

综述

二维硅纳米片材料制备、结构调控及应用进展

彭帮国¹, 周 伟^{1,2}, 张剑芳¹, 余翠平¹, 蔡 蕊¹, 王 岩^{1,3}, 吴玉程^{1,4,5,6,*}

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009; 2. 中化学科学技术研究有限公司, 北京 100029; 3. 合肥综合性国家科学中心能源研究院(安徽省能源实验室), 合肥 230051; 4. 先进功能材料与器件安徽省重点实验室, 合肥 230009; 5. 安徽省先进纳米能源材料国际科技合作基地, 合肥 230009; 6. 合肥理工学院 材料科学与工程学院, 合肥 238076)

摘要:随着能源技术与材料科学的发展, 电化学储能材料的制备与改性在技术进步中起到了关键作用, 其中二维硅纳米材料因其优异的性能成为研究热点。目前, 已发展出多种硅纳米片的制备方法, 包括“自上而下”的层状硅化物剥离、锂硅合金脱锂、液相剥离等技术, 以及“自下而上”的外延生长、化学气相沉积、镁热还原法等方法, 实现了对硅纳米片的可控合成, 推动了其在电化学储锂、光催化等领域的广泛应用。本文详细介绍了二维硅纳米片的基本结构与物理化学性质, 着重分析了多层硅纳米片由于不饱和原子比例降低而表现出的更高的结构稳定性, 并指出其表面原子仍易氧化。通过采用表面氢化、有机基团修饰等改性策略, 可有效钝化硅纳米片表面, 抑制氧化对其物理化学性质的不利影响。此外, 本文综述了二维硅纳米片的制备方法及其应用前景, 并指出了未来的研究方向。

关键词: 二维材料; 硅纳米片; 制备; 结构调控; 应用

中图分类号: TB34

文献标志码: A

DOI: [10.3724/jfmd.2512103](https://doi.org/10.3724/jfmd.2512103)

CSTR: [32180.14/jfmd.2512103](https://cstr.cn/32180.14/jfmd.2512103)

Progresses on preparation, microstructure tailoring, and applications of two-dimensional silicon nanosheets

PENG Bangguo¹, ZHOU Wei^{1,2}, ZHANG Jianfang¹, YU Cuiping¹, CAI Rui¹, WANG Yan^{1,3}, WU Yucheng^{1,4,5,6,*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. China Chemical Technology Research Institute, Beijing 100029, China; 3. Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center (Anhui Energy Laboratory), Hefei 230051, China; 4. Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Device of Anhui Province, Hefei 230009, China; 5. Anhui Provincial International S & T Cooperation Base for Advanced Energy Materials, Hefei 230009, China; 6. School of Materials Science and Engineering, Hefei Institute of Technology, Hefei 238076, China)

收稿日期: 2025-12-29; 修订日期: 2026-02-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 52172293, No. 52202226); 高等学校学科创新引智计划(No. B18018); 安徽省重点研发计划项目(No. 202104b11020016); 安徽高校协同创新项目(No. GXXT-2022-016); 安徽省自然科学基金项目(No. 2308085ME143)

作者简介: 彭帮国(1982—), 男, 博士研究生, 研究方向为纳米功能材料(E-mail: bgpeng@hfut.edu.cn)

通信作者: 吴玉程(1962—), 男, 教授, 研究方向为能源材料、纳米功能材料(E-mail: ywcu@hfut.edu.cn)

Abstract: Advances in energy technologies and materials have underscored the critical importance of preparing and modifying electrochemical energy storage materials, with nanomaterials playing an increasingly prominent role. Among these, two-dimensional silicon nanomaterials have garnered significant attention as a research focus. Various methods for synthesizing silicon nanosheets have been developed, including "top-down" techniques such as exfoliation of layered silicides, delithiation of lithium-silicon alloys, and liquid-phase exfoliation, as well as "bottom-up" approaches like epitaxial growth, chemical vapor deposition, and magnesiothermic reduction. These techniques facilitate the controllable fabrication of silicon nanosheets, enabling their application in diverse fields such as electrochemical lithium storage and photocatalysis. This review provides an overview of the fundamental structure and physicochemical properties of 2D silicon nanosheets. It highlights that multilayered silicon nanosheets, characterized by a higher number of atomic layers, exhibit enhanced structural stability due to the reduced presence of unsaturated atoms. However, their surface atoms remain vulnerable to oxidation. Strategies such as surface hydrogenation and functionalization with organic groups can effectively passivate the nanosheet surfaces, mitigating the detrimental effects of oxidation on their physicochemical properties. Additionally, this review summarizes the characteristics and applications of various preparation methods for 2D silicon nanosheets and outlines potential directions for future research.

Key words: two-dimensional material; silicon nanosheets; synthesis; structure tailoring; application

石墨烯的发现及其独特性质引发了二维材料的研究热潮^[1-5]。作为碳的同族元素,硅在现代工业特别是电子器件和太阳能电池领域,具有广泛应用。随着二维材料研究的快速发展,二维硅纳米片逐渐成为研究热点,在过去几十年中吸引了众多科研人员的关注^[6-7]。理想的二维硅纳米片由单层硅原子构成,具有与石墨烯类似的蜂窝状结构。尽管研究人员对单层硅纳米片的物理性质进行了大量理论研究,但对其物理化学性质及实际应用的认识仍显不足,尤其是在实验研究方面。这主要是由于硅原子倾向于通过 sp^3 杂化形成正四面体结构,自然界中不存在类似石墨的层状硅相,因此传统的石墨烯制备方法难以直接应用于二维硅纳米片的合成^[8-9]。

此外,值得注意的是,随着对二维材料研究的深入,二维材料的定义已不再局限于单原子层结构,一些多原子层的二维材料因其独特的结构特性、量子限域效应和表面性能,也受到广泛关注。对于硅材料而言,与单层硅纳米片相比,包含多层硅原子的硅纳米片不仅更易于制备,且在结构上更加稳定,因此展现出良好的应用潜力。

近年来,研究人员在单层和多层硅纳米片的制备与结构调控方面取得了重要突破,并将其成功应用于电化学储能、光催化、电子器件等多个领

域^[10-14]。本文从硅纳米片的结构与性质出发,综述了近年来硅纳米片在制备方法、结构调控及应用方面的研究进展,同时对硅纳米片的未来研究方向和应用前景进行了展望。

1 二维硅纳米片的结构与性质

研究表明,硅能够以类似于石墨烯的二维蜂窝状结构存在,这种单层硅纳米片被称为硅烯。硅烯与石墨烯的结构示意图如图1所示。Takeda等^[6]最早通过第一性原理计算预测了硅烯的存在。理论计算表明,C、Si、Ge等IV族元素均能形成六元环结构,但只有C能够形成平面六元环结构,而Si和Ge则倾向于形成非平面的褶皱或弯曲的六元环。这一特性可能源于IV族元素在原子间距较小时产生的强电子局域性。硅烯Si—Si键长通常在0.22~0.24 nm^[15],而石墨烯中C—C键的键长约为0.142 nm^[16]。由于石墨烯中碳原子间距较小,较强的核-电子相互作用将电子限域在C—C原子之间,从而形成平面六元环。而Si和Ge由于原子尺寸较大,可能产生电子离域效应,难以像碳原子一样形成 π 键,因此倾向于形成非平面的褶皱六元环^[6]。

单层硅烯的六元褶皱结构引起了众多学者的研究兴趣。Cahangirov等^[7]通过密度泛函理论研

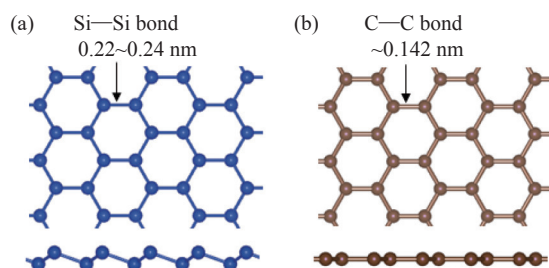
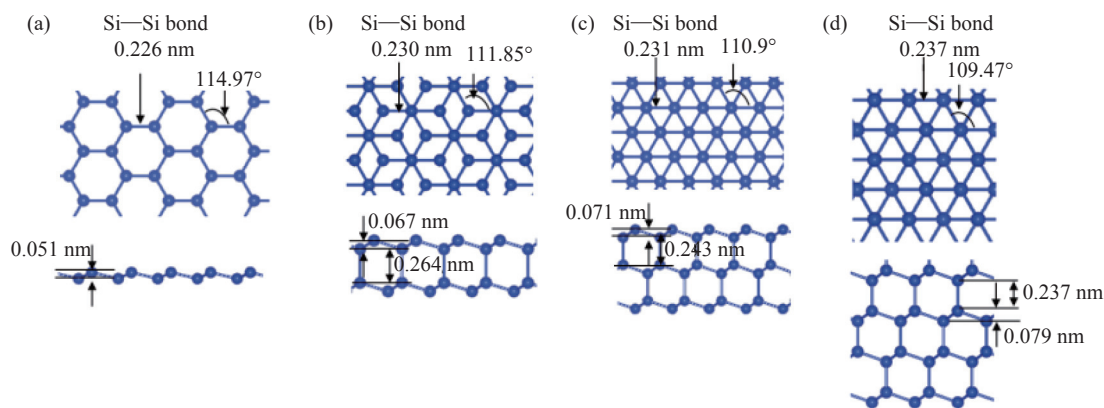


图1 (a) 硅烯与(b)石墨烯的结构示意图

Fig. 1 Structural representation of (a) silicene and (b) graphene

究了高褶皱、低褶皱和平面等3种不同结构硅烯的稳定性,证明低褶皱结构的硅烯在热力学上最为稳定,如图2所示。需要注意的是,在某些基底(如 MoS_2 表面)上生长硅烯时,由于基底与硅原子之间的相互作用,能够形成稳定的高褶皱结构硅烯^[8]。

