



非常规4H相金纳米线稳定单层1T'相TMD实现超灵敏SERS检测

李子健¹, 翟伟¹, 翟傑¹, 张华^{1,2,3,4*}

1. 香港城市大学化学系, 香港

2. 香港城市大学香港清洁能源研究院, 香港

3. 香港城市大学国家贵金属材料工程研究中心香港分中心, 香港

4. 香港城市大学深圳研究院, 深圳 518057

* 联系人, E-mail: hua.zhang@cityu.edu.hk

Unconventional-phase 4H-Au-nanowire-stabilized 1T'-TMD monolayers for ultrasensitive SERS detection

Zijian Li¹, Wei Zhai¹, Li Zhai¹ & Hua Zhang^{1,2,3,4*}

¹ Department of Chemistry, City University of Hong Kong, Hong Kong, China

² Hong Kong Institute for Clean Energy, City University of Hong Kong, Hong Kong, China

³ Hong Kong Branch of National Precious Metals Material Engineering Research Center (NPMM), City University of Hong Kong, Hong Kong, China

⁴ Shenzhen Research Institute, City University of Hong Kong, Shenzhen 518057, China

* Corresponding author, E-mail: hua.zhang@cityu.edu.hk

doi: [10.1360/TB-2025-0034](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0034)

过渡金属二硫族化合物(transition metal dichalcogenides, TMDs)是一类层状二维材料, 化学式为 MX_2 , 其中M代表钼、钨等过渡金属, X代表硫、硒等VIA族元素. 近年来, 原子级薄层的TMD纳米材料由于其独特的物理化学性质, 在催化、能源、电子器件和生物医学等领域展示出广阔的应用前景, 一直是前沿的研究热点^[1,2]. 随着纳米材料相工程(phase engineering of nanomaterials, PEN)领域^[3]的不断发展, 科学家们可以通过合理设计和合成各种具有非常规晶相的纳米材料来调控纳米材料的物理化学性质, 从而提高其在各种应用中的性能, 这对于纳米材料以及纳米科学的发展具有重要意义^[4]. 例如, 研究最为广泛的VIB族TMD纳米材料, 如二硫化钼(MoS_2)、二硫化钨(WS_2)、二硒化钼(MoSe_2)和二硒化钨(WSe_2), 通常以具有半导体性质的热力学稳定的2H晶相存在. 近年来, 科学家们致力于制备不同于能量最低的热力学稳定晶相的非常规晶相TMD纳米材料, 如具有金属或半金属性质的亚稳态1T或1T'相TMDs. 相比于2H相TMDs, 非常规1T'相TMDs由于其独特的物理化学性质, 在电催化、超导和电子

器件等应用中表现出更优异的性能^[5]. 例如, 在电催化析氢反应中, 半金属性1T'相TMDs凭借其扭曲八面体的结构和良好的导电性, 表现出比半导体性2H相TMDs更为优异的电催化性能^[6]. 相较于半导体性2H相TMDs, 半金属性1T'相TMDs还展现出独特的超导性质^[7].

迄今为止, 科学家已经开发了多种1T'相TMD的合成方法, 如气-固反应^[6,7]、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)^[8]、化学/电化学插层^[9]和分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)^[10]等方法. 然而, 上述几种合成方法仍存在制备条件较苛刻、合成路线较复杂、产物1T'相纯度不高等问题. 因此, 开发一种温和、快速的方法来制备高相纯度和高质量的1T'相TMDs具有重要意义.

