

新型二维 Zr_2CO_2/InS 异质结可见光催化 产氢性能的第一性原理研究

赵宇鹏¹, 贺勇¹, 张敏¹, 史俊杰²

(1. 内蒙古师范大学 物理与电子信息学院, 呼和浩特 010022; 2. 北京大学 物理学院, 北京 100871)

摘要: 采用第一性原理计算方法, 系统研究了新型二维 Zr_2CO_2/InS 异质结的电子结构和光催化性能。计算结果显示, 二维 Zr_2CO_2/InS 异质结是一种直接带隙半导体材料, 晶格失配率低于 3%, 形成能为 -0.49 eV, 说明其具有稳定的结构; Zr_2CO_2/InS 异质结的带隙值为 1.96 eV, 对应较宽的可见光吸收范围, 且吸收系数高达 10^5 cm^{-1} ; 异质结表现出 II 型能带对齐, 价带和导带的带偏置分别为 1.24 和 0.17 eV, 表明光生电子从 Zr_2CO_2 层转移到 InS 层, 而光生空穴则与之相反, 从而实现了电子和空穴在空间上的有效分离。另外, InS 是间接带隙半导体材料, 能够进一步降低电子和空穴的复合率。综上所述, 新型二维 Zr_2CO_2/InS 异质结是一种潜在的可见光光催化剂。

关键词: Zr_2CO_2/InS 异质结; 电子结构; 光催化性能; 第一性原理计算

中图分类号: O471.5 文献标识码: A

First-principles Study on the Photocatalytic Hydrogen Production of a Novel Two-dimensional Zr_2CO_2/InS Heterostructure

ZHAO Yupeng¹, HE Yong¹, ZHANG Min¹, SHI Junjie²

(1. College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China; 2. School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Electronic structure and photocatalytic performance of 2D novel Zr_2CO_2/InS heterostructure was systematically investigated using first principle calculations. The calculated results demonstrate that the Zr_2CO_2/InS heterostructure is a direct bandgap semiconductor with a lattice mismatch less than 3% and a formation energy of -0.49 eV, indicating a stable structure. Band gap of the Zr_2CO_2/InS heterostructure is 1.96 eV, which should have a wide visible light absorption range, and the absorption coefficient is up to 10^5 cm^{-1} . The heterostructure has a typical type-II band alignment, and its valence band and conduction band offsets are 1.24 and 0.17 eV, respectively, demonstrating the transfer of photo-generated electrons from Zr_2CO_2 layer to InS layer and *vice versa* for holes, which indicates that the electrons and holes can be separated effectively in space. In addition, InS is an indirect band gap semiconductor material, which can further reduce the recombination of electrons and holes. Therefore, the novel Zr_2CO_2/InS heterostructure is a potential visible-light photocatalyst.

Key words: Zr_2CO_2/InS heterostructure; electronic structure; photocatalytic performance; first principles calculations

收稿日期: 2019-10-12; 收到修改稿日期: 2020-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(11364030, 11474012); 内蒙古自治区自然科学基金(2020MS01009)

National Natural Science Foundation of China (11364030, 11474012); Natural Science Foundation of Inner Mongolia autonomous region (2020MS01009)

作者简介: 赵宇鹏(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1154117316@qq.com

ZHAO Yupeng(1995-), male, Master candidate. E-mail: 1154117316@qq.com

通讯作者: 张敏, 教授. E-mail: zhangm@imnu.edu.cn

ZHANG Min, professor. E-mail: zhangm@imnu.edu.cn

面对日益突出的能源危机和环境污染问题, 新能源的开发具有非常重要的现实意义。20 世纪 70 年代, 研究人员发现, 单晶二氧化钛电极在紫外光照射下可以将水分解为氧气和氢气^[1]。氢气具有低成本, 无污染的特性, 是一种替代化石燃料的新能源^[2]。目前, 光催化剂主要包括金属氧化物、硫化物、包含有 d^0 或 d^{10} 过渡金属阳离子的氮化物、新型二维半导体及其异质结构等^[3-4]。但是这些光催化剂大多在紫外光的照射下才具有活性, 且部分光催化剂的稳定性较差。因此需要寻找合适的光催化剂或者优化现有的光催化剂以实现高效的光催化反应。

