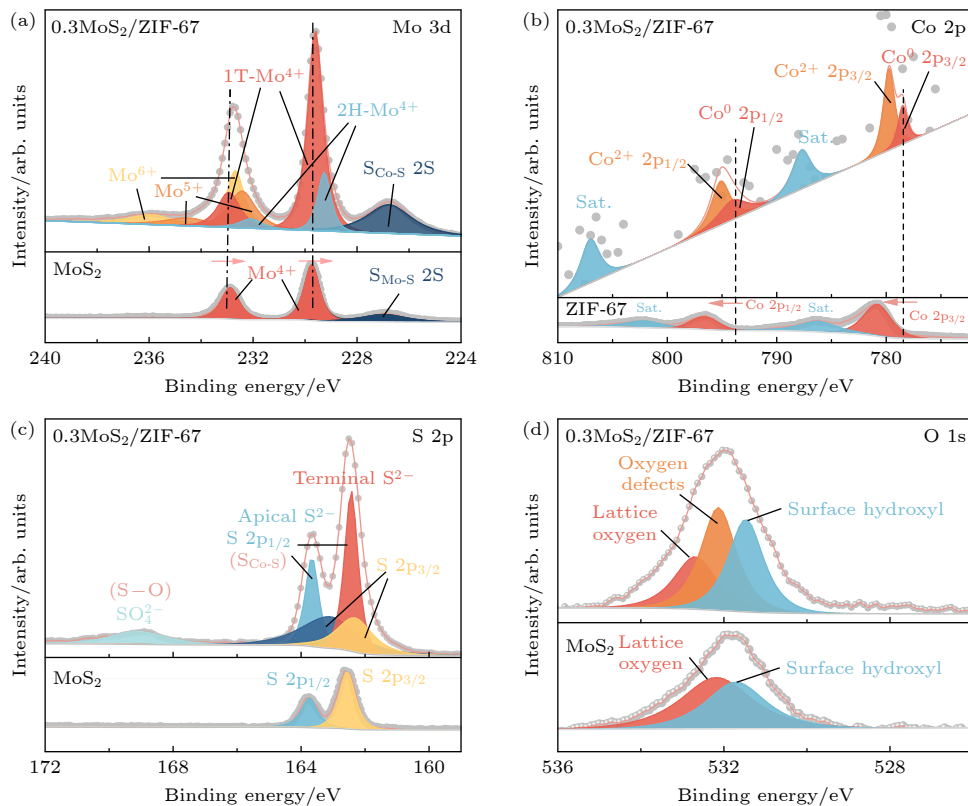


图 4 基底的 XPS 图 (a), (c), (d) MoS_2 和 $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的 (a) Mo $3d$ 谱、(c) S $2p$ 谱和 (d) O $1s$ 谱; (b) ZIF-67 和 $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的 Co $2p$ 谱
Fig. 4. (a) Mo $3d$ spectrum, (c) S $2p$ spectrum and (d) O $1s$ spectrum of MoS_2 and $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$; (b) Co $2p$ spectrum of ZIF-67 and $0.3\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$.

的载体有效地避免了 MoS₂ 团聚, 促使 MoS₂ 暴露出更多的边缘活性位点 (图 4(c)). 如图 4(d) 所示, 0.3MoS₂/ZIF-67 中晶格氧、表面氢氧化物和氧缺陷的 O 1s 光谱被分为三个峰 [30,47].

3.2 SERS 性能检测

有机染料是水中常见的污染物, 为了评估 0.3MoS₂/ZIF-67 异质结构的 SERS 性能, 使用了染料分子作为探针. 如图 5(a) 所示, 在所有基底上都观察到了 R6G 分子特有的 SERS 峰. R6G 的拉曼振动特征峰位于 1653 cm⁻¹, 1363 cm⁻¹, 772 cm⁻¹ 和 613 cm⁻¹ 附近, 分别与芳香族 C—C 伸缩模、黄原烯环伸缩模、平面外 C—H 弯曲模和平面内 C—C—C 弯曲模吻合良好 [48]. MoS₂ 和 ZIF-67 对 R6G 的拉曼光谱增强几乎没有影响. 然而, 对于 *x*MoS₂/ZIF-67 基底, 1653 cm⁻¹ 处的峰值强度显著增加. 计算出 MoS₂, ZIF-67 和 0.3MoS₂/ZIF-67 的增强因子 (EF) 分别为 3.29×10^4 , 1.17×10^4 和 6.68×10^6 .