金属材料是制备二维材料理想的基底/模板. 例如, 金(Au)衬底/模板已被用于高质量单层TMDs的可控生长. 然而, 这些单层TMDs通常为纯2H相或1T'和2H的混合相^[10,11]. 特别强调的是, 上述方法制备的半金属1T'相会逐渐转变为热力学稳定的半导体2H相, 这严重阻碍了对1T'相TMDs本征物理化

引用格式: 李子健, 翟伟, 翟傑, 等. 非常规4H相金纳米线稳定单层1T'相TMD实现超灵敏SERS检测. 科学通报, 2025, 70: 2017–2020

Li Z, Zhai W, Zhai L, et al. Unconventional-phase 4H-Au-nanowire-stabilized 1T'-TMD monolayers for ultrasensitive SERS detection (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2017–2020, doi: [10.1360/TB-2025-0034](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0034)

学性质及其晶相依赖的功能和应用的研究。

最近,我们以非常规4H相Au纳米线作为模板,开发了一种简单、快速的湿化学合成方法,实现了单层1T'相TMDs(包括WS₂、WSe₂、MoS₂和MoSe₂)在4H相Au上的准外延生长^[12]。这类单层1T'相TMDs不仅具有超高的相纯度(~100%),还表现出优异的热稳定性。本方法合成的4H-Au@1T'-TMD核-壳结构还可用于超灵敏表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)检测。相关研究成果发表于*Nature Materials*。

4H-Au@1T'-TMD核-壳结构的合成如图1(a)所示。首先,我们对先前报道的合成Au纳米带的湿化学方法^[13]稍作修改,通过对配体的调控,合成了相纯度和产量更高的不同于常规面心立方(fcc)相Au的非常规六方4H相的Au纳米线。随后,当溶解VIA族元素(S或Se)前驱体的油胺-十八烯溶液的温度升高到290°C时,将溶解4H相Au纳米线和过渡金属(Mo或W)前驱体的油胺混合溶液快速注入其中,并在290°C维持反应3 min。当温度冷却至室温时,便成功地在4H相Au模版上制备了一系列高相纯度和高稳定性的单层1T'相TMDs(WS₂、WSe₂、MoS₂或MoSe₂)。以单层1T'相WS₂为例,球差校正透射电子显微镜表征的结果表明4H-Au@1T'-WS₂是一种典型的核-壳结构(图1(b~d))。如图1(d)所示,不同于fcc相Au纳米线的Au原子以“ABC”堆垛顺序重复排列,4H相Au纳米线的Au原子遵循“ABCB”的堆垛顺序重复排列。单层1T'相WS₂中相邻的10个W原子的距离近似等于4H相Au中3个“ABCB”重复单元的距离,表明单层1T'相WS₂以独特的准外延生长模式均匀地包覆在4H相Au纳米线上。拉曼光谱、X射线光电子能谱和X射线吸收精细结构谱的详细表征证实了本方法合成的1T'相WS₂具有超高的相纯度(~100%),是目前湿化学方法合成1T'相TMD纳米材料中相纯度最高的。

我们通过在真空环境下原位加热4H-Au@1T'-WS₂纳米线,利用原位球差校正透射电子显微镜技术实时观测单层1T'相WS₂在4H相Au上的热稳定性,结果表明单层1T'相WS₂在4H相Au纳米线上即使在高达600°C的温度下仍能保持相稳定。这一发现尤为重要,WS₂的1T'到1H相的相转变温度远高于此前关于1T'相WS₂晶体的相转变温度(~117.3°C)的报道^[7]。分子动力学模拟亦表明4H相Au上的单层1T'相WS₂在600°C下具有优异的稳定性。通过球差校正透射电子显微镜、X射线吸收精细结构谱和密度泛函理论计算,这种高的稳定性可能归因于4H相Au纳米线和单层1T'相WS₂之间的Au和S强相互作用。我们还观察到在700°C时,单层1T'相WS₂转变为1H相WS₂后,4H相Au纳米线上最外层的Au原子与单层WS₂最底层的S原子之间的距离增大(图1(e, f)),表明4H相Au和单层1T'相WS₂具有更强的Au和S之间的相互作用,这与密度泛函理论的计算结果一致。此外,溶液中还原性油胺的电荷掺杂也能进一步提高单层1T'相WS₂的稳定性。