图2 不同原子层数硅纳米片结构差异^[21]。(a)单层硅纳米片;(b)双层硅纳米片;(c)3层硅纳米片;(d)体相晶体硅Fig. 2 Structural variations of silicon nanosheets with different atomic layers^[21]. (a) Single-layer silicon nanosheets; (b) two-layer silicon nanosheets; (c) three-layer silicon nanosheets; (d) crystalline silicon

单层石墨烯通过层层堆叠形成少层石墨烯,其层间以范德华力结合,而硅的情况则有所不同。Grazianetti等^[22]研究了Ag基底上硅的外延生长过程,观察到当原子层数增加时,中间层不饱和的硅原子将彻底转变为 sp^3 杂化,形成金刚石结构的硅纳米片。在结构上,单层硅纳米片实际上具有与硅(111)晶面相似的原子排布。当原子层数增加时,多层硅纳米片仍然更容易暴露(111)晶面,这是由于硅晶体的(111)面具有较低的表面能和较大的面内原子密度,因此在结构上更加稳定^[23-26]。采用密度泛函理论计算得到的不同原子层数硅纳米片的部分结构参数如图2所示。其中,具有低褶皱结构的单层硅烯表现出较小的Si—Si键长(0.226 nm)、更大的键角(114.97°)和更小的褶皱高度(0.051 nm)。

此外,由于硅原子倾向于 sp^3 杂化,硅烯的结构在很大程度上受到表面吸附原子的影响。Dzade等^[17]利用第一性原理研究了过渡金属元素改性硅烯的体系,预测结果表明,表面过渡金属原子能够改变硅烯的褶皱程度。其中,表面修饰Ti和Ta的硅烯可以以平面结构存在,这为调控硅烯的结构和性质提供了可能的途径。氢化是一种常见的硅烯改性方式,研究表明,表面完全氢化的硅烯能够形成椅型和船型两种结构。此外,卤化物、有机基团和氧原子也能够对硅烯进行表面改性,从而对其结构和性质产生不同的影响^[18-20]。关于单层硅烯的结构和电子性质等基本物性的研究,已有诸多理论和实验成果,相关进展在Zhao等^[15]和Oughaddou等^[18]的综述中已有详细阐述,因此本文不再赘述。

随着原子层数的增加, Si—Si键伸长,键角减小,(111)原子面的褶皱高度增大,同时原子层间距离减小。这是由于当原子层数增加时,硅原子由类 sp^2 杂化向 sp^3 杂化转变,键角减小,同时电子局域性提高使Si—Si键变长。当原子层数达到3层时,硅纳米片的结构参数已接近晶体硅^[21]。理论上,硅纳米片还可能通过表面重构形成一些独特结构,但总体而言,当原子层数超过2层时,中间层硅原子的存在将减轻硅纳米片表面的结构扭曲,使其结构更接近于晶体硅的表面^[25]。

硅纳米片的二维结构赋予其一些独特的物理化学特性。晶体硅是一种典型的半导体材料,具有约1.12 eV的间接带隙。理论计算表明,单层硅烯是一种零带隙的半金属^[8]。此外,硅烯的能带结构

具有可调性,当使用氢或有机基团对其表面进行钝化时,可打开硅烯的带隙,使其转变为直接带隙半导体。与单层硅烯不同,具有多原子层的硅纳米片通常表现出明显的带隙,但随着原子层数的增加,其带隙逐渐减小,电子结构也逐渐接近体硅^[25]。然而,作为一种二维材料,硅纳米片仍然受到量子限域效应、尺寸效应和表面效应的影响。此外,由于表面存在不饱和原子、悬挂键以及表面重构,硅纳米片的表面性质与体硅存在显著差异。目前,针对多层硅纳米片表面物理化学性质的实验研究仍然较少,尚需进一步探索。

由于大量不饱和键的存在,硅纳米片对环境极为敏感,在含氧环境中(如接触空气、水分或含氧基团)容易发生氧化反应。例如,单层硅烯容易被氧化形成硅氧烯^[10, 23, 27];即使是在高真空条件下外延生长的纯净硅烯,其性质也会受到硅原子与基底材料相互作用的影响^[28-30]。这种环境敏感性为从

实验角度研究和理解硅烯的物理化学性质带来了显著挑战。相比之下,原子层数较多的多层硅纳米片由于不饱和原子占比降低,其结构稳定性相对较高,但表面原子仍容易被氧化。通过表面氢化或有机基团修饰等策略,可以钝化硅纳米片表面,从而有效抑制氧化对其物理化学性质的不利影响。

2 硅纳米片的制备与结构调控

近年来发展的硅纳米片制备方法及其原理与特征总结如表1所示。二维硅纳米片制备策略主要分为“自上而下”剥离和“自下而上”合成。其中,“自上而下”策略包括层状硅化物剥离、锂硅合金脱锂以及液相剥离法,而“自下而上”策略则主要包括外延生长、化学气相沉积和镁热还原法等。由于这些方法在制备机理上的差异,所获得的硅纳米片在形貌与结构上也存在显著区别。下文对这些制备方法及其所得硅纳米片的结构特点逐一进行介绍。

表1 常用硅纳米片制备方法

Table 1 Common preparation methods for silicon nanosheets

策略	制备方法	核心原理	关键参数	特点
自上而下	硅化物剥离	选择性刻蚀层状 CaSi_2 层间Ca原子	CaSi_2 尺寸、刻蚀溶液、刻蚀温度、时间等	优点: 流程简单、成本低; 缺点: 刻蚀时间长、产物易氧化
	锂硅合金脱锂	锂硅合金定向脱锂反应	Li/Si原子比、醇溶液成分、浓度等	优点: 反应快、产量高、成本低; 缺点: 产物厚度偏大、结晶性差
	液相剥离法	超声诱导晶体硅定向剥离	硅尺寸、液相剥离参数、预处理方式等	优点: 流程简单、成本低; 缺点: 产量低、尺寸厚度不均匀
自下而上	外延生长法	气态硅原子簇沿衬底均匀生长	衬底结构、气流量、流速、温度、时间	优点: 产物纯度高、结晶性高、电学性能好; 缺点: 成本高、制备难度高、产量低
	化学气相沉积	自模板或二维模板诱导硅选择性沉积	模板材料、沉积温度	优点: 产物纯度高、结晶性高; 缺点: 成本高、厚度大、产量较低
	镁(铝)热还原	二维硅氧化物前驱体还原为硅	还原剂种类、前驱体形貌、反应温度等	优点: 方法简单、成本低、产量高; 缺点: 结晶性差、厚度大、有杂质

2.1 “自上而下”剥离

(1) 层状硅化物剥离

通过层状硅化物剥离制备硅纳米片通常以硅化钙(CaSi_2)作为前驱体。 CaSi_2 是一种典型的Zintl相二硅化物,其结构由硅原子层与钙原子层交替堆叠而成。其中,硅原子以六元环形式相互连接,形成天然的单层硅烯结构。然而,由于硅原子层与

钙原子层之间存在较强的相互作用,无法直接剥离获得硅烯片层。通过刻蚀反应可去除 CaSi_2 中的钙原子层,从而得到较薄的硅纳米片,甚至单层硅烯。早在1980年,Weiss等^[31]利用浓盐酸对 CaSi_2 进行插层和刻蚀,成功制备出二维层状结构的硅氧烯 $[\text{Si}_6]\text{H}_3(\text{OH})_3$ 。在此基础上,Nakano等^[10]引入十二烷基磺酸钠作为表面活性剂,通过刻蚀与剥离插层

后的 CaSi_2 , 制备出稳定性较高的超薄硅氧烯纳米片, 其片层厚度可低至 0.7 nm。进一步研究表明, 在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 低温环境下进行刻蚀, 能够有效抑制硅烯层的氧化, 从而获得表面氢化的硅烯结构, 如图 3 所示。

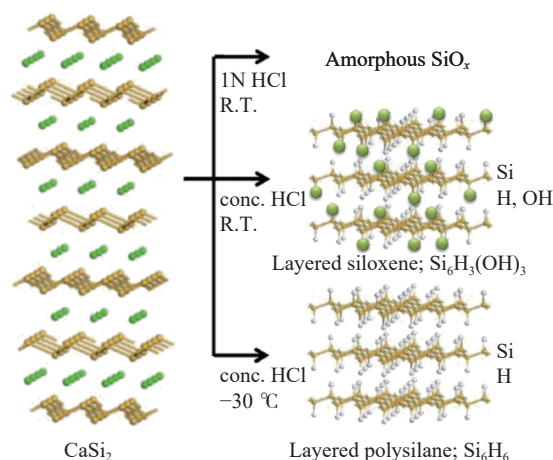


图 3 HCl 刻蚀 CaSi_2 制备硅氧烯的反应条件及反应前后物质的结构示意图^[32]

Fig. 3 Reaction conditions and structural schematics before and after reaction for etching CaSi_2 to prepare silicene^[32]

避免 CaSi_2 刻蚀后硅纳米片氧化的另一种思路是在无氧环境中剥离 CaSi_2 。Sun 等^[27] 以含氯化铵的离子液体为溶剂, 通过溶剂热实现了 CaSi_2 的插层和剥离。类似地, Liu 等^[33] 采用含碘单质的乙腈溶液剥离 CaSi_2 , 其中碘单质能够与 CaSi_2 中的钙缓慢反应生成易溶于乙腈的 CaI_2 , 从而实现了钙原子层的刻蚀和剥离。此外, Han 等^[34] 利用氯化铝熔盐热剥离 CaSi_2 , 熔融的液态氯化铝能够与 CaSi_2 中的钙原子反应实现刻蚀, 同时还能作为剥离硅纳米片的分散媒介, 最终得到具有丰富介孔结构的硅纳米片。尽管这些方法尽可能排除了反应环境中氧气和水的存在, 但由于剥离得到的单层硅烯过于活泼, 反应后的样品仍极易被氧化。