二维(2D)InS 是一种类石墨烯结构的新型半导体材料。Haggata 等^[5]通过光化学沉积法从水溶液制备了 InS 薄膜。Hollingsworth 等^[6]在动力学控制下催化合成了亚稳态 InS 结构。此外, Zhuang 等^[7]利用密度泛函理论(DFT)研究了 III 族单硫族化合物 MX (M=Ga 和 In; X=S、Se 和 Te)的激子结合能、载流子迁移率和光吸收。他们的计算结果显示, 二维 InS 具有较低电子-空穴复合率、较好的光学响应和较高的电子迁移率, 且带边位置满足水的氧化还原反应的要求, 证明二维 InS 是一种良好的光催化剂。MXenes 是一种新型的二维过渡金属碳化物/氮化物半导体材料, 可通过化学蚀刻的方法由 MAX 相制备^[8]。由于 MXenes 具有良好的光电性能, 引起了研究者的广泛关注。2016 年 Guo 等^[9]运用第一性原理法计算了 MXenes (Ti_2CO_2 、 Zr_2CO_2 、 Hf_2CO_2 、 Sc_2CF_2 和 Sc_2CO_2)的光催化能力和载流子迁移率, 结果表明, Zr_2CO_2 和 Hf_2CO_2 在太阳光的照射下可以分解水产生氢气, 是一种良好的光催化剂。虽然二维 InS 和 Zr_2CO_2 都是光催化剂, 但是 InS 的宽带隙 (3.2 eV)以及 Zr_2CO_2 小的光吸收范围导致它们催化产氢效率较低。

目前, 构建二维异质结光催化剂用以提升光催化性能具有较大的潜力, 因而得到了广泛的研究。与普通光催化剂相比, 二维半导体异质结光催化剂具有更好的光催化性能, 包括较高的载流子迁移率、电子-空穴对的有效分离和较强的可见光吸收能力。例如, $g-C_3N_4/MoS_2$ ^[10]和 $g-C_3N_4/InSe$ ^[11]等二维半导体异质结光催化剂均比单独催化剂表现出更优异的光催化性能。因此, 本研究构建了二维 Zr_2CO_2/InS 异质结光催化剂, 以期改进光催化性能, 解决光催化材料产氢率低的问题。

本研究采用第一性原理计算进一步研究了新型二维 Zr_2CO_2/InS 异质结的电子结构和光催化机理, 并对提高光催化性能的微观机理做出解释。计算结果表明, 二维 Zr_2CO_2/InS 异质结表现出 II 型能带对

齐, 具有 1.96 eV 的直接带隙, 光生电子从 Zr_2CO_2 的价带顶(VBM)通过范德华(van der Waals, vdW)间隙转移到 InS 的导带底(CBM), 实现了电子和空穴在空间上的有效分离, 降低了电子-空穴复合率。并且 Zr_2CO_2/InS 异质结在可见光区域具有较好的光吸收性能。因此, Zr_2CO_2/InS 异质结是一种性能优异的可见光光催化剂。

1 模型构建与计算

基于密度泛函理论, 我们选用 VASP (Vienna *ab initio* simulation package)软件包^[12]使用平面波作为基组, 用投影缀加平面波方法和广义梯度近似下的 PBE (Perdew-Burke Ernzerhof)^[13]泛函描述离子实对价电子的作用。选用 vdW 校正方法(DFT-D2)对几何结构进行充分优化^[14], 以较好地描述 Zr_2CO_2 和 InS 的层间相互作用。所有计算均设置了沿 z 轴 2 nm 的真空层, 避免相邻层间原子的相互耦合作用。计算过程中的平面波基组截止能量均取为 500 eV。自洽计算和性质计算时, K 点网格选取为 $9 \times 9 \times 1$ 。离子弛豫总能收敛阈值设置为 10^{-4} eV, 原子间作用力收敛判据为 0.1 eV/nm, 并确保达到收敛精度, 得到最稳定的结构。