为了研究单层1T'相WS₂在4H相Au纳米线上的生长机制,

我们对不同反应时间生成的产物进行了球差校正透射电子显微镜表征。在反应时间为0.5 min时,4H相Au表面形成了少量的1T'相WS₂岛状片段;当反应时间延长到1 min时,4H相Au表面上的1T'相WS₂片段的数量大幅增加;在反应时间继续延长到1.5 min时,1T'相WS₂片段紧密连接在一起,形成一层高质量的1T'相WS₂。后面即使再延长反应时间,在4H相Au上也只能生长出单层的1T'相WS₂。研究表明,上述Au和S之间的强相互作用以及WS₂和油胺分子之间的静电相互作用是在4H相Au上形成单层1T'相WS₂的关键因素。首先,4H相Au与单层1T'相WS₂的Au和S之间的相互作用强于1T'相WS₂层与层之间的范德华相互作用,使得在4H相Au上更倾向于生长单层的1T'相WS₂。其次,4H相Au上带负电荷的单层1T'相WS₂通过静电相互作用被溶液中带正电荷的油胺配体稳定,从而阻止了多层WS₂的聚集和生长。因此,我们开发的湿化学方法有利于在4H相Au纳米线上形成高质量单层1T'相WS₂。

尤其重要的是,本方法制备的4H-Au@1T'-WS₂纳米线滴在SiO₂/Si基底上形成的膜可用于对罗丹明6G(R6G)分子超灵敏的SERS检测。如图1(g)所示,与4H相Au纳米线、机械剥离的单层1T'相WS₂和1H相WS₂相比,浓度为 1×10^{-9} mol/L(M)的R6G分子在4H-Au@1T'-WS₂膜上具有最高的拉曼强度。值得一提的是,即使R6G溶液浓度降低到 1×10^{-18} M,我们制备的4H-Au@1T'-WS₂膜仍然可以检测到R6G的拉曼信号,展现出超低的检测极限(图1(h))。与之前报道的所有贵金属-二维材料复合纳米材料相比,我们制备的4H-Au@1T'-WS₂纳米线在检测R6G方面表现出优异的SERS性能。四种4H-Au@1T'-TMD纳米线制备膜的拉曼增强顺序为4H-Au@1T'-WS₂ > 4H-Au@1T'-MoS₂ > 4H-Au@1T'-WSe₂ > 4H-Au@1T'-MoSe₂,这与在机械剥离的四种单层1T'相TMDs上观察到的结果一致。

4H-Au@1T'-WS₂纳米线优异的SERS性能可归结于多种增强机制的协同耦合:第一,二维材料(如石墨烯和TMDs)的拉曼增强通常是基于化学机制(chemical mechanism, CM),源自待检测分子和二维材料之间的电荷转移^[14]。实验和计算结果表明单层WS₂具有晶相依赖的SERS性能,与半导体性的1H相WS₂相比,半金属性的单层1T'相WS₂凭借着其与R6G之间更高效的电荷转移和对R6G更强的吸附能,具有更优越的SERS性能。第二,1T'相WS₂具有与厚度相关的SERS性能,即随着1T'相WS₂厚度的减小,R6G的拉曼信号强度增大,其中单层的1T'相WS₂具有最高的SERS灵敏度。第三,4H相Au纳米线作为等离激元金属纳米结构,其局域表面等离体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)使局域电磁场增强的电磁机制(electromagnetic mechanism, EM)也可以促进拉曼信号的增强^[15],因此,进一步增强了4H-Au@1T'-WS₂纳米线的SERS性能。第四,等离激元核-壳纳米结构的SERS活性强烈依赖于其壳层厚度^[15],尤其当壳层厚度小于2 nm时,等离激元核-壳纳米结构可以实现强烈的SERS增强。在我们合成的4H-Au@1T'-WS₂纳米线中,4H相Au纳米线上的单层1T'