除了化学刻蚀, 还可采用物理方法去除 CaSi_2 中的钙原子层。An 等^[35] 提出了一种真空蒸馏制备硅纳米片的方法, 发现将硅化钙在真空条件下于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时, 能够使较低熔点的钙层蒸发脱出, 留下二维硅纳米片层。在该方法中, 温度决定了钙的蒸发速率, 对硅纳米片的形成至关重要: 温度偏低时, 层间的钙原子无法完全脱出, 难以形成二维层状结构; 而温度过高时, 硅纳米片层间的硅原子

可能发生聚合, 导致层状结构破坏, 形成块体硅。

剥离 CaSi_2 制备二维硅纳米片具有操作简便、制作成本低等优势, 是目前批量制备硅纳米片最常用的方法。其中, CaSi_2 前驱体可通过单质硅和钙的固相反应来制备, 刻蚀和剥离 CaSi_2 所需的反应条件也易于实现。同时, 由于 CaSi_2 结构中存在天然的二维硅单原子层, 剥离得到的硅纳米片通常较薄, 具有较大的比表面积。然而, 由于硅原子层与钙原子层之间相互作用较强, 完全刻蚀层间钙原子所需的反应时间较长, 通常需要数天。使用碘这种弱氧化剂刻蚀时, 反应时间甚至长达 3 周。此外, 剥离 CaSi_2 得到的硅纳米片大多容易被氧化, 这严重影响了硅纳米片的光学和电学性能。

(2) 锂硅合金脱锂

除了硅化钙, 目前鲜有报道其他含硅烯结构的层状前驱体, 但研究发现, 一些锂硅合金在醇类溶剂中能发生脱锂反应, 形成有序堆叠的硅纳米片。Lang 等^[12] 利用 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 在乙二醇中的脱锂反应, 制备出具有明显层状结构的硅颗粒, 进一步剥离可得到厚度约为 4 nm 的非晶硅纳米片, 如图 4 所示。通过真空退火处理, 还可使层状非晶硅颗粒晶化, 进而剥离得到晶体硅纳米片。这种利用锂硅合金脱锂制备层状硅基材料的方法, 为大批量制备二维硅纳米片提供了新的途径。

锂硅合金中的硅原子主要以单原子、二聚体或原子团的形式存在。当合金中的锂与醇类溶剂反应脱出时, 未参与反应的硅原子自发聚合形成细小的非晶硅颗粒。由于合金中锂的扩散和脱出行为存在各向异性, 锂原子在特定方向上的扩散速率快于其他方向, 因此在反应过程中, 表面的锂沿特定方向持续脱出, 而内部未脱出的锂起到支撑作用, 防止该方向上的硅原子聚合, 最终形成片状结构^[12]。锂硅合金脱锂后得到的硅颗粒形貌结构与其成分密切相关。Zhao 等^[36] 的研究表明, 不同成分的锂硅合金晶体结构各不相同, 其脱锂时产物的形貌也存在差异。其中, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 Li_7Si_3 和 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 中硅原子在晶格中的分布呈现明显的各向异性。在乙醇或异丙醇溶剂中脱锂后, 均能得到具备明显层状结构的硅颗粒, 且这些颗粒中的硅片层厚度及间距存在显著差异。而使用 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 作为前驱体时, 仅能得到无规则形貌的硅颗粒。这可能是由于 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 中硅

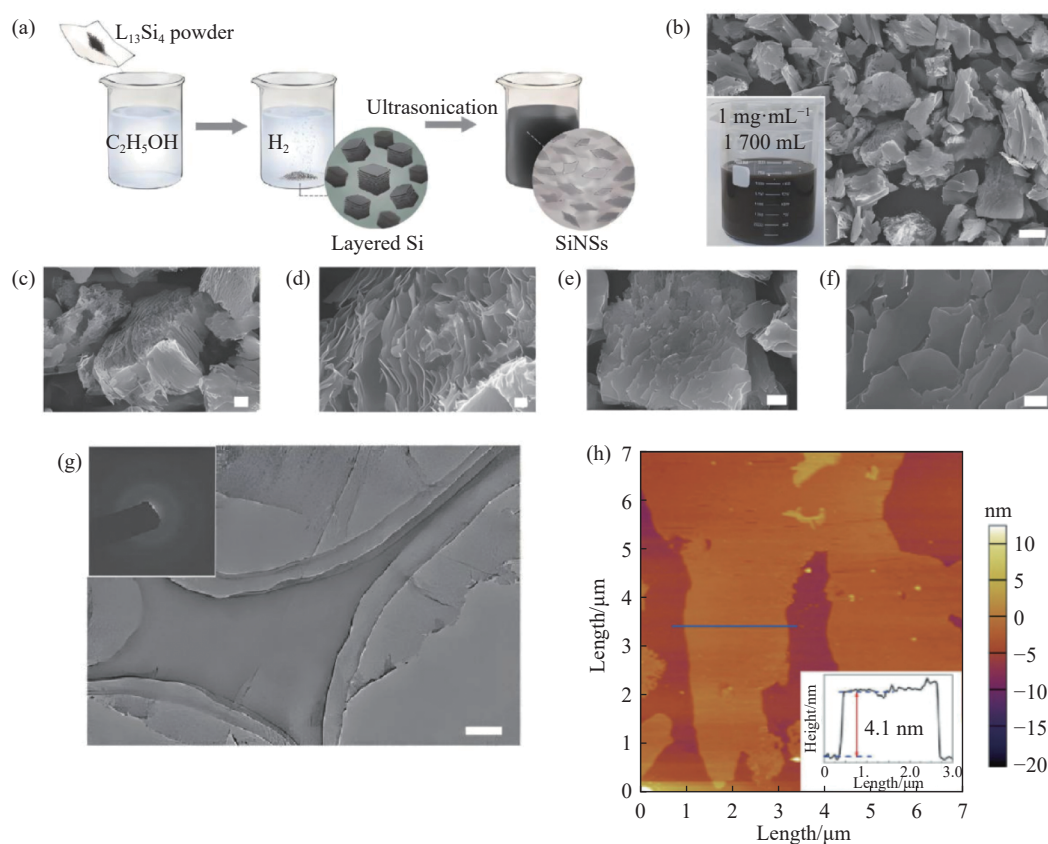


图4 锂硅合金脱锂制备硅纳米片的流程及形貌表征^[12]。(a)制备流程图；(b)~(f)层状硅纳米颗粒的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像；(g)硅纳米片的透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)图像，内插图为选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)图；(h)硅纳米片的原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)图像

Fig. 4 Preparation process and morphology characterization of silicon nanosheets via Si-Li alloy leaching^[12]. (a) Preparation flowchart; (b) - (f) SEM images of layered silicon nanoparticles; (g) TEM image of the silicon nanosheet, with the inset displaying the SAED pattern; (h) AFM image of the obtained silicon nanosheets

原子占比低且分布较为分散,其各向异性不明显。因此,使用这一方法制备硅纳米片时,前驱体的选择至关重要。

锂硅合金与醇类溶剂反应时,仅锂参与反应脱出,而硅不参与反应,生成硅纳米片的产物转化率较高。例如,以 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 作为前驱体时,反应后所得层状硅颗粒的质量保持率约为 56.5%,几乎等同于前驱体中硅元素的质量分数。此外,锂硅合金化学性质活泼,在醇类溶剂中脱锂反应速率较快,有望实现硅纳米片的快速宏量制备。然而,由于其化学性质活泼,高锂含量的锂硅合金遇到水分会快速反应放热并产生大量氢气,可能发生自燃,因此在操作过程中需特别注意实验安全。

总体而言,锂硅合金脱锂法具有较高的硅纳米片转化率和反应速率,有利于实现硅纳米片的批量

化制备。然而,由于硅纳米片实际上是脱锂后硅原子快速聚集形成的,其结晶性较差,且所得硅纳米片偏厚,厚度可达 3~5 nm。尽管通过退火处理能够改善其结晶性,但退火过程不仅增加了额外的工艺成本,对结晶性的改善程度也有限,还可能导致纳米片的团聚和厚度增加。总体而言,目前采用这种方法制备硅纳米片的相关研究仍较少,所得硅纳米片的物理化学性质及其应用潜力有待进一步探索。

(3)液相剥离法

对于层状二维材料,由于其层间较弱的范德华力远小于层内原子间作用力,因此可以通过“自上而下”的剥离方式轻松获得纳米片。石墨烯最初即是通过微机械剥离法制备的。与层状材料不同,非层状材料本身不具备片层结构,其晶体内部的原子主要依靠共价键结合,且在不同晶面或方向上的结

合能差异相对较小^[37-38]。因此, 与层状二维材料相比, 剥离非层状二维材料的难度较大。

除了机械剥离, 文献^[39-45]提出的液相剥离法也被广泛用于剥离一系列层状二维材料, 逐渐成为制备层状二维材料最成功的方法之一。液相剥离法通过分散在溶剂中的固体颗粒与溶剂分子的界面相互作用, 克服层状材料的层间弱范德华力, 并在外力(如超声、机械搅拌等)辅助下快速剥离成纳米片。近年来, 越来越多的研究^[46-51]表明, 液相剥离法也可用于剥离非层状二维材料。Zhang 等^[52]首次以乙醇为溶剂, 通过超声剥离晶体硅颗粒得到了硅纳米片, 其厚度为 4.5~8.5 nm。本课题组^[11]首次引入液氮浸渍预处理晶体硅颗粒, 进一步通过超声液相剥离制备了超薄硅纳米片, 如图 5 所示。液氮浸渍预处理能够显著提高硅纳米片的液相剥离效率, 但对晶体硅本身的形貌和结构影响较小。这可能是由于在液氮的极冷环境中, 硅颗粒表面产生大量微裂纹, 从而加快了硅的破碎速率^[53-54]。本课题组^[11]研究了晶体硅在不同溶剂中的剥离行为, 结果表明: 硅在异丙醇/水混合溶剂及甲醇、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)中剥离时, 能够获得较好的片状结构; 而在 N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)、异丙醇、纯水水中的剥离效果较差, 主要得到破碎的硅颗粒。研究人员^[11, 47, 55]使用 NMP 溶剂剥离得到硅纳米片, 尽管采用了功率更高的探头超声, 但所得硅纳米片明显比醇类溶剂中剥离的硅纳米片更厚。