众所周知, PBE 计算普遍会低估能带的带隙值, 本研究采用 GGA-1/2 的方法对带隙值进行修正。在 GGA-1/2 方法中, 原子的自能势部分表示为全电子势和减掉 0.5 个价电子以后的原子势的差:

$$V_S = V(0, \vec{r}) - V\left(-\frac{1}{2}, \vec{r}\right) \quad (1)$$

由于自能势存在一个长程的库仑尾部, 但是波函数不会弥散得太远, 因此可用一个截断函数作截断处理:

$$\Theta(r) = \begin{cases} \left[1 - \left(\frac{r}{CUT}\right)^n\right]^3 & (r \leq CUT) \\ 0 & (r \geq CUT) \end{cases} \quad (2)$$

根据半导体实验或准确的 GW 方法计算带隙的大小, 可以选择最优的 n 值和截断值。在 GGA-1/2 方法能带修正过程中, 选用 O 原子的 n 和截断值分别为 90 和 1.94, S 原子的 n 和截断值分别为 80 和 2.80, 使用上述参数计算得到二维 InS 和 Zr_2CO_2 的能带带隙为 3.20 eV 和 2.13 eV, 与其相应通过 GW 方法计算得到的值是一致的^[6,15]。并且研究表明, PBE 泛函在计算带隙中心(BGC)时是精确的, 并且 BGC 对于交换关联泛函的种类并不敏感^[16]。因此, 采用 PBE 泛函计算二维 Zr_2CO_2 、InS 和 Zr_2CO_2/InS 异质结的

BGC。选用 GGA-1/2 方法进行带隙修正, 可以精确地给出能带结构的带边位置^[17], 计算方法如下:

$$E_{VBM} = E_{BGC} - \frac{1}{2} E_g \quad (3a)$$

$$E_{CBM} = E_{BGC} + \frac{1}{2} E_g \quad (3b)$$

式中 E_{BGC} 和 E_g 分别表示材料的带隙中心和带隙值。

光吸收在水的分解过程中起着重要的作用, 我们计算了 Zr_2CO_2 、 InS 和 Zr_2CO_2/InS 异质结的光吸收系数, 计算方法如下:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \sqrt{\sqrt{\epsilon^{(1)}(\omega)^2 + \epsilon^{(2)}(\omega)^2} - \epsilon^{(1)}(\omega)} \quad (4)$$

其中, $\epsilon^{(1)}(\omega)$ 和 $\epsilon^{(2)}(\omega)$ 分别是介电函数的实部和虚部, 并为 X 、 Y 和 Z 三个极化方向的平均值。

2 结果与讨论

在研究 Zr_2CO_2/InS 异质结之前, 我们首先研究了 Zr_2CO_2 和 InS , 计算结果如表 1 所示。计算得到 Zr_2CO_2 的晶格常数为 $a=b=0.331$ nm, $E_g=1.02$ eV, 与文献^[18-19]报道吻合, 而 InS 的晶格常数为 $a=b=0.391$ nm, $E_g=1.74$ eV, 与 Zhuang 等^[7]计算结果一致。

文献^[20-22]显示, 合成少层 $InSe$ 材料可有多种途径。二维 InS 与 $InSe$ 同属于 III 族单硫族化合物, 且拥有较多的相似物理性质^[7,23], 故通过上述工艺很有可能制备出二维 InS 材料。近年来, 大约 20 种以上的 MXenes 材料被相继合成^[24-25], 随着制备工艺的不断完善, 有可能合成出二维 Zr_2CO_2 。另外, 实验上已成功制备了诸如 $g-C_3N_4/MoS_2$ ^[26]、 MoS_2/TiO_2 ^[27]、 $InSe-TiO_2$ ^[28] 等光催化异质结。基于已经合成的二维异质结, 我们给出一种 Zr_2CO_2/InS 异质结的可能合成路径: 首先通过化学刻蚀与超声剥离结合, 制备出超薄的 Zr_2CO_2 纳米片; 然后以该纳米片为基底, 采用原位生长技术与机械剥离技术相结合的方法制备少层 InS , 进而制备出 Zr_2CO_2/InS 异质结^[22,29-31]。