由于 0.3MoS₂/ZIF-67 底物具有良好的 SERS 增强和富集能力, 检测限 (LOD) 与 EF 互补, 可以

定量表征 SERS 底物的传感能力 (图 5(b)). 拉曼光谱的强度随着浓度的降低而逐渐降低, 因为在较低浓度的 R6G 溶液中, 只有较少的 R6G 分子吸附在 0.3MoS₂/ZIF-67 底物上. R6G 的最低检测限 (LOD) 为 10⁻¹¹ mol/L (信噪比大于 3). 图 5(c) 是拉曼光谱 1653 cm⁻¹ 处的峰强度与 R6G 对数浓度的关系图, 拉曼强度与 R6G 对数浓度在 10⁻³—10⁻¹¹ mol/L 范围内呈较好的线性关系. 校准曲线的方程为 $I = 1633 \pm 93(\lg C) + (942 \pm 523)$, 相关系数为 0.98. 因此, 本研究中构建的 0.3MoS₂/ZIF-67 基底具有相对较宽的线性范围和较低的检测限.

图 5(d) 评估了 0.3MoS₂/ZIF-67 作为 SERS 基底的可重复性. 随机选择 20 个点, SERS 光谱的强度变化可以忽略不计, 相对标准偏差 (RSD) 为 7.4%, 说明该基底具有良好的可重复性. 图 5(e) 展示了各个循环后 R6G 在基底上的 SERS 光谱. 经过四个循环后, 在 0.3MoS₂/ZIF-67 基底上的拉曼光谱强度保持不变, 说明该基底的循环性很好. 如图 5(f) 所示, 0.3MoS₂/ZIF-67 基底在四个月份后依然能保持稳定的检测性能, 说明该基底稳定性较好.