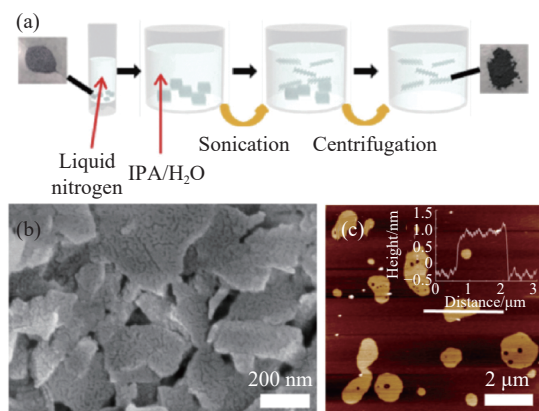


图 5 液相剥离法制备硅纳米片的流程及形貌表征^[11]。(a)制备流程图; (b)SEM 图像; (c)AFM 图像

Fig. 5 Synthesis process and morphology characterization of silicon nanosheets via liquid-phase exfoliation^[11]. (a) Synthesis process; (b) SEM image; (c) AFM image

基于上述发现, 本课题组进一步提出了液相剥离硅纳米片的可能机理。液相剥离能够获得硅纳米片, 主要归因于硅晶体结构的各向异性、超声对硅中化学键的破坏作用, 以及液相溶剂与硅之间的固液界面作用。从晶体结构的角度来看, 硅的(111)面是原子密排面, 具有最大的晶面间距和较低的表面能, 因此更易于稳定存在^[26]。尽管(110)面也较为稳定, 但理论与实验表明, 缺陷在(111)面上的传播速度比在(110)面上更快^[56]。Cheng 等^[24]通过化学气相转移法合成了完全暴露(111)晶面的八面体晶体硅颗粒, 并在 NMP 溶剂中进行超声处理剥离, 成功获得了大量硅纳米片。而未暴露(111)晶面的晶体硅颗粒在 NMP 中仅能剥离得到少量碎块, 这一结果充分证实了利用硅晶体各向异性定向剥离制备二维硅纳米片的可行性。

采用液相剥离法制备的纳米片材料通常具有较宽的尺寸和厚度分布, 其尺寸和厚度取决于预处理方法、超声功率、超声时间以及离心速率。在制备硅纳米片时, 可通过调整离心速度对剥离产物中的硅纳米片进行筛选, 从而调控所得硅纳米片的尺寸和厚度^[57]。

液相剥离法具有工艺简单、设备成本低、操作安全等优点, 在硅纳米片的大批量制备中展现出一定优势。然而, 目前液相剥离硅纳米片的效率较低, 样品产量较少, 且剥离溶剂中的氧化性基团可能对剥离产物的表面性质产生影响。

2.2 “自下而上”合成

(1) 外延生长法

相比于较厚的硅纳米片, 通过剥离法制备纯净的单层或少层硅纳米片(即硅烯)十分困难。外延生长法能够精确控制原子束的生长和组装, 是合成纯净硅烯的理想途径。由于硅在熔融状态下具有足够高的蒸气压, 可直接采用晶体硅作为靶材, 高纯硅在高温下产生的硅蒸气发射到合适的衬底上, 即可沿衬底精确逐层生长为单层或少层纳米片。2010 年, Lalmi 等^[58]通过精确控制衬底温度、硅原子沉积速率及沉积量, 首次在 Ag(111) 基底上外延生长得到单层硅烯, 并通过扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)观测到单层硅烯的蜂窝状结构及高度不同的两种硅原子, 这与理论预测的硅烯褶皱结构一致。此后, Feng 等^[59]及

Vogt 等^[60]也分别在 Ag(111) 基底上沉积得到了单层硅烯,并研究了硅烯的形成机理和结构特征。在更多科研人员的努力下,目前己能够在多种其他衬底材料上实现硅烯的生长,例如 $\text{ZrB}_2(0001)$ 、 $\text{ZrC}(111)$ 、 $\text{Ir}(111)$ 、石墨烯等^[28-30, 60-64]。

采用外延生长法制备硅烯时,衬底材料的结构和温度对硅烯的结构具有显著影响。一方面,不同衬底原子与硅原子之间的相互作用强度不同,这会影响硅原子在衬底表面的结合强度,从而影响硅烯的生长温度和结构。另一方面,衬底的晶格常数和原子排布对其表面生长的硅烯结构特征也有较大影响^[64]。衬底温度是影响硅烯结构的另一个关键因素。在 Ag(111) 衬底上沉积硅原子时,当衬底温度较低(低于 400 K)时,容易形成无序结构的硅烯或硅纳米团簇;当温度升高至 420 K 时,衬底上开始出现蜂窝状结构的亚稳态岛状硅烯结构;随着温度进一步升高,可获得较高质量且稳定的单层或多层硅烯薄膜。然而,若衬底温度过高(高于 600 K),硅原子将无法吸附至基底上形成稳定结构^[59]。此外,由于硅烯的褶皱结构较不稳定,其原子容易发生重构,因此外延生长的硅烯在相同衬底条件下可能形成不同的重构构型,如图 6 所示^[18, 65]。

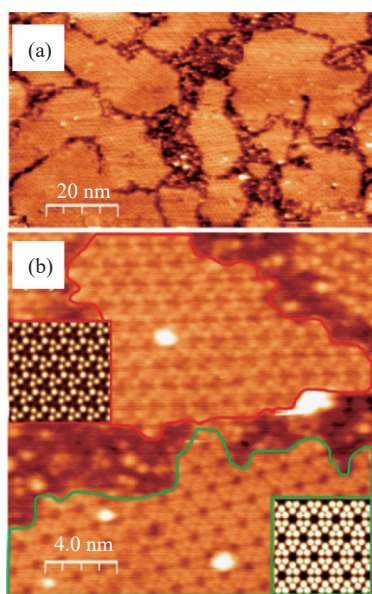


图 6 Ag(111) 基底上生长的硅烯的 STM 图像^[65]。(a)大尺寸 STM 图;(b)硅烯超结构

Fig. 6 STM images of silicene grown on an Ag(111) substrate^[65]. (a) Large-scale STM image; (b) silicene superstructure

当原子沉积量较大时,多余的硅原子将在单层硅烯表面继续生长,最终形成多层硅纳米片。随着

原子层数的增加,外延生长的硅纳米片可能呈现出不同的结构。Grazianetti 等^[22]研究了多层硅纳米片在 Ag(111) 衬底上的生长,发现了多层堆叠结构、无定形结构和金刚石结构等多种硅纳米片结构。外延生长的硅纳米片在构型上的多样性将导致其电子结构的多样性,从而表现出复杂多变的物理性质。

外延生长法通常在超高真空条件下进行,能够完全避免氧气和杂质的存在,因此可获得高纯度、高质量的单层硅烯。通过精确控制沉积温度和原子沉积量,还可精准备具有特定原子层数或厚度的硅纳米片,非常适用于研究硅烯和多层硅纳米片的结构及基本性质。然而,外延生长设备成本高昂,且生长速度较慢,难以实现硅纳米片的规模化制备和应用。此外,由于硅与衬底之间的相互作用较强,合成的硅烯或硅纳米片难以转移,这也限制了外延生长硅纳米片的应用研究。

(2) 化学气相沉积

与外延生长法类似,化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)也是“自下而上”沉积纳米材料的常用方法,广泛应用于低维纳米材料和薄膜的制备。采用硅烷、氯硅烷等硅的气态化合物作为硅源,与氢气在一定温度下反应生成硅单质,是半导体领域制备硅基薄膜的常用途径。Kim 等^[66-67]、Lee 等^[68]采用 CVD 法,以四氯化硅为硅源、氢气为载气制备硅纳米片。如图 7 所示,四氯化硅与氢气反应后生成的硅原子逐渐生长,首先形成一种网络状结构,随后这些网格间的空隙逐渐被填满,最终形成完整的硅纳米片。这种片状结构的形成与硅晶体的生长取向有关。在高氢气含量下,氢原子容易钝化硅的(111)晶面,硅晶体在<111>方向的生长受到抑制,而沿<110>和<211>方向的生长和填充更容易,因此最终形成暴露(111)晶面的二维超薄硅纳米片。通过调节四氯化硅的供给量,还可控制硅纳米片的厚度。采用这种方法,能够制备厚度为 1~100 nm、横向尺寸达数微米的硅纳米片。

除了调控硅自身的晶体生长特性外,还可借助二维模板沉积制备硅纳米片。Ryu 等^[69]以硅烷作为气体硅源,采用氯化钠晶体提供的原子级平整表面作为无机模板,通过 CVD 制备非晶硅纳米片,并进一步通过高温退火晶化获得多晶硅纳米片。然而,所制备的硅纳米片厚度较大,达 50 nm。

