

Enhancing hydrogen evolution activity of MoS₂ basal plane by substitutional doping and strain engineering

김병훈, 이병주*
 재료공학부, 서울대학교, 관악로, 관악구, 서울 151-742
 petitcloud@snu.ac.kr

본 연구에서는 Density functional theory(DFT) 계산을 이용하여, MoS₂의 Mo와 S를 다른 원자로 치환했을 때 2H-MoS₂ monolayer의 basal plane에서 HER활성을 향상시켰다. 특히 Ge와 Rh를 치환한 경우, ΔG_H 가 각각 0.03eV, 0.07eV로 최적에 가까운 HER활성이 나타났다. 다른 원자의 치환이 Fermi level 근처의 DOS(density of states)를 높여, ΔG_H 을 0에 가깝게 낮출 수 있음을 확인하였다. 또한 치환되는 원자의 농도, 그리고 strain을 변화시켜 농도와 strain의 증가에 따른 ΔG_H 감소를 발견했다. 이로써 각치환되는 원자마다, 치환 농도와 strain을 함께 변화시켜 ΔG_H 을 낮출 수 있었다. ΔG_H 가 0에 가까운(± 0.2 eV 이내) 원자종류, 치환 농도, strain의 여러 조합을 찾았다.

INTRODUCTION

수소가 에너지 운반체로 인식됨에 따라, 다음 세대에 화학 연료를 대체할 에너지원으로써 수소에 대한 관심이 증대하고 있다. 화석연료와 달리 수소는 산화 시 물만을 내놓는 깨끗한 에너지원이다.[1]현재 수소를 생산할 수 있는 가장 유력한 방법은 촉매를 통한 물분해이다. 지금까지 수소 생산 반응(HER; hydrogen evolution reaction)에 효율이 가장 높은 것은 Pt인데, 아직 충분치 못한 효율과 귀금속의 비싼 가격으로 인해 대량 생산이 어려운 상황이다.[2] Pt를 대체할 HER 촉매로, 최근에는 transition-metal dichalcogenides(TDMs)에 속하는 MoS₂가 주목 받고 있다.[3] MoS₂는 S-Mo-S의 monolayer들이 약한 Van der waals interaction을 통해 쌓여있는 구조를 갖고 있다. 여기서 한 층의 layer만 떼어 낼 경우, 얇은 구조로 인한 양자제한효과로 인해 bulk MoS₂와는 다른 전기·광학적 특성을 보이게 된다. [4]이러한 특성은 여러 미래 나노 전기분야에 응용될 수 있는데, 그 중 하나가 HER 촉매분야이다. MoS₂의 monolayer는 HER에 대한 촉매 활성이 높고, 지구에 풍부한 원소들로 구성되어 있으며, 안정성이 뛰어나 Pt의 훌륭한 대체재가 될 가능성이 높다. [4]

HER 응용을 위해 MoS₂는 여러 형태로 연구되었는데, 대부분은 HER에 활성이 있다고 알려진 edge sites를 최적화하기 위한 연구였다.[5] 반면 HER에 활성이 없다고 알려진 basal plane을 이용하기 위한 시도는 많지 않았다. MoS₂를 더 넓게 활용하기 위해선, 재료의 대부분을 구성하는 basal plane을 활성화시킬 방법이 필요하다.

MoS₂ basal plane의 촉매 활성도는 전자 구조를 변형시킴으로써 조절할 수 있다. Xiaobo Chen et al.은 strain engineering을 통해 MoS₂의 HER 촉매 활성 향상을 확인했다.[6] Hong Li et al.은 MoS₂에 sulfur vacancy를 도입하면 높은 HER 활성도가 나타난다는 것을 발견하였고, strain을 가해 촉매 활성도를 더욱 향상시켰다.[7]

하지만 아직까지 MoS₂에 다른 원자를 치환하여 HER 활성을 높이려는 시도는 이루어지지 않았다. 다른 원자를 치환하는 것 역시, monolayer의 전자구조를 변형시킬 수 있으므로 HER활성을 높이는 좋은 방법이 될 수 있다. 본 연구에서는 DFT(density functional theory)계산을 통해, 다른 원자를 치환함으로써 2H-MoS₂ monolayer의 basal plane에서 HER 활성을 확인했다. 또한 조건을 변화시켜 원자농도가 증가함에 따라, 또 strain이 증가함에

따라 수소원자흡착자유에너지 (ΔG_H)가 낮아짐을 확인했다. 이를 통해 치환되는 각 원자마다, 최적에 가까운 HER활성도를 보이는(ΔG_H , ± 0.2 eV 이내) 여러 치환농도, strain의 조합을 찾았다.