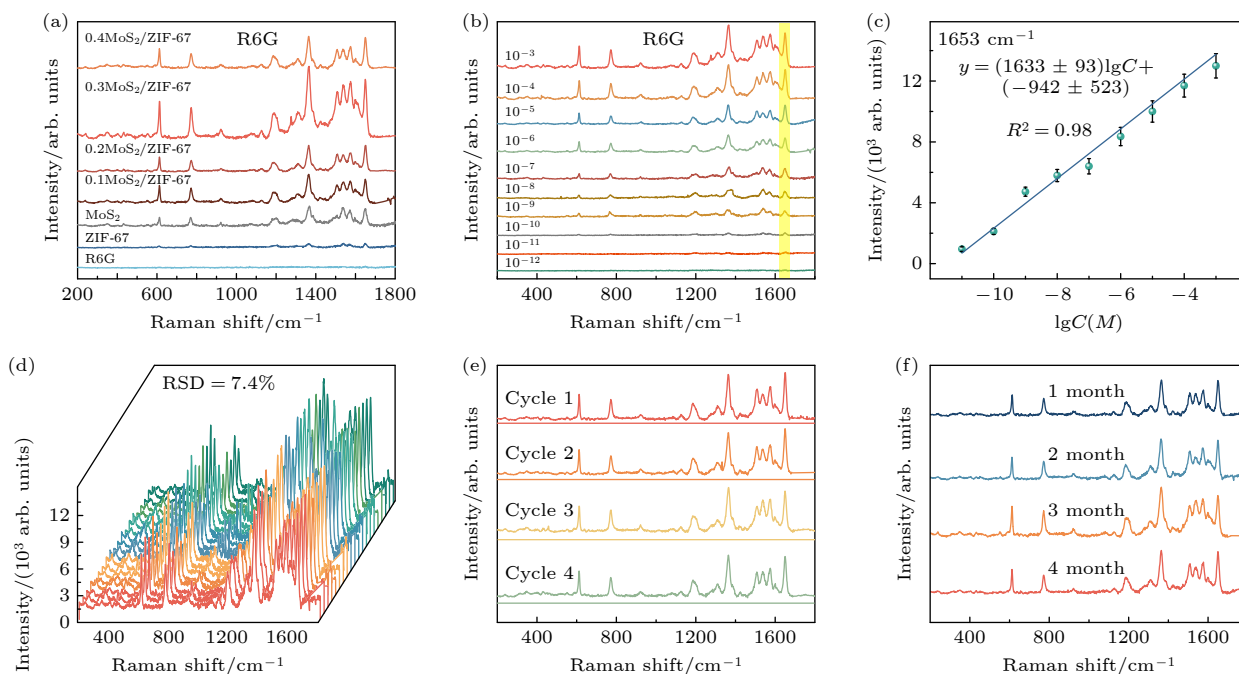


图 5 基底的拉曼光谱和 SERS 性能图 (a) R6G(10⁻³ mol/L) 吸附在 MoS₂, ZIF-67 和 *x*MoS₂/ZIF-67 上的 SERS 谱图; (b) 0.3MoS₂/ZIF-67 基底上不同浓度 R6G 的 SERS 光谱; (c) 1653 cm⁻¹ 处 SERS 强度与对数浓度的线性关系; (d) 0.3MoS₂/ZIF-67 的可重复性、(e) 循环性和 (f) 稳定性表征

Fig. 5. (a) SERS spectra of R6G (10⁻³ mol/L) adsorbed on MoS₂, ZIF-67 and *x*MoS₂/ZIF-67; (b) SERS spectra of R6G of various concentrations enhanced by 0.3MoS₂/ZIF-67; (c) linear relationship of SERS intensities at 1653 cm⁻¹ versus logarithm of concentration; (d) reproducibility, (e) cyclicity and (f) stability of 0.3MoS₂/ZIF-67.

3.3 SERS 性能的增强机制

进一步研究了合成的 MoS_2 , ZIF-67 和 $x\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的电导率的差异. 在丰富的表面空位缺陷态的帮助下, 基底和分子之间的电子跃迁将增加. 通常, 电子确实会从具有高 E_F 的半导体迁移到具有低 E_F 的另一个半导体^[48,49] 与 ZIF-67 相比, MoS_2 表面的 E_F 较低. 通过这种方式, 电子很可能从 ZIF-67 流向 MoS_2 , 这与 XPS 的结果一致. 此外, 异质结中的电子分布受到材料之间内置电场的影响, 这是不同功函数的结果^[50]. 图 6 为 SERS 增强机制的示意图. 在 R6G-0.3 $\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 体系中, 在 514 nm (2.41 eV) 激光的激发下, 根据 Lombardi 提出的半导体-分子体系拉曼增强极化张量的表达式:

$$\alpha = \alpha_A + \alpha_B + \alpha_C, \quad (1)$$

其中 α_A 项只允许存在完全对称的拉曼线, 而这在 SERS 光谱中是很少观察到的, α_B 项和 α_C 项分别是分子到半导体和半导体到分子的电荷转移跃迁的贡献^[51]. 图 6 展示了 $\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 与 R6G 分子之间的电荷转移过程. 根据体系中热力学可行的过程, 半导体与分子之间的电子跃迁可以有效增大分子极化张量和拉曼散射强度. 图中路径①所示,

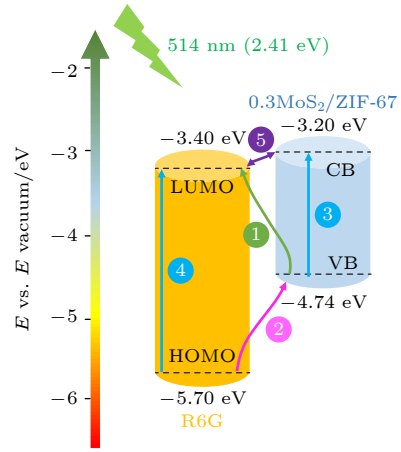


图 6 R6G-0.3 $\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的能级和电荷转移示意图

Fig. 6. Diagram of the energy level and charge transfer in the R6G-0.3 $\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$.