相较于其他方法,CVD 能够以相对较低的成本

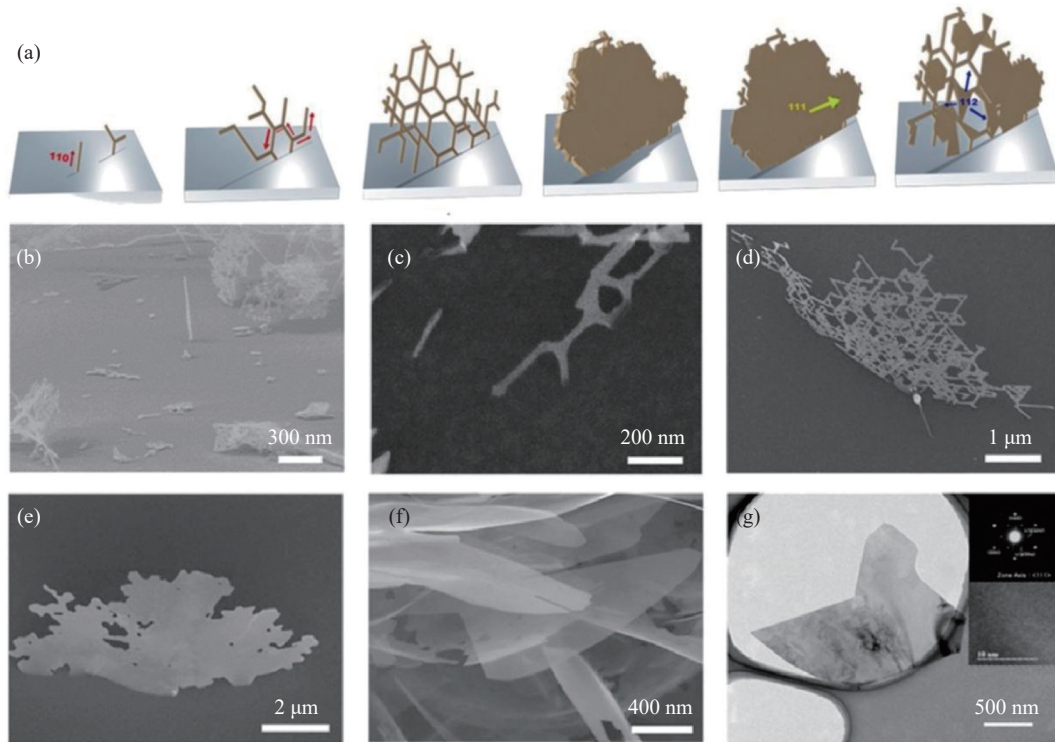


图 7 二维硅纳米片的(a)CVD 生长机理及(b)~(g)不同生长阶段的形貌特征^[67]

Fig. 7 (a) CVD growth mechanism and (b) - (g) morphologies at different growth stages of 2D silicon nanosheets^[67]

制备高纯度、高质量的二维硅纳米片,但其大规模制备仍然面临挑战。此外,尽管理论上 CVD 可实现大面积硅纳米片的制备,但随着沉积时间的延长,在硅纳米片的尺寸增大的同时,其厚度也会显著增加,导致难以充分发挥二维材料的独特结构优势。

(3) 镁(铝)热还原法

由于硅原子极易被氧化,通过化学方法直接合成硅纳米材料较为困难,而二氧化硅的纳米结构却较易制备。利用高活性金属镁或铝将二氧化硅高温还原为硅单质,可获得不同形貌的硅纳米结构^[70-71]。Lu 等^[72]以石墨烯作为模板,采用溶胶-凝胶法合成二氧化硅纳米片。在退火去除石墨烯模板后,进一步通过镁热还原法将二氧化硅纳米片还原为硅纳米片。反应副产物如 MgO 和 Mg₂Si 可通过盐酸溶解去除,所得硅纳米片具有良好的结晶性和优异的储锂性能。此外,通过调控石墨烯的尺寸,可控制所制备硅纳米片的尺寸。Kim 等^[73]则直接以沙子为原料,与镁粉混合球磨后,经退火还原制备出硅纳米片,如图 8 所示。Kim 等^[73]还研究了二氧化硅镁热还原反应生成硅纳米片的过程,结果表明:当温度达到 500 °C 时,镁与二氧化硅在界面

处反应生成中间相 Mg₂Si 和 MgO;当温度升至 550 °C 时,开始生成单质硅;进一步升温至 650 °C 时, Mg₂Si 相消失,说明 Mg₂Si 可能进一步与 SiO₂ 发生反应,最终反应产物仅为单质硅和 MgO。

金属铝与镁类似,具有强还原性。研究表明,通过铝热还原反应可将二氧化硅还原为硅单质,且该反应所需温度(约 250 °C)远低于镁热还原法(约 650 °C)。与镁热还原法相比,铝热还原法能够进一步减少二氧化硅还原过程中的热量消耗,从而降低制备成本^[71,74]。

镁(铝)热还原法为低成本制备二维硅纳米片提供了一种可行方案,甚至可利用自然界中的硅氧化物(如云母、蒙脱石等层状硅酸盐)作为硅源,通过镁热还原法制备二维硅纳米片^[75-76]。然而,在反应过程中,硅单质通常以纳米晶形式析出,导致所得硅纳米片的结晶性较差,并伴随大量孔洞和表面缺陷^[73,75]。此外,热还原产物的形貌主要取决于前驱体的形貌,其尺寸和厚度难以精确调控,同时反应过程中会产生多种复杂杂质。尽管酸洗可去除大部分杂质,但吸附在产物表面的微量杂质可能难以彻底清除。

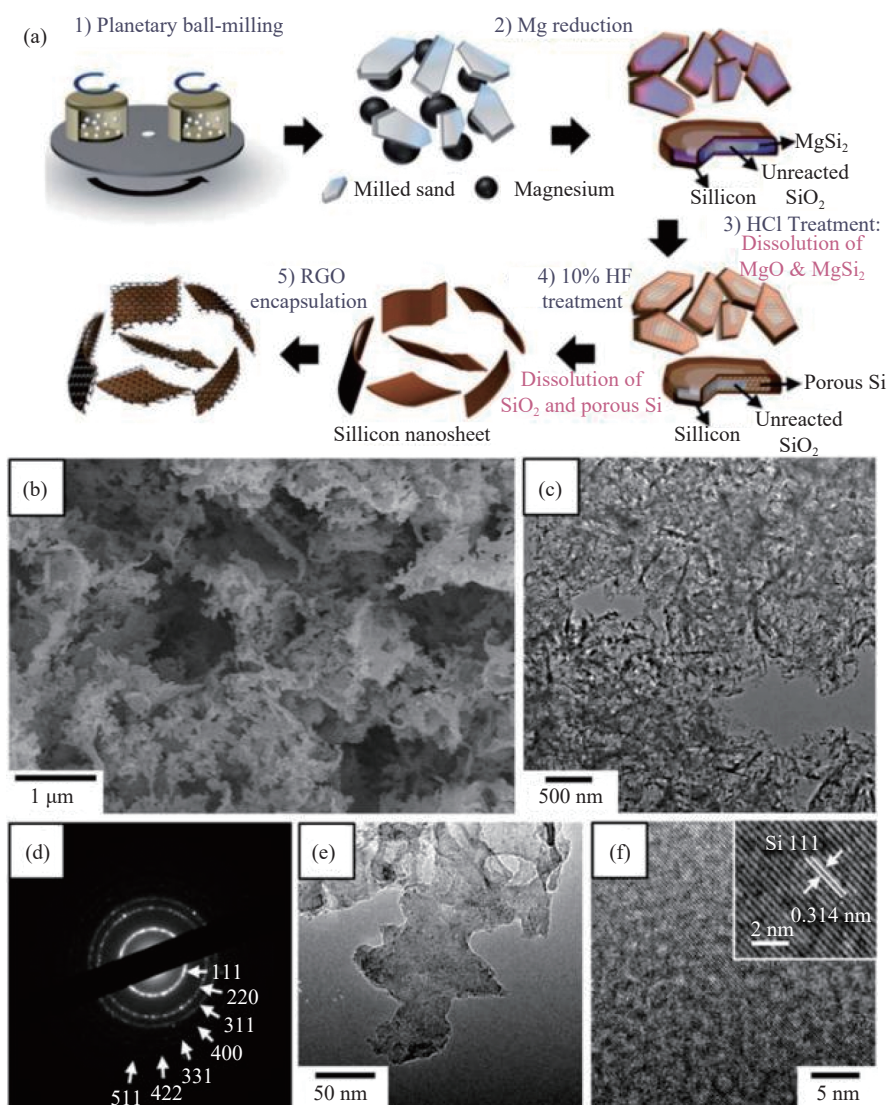


图 8 镁热还原商用砂制备硅纳米片的流程及形貌表征^[73]。(a) 流程示意图; (b) SEM 图像; (c) 低倍 TEM 图像; (d) SAED 图; (e) 高倍 TEM 图像; (f) 高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscope, HR-TEM)图像

Fig. 8 Synthesis process and morphology characterization of silicon nanosheets via magnesium thermal reduction from commercial sand^[73]. (a) Schematic diagram of the process; (b) SEM image; (c) low-magnification TEM image; (d) SAED pattern; (e) high-magnification TEM image; (f) HR-TEM image

3 硅纳米片的应用

二维硅纳米片结合了硅元素自身的物理特性以及二维材料的独特结构优势,是一种极具应用潜力的新型纳米材料。近年来,除了发展新的硅纳米片制备工艺,科研人员还深入探索了硅纳米片在电化学储锂、光催化、电子器件等多个领域的应用。

3.1 电化学储锂

锂离子电池是电动汽车理想的能源载体,进一

步推动电动汽车发展的一个重要方向是提高锂离子电池的能量密度。硅具有极高的理论比容量($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),是最具发展前景的锂离子电池负极材料^[77]。然而,由于其合金化储锂机制,硅作为锂离子电池负极时存在严重的体积膨胀问题,导致循环稳定性较差。因此,研究人员^[78-79]广泛采用硅纳米结构、硅基复合材料等方法来解决硅的体积膨胀问题,以期获得高性能的硅基负极。二维硅纳米片因其大比表面积、高锂离子吸附能、低锂扩散势垒以及嵌锂/脱锂过程中体积变化小等优