CALCULATION METHODS

Density functional theory(DFT)를 이용하여 주어진 재료 상태들의 에너지를 계산하기 위해 제일 원리 계산을 수행하였다. EDISON Nanophysics (<https://nano.edison.re.kr/simulation>)에서 제공하는 웹 기반 SIESTA 계산 틀인, LCAODFTLab을 활용하였다. Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional과 함께 generalized gradient approximation (GGA)으로 exchange-correlation interactions을 취급하였다. [8]

또한 전자 구조를 예측하기 위해 Projector-augmented wave (PAW) method [9]를 이용하여 Vienna ab initio simulation package(VASP)[10]로 추가적인 계산을 수행하였다. Convergence test를 통해, total energy가 1meV/Å 내로 수렴하는 걸 기준으로 하여, plane-wave cutoff energy는 510eV으로 선정하였다. 또한 LCAODFTLab와 VASP 사용 시 동일하게 3×3×3의 Monkhorst-Pack (MP) k-point grid[11]가 사용하였다.

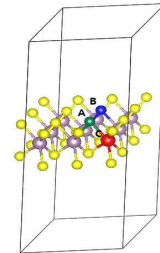


Fig. 1. MoS₂ monolayer super cell의 구조. A원자(초록색)에 H를 결합시키고, B의 S 원자(파란색) 대신에 chalcogen을, C의 Mo 원자(빨간색) 대신에 전이 금속을 치환하였다.

계산에 사용된 MoS₂ monolayer model은 Fig. 1과 같다. 문제조건을 따라 2H-MoS₂의 3×3 super cell을 model로 하였다. 이 model은 9개의 MoS₂ formula unit, 즉 18개의 S원자와 9개의 Mo 원자를 포함한다. 모든 방향으로 periodic boundary conditions이 사용되었고, lattice parameter는 a=9.65 Å, c=19.86 Å으로 하였다. 표면에너지 계산을 위해 z-방향으로 slabs을 분리하고자 12 Å의 vacuum을 사용하였다.[6] 인접한 monolayer들 사이의 거리가 12 Å보다 크기 때문에, monolayer간의 interaction은 제거될 수 있다. 모든 구조는 완전히 relax되었다.

Sabatier principle에 따르면, 최적의 HER 촉매 활성도는 반응 중간체 표면에서 H 결합이 열적으로 중립적일 때, 즉 수소원자흡착자유에너지(ΔG_H)가 0에 가까울 때 일 때 가능하다. [12] 수소원자흡착 자유에너지는 선행 연구와 같이 결정되었다. [13] 수소원자흡착에너지(ΔE_H)는 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta E_H = E(\text{MoS}_2 + \text{H}) - E(\text{MoS}_2) - \frac{1}{2} E(\text{H}_2)$$

여기서 ($\text{MoS}_2 + \text{H}$)는 H 원자가 흡착된 MoS_2 표면을, (MoS_2)는 깨끗한 MoS_2 표면을 의미한다. 또한 H_2 는 기체 상태의 수소 분자를 의미한다. 수소원자흡착자유에너지는 zero potential, 그리고