基于上述讨论, 本研究利用密度泛函理论分别研究了二维 Zr_2CO_2 (图 1(a))、 InS (图 1(b)) 和 $Zr_2CO_2/$

InS 异质结(图 1(c)) 的光催化性能。如图 1(c) 所示, 采用 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$ 的 Zr_2CO_2 超原胞和 $2 \times 2 \times 1$ 的 InS 超原胞, 晶格失配率小于 3%, 优化后 Zr_2CO_2 和 InS 的垂直层间距离为 0.299 nm, 这是可以接受的 vdW 相互作用的范围。进一步计算形成能以验证所设计的 Zr_2CO_2/InS 异质结的稳定性, 计算过程如下:

$$E_f = E_{Zr_2CO_2/InS} - E_{Zr_2CO_2} - E_{InS} \quad (5)$$

这里 $E_{Zr_2CO_2}$ 、 E_{InS} 和 $E_{Zr_2CO_2/InS}$ 分别是独立的 Zr_2CO_2 、 InS 和 Zr_2CO_2/InS 异质结完全弛豫后的总能量。由公式定义可知, 负的 E_f 值能够确定异质结的稳定性。计算得到的 E_f 值为 -0.49 eV, 负的 E_f 值说明 Zr_2CO_2 和 InS 之间相互吸引, 说明本研究所设计的 Zr_2CO_2/InS 异质结的结构是稳定的^[32]。

图 2(a) 为 Zr_2CO_2/InS 异质结的能带结构和相应的态密度(DOS)。我们发现 Zr_2CO_2/InS 异质结是一种带隙值为 1.96 eV 的直接带隙半导体。与 Zr_2CO_2 (2.13 eV) 和 InS (3.2 eV) 的带隙值相比, Zr_2CO_2/InS 的带隙值分别减小了 0.17 和 1.24 eV, 这是由 Zr_2CO_2 和 InS 的带偏置造成的。相应的态密度显示, 异质结的 CBM 主要由 InS 贡献, 而 VBM 主要由 Zr_2CO_2 贡献。异质结的直接带隙使得电子由价带跃迁到导带变得更加容易, 有利于提高光吸收效率。异质结的 CBM 和 VBM 的电荷局域密度如图 2(b,c) 所示, CBM 中电荷主要局域在 InS 上, VBM 中电荷主要局域在 Zr_2CO_2 上, 这表明 Zr_2CO_2/InS 是一种 II 型能带对齐异质结。所以, Zr_2CO_2/InS 异质结的电子和空穴实现了空间上的有效分离, 极大地降低了电子和空穴的复合, 提高了光催化性能。

此外, 我们计算了 Zr_2CO_2/InS 异质结的差分电荷密度, 用以揭示 Zr_2CO_2/InS 异质结中界面处的电荷转移机理, 计算公式如下^[33]:

$$\Delta\rho = \rho_{Zr_2CO_2/InS} - \rho_{Zr_2CO_2} - \rho_{InS} \quad (6)$$

这里 $\rho_{Zr_2CO_2}$ 、 ρ_{InS} 和 $\rho_{Zr_2CO_2/InS}$ 分别为单独 Zr_2CO_2 、 InS 和 Zr_2CO_2/InS 异质结的电荷密度(图 3)。我们发现电荷密度在异质结界面区域重建, InS 界面处 $\Delta\rho$ 为正, 电子累积; 而 Zr_2CO_2 界面处 $\Delta\rho$ 为负,

表 1 二维 Zr_2CO_2 和 InS 的晶格常数(a 、 b)和带隙(E_g)及相应文献报道结果
Table 1 Lattice constants (a , b) and band gaps (E_g) of two-dimensional Zr_2CO_2 and InS , as well as their corresponding values reported in literatures

		a /nm	b /nm	E_g /eV (GGA)	E_g /eV (GGA-1/2)	E_g /eV (GW)
Zr_2CO_2	This study	0.331	0.331	1.02	2.13	
	Previous study	0.331 ^[18]	0.331 ^[18]	0.97 ^[18]		2.13 ^[15]
InS	This study	0.391	0.391	1.74	3.20	
	Previous study	0.394 ^[7]	0.394 ^[7]	1.74 ^[7]		3.20 ^[7]