势,成为一种理想的锂离子电池负极材料^[14, 78, 80]。Lu^[72]较早使用石墨烯作为模板制备了二氧化硅纳米片,并通过镁热还原法得到硅纳米片,进一步研究了其电化学储锂性能。所得硅纳米片的储锂性能明显优于硅纳米颗粒,其首圈比容量达到 $4000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,接近硅的理论值。然而,经过 100 次循环后,比容量衰减至约 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Kim 等^[73]以商用砂为原料,氧化石墨烯为模板,采用镁热还原法制备了硅纳米片,并研究了其储锂性能,得到了相似的结果。目前,许多研究人员^[34, 36, 69]通过各种方

法制备的硅纳米片均表现出较差的循环稳定性。这主要是由于实验中制备的硅纳米片厚度较大,仍存在体积膨胀效应,在充放电循环过程中纳米片结构遭到破坏,导致比容量快速衰减。为提高硅纳米片负极的稳定性并充分利用硅的高比容量特性,研究人员提出了多种优化措施。其中,常用方法之一是采用碳材料包覆硅纳米片,形成硅碳复合材料负极。通过稳定的碳层维持锂离子嵌入/脱嵌过程中硅纳米片的结构稳定性,从而提升倍率性能和循环稳定性,如图 9 所示^[27, 71, 81-82]。

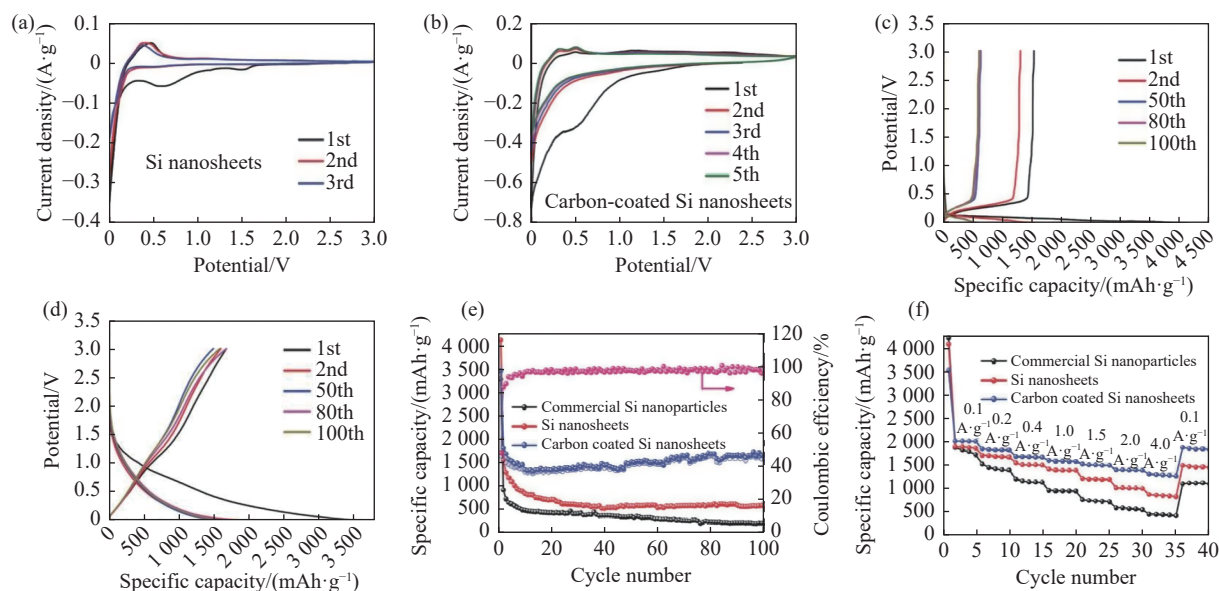


图 9 碳包覆介孔硅纳米片的电化学储锂性能^[81]。(a)~(b)循环伏安(cyclic voltammetry, CV)曲线; (c)~(d)充放电曲线; (e)循环稳定性; (f)倍率性能

Fig. 9 Electrochemical lithium storage performances of carbon-coated mesoporous silicon nanosheets^[81]. (a) - (b) CV curves; (c) - (d) charge-discharge curves; (e) cycling performance; (f) rate capability

与较厚的硅纳米片相比,单层或少层硅烯独特的二维结构可提供充足的锂离子存储空间,并通过表面吸脱附机制实现锂离子的存储与释放。在充放电过程中,这种机制不会引起明显的体积膨胀或性能衰减,从而表现出优异的循环稳定性。尽管在吸脱附机制下,硅烯的比容量低于硅的理论比容量,但仍优于许多其他常用负极材料^[33, 80]。Liu 等^[33]以 CaSi_2 为前驱体剥离出超薄硅烯,其厚度可低至 0.6 nm。这种超薄硅烯的放电比容量可达 $721 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,接近双层硅烯的理论比容量值。经过 1800 次充放电循环后,其容量未出现衰减,且保持了原有的形貌,展现出超薄少层硅烯卓越的循环稳定性。

如前文所述,硅纳米片容易发生氧化,这可能

对其储锂性能产生影响^[83]。一方面,氧化会改变硅纳米片作为负极时的电子传输特性,增加电极材料的内阻;另一方面,硅的高理论容量源于其与锂离子发生合金化反应的能力,而氧化会限制这种合金化反应,从而降低理论容量^[84-85]。幸运的是,氧化对硅纳米片储锂性能的影响较为有限。在电子传输方面,由于锂离子电池电极中通常会添加碳基导电剂以构建导电网络,因此电子传输并不完全依赖负极活性材料自身的导电特性。此外,硅纳米片作为纳米材料,其电子传输距离较短。在理论容量方面,研究^[84, 86]表明,即使是氧化程度较高的氧化亚硅(SiO),仍然具有远超常规负极材料的理论比容量。

3.2 光催化

作为一种重要的半导体材料,硅纳米片在太阳能光催化领域具有广阔的应用潜力。硅的带隙仅为 1.12 eV,在占太阳光能量约 40% 的可见光波段表现出优异的光吸收性能。然而,晶体硅因载流子迁移距离短、表面活性位点不足以及表面易氧化失活等问题,其光催化活性受到显著限制。与晶体硅相比,硅纳米片具有更大的比表面积、更多的活性位点,且电子到表面活性位点的传输距离更短,因而在光催化反应中展现出显著优势。Ryu 等^[75]通过镁热还原法制备出介孔硅纳米片,这种材料表现出优异的可见光光催化性能。在控制比表面积的情况下,硅纳米片的光催化产氢速率和 KOH 刻蚀产氢速率约为相同比表面积硅纳米颗粒的 2 倍,而这归因于其二维片状结构提供了更多的反应活性位点。本课题组^[11]首次采用液相剥离法制备超薄硅纳米片并用于光催化制氢,剥离的硅纳米片同样表现出优异的光催化活性,如图 10 所示。此外,本课题组^[87]发现超薄硅纳米片在无助催化剂条件下具有良好的光催化制氢性能,而相同条件下,微米级的晶体硅颗粒几乎无光催化活性,这可能与其独特的电子结构和表面性质有关。在光催化实验中,许多半导体光催化剂需要负载贵金属助催化剂才能表现出光催化活性,而助催化剂的使用会显著增加催化剂的制备成本。硅纳米片在无助催化剂条件下即可实现光催化制氢,表明其本身具有大量析氢活性位点,这对开发低成本光催化剂具有重要意义。

除了光催化析氢,硅纳米片还被用于光催化还原 CO_2 。Qian 等^[88]制备了钨修饰的氢化硅纳米片,能够高效地将 CO_2 还原为 CO。在该反应中,氢化硅纳米片表面的 Si—H 键作为活性位点将 CO_2 还原为 CO,同时该位点被氧化形成非活性的羟基。随后,在钨的催化作用下,该位点可通过加氢再生为具有催化活性的 Si—H 键。

需要注意的是,大多数硅纳米片光催化相关研究均表明,氧化会显著降低硅纳米片的催化性能^[11, 75, 88-90]。这主要是由于氧原子会钝化硅表面,减少表面活性位点的数量;同时,硅中的氧原子作为一种深能级杂质,容易形成载流子复合中心,从而降低光生载流子的寿命^[11, 91]。因此,利用氢氟酸

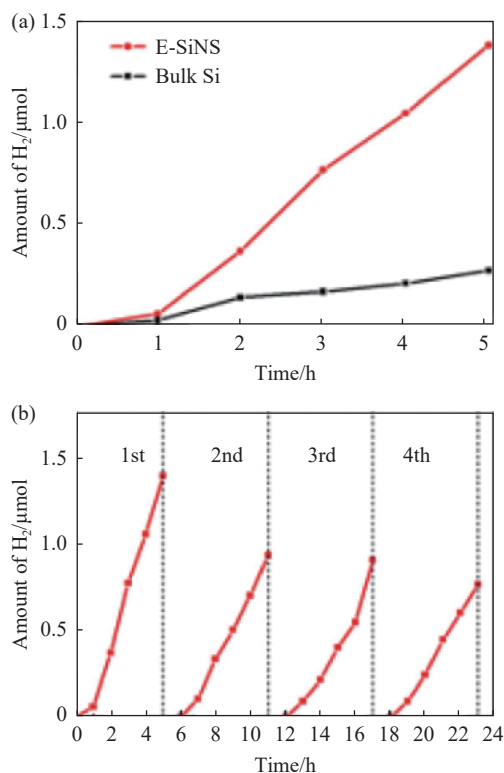


图 10 液相剥离硅纳米片(exfoliated Si nanosheets, E-SiNS)的无助催化剂光催化析氢性能^[11]。(a)E-SiNS 和体相 Si 的光催化产氢率;(b)E-SiNS 的光催化循环性能测试