激子电子从价带 (valence band, VB) 态转移到分子的最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级. 图中路径②所示, 电子可以从分子的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级跃迁至半导体的 VB 能态. 又由拉曼增强极化张量中 α_B 项的展开式:

$$R_{\text{ICV}}(\omega) = \frac{\mu_{\text{VC}}\mu_{\text{IC}}h_{\text{IV}}\langle i|Q_k|f\rangle}{\left\{\left[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_0\right]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)\right\}\left[(\omega_{\text{IC}}^2 - \omega^2) + \gamma_{\text{IC}}^2\right]\left[(\omega_{\text{VC}}^2 - \omega^2) + \gamma_{\text{VC}}^2\right]}. \quad (2)$$

可知, α_B 项可通过赫兹伯格-泰勒耦合从相邻的容许跃迁中借用强度来增强拉曼强度, 其中 μ_{IC} 是从分子 HOMO 能级跃迁到半导体导带 (conduction band, CB) 能态的偶极矩; μ_{VC} 是与激子跃迁相关的偶极矩; h_{IV} 是赫兹伯格-泰勒耦合项^[52]; Q_k 是系统简正振动模式的位移坐标; i 和 f 是振动态的量子数; ε_0 , ε_1 和 ε_2 分别是环境介电常数、基底的复介电常数的实部和虚部; ω 是入射光的频率; ω_{IC} 对应从 HOMO 到 CB 的频率; ω_{VC} 对应从 VB 到 CB 的频率; γ_{IC} 和 γ_{VC} 分别是 HOMO 到 CB 和从 VB 到 CB 的损耗项. 因此如路径③所示, 电子可以由半导体的 VB 态跃迁至 CB 态. 而路径④是由于 R6G 分子中的电子从 HOMO 能级跃迁到 LUMO 能级 (μ_{mol}), 可以导致分子内激发, 但不直接导致 SERS 信号增强^[53]. 路径⑤说明分子的 LUMO 能级与半导体的 CB 态之间存在光诱导电荷转移. 此外, 0.3 $\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 中还存在更多的金

属 1T 相, 自由载流子增加, 局部表面等离子体共振 (LSPR) 扰动更强, 这有利于电磁增强 (EM). 因此, 电荷转移和 EM 都大大增加了 R6G 分子的拉曼信号.

$\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 的 SERS 性能增强有 4 个原因: 1) 由于比表面积大和微孔丰富, ZIF-67 为分子提供了大量的吸附位点; 2) MoS_2 纳米片在 ZIF-67 纳米立方体上的垂直排列和锚定有利于活性位点的暴露; 3) 通过构建异质结构界面来改变电子结构将有助于加速电荷转移; 4) 通过电子注入工程, Mo 4d 轨道发生重组, 导致从 2H 相变到稳定的 1T, 并提高了其电导率.