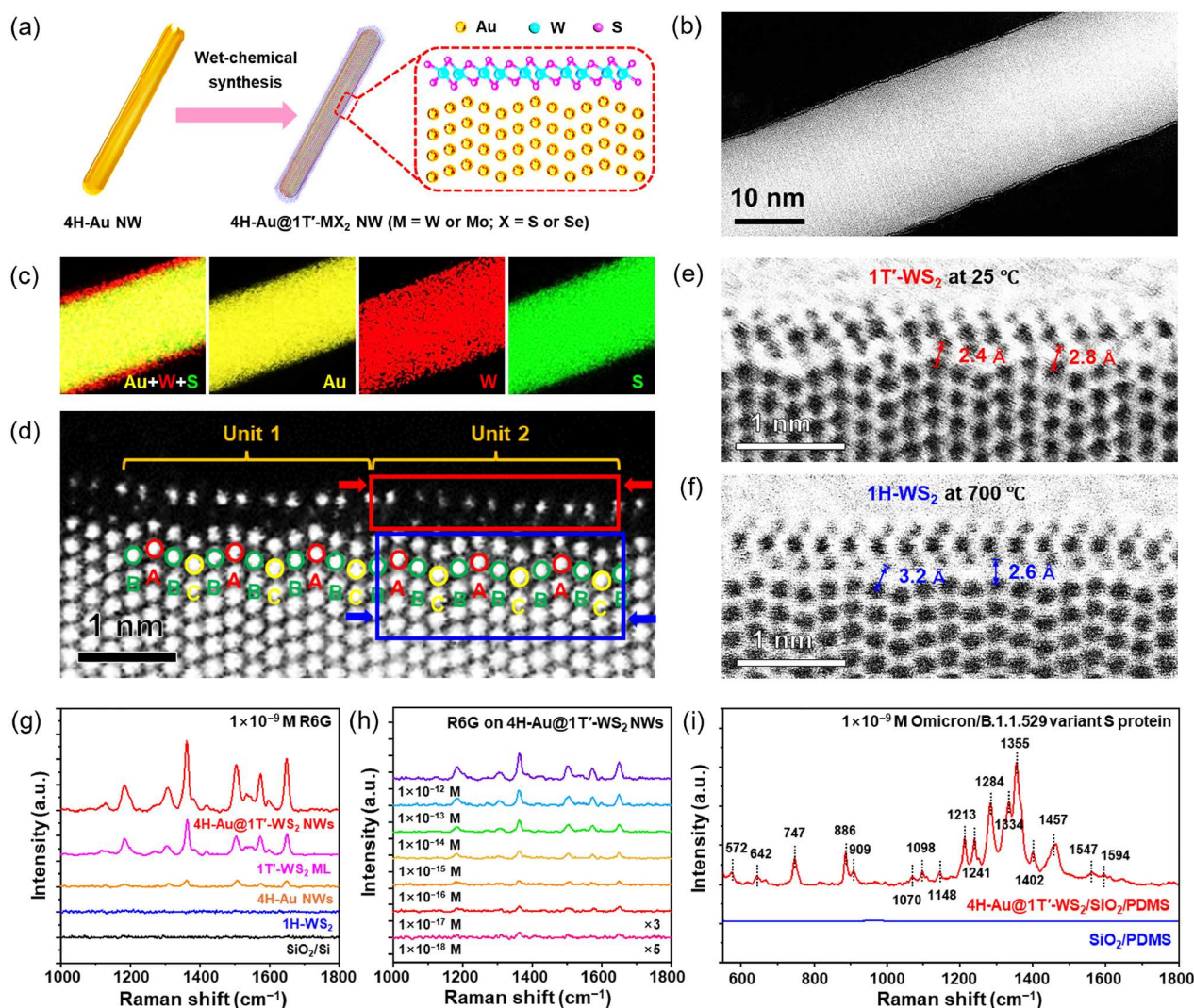


图 1 (网络版彩色)非常规4H相Au纳米线稳定单层1T'相TMD实现超灵敏SERS检测^[12]. (a) 4种1T'-TMD (WS₂、WSe₂、MoS₂和MoSe₂)单层在4H相Au纳米线上准外延生长形成4H-Au@1T'-TMD核-壳结构的示意图. 4H-Au@1T'-WS₂纳米线的扫描透射电子显微镜高角环形暗场像(b)和能量色散X射线谱元素分布图像(c). (d) 单层1T'相WS₂与4H相Au纳米线之间界面的原子分辨级扫描透射电子显微镜高角环形暗场像. 在25°C时单层1T'相WS₂与4H相Au纳米线之间界面(e)和在700°C时1H相WS₂与4H相Au纳米线之间界面(f)的原子分辨级扫描透射电子显微镜环形明场像. (g) 浓度为1×10⁻⁹ mol/L (M)的R6G分子在4H-Au@1T'-WS₂纳米线、4H相Au纳米线、剥离的单层1T'相WS₂和剥离的1H相WS₂以及SiO₂/Si基底上的拉曼光谱. (h) 不同浓度(1×10⁻¹²~1×10⁻¹⁸ M)的R6G分子在4H-Au@1T'-WS₂纳米线上的拉曼光谱. (i) 浓度为1×10⁻⁹ M的Omicron/B.1.1.529变异株S蛋白分子在4H-Au@1T'-WS₂/SiO₂/PDMS和SiO₂/PDMS上的拉曼光谱. Copyright © 2024 Springer Nature

Figure 1 (Color online) Unconventional-phase 4H-Au nanowires (NWs) stabilizing metastable 1T'-TMD monolayers (MLs) for ultrasensitive SERS detection^[12]. (a) Schematic illustration of the quasi-epitaxial growth of four 1T'-TMD MLs, including WS₂, WSe₂, MoS₂ and MoSe₂, on 4H-Au NWs to form 4H-Au@1T'-TMD core-shell NWs. High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image (b) and the energy-dispersive X-ray spectroscopy elemental mapping (c) of a 4H-Au@1T'-WS₂ NW. (d) Atomic-resolution HAADF-STEM image showing the interface between 1T'-WS₂ ML and 4H-Au NW. Atomic-resolution annular bright-field-STEM (ABF-STEM) images of the