Fig. 10 Co-catalyst-free photocatalytic hydrogen evolution performance of liquid-phase E-SiNS^[11]. (a) photocatalytic hydrogen productivity of E-SiNS and bulk Si; (b) the photocatalytic cyclability test of E-SiNS

溶液清洗去除表面氧化物,能够显著提升硅纳米片的光催化活性。在催化过程中,硅纳米片容易因接触环境中的水分子和氧分子而发生氧化,导致催化性能下降。通过氢氟酸处理或在氩气氛围下退火,可清除表面氧化物并使表面活性位点再生,从而恢复其光催化活性^[92]。此外,通过表面修饰和异质结构筑等方式,可保护硅表面、抑制表面氧化,从而提高硅纳米片在催化过程中的稳定性。然而,目前相关研究较少,仍有待研究人员进一步探索。

4 总结与展望

总体而言,随着低维纳米制备技术的不断发展,实验上已能够稳定、可控地制备具有不同晶体结构、横向尺寸与层厚的硅纳米片,实现少层、单层及多孔改性硅纳米片的精准调控,为其在储能、光电催化、微电子等前沿领域的应用奠定了材料基础,相关功能探索与应用研究也日益增多。然而,

相较于日趋成熟的制备工艺, 学界对硅纳米片本征物理化学性质的认知仍显不足, 尤其在杂化态转变、微观键结构演化、温压耦合条件下的热物性、结构稳定性及界面反应机制等关键构效关系方面, 尚未形成系统、完善的理论体系。同时, 硅纳米片的尺寸效应、表面缺陷与界面特性等问题导致其性能调控精度不足、服役稳定性受限, 各类应用场景下的开发尚不成熟, 多数研究仍停留在实验室机理探索阶段, 规模化与工程化应用仍面临诸多技术瓶颈。因此, 亟需围绕硅纳米片微观结构演化规律、本征物性响应机制及性能优化策略开展更为系统、深入的研究, 补齐基础理论短板, 推动其功能应用的落地与产业化发展。基于相关文献调研及本课题组的研究, 对硅纳米片的制备与应用作如下展望:

(1) 硅纳米片的制备工艺仍需进一步优化。尽管在制备技术上已取得诸多进展, 但从推动硅纳米片应用发展的角度来看, 现有制备方法仍存在较大不足。例如, 多数方法制备的硅纳米片存在厚度较大、结晶性差以及氧化程度偏高的问题。虽然外延生长能够制备高质量的薄层硅纳米片, 但其低产量和难以转移的特性在实际应用中受到很大限制。液相剥离法虽可制备出结晶性较好的超薄硅纳米片, 但其低产率同样制约了硅纳米片的规模化生产。因此, 仍需深入探索硅纳米片的制备方法与原理, 优化制备技术, 以实现结晶性好、尺寸大、产率高的超薄硅纳米片制备, 充分发挥其二维结构的独特优势。

(2) 目前, 不同方法制备的硅纳米片在尺寸、结构和表面性质上存在显著差异, 但硅纳米片的尺寸、结构调控及表面改性对其物理化学性能的影响机制尚不明确。采用先进表征手段深入研究硅纳米片的物理化学性质, 有望加深对其特性的理解, 并在此基础上实现硅纳米片的可控合成及其形貌结构和表面特性的精准调控, 从而突破其应用瓶颈。特别是考虑到硅纳米片的环境敏感性, 深入理解其表面氧化机制并探索提高其稳定性与抗氧化性的方法, 对推动硅纳米片的应用具有重要意义。

(3) 硅纳米片在其他应用领域的应用仍有待深入探索, 特别是作为一种二维半导体材料, 其独特的能带结构和表面性质使其在太阳能转换及光电化学领域具有应用潜力。此外, 随着新能源行业

对储能器件性能要求的不断提高, 硅作为理论比容量最高的锂离子电池负极材料, 近年来受到科研与产业界的广泛关注。硅纳米片的二维结构不仅有利于锂离子的穿梭与存储, 还可有效缓解硅负极的体积膨胀问题, 因而展现出在锂离子电池领域的广阔应用前景。探索硅纳米片的大规模制备方法, 有望为硅基负极材料的开发和在工业界的应用带来新的机遇。

参考文献:

- [1] Bonaccorso F, Colombo L, Yu Guihua, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. *Science*, 2015, 347(6217): 1246501.
- [2] Kong Xiangkai, Liu Qiangchun, Zhang Changlin, et al. Elemental two-dimensional nanosheets beyond graphene[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(8): 2127-2157.
- [3] Ganguly P, Harb M, Cao Zhen, et al. 2D nanomaterials for photocatalytic hydrogen production[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(7): 1687-1709.
- [4] Zhang Jianfang, Zhu Tianyu, Wang Yan, et al. Self-assembly of 0D/2D homostructure for enhanced hydrogen evolution[J]. *Materials Today*, 2020, 36: 83-90.
- [5] Liu Fang, Wu Wenjing, Bai Yusong, et al. Disassembling 2D van der Waals crystals into macroscopic monolayers and reassembling into artificial lattices[J]. *Science*, 2020, 367(6480): 903-906.
- [6] Takeda K, Shiraishi K. Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(20): 14916-14922.
- [7] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, et al. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(23): 236804.
- [8] Jose D, Datta A. Structures and chemical properties of silicene: unlike graphene[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(2): 593-602.
- [9] Grazianetti C, Cinquanta E, Molle A. Two-dimensional silicon: the advent of silicene[J]. *2D Materials*, 2016, 3(1): 012001.
- [10] Nakano H, Ishii M, Nakamura H. Preparation and structure of novel siloxene nanosheets[J]. *Chemical Communications*, 2005(23): 2945-2947.
- [11] Wang Yan, Cai Rui, Zhang Jianfang, et al. Directly exfoliated ultrathin silicon nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *The Journal of Physical Chemistry*

- Letters, 2020, 11(20): 8668-8674.
- [12] Lang Jialiang, Ding Bin, Zhang Shuai, et al. Scalable synthesis of 2D Si nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31): 1701777.
- [13] Okamoto H, Sugiyama Y, Nakano H. Synthesis and modification of silicon nanosheets and other silicon nanomaterials[J]. *Chemistry — A European Journal*, 2011, 17(36): 9864-9887.
- [14] An Yongling, Tian Yuan, Wei Chuanliang, et al. Recent advances and perspectives of 2D silicon: synthesis and application for energy storage and conversion[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 115-150.
- [15] Zhao Jijun, Liu Hongsheng, Yu Zhiming, et al. Rise of silicene: a competitive 2D material[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 83: 24-151.
- [16] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [17] Dzade N Y, Obodo K O, Adjokatse S K, et al. Silicene and transition metal based materials: prediction of a two-dimensional piezomagnet[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, 22(37): 375502.
- [18] Oughaddou H, Enriquez H, Tchalala M R, et al. Silicene, a promising new 2D material[J]. *Progress in Surface Science*, 2015, 90(1): 46-83.
- [19] Helbich T, Lyuleeva A, Marx P, et al. Lewis acid induced functionalization of photoluminescent 2D silicon nanosheets for the fabrication of functional hybrid films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(21): 1606764.
- [20] Lyuleeva A, Holzmüller P, Helbich T, et al. Charge transfer doping in functionalized silicon nanosheets/P3HT hybrid material for applications in electrolyte-gated field-effect transistors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(27): 7343-7352.
- [21] Cai Rui, Wang Yan, Wang Jiarui, et al. Accelerated hydrogen production on atomically thin silicon nanosheets photocatalyst with unique surface adsorption chemistry[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 51: 929-935.
- [22] Grazianetti C, Cinquanta E, Tao Li, et al. Silicon nanosheets: crossover between multilayer silicene and diamond-like growth regime[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(3): 3376-3382.
- [23] Nakano H, Mitsuoka T, Harada M, et al. Soft synthesis of single-crystal silicon monolayer sheets[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(38): 6303-6306.
- [24] Cheng Ziqiang, Cui Haodong, Xiao Quanlan, et al. From octahedron crystals to 2D silicon nanosheets: facet-selective cleavage and biophotonic applications[J]. *Small*, 2020, 16(45): 2003594.
- [25] Spencer M J, Morishita T, Snook I K. Reconstruction and electronic properties of silicon nanosheets as a function of thickness[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(9): 2906-2913.
- [26] Messmer C, Bilello J C. The surface energy of Si, GaAs, and GaP[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(7): 4623-4629.
- [27] Sun Lin, Su Tingting, Xu Lei, et al. Two-dimensional ultrathin SiO_x ($0 < x < 2$) nanosheets with long-term cycling stability as lithium ion battery anodes[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(23): 4341-4344.
- [28] Zhu Jiajie, Schwingenschlögl U. Structural and electronic properties of silicene on MgX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, and I}$)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14): 11675-11681.
- [29] Gill T G, Fleurence A, Warner B, et al. Metallic atomically-thin layered silicon epitaxially grown on silicene/ ZrB_2 [J]. *2D Materials*, 2017, 4(2): 021015.
- [30] Castrucci P, Fabbri F, Delise T, et al. Raman investigation of air-stable silicene nanosheets on an inert graphite surface[J]. *Nano Research*, 2018, 11(11): 5879-5889.
- [31] Weiss A, Beil G, Meyer H. The topochemical reaction of CaSi_2 to a two-dimensional subsiliceous acid $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (=kautsky's siloxene)[J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1980, 35(1): 25-30.
- [32] Nakano H. Synthesis and modification of two-dimensional crystalline silicon nanosheets[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2014, 122(1429): 748-754.
- [33] Liu Jingjing, Yang Yang, Lyu Pengbo, et al. Few-layer silicene nanosheets with superior lithium-storage properties[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1800838.
- [34] Han Ying, Zhou Jie, Li Tieqiang, et al. Molten-salt chemical exfoliation process for preparing two-dimensional mesoporous Si nanosheets as high-rate Li-storage anode[J]. *Nano Research*, 2018, 11(12): 6294-6303.
- [35] An Yongling, Tian Yuan, Wei Chuanliang, et al. Scalable and physical synthesis of 2D silicon from bulk layered alloy for lithium-ion batteries and lithium metal batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(12): 13690-13701.
- [36] Zhao Leyi, Dvorak D J, Obrovac M N. Layered amorphous silicon as negative electrodes in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 290-298.
- [37] Rizvi R, Nguyen E P, Kowal M D, et al. High-throughput continuous production of shear-exfoliated 2D layered materials using compressible flows[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(30): 1800200.
- [38] Paton K R, Varrla E, Backes C, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(6): 624-630.