3.4 0.3 $\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 基底在胆红素检测中的应用

为了进一步验证 0.3 $\text{MoS}_2/\text{ZIF-67}$ 基底在生化分析领域的应用潜力, 我们通过将游离胆红素

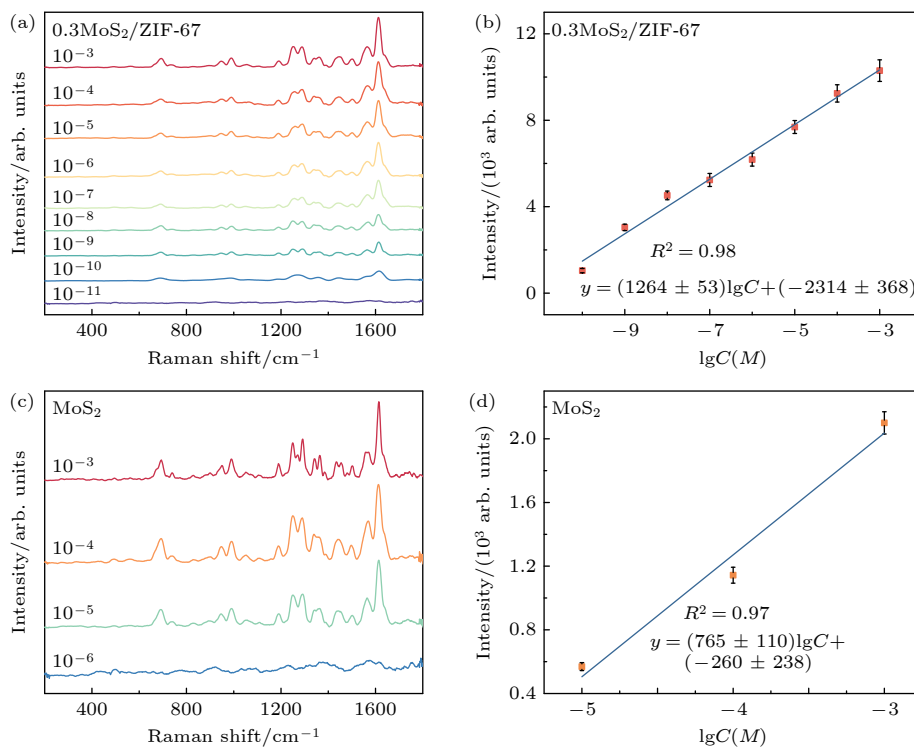


图7 复合后的基底与非复合基底的SERS性能对比图 (a) 不同浓度胆红素在0.3MoS₂/ZIF-67基底上的SERS光谱和 (b) 1614 cm⁻¹处信号强度与胆红素对数浓度的关系; (c) 不同浓度胆红素在MoS₂基底上的SERS光谱和 (d) 1614 cm⁻¹处信号强度与胆红素对数浓度的关系

Fig. 7. SERS spectra of (a) 0.3MoS₂/ZIF-67 and (c) MoS₂ substrates with various concentrations of bilirubin. Plot of the intensity at 1614 cm⁻¹ against the logarithmic concentration of bilirubin in the presence of (b) 0.3MoS₂/ZIF-67 and (d) MoS₂.

直接加入胎牛血清 (FBS) 中, 分别收集了 MoS₂ 和 0.3MoS₂/ZIF-67 基底上胆红素的 SERS 光谱, 如图 7 所示. 对最强峰 (1614 cm⁻¹) 的强度进行定量分析, 胆红素浓度的降低导致峰值的降低. 1614 cm⁻¹ 处的强度与胆红素对数浓度的图显示了线性关系, 在 10⁻¹⁰—10⁻³ mol/L 范围内拟合为 $y = (1264 \pm 53)\log C + (-2314 \pm 368)$ ($R^2 = 0.98$). 0.3MoS₂/ZIF-67 的检测限明显低于 MoS₂, 表明 0.3MoS₂/ZIF-67 具有高灵敏度, 可用于大范围胆红素的定量检测, 具有直接诊断高胆红素血症的潜力.

4 结 论

总之, 本工作成功制备的 MoS₂/ZIF-67 可用于牛血清中微量胆红素的检测, 其检出限可以达到 10⁻¹⁰ mol/L. 这种独特结构的设计提供了足够的内部空间来容纳探针分子并提供了丰富的活性位点, 另外对稳定 1T 相结构也做出了一定的贡献, 进一步提高了半导体材料的 SERS 性能. 本研究构建的结构将为 SERS 基底的设计和开发提供新思路.

感谢中山大学分析测试中心孙晶莹老师和郭琳娜老师在 TEM 测试方面的协助.