interfaces between 1T'-WS₂ ML and 4H-Au NW at 25°C (e) and between 1H-WS₂ and 4H-Au NW at 700°C (f). (g) Raman spectra of R6G (1×10⁻⁹ mol/L (M)) on 4H-Au@1T'-WS₂ NWs, 4H-Au NWs, exfoliated 1T'-WS₂ ML and exfoliated 1H-WS₂, and the bare SiO₂/Si substrate. (h) Raman spectra of R6G on 4H-Au@1T'-WS₂ NWs with different concentrations ranging from 1×10⁻¹² M to 1×10⁻¹⁸ M. (i) Raman spectra of Omicron/B.1.1.529 variant S protein with a concentration of 1×10⁻⁹ M recorded on the 4H-Au@1T'-WS₂/SiO₂/PDMS tape and bare SiO₂/PDMS tape, respectively. Copyright © 2024 Springer Nature

相WS₂壳层厚度仅为~0.6 nm, 甚至比壳层隔离纳米颗粒增强拉曼光谱(shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectro-

scopy, SHINERS)^[15]中的SiO₂壳层(2~20 nm)还要薄, 这对于从SERS活性的4H相Au核向待测分子增强电磁场至关重要,

即1T'相WS₂壳层越薄,相邻的4H相Au核之间的间隙越小,4H相Au核间隙产生的局域电磁场(热点)强度越高,SERS效应越强。

作为概念性验证,我们利用合成的4H-Au@1T'-WS₂纳米线制备了一种柔性的SERS检测用胶带,实现了对多种严重急性呼吸综合征冠状病毒2型(severe acute respiratory syndrome coronavirus 2, SARS-CoV-2)刺突蛋白的超灵敏SERS检测。如图1(i)所示,在4H-Au@1T'-WS₂胶带上可以观察到浓度为 1×10^{-9} M的Omicron/B.1.1.529变异株的刺突蛋白的SERS信号。重要的是,4H-Au@1T'-WS₂胶带可以对多种SARS-CoV-2刺突蛋白,如Omicron/B.1.1.529变异株、Delta/B.1.617.2变异株和Wild-type (WT)株的刺突蛋白进行检测,其SERS检测极限可以低至 1×10^{-18} M。诚然,我们合成的4H-Au@1T'-WS₂纳米线对多种SARS-CoV-2刺突蛋白具有极低的检测极限,但由于刺突蛋白分子的结构十分复杂,对于不同刺突蛋白分子的选择性检测仍然是一个挑战。