- [39] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 563-568.
- [40] Tung V C, Allen M J, Yang Yang, et al. High-throughput solution processing of large-scale graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(1): 25-29.
- [41] Khan U, O'Neill A, Lotya M, et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene[J]. *Small*, 2010, 6(7): 864-871.
- [42] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2011, 331(6017): 568-571.
- [43] Ciesielski A, Samori P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(1): 381-398.
- [44] Jawaid A, Nepal D, Park K, et al. Mechanism for liquid phase exfoliation of MoS₂[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(1): 337-348.
- [45] Yasaei P, Kumar B, Foroozan T, et al. High-quality black phosphorus atomic layers by liquid-phase exfoliation[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(11): 1887-1892.
- [46] Huang Hao, Ren Xiaohui, Li Zhongjun, et al. Two-dimensional bismuth nanosheets as prospective photo-detector with tunable optoelectronic performance[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(23): 235201.
- [47] Wang Mengxia, Zhang Fang, Wang Zhengping, et al. Liquid-phase exfoliated silicon nanosheets: saturable absorber for solid-state lasers[J]. *Materials*, 2019, 12(2): 201.
- [48] Zhang Fang, Wang Mengxia, Wang Zhengping, et al. Excellent nonlinear absorption properties of β -antimonene nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(11): 2848-2853.
- [49] Yadav T P, Woellner C F, Sinha S K, et al. Liquid exfoliation of icosahedral quasicrystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(26): 1801181.
- [50] Zhang Huijuan, Gao Lijun, Gong Yongji. Exfoliated MoO₃ nanosheets for high-capacity lithium storage[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 52: 67-70.
- [51] Chen Qingqing, Jiang Ying, Wang Yan, et al. Enhanced supercapacitive performance of novel ultrathin SiC nanosheets directly by liquid phase exfoliation[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 106: 174-179.
- [52] Zhang Fang, Wang Mengxia, Wang Zhengping, et al. Nonlinear absorption properties of silicene nanosheets[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(22): 225701.
- [53] Tang Y B, Lee C S, Chen Z H, et al. High-quality graphenes via a facile quenching method for field-effect transistors[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(4): 1374-1377.
- [54] Wang Yan, Liu Yang, Zhang Jianfang, et al. Cryo-mediated exfoliation and fracturing of layered materials into 2D quantum dots[J]. *Science Advances*, 2017, 3(12): e1701500.
- [55] Luo Yao, Ge Min, Lin Han, et al. Anti-infective application of graphene-like silicon nanosheets via membrane destruction[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2020, 9(3): 1901375.
- [56] Sherman D, Be'ery I. From crack deflection to lattice vibrations: macro to atomistic examination of dynamic cleavage fracture[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004, 52(8): 1743-1761.
- [57] Backes C, Higgins T M, Kelly A, et al. Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(1): 243-255.
- [58] Lalmi B, Oughaddou H, Enriquez H, et al. Epitaxial growth of a silicene sheet[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(22): 223109.
- [59] Feng Baojie, Ding Zijiang, Meng Sheng, et al. Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111)[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3507-3511.
- [60] Vogt P, De Padova P, Quaresima C, et al. Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(15): 155501.
- [61] Du Yi, Zhuang Jincheng, Wang Jiaou, et al. Quasi-freestanding epitaxial silicene on Ag(111) by oxygen intercalation[J]. *Science Advances*, 2016, 2(7): e1600067.
- [62] Cheng J Y, Chan M K Y, Lilley C M. Enabling direct silicene integration in electronics: first principles study of silicene on NiSi₂(111)[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(13): 133111.
- [63] Mannix A J, Kiraly B, Fisher B L, et al. Silicon growth at the two-dimensional limit on Ag(111)[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 7538-7547.
- [64] Masson L, Prévot G. Epitaxial growth and structural properties of silicene and other 2D allotropes of Si[J]. *Nanoscale Advances*, 2023, 5(6): 1574-1599.
- [65] Cinquanta E, Scalise E, Chiappe D, et al. Getting through the nature of silicene: an sp²-sp³ two-dimensional silicon nanosheet[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(32): 16719-16724.
- [66] Kim U, Kim I, Park Y, et al. Synthesis of Si nanosheets by a chemical vapor deposition process and their blue emissions[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 2176-2181.
- [67] Kim S W, Lee J, Sung J H, et al. Two-dimensionally grown single-crystal silicon nanosheets with tunable visible-light

- emissions[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 6556-6562.
- [68] Lee J, Kim S W, Kim I, et al. Growth of silicon nanosheets under diffusion-limited aggregation environments[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10: 429.
- [69] Ryu J, Chen Tianwu, Bok T, et al. Mechanical mismatch-driven rippling in carbon-coated silicon sheets for stress-resilient battery anodes[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2924.
- [70] Liu Xiaofeng, Giordano C, Antonietti M. A molten-salt route for synthesis of Si and Ge nanoparticles: chemical reduction of oxides by electrons solvated in salt melt[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(12): 5454.
- [71] Gao Peibo, Huang Xi, Zhao Yuting, et al. Formation of Si hollow structures as promising anode materials through reduction of silica in AlCl_3 -NaCl molten salt[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 11481-11490.
- [72] Lu Ziyang, Zhu Jixin, Sim D, et al. Synthesis of ultrathin silicon nanosheets by using graphene oxide as template[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(24): 5293-5295.
- [73] Kim W S, Hwa Y, Shin J H, et al. Scalable synthesis of silicon nanosheets from sand as an anode for Li-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(8): 4297.
- [74] Lin Ning, Han Ying, Zhou Jie, et al. A low temperature molten salt process for aluminothermic reduction of silicon oxides to crystalline Si for Li-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(11): 3187-3191.
- [75] Ryu J, Jang Y J, Choi S, et al. All-in-one synthesis of mesoporous silicon nanosheets from natural clay and their applicability to hydrogen evolution[J]. *NPG Asia Materials*, 2016, 8(3): e248.
- [76] Chen Qingze, Liu Shaohong, Zhu Runliang, et al. Clay minerals derived nanostructured silicon with various morphology: controlled synthesis, structural evolution, and enhanced lithium storage properties[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 405: 61-69.
- [77] Kim H, Seo M, Park M H, et al. A critical size of silicon nanoanodes for lithium rechargeable batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(12): 2146-2149.
- [78] Zhuang Jincheng, Xu Xun, Peleckis G, et al. Silicene: a promising anode for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): 1606716.
- [79] Ge Mingyuan, Rong Jiepeng, Fang Xin, et al. Scalable preparation of porous silicon nanoparticles and their application for lithium-ion battery anodes[J]. *Nano Research*, 2013, 6(3): 174-181.
- [80] Tritsaris G A, Kaxiras E, Meng Sheng, et al. Adsorption and diffusion of lithium on layered silicon for Li-ion storage[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2258-2263.
- [81] Chen Song, Chen Zhuo, Xu Xingyan, et al. Scalable 2D mesoporous silicon nanosheets for high-performance lithium-ion battery anode[J]. *Small*, 2018, 14(12): 1703361.
- [82] Park S W, Ha J H, Park J M, et al. 2D silicon nanosheets/carbon composites based foldable anode electrode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(2): 020556.
- [83] Ge Gaofeng, Li Guocheng, Wang Xiancheng, et al. Manipulating oxidation of silicon with fresh surface enabling stable battery anode[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(7): 3127-3133.
- [84] Ashuri M, He Qianran, Shaw L L. Silicon oxides for Li-ion battery anode applications: toward long-term cycling stability[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 559: 232660.
- [85] Giri S, Nanda S K, Parida A. Recent experimental and theoretical progress in silicene based electrode materials for rechargeable batteries and supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 113: 115521.
- [86] Kim S I, Kim W J, Kang J G, et al. Intermolecular interaction engineering to enhance lithium-ion storage in two-dimensional oxidized silicon nanosheet anodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143364.
- [87] Rupp C J, Chakraborty S, Anversa J, et al. Rationalizing the hydrogen and oxygen evolution reaction activity of two-dimensional hydrogenated silicene and germanene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(2): 1536-1544.
- [88] Qian Chenxi, Sun Wei, Hung D L H, et al. Catalytic CO_2 reduction by palladium-decorated silicon-hydride nanosheets[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(1): 46-54.
- [89] Sun Ke, Shen Shaohua, Liang Yongqi, et al. Enabling silicon for solar-fuel production[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(17): 8662-8719.
- [90] Lee M, Kim T, Jang W, et al. Nontypical wulff-shape silicon nanosheets with high catalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(41): 22620-22632.
- [91] Dai Fang, Zai Jiantao, Yi Ran, et al. Bottom-up synthesis of high surface area mesoporous crystalline silicon and evaluation of its hydrogen evolution performance[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3605.
- [92] Liu Dong, Li Leilei, Gao Yang, et al. The nature of photocatalytic "water splitting" on silicon nanowires[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(10): 2980-2985.