参考文献

- [1] Odum E P 1969 *Science* **164** 262
- [2] Guo Y, Liu Y 2022 *J. Geog. Sci.* **32** 23
- [3] Zhang Y, Gao F, Wang D, Li Z, Wang X, Wang C, Zhang K, Du Y 2023 *Coord. Chem. Rev.* **475** 214916
- [4] Li Y, Zhang J, Chen Q, Xia X, Chen M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2100855
- [5] Hou H, Anichini C, Samorì P, Criado A, Prato M 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2207065
- [6] Li J, Chen C, Lv Z, Ma W, Wang M, Li Q, Dang J 2023 *J. Mater. Sci. Technol.* **145** 74
- [7] Gong C, Li W, Lei Y, He X, Chen H, Du X, Fang W, Wang D, Zhao L 2022 *Composites Part B* **236** 109823
- [8] Reyren N, Thiel S, Caviglia A D, Kourkoutis L F, Hammerl G, Richter C, Schneider C W, Kopp T, Rüetschi A S, Jaccard D, Gabay M, Müller D A, Triscone J-M, Mannhart J 2007 *Science* **317** 1196
- [9] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [10] Chen W, Zhu X, Wang R, Wei W, Liu M, Dong S, Ostrikov K K, Zang S Q 2022 *J. Energy Chem.* **75** 16
- [11] Xia T, Zhou L, Gu S, Gao H, Ren X, Li S, Wang R, Guo H 2021 *Mater. Des.* **211** 110165
- [12] Wang H, Niu Z, Peng Z, Wu X, Gao C, Zhao S, Kim Y D, Wu H, Du X, Liu Z, Li B 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces*