简而言之,我们开发了一种简单、快速的湿化学方法,在4H相Au纳米线上实现高相纯度和高稳定性的单层1T'相TMDs (包括WS₂、WSe₂、MoS₂和MoSe₂)的准外延生长。详细的表征和理论计算结果表明,高相纯度的单层1T'相TMDs在4H相金纳米线上的形成和稳定可解释如下:第一,Au模板独特的4H相实现了单层1T'相TMDs的准外延生长;第二,Au和S(Se)之间的强相互作用稳定了单层1T'相TMDs;第三,溶液中油胺的电荷掺杂进一步稳定了4H相Au上生长的单层1T'相TMDs。本方法制备的4H-Au@1T'-TMD核-壳结构可用于超灵敏SERS检测。例如,4H-Au@1T'-WS₂对R6G和多种SARS-CoV-2刺突蛋白分子的SERS检测极限可以低至 1×10^{-18} M。该工作为高相纯度和稳定的1T'相TMDs的合成提供了新的见解,这也为将来在各种金属基底/模板上合成不同非常规相的TMDs提供了借鉴。我们合成的4H-Au@1T'-TMD纳米线在病毒和细菌检测、食品安全、环境污染物和药物分析等SERS检测领域具有强大的应用潜力。

推荐阅读文献

- Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem*, 2013, 5: 263–275
- Tan C, Cao X, Wu X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chem Rev*, 2017, 117: 6225–6331
- Chen Y, Lai Z, Zhang X, et al. Phase engineering of nanomaterials. *Nat Rev Chem*, 2020, 4: 243–256
- Yun Q, Ge Y, Shi Z, et al. Recent progress on phase engineering of nanomaterials. *Chem Rev*, 2023, 123: 13489–13692
- Zhai W, Li Z, Wang Y, et al. Phase engineering of nanomaterials: transition metal dichalcogenides. *Chem Rev*, 2024, 124: 4479–4539
- Yu Y, Nam G H, He Q, et al. High phase-purity 1T'-MoS₂- and 1T'-MoSe₂-layered crystals. *Nat Chem*, 2018, 10: 638–643
- Lai Z, He Q, Tran T H, et al. Metastable 1T'-phase group VIB transition metal dichalcogenide crystals. *Nat Mater*, 2021, 20: 1113–1120
- Liu L, Wu J, Wu L, et al. Phase-selective synthesis of 1T' MoS₂ monolayers and heterophase bilayers. *Nat Mater*, 2018, 17: 1108–1114
- Shi Z, Zhang X, Lin X, et al. Phase-dependent growth of Pt on MoS₂ for highly efficient H₂ evolution. *Nature*, 2023, 621: 300–305
- Cheng F, Hu Z, Xu H, et al. Interface engineering of Au(111) for the growth of 1T'-MoSe₂. *ACS Nano*, 2019, 13: 2316–2323
- Gao Y, Liu Z, Sun D M, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform monolayer WS₂ on reusable Au foils. *Nat Commun*, 2015, 6: 8569
- Li Z, Zhai L, Zhang Q, et al. 1T'-transition metal dichalcogenide monolayers stabilized on 4H-Au nanowires for ultrasensitive SERS detection. *Nat Mater*, 2024, 23: 1355–1362
- Fan Z, Bosman M, Huang X, et al. Stabilization of 4H hexagonal phase in gold nanoribbons. *Nat Commun*, 2015, 6: 7684
- Ling X, Xie L, Fang Y, et al. Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement? *Nano Lett*, 2010, 10: 553–561
- Li J F, Huang Y F, Ding Y, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Nature*, 2010, 464: 392–395