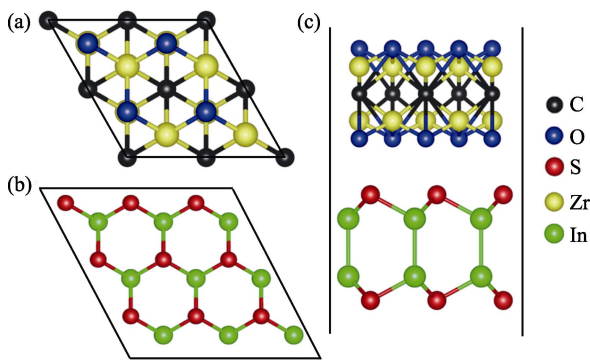


图 1 二维(a)Zr₂CO₂和(b)InS的俯视图以及(c)Zr₂CO₂/InS异质结的侧视图

Fig. 1 Top views of 2D (a)Zr₂CO₂ and (b)InS and side view of (c)Zr₂CO₂/InS heterostructure

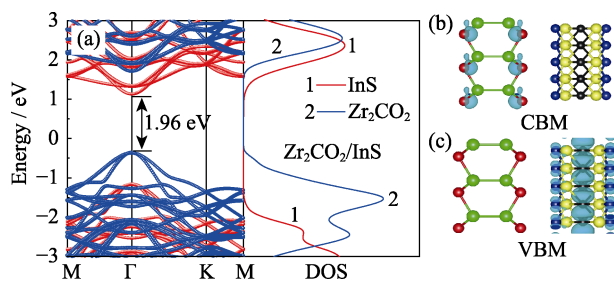


图 2 (a)Zr₂CO₂/InS异质结的投影能带、态密度以及(b)导带底(CBM)和(c)价带顶(VBM)的带分解电荷局域密度分布图($\rho=3.7 \times 10^{-2} \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$)

Fig. 2 (a) Projected band structure and density of states of Zr₂CO₂/InS heterostructure, and band-decomposed charge of local density distributions of (b) conduction band minimum (CBM) and (c) valence band maximum (VBM) for Zr₂CO₂/InS heterostructure ($\rho=3.7 \times 10^{-2} \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$)

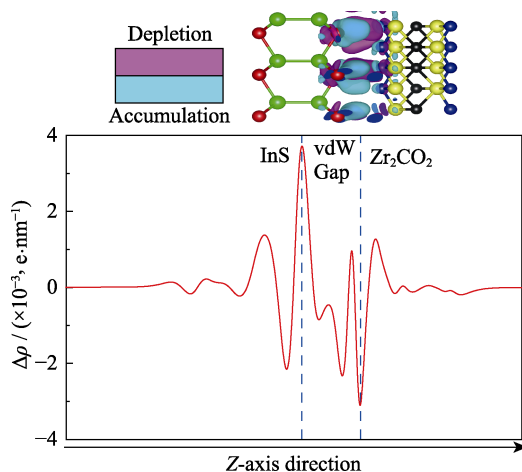


图 3 Zr₂CO₂/InS异质结的差分电荷密度示意图和电子积累及损耗(分别用青色和紫色等值面表示, $\rho=1.2 \times 10^{-1} \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$)

Fig. 3 Schematic diagram of the charge density difference of Zr₂CO₂/InS heterostructure, and the accumulation and depletion of electrons displaying with cyan and purple color isosurfaces, respectively ($\rho=1.2 \times 10^{-1} \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$)

Red curve showing the plane-averaged charge density difference plot; The vdW Gap stands for van der Waals gap

电子消耗。平面平均差分电荷密度表明, 靠近 InS 的最大有效电子累积是 $3.5 \times 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{nm}^{-1}$ 。能带偏置使电子从 Zr₂CO₂ 转移到 InS 中, 促使电子和空穴分别积累在 InS 层和 Zr₂CO₂ 层中, 实现了电子和空穴在空间上的有效分离, 减小了电子-空穴的复合率, 极大地提高了异质结光催化的能力^[11]。

衡量半导体材料光催化性能的一个重要参数是光吸收系数。基于此, 我们计算了单层 InS 和 Zr₂CO₂ 以及 Zr₂CO₂/InS 异质结的光吸收系数, 得到了与文献[24]报道相吻合的计算结果。Zr₂CO₂/InS 异质结的吸收边发生了红移, 拓宽了对可见光的吸收范围, 提高了在可见光区域的光学响应(图 4)。与单独的单层 InS 和 Zr₂CO₂ 相比, Zr₂CO₂/InS 异质结在可见光区域的吸收强度有了明显改善, 结合了 InS 和 Zr₂CO₂ 两者的优点。与此同时, Zr₂CO₂/InS 异质结中光生电子和空穴分别位于 InS 和 Zr₂CO₂ 中, 实现了电子-空穴对的有效分离, 减少了电子和空穴的复合。因此, Zr₂CO₂/InS 异质结具有良好的光吸收性能和低的电子-空穴复合率, 是一种良好的可见光光催化材料。