- 14 9116
- [13] Xu H, Zhu J, Ma Q, Ma J, Bai H, Chen L, Mu S 2021 *Micromachines* **12** 240
- [14] Cao Y 2021 *ACS Nano* **15** 11014
- [15] He H, Li X, Huang D, Luan J, Liu S, Pang W K, Sun D, Tang Y, Zhou W, He L, Zhang C, Wang H, Guo Z 2021 *ACS Nano* **15** 8896
- [16] Peng H, Zhou K, Jin Y, Zhang Q, Liu J, Wang H 2022 *Chem. Eng. J.* **429** 132477
- [17] Wang H, Fu W, Yang X, Huang Z, Li J, Zhang H, Wang Y 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 6926
- [18] Huang Z, Yuan S, Zhang T, Cai B, Xu B, Lu X, Fan L, Dai F, Sun D 2020 *Appl. Catal., B* **272** 118976
- [19] Zhang X, Zhang S, Tang Y, Huang X, Pang H 2022 *Composites Part B* **230** 109532
- [20] Yang J, Zhang C, Niu Y, Huang J, Qian X, Wong K Y 2021 *Chem. Eng. J.* **409** 128293
- [21] Wu Y, Wang Z, Liang M, Cheng H, Li M, Liu L, Wang B, Wu J, Prasad Ghimire R, Wang X, Sun Z, Xue S, Qiao Q 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 17883
- [22] Zhou L, Zhuang Z, Zhao H, Lin M, Zhao D, Mai L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602914
- [23] Quan Y, Li J, Hu M, Wei M, Yang J, Gao M, Liu Y 2022 *Appl. Surf. Sci.* **598** 153750
- [24] Li M, Cai B, Tian R, Yu X, Breese M B H, Chu X, Han Z, Li S, Joshi R, Vinu A, Wan T, Ao Z, Yi J, Chu D 2021 *Chem. Eng. J.* **409** 128158
- [25] Xu J, Cheng C, Shang S, Gao W, Zeng P, Jiang S 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 49452
- [26] Li Q, Huang F, Li S, Zhang H, Yu X 2022 *Small* **18** 2104323
- [27] Sundara Venkatesh P, Kannan N, Ganesh Babu M, Paulraj G, Jegannathan K 2022 *Int. J. Hydrogen Energy* **47** 37256
- [28] Xu J, Shang S, Gao W, Zeng P, Jiang S 2021 *Cellulose* **28** 7389
- [29] Chen Y, Meng G, Yang T, Chen C, Chang Z, Kong F, Tian H, Cui X, Hou X, Shi J 2022 *Chem. Eng. J.* **450** 138157
- [30] Rafiei S, Tangestaninejad S, Horcajada P, Moghadam M, Mirkhani V, Mohammadpoor-Baltork I, Kardanpour R, Zadehmadi F 2018 *Chem. Eng. J.* **334** 1233
- [31] Chang J, Wang Y, Chen L, Wu D, Xu F, Bai Z, Jiang K, Gao Z 2020 *Int. J. Hydrogen Energy* **45** 12787
- [32] Hou B, Wu J 2020 *Dalton Trans.* **49** 17621
- [33] Leng X, Wang Y, Wang F 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1900010
- [34] Mohammadpour E, Asadpour-Zeynali K 2020 *Microchem. J.* **157** 104939
- [35] Hou X, Zhou H, Zhao M, Cai Y, Wei Q 2020 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8** 5724
- [36] Liu Z, Gao Z, Liu Y, Xia M, Wang R, Li N 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 25291
- [37] Li X, Lü X, Li N, Wu J, Zheng Y Z, Tao X 2019 *Appl. Catal., B* **243** 76
- [38] Mu X, Zhu Y, Gu X, Dai S, Mao Q, Bao L, Li W, Liu S, Bao J, Mu S 2021 *J. Energy Chem.* **62** 546
- [39] Lei Z, Zhan J, Tang L, Zhang Y, Wang Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1703482
- [40] Gao B, Zhao Y, Du X, Li D, Ding S, Li Y, Xiao C, Song Z 2021 *Chem. Eng. J.* **411** 128567
- [41] Kochat V, Apte A, Hachtel J A, Kumazoe H, Krishnamoorthy A, Susarla S, Idrobo J C, Shimojo F, Vashishta P, Kalia R, Nakano A, Tiwary C S, Ajayan P M 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703754
- [42] Sim D M, Han H J, Yim S, Choi M J, Jeon J, Jung Y S 2017 *ACS Omega* **2** 4678
- [43] Nguyen D C, Tran D T, Doan T L L, Kim D H, Kim N H, Lee J H 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903289
- [44] Zhu H, Zhang J, Yanzhang R, Du M, Wang Q, Gao G, Wu J, Wu G, Zhang M, Liu B, Yao J, Zhang X 2015 *Adv. Mater.* **27** 4752
- [45] Solomon G, Landström A, Mazzaro R, Jugovac M, Moras P, Cattaruzza E, Morandi V, Concina I, Vomiero A 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2101324
- [46] Ganesan P, Sivanantham A, Shanmugam S 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 1075
- [47] Li W, Liu J, Guo P, Li H, Fei B, Guo Y, Pan H, Sun D, Fang F, Wu R 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2102134
- [48] Sun H, Yao M, Song Y, Zhu L, Dong J, Liu R, Li P, Zhao B, Liu B 2019 *Nanoscale* **11** 21493
- [49] Wang X, Han Y, Liu Y, Yu Y, Ma J, Yang T, Hu J, Huang H 2023 *Int. J. Hydrogen Energy* **48** 3048
- [50] Wang Y, Zeng C, Zhang Y, Su R, Yang D, Wang Z, Wu Y, Pan H, Zhu W, Hu W, Liu H, Yang R 2022 *Mater. Today Phys.* **22** 100600
- [51] Sun S, Zheng J, Sun R, Wang D, Sun G, Zhang X, Gong H, Li Y, Gao M, Li D, Xu G, Liang X 2022 *Nanomaterials* **12** 896
- [52] Gupta J D, Jangra P, Mishra A K 2025 *ACS Appl. Nano Mater.* **8** 7449
- [53] Lombardi J R, Birke R L 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 11120

Improvement of SERS detection performance based on MoS₂/Zeolitic imidazolate framework-67 heterostructure^{*}

LI Binjiang[#] ZHANG Yuchen[#] LI Wei WANG Xuehua[†]

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics,

Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

(Received 29 March 2025; revised manuscript received 20 April 2025)