MoS_2 basal plane에서, H는 S 원자와의 결합을 선호한다고 알려져 있다. [1] 따라서 ΔG_H 를 계산 시 Fig. 1의 A에 해당하는 S 원자 근처에 H를 위치시키고 $E(\text{MoS}_2 + \text{H})$ 를 계산하였다. 치환은 문제에서 주어진 13개의 전이 금속, 3개의 chalcogen을 대상으로 진행하였다. 전이 금속 치환 시 치환되는 Mo는 Fig. 1의 A 원자와 가장 가까운 B 원자를 택했다. Chalcogen 치환 시에는 Fig. 1의 C에 해당하는 S 원자가 치환 되도록 하였다. 모든 치환은 monolayer의 위쪽 면 원자만을 대상으로 이루어 졌다. 치환 농도를 높일 때에는, H가 붙는 Fig. 1의 A에서 가까운 순서대로 치환을 진행하였다. Fig. 1 A에 대해 동등한 위치의 원자가 여러 개인 경우, 치환되는 원자끼리 가장 밀접하게 되는 배치를 택했다. 치환 농도는 전이 금속의 경우 (치환된 원자 수)/(super cell 내 총 Mo 원자 수), chalcogen은 (치환된 원자 수)/(super cell 내 총 S 원자 수)로 정의하였다. Strain은 uniaxial로 x축 방향으로 가하였다. Optimized된 lattice parameter에 대해서 unit cell 크기를 바꾸어 strain을 가했다.

RESULTS AND DISCUSSION

DFT 계산 결과, pristine 2H- MoS_2 의 ΔG_H 는 2.05eV값을 보였다. 이것은 선행연구들의 계산 값과 일치한다. [6][7] 또한 이 ΔG_H 값은 매우 커서, MoS_2 의 basal plane이 사실상 비활성임을 의미한다. [15] ΔG_H 가 0에 가까울수록 HER 활성도가 높으므로, ΔG_H 를 감소시킬 필요가 있다. Super cell에 Mo 원자 1개를 다른 전이금속으로 치환하였을 때 (치환농도 11.11%) 13개 표본 중 9개에서는 ΔG_H 의 감소가, 4개에서는 ΔG_H 의 증가가 나타났다. (Table 1) 특히 Ge와 Rh를 치환할 경우, ΔG_H 값이 $\pm 0.2\text{eV}$ 범위에 해당하여 높은 HER 활성도를 보였다. 이들의 ΔG_H 는 각각 0.03eV와 0.07eV로, 이것은 0.06eV의 ΔG_H 를 보이는 edge site와 비교해도 비슷하거나 더 우수한 결과이다. [16]

S 원자 1개 대신 chalcogen(산소족 원소)을 치환했을 때에도(치환농도 5.56%) ΔG_H 의 증가와 감

Table. 1. 1개 치환 시 수소원자흡착자유에너지. 전이 금속은 Mo를 (치환농도 11.11%) chalcogen 은 S를 치환. (치환 농도 5.56%)

PH=0일 때 식2와 같이 계산된다. [7]

$$\Delta G_H = \Delta E_H + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S$$

여기서 ΔE_{ZPE} 는 zero point energy의 차이, $T\Delta S$ 는 엔트로피의 자유에너지 기여도이다. 흡착된 상태와 기체 상태일 때의 H 엔트로피 차이로 ΔS 가 결정된다. 본 연구에서는 경진대회 문제에서 주어진 값, $\Delta E_{ZPE}=0.01\text{eV}$, $T\Delta S=-0.203\text{eV}$ 를 사용하였다. 촉매와 수소의 결합이 너무 강할 경우 ΔG_H 가 음수일 것이며, 이 때는 결합 분리가 잘 이루어지지 않아 다른 활성 자리의 결합을 막는 catalyst poisoning이 일어난다. [14] 반면 흡착이 너무 약할 경우 ΔG_H 는 양수가 된다.

소가 모두 나타났다. (Table 1) Se와 Te를 치환했을 경우 ΔG_H 가 커져 오히려 HER 활성도가 나빠졌다. O를 치환했을 때에는 ΔG_H 가 감소하긴 했으나, 여전히 1.38eV의 높은 값을 갖고 있어 HER 활성을 갖지 않았다.