图 5 为二维 InS、Zr₂CO₂ 和 Zr₂CO₂/InS 异质结的带边位置以及水的氧化电位 ($V_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) 和还原电位 ($V_{\text{H}^+/\text{H}_2}$)。采用 BGC 方法计算得到 Zr₂CO₂ 的 CBM 和 VBM 分别为 -0.57 和 1.56 eV, 这与 Zhang 等^[15]的计算结果一致。InS 的 CBM 和 VBM 分别为 -0.4 和 2.8 eV, 与 Zhuang 等的计算结果相吻合^[7]。Zr₂CO₂/InS 异质结的 CBM 和 VBM 分别为 -0.4 和 1.56 eV, 并且 Zr₂CO₂/InS 异质结的导带底比水的还原电位 ($V_{\text{H}^+/\text{H}_2}$) 低 0.4 eV, 而价带顶比水的氧化电位 ($V_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) 高 0.12 eV。因此, 在太阳光照射下, Zr₂CO₂/InS 异质结光催化剂可将水分解。从图 5(b)可以看出, 水的氧化电位 ($V_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) 和还原电位 ($V_{\text{H}^+/\text{H}_2}$) 均位于

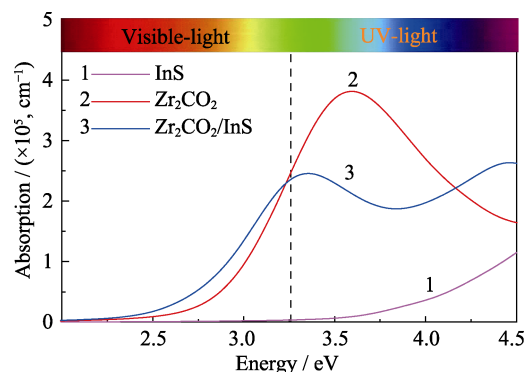


图 4 单层 InS、Zr₂CO₂ 和 Zr₂CO₂/InS 异质结构的光吸收系数
Fig. 4 Optical absorption coefficient of monolayer InS, Zr₂CO₂ and Zr₂CO₂/InS heterostructure

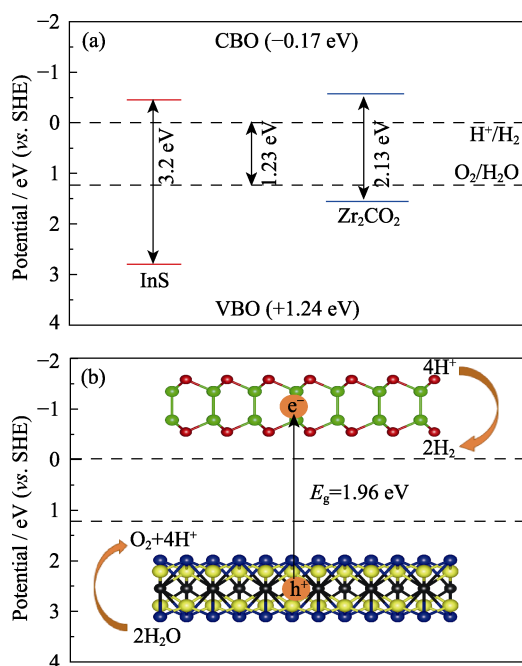


图5 以标准氢电极(SHE)电位为参考的二维 InS、 Zr_2CO_2 和 Zr_2CO_2/InS 异质结的带隙值与能带偏置

Fig. 5 In contrast to standard hydrogen electrode (SHE) potential, band gaps and band offset of two-dimensional InS and Zr_2CO_2 in (a) and Zr_2CO_2/InS heterostructure in (b)

VBO: Valence Band Offset, CBO: Conduction Band offset. The dotted lines represent the standard water redox potential