Abstract

Earth-abundant molybdenum disulfide (MoS₂), as a promising substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), has attracted considerable attention. Naturally occurring MoS₂ primarily exists in the semiconducting 2H phase, but its SERS performance is limited because active sites are typically confined to its edges. Furthermore, the irregular agglomeration of MoS₂ can lead to performance degradation, making natural semiconducting material unsuitable for practical applications. Therefore, enhancing the performance of MoS₂ in the field of SERS is of great significance. Metal-organic frameworks (MOFs) are ideal materials for building efficient SERS substrates due to their tunable pore structures. Among various MOF materials, zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) have aroused significant interest due to their well-defined polyhedral structures, homogeneity, and small particle sizes. Therefore, in this study, MoS₂/zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) heterostructures are prepared by the hydrothermal method as SERS substrates, which exhibits exceptionally high sensitivity to rhodamine 6G with an enhancement factor of up to 6.68×10^6 . Moreover, after SERS is exposed to air for four months, its performance remains almost unchanged, demonstrating high stability and reusability. To evaluate the actual detection ability of this substrate, bilirubin is selected as the analyte, which is a clinically relevant metabolic waste. Since both high and low concentrations of free bilirubin can lead to cardiovascular and cerebrovascular diseases, accurate monitoring of bilirubin levels is crucial for diagnosing bilirubin-induced disorders. Using the MoS₂/ZIF-67 substrate, the label-free detection of bilirubin is achieved with a limit of detection as low as 10^{-10} mol/L. The outstanding performance of this substrate can be attributed to the vertically aligned MoS₂ nanostructure, which exposes more active sites. Additionally, ZIF-67 provides a high specific surface area and abundant porous structures, providing numerous adsorption sites for target molecules. Furthermore, the internal charge transfer facilitates the formation of a highly conductive 1T phase, thereby improving electrical conductivity. This work provides valuable insights into the rational designing of noble-metal-free materials for highly sensitive SERS detection.

Keywords: surface-enhanced Raman spectroscopy, MoS₂, ZIF-67, heterostructure

PACS: 74.25.nd, 81.07.-b

DOI: 10.7498/aps.74.20250410

CSTR: 32037.14.aps.74.20250410

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundations of China (Grant Nos. 12334017, 12374326) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFA1400800).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: wangxueh@mail.sysu.edu.cn

基于MoS₂/沸石咪唑酯骨架-67异质结构提高SERS检测性能

李滨江 张禹晨 李威 王雪华

Improvement of SERS detection performance based on MoS₂/Zeolitic imidazolate framework-67 heterostructure

LI Binjiang ZHANG Yuchen LI Wei WANG Xuehua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 127401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250410

CSTR: 32037.14.aps.74.20250410

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250410>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

竖直取向MoS₂纳米片复合Ag基底表面增强拉曼光谱效应及机制

Surface enhanced Raman spectroscopy effect and mechanism of vertically oriented MoS₂ nanosheet composite with Ag substrate

物理学报. 2025, 74(5): 057402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241671>

F₄TCNQ/MoS₂纳米复合异质材料的表面结构对SERS的影响

Surface structure effect of F₄TCNQ/MoS₂ nanocomposite heteromaterials on surface-enhanced Raman scattering

物理学报. 2023, 72(3): 037402 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221958>

拉伸应变对单层二硫化钼光电特性的影响

Effects of photoelectric properties of monolayer MoS₂ under tensile strain

物理学报. 2021, 70(21): 217101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210816>

基于熔融玻璃的预沉积法生长毫米级单晶MoS₂及WS₂-MoS₂异质结

Millimeter-level MoS₂ monolayers and WS₂-MoS₂ heterojunctions grown on molten glass by pre-chemical vapor deposition

物理学报. 2022, 71(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211735>

基于二维六方氮化硼材料的光子晶体非对称传输异质结构设计

Design of asymmetric transmission of photonic crystal heterostructure based on two-dimensional hexagonal boron nitride material

物理学报. 2021, 70(2): 028501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200741>

垂直短沟道二硫化钼场效应晶体管

Vertical short-channel MoS₂ field-effect transistors

物理学报. 2022, 71(21): 218502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220738>