전이 금속 13개 표본 중, 1개 치환 시 ΔG_H 값이 0에 더 가까운 6개를 대상으로 strain을 가하고 ΔG_H 의 변화를 확인하였다.(Fig. 2-a) 그 결과 compressive strain에서 tensile strain까지 strain이 증가함에 따라 ΔG_H 값이 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 경향은 pristine- MoS_2 monolayer의 strain에 따른 ΔG_H 경향과 일치한다.[6] 단 pristine- MoS_2 monolayer는 -10~10%의 strain을 가했을 때 모두 2.0eV에 가까운 ΔG_H 를 보여 strain engineering의 효과가 없었다. [6] 반면 본 연구에서는 strain을 가함으로써 HER 활성도의 향상이 나타났다. Pb를 치환한 monolayer의 경우 5%의 tensile strain을 가했을 때, $\Delta G_H = 0.048\text{eV}$ 의 우수한 HER 활성을 보였다. 반면 strain이 없을 때의 ΔG_H 가 너무 낮았던, Pd와 Pt를 치환한 monolayer의 경우 compressive strain을 가했을 때 ΔG_H 가 증가하여 HER 활성이 높아졌다. 두 경우 모두 5%, 10%의 compressive strain을 가했을 때 $\pm 0.1\text{eV}$ 가 채 되지 않는 0에 가까운 ΔG_H 를 보였다. Ge와 Rh를 치환한 monolayer는 strain을 가했을 때, 오히려 HER 활성이 나빠졌다. Strain을 가하지 않았을 때 이미 0에 가까운 ΔG_H 를 보였기 때문이다. 더 작은 범위의 strain을 가하고 ΔG_H 를 구해보면 HER 활성을 보다 높일 수 있을 거라 생각된다. Hf를 치환한 monolayer는 가해진 strain 범위에서 $\pm 0.2\text{eV}$ 내의 ΔG_H 값을 보이지 않았다. 높은 HER 활성을 얻기 위해서는 더 큰 tensile strain을 가할 필요가 있다.

	Ge	Pb	Pd	Pt	Rh	Ir	Ru	Os	Re	Ni
$\Delta G_H(\text{eV})$	0.03	0.56	-0.47	-0.55	0.07	0.64	2.41	2.61	2.71	2.81

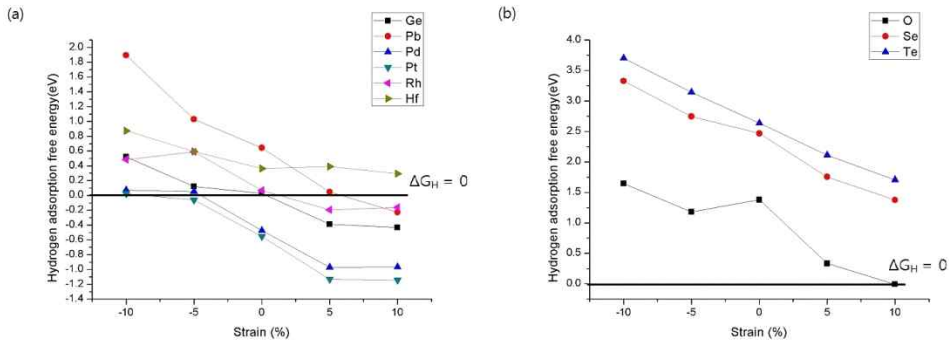


Fig. 2. strain 에 따른 ΔG_H 의 변화. (a) 전이 금속 1 개 치환(치환 농도 11.11%). (b) chalcogen 1 개 치환(치환농도 5.56%)양수의 strain 은 tensile strain, 음수의 strain 은 compressive strain 을 의미한다.

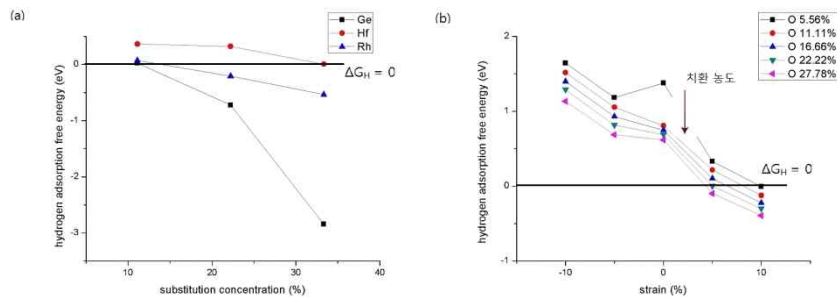


Fig. 3. (a) 치환농도에 따른 ΔG_H 의 변화. (b) O 치환 농도와 strain에 따른 ΔG_H 의 변화.

1개의 S원자 대신 chalcogen을 치환한 경우도 ΔG_H 은 strain이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. (Fig. 2-b) Se와 Te를 치환한 monolayer는 strain을 가하더라도 ΔG_H 가 너무 커서 HER활성이 