Zr_2CO_2/InS 异质结构的 CBM 和 VBM 之间, 能带偏置使 Zr_2CO_2/InS 异质结构的光催化能力显著提高, Zr_2CO_2/InS 异质结构的导带偏置(CBO)与价带偏置(VBO)的能带偏置分别为 0.17 和 1.24 eV。能带偏置使光生电子从 Zr_2CO_2 的价带顶转移到 InS 的导带底, 光生空穴则与之相反。在太阳光的照射下产生的电子参与水的还原反应, 生成 H_2 : $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$, 空穴参与水的氧化反应生成 O_2 : $2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$ 。

3 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了新型二维 Zr_2CO_2/InS 异质结的电子结构和光催化机理。计算结果表明, Zr_2CO_2/InS 异质结的晶格失配率小于 3%, 形成能为 -0.49 eV, 说明 Zr_2CO_2 和 InS 可以形成稳定的异质结。并且 Zr_2CO_2/InS 异质结是一种性能优异的可见光光催化剂, 其原因概括如下: (1) Zr_2CO_2/InS 异质结具有合适的带隙(1.96 eV), 导带底比水的还原电位 (V_{H^+/H_2}) 低 0.4 eV, 而价带顶比水的氧化电位 (V_{O_2/H_2O}) 高 0.12 eV。(2) Zr_2CO_2/InS 是一种 II 型异质结, 能带偏置实现了电子-空穴的有效分离, 降低了电子和空穴的复合率。(3) Zr_2CO_2/InS

异质结在可见光区域具有良好的光吸收能力, 有效地提高了对太阳能的转化效率。综上所述, Zr_2CO_2/InS 异质结构是一种有效的可见光光催化剂。本研究可为将来在理论设计和实验合成高效可见光光催化剂提供理论指导。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37–38.
- [2] CHEN XIAO-BO, LIU LEI, PETER Y, *et al.* Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011, **331**(6018): 746–750.
- [3] LUO BIN, LIU GANG WANG LIAN-ZHOU. Recent advances in 2D materials for photocatalysis. *Nanoscale*, 2016, **8**(13): 6904–6920.
- [4] DENG DE-HUI, NOVOSELOV K S, FU QIANG, *et al.* Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *Nature Nanotechnology*, 2016, **11**(3): 218–230.
- [5] HAGGTA S W, MALIK M A, MOTEVALLI M, *et al.* Synthesis and characterization of some mixed alkyl thiocarbamates of gallium and indium, precursors for III/VI materials: the X-ray single-crystal structures of dimethyl- and diethylindium diethylthiocarbamate. *Chemistry of materials*, 1995, **7**(4): 716–724.
- [6] HOLLINGSWORTH J A, POOJARY D M, CLEARFIELD A, *et al.* Catalyzed growth of a metastable InS crystal structure as colloidal crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**(14): 3562–3563.
- [7] ZHUANG H L, HENNIG R G. Single-layer group-III monochalcogenide photocatalysts for water splitting. *Chemistry of Materials*, 2013, **25**(15): 3232–3238.
- [8] BARSOUM M W, RADOVIC M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annual Review of Materials Research*, 2011, **41**: 195–227.
- [9] GUO ZHONG-LU, ZHOU JIAN, ZHU LING-GANG, *et al.* MXene: a promising photocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(29): 11446–11452.
- [10] WANG JIA-JUN, GUAN ZHAO-YONG, HUANG JING, *et al.* Enhanced photocatalytic mechanism for the hybrid g- C_3N_4/MoS_2 nanocomposite. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(21): 7960–7966.
- [11] HE YONG, ZHANG MIN, SHI JUN-JIE, *et al.* Two-dimensional g- $C_3N_4/InSe$ heterostructure as a novel visible-light photocatalyst for overall water splitting: a first-principles study. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, **52**(1): 015304.
- [12] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999, **59**(3): 1758–1775.
- [13] PERDEW J P, BURKE K, EMZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865–3868.
- [14] GRIMME S. Semiempirical GGA - type density functional constructed with a long - range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, **27**(15): 1787–1799.
- [15] ZHANG YU-JIAN, XIA WEI-YI, WU YA-BEI, *et al.* Prediction of MXene based 2D tunable band gap semiconductors: GW quasiparticle calculations. *Nanoscale*, 2019, **11**(9): 3993–4000.
- [16] TOROKER M C, KANAN D K, ALIDOUST N, *et al.* First principles scheme to evaluate band edge positions in potential transition metal oxide photocatalysts and photoelectrodes. *Physical Chemis-*

- try *Chemical Physics*, 2011, **13(37)**: 16644–16654.
- [17] SINGH A K, MATHEW K, ZHUANG HOU-LONG, *et al.* Computational screening of 2D materials for photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6(6)**: 1087–1098.
- [18] HONG LIANG, KLIE R F, ÖĞÜT S. First-principles study of size-and edge-dependent properties of MXene nanoribbons. *Physical Review B*, 2016, **93(11)**: 115412.
- [19] FU CEN-FENG, LI XING-XING, LUO QI-QUAN, *et al.* Two-dimensional multilayer M_2CO_2 (M= Sc, Zr, Hf) as photocatalysts for hydrogen production from water splitting: a first principles study. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(47)**: 24972–24980.
- [20] LEI SI-DONG, GE LIE-HUI, NAJMAEI S, *et al.* Evolution of the electronic band structure and efficient photo-detection in atomic layers of InSe. *ACS Nano*, 2014, **8(2)**: 1263–1272.
- [21] HO CHING-HWA. Thickness-dependent carrier transport and optically enhanced transconductance gain in III-VI multilayer InSe. *2D Materials*, 2016, **3(2)**: 025019.
- [22] BANDURIN D A, TYURNINA A V, GELIANG L Y, *et al.* High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe. *Nature Nanotechnology*, 2017, **12(3)**: 223–227.
- [23] DAS P, WICKRAMARATNE D, DEBNATH B, *et al.* Charged impurity scattering in two-dimensional materials with ring-shaped valence bands: GaS, GaSe, InS, and InSe. *Physical Review B*, 2019, **99(8)**: 085409.
- [24] ZHAN XIAO-XUE, SI CHEN, ZHOU JIAN, *et al.* MXene and MXene-based composites: synthesis, properties and environment-related applications. *Nanoscale Horizons*, 2020. DOI: 10.1039/C9NH00571D.
- [25] JUN B M, KIM S, HEO J, *et al.* Review of MXenes as new nanomaterials for energy storage/delivery and selected environmental applications. *Nano Research*, 2019, **12(3)**: 471–487.
- [26] HOU Y D, LAURSEN A B, ZHANG J S, *et al.* Layered nanojunctions for hydrogen-evolution catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52(13)**: 3621–3625.
- [27] ZHOU WEI-JIA, YIN ZONG-YOU, DU YA-PING, *et al.* Synthesis of few - layer MoS_2 nanosheet - coated TiO_2 nanobelt heterostructures for enhanced photocatalytic activities. *Small*, 2013, **9(1)**: 140–147.
- [28] WEI DING, YAO LI-HUA, YANG SONG, *et al.* Facile fabrication of InSe nanosheets: towards efficient visible-light-driven H_2 production by coupling with P25. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2015, **2(7)**: 657–661.
- [29] CAO SHAO-WEN, SHEN BAO-JIA, TONG TONG, *et al.* 2D/2D heterojunction of ultrathin MXene/ Bi_2WO_6 nanosheets for improved photocatalytic CO_2 reduction. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(21)**: 1800136.
- [30] VISHWANATH S, LIU XIN-YU, ROUVIMOV S, *et al.* Controllable growth of layered selenide and telluride heterostructures and superlattices using molecular beam epitaxy. *Journal of Materials Research*, 2016, **31(7)**: 900–910.
- [31] YUAN KAI, YIN RUO-YU, LI XIN-QI, *et al.* Realization of quantum hall effect in chemically synthesized InSe. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**: 1904032–1904040.
- [32] GUAN ZHAO-YONG, LIAN CHAO-SHENG, HU SHUANG-LIN, *et al.* Tunable structural, electronic, and optical properties of layered two-dimensional C_2N and MoS_2 van der waals heterostructure as photovoltaic material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121(6)**: 3654–3660.
- [33] LIU JIAN-JUN, HUA EN-DA. Electronic structure and absolute band edge position of tetragonal $AgInS_2$ photocatalyst: a hybrid density functional study. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, **40**: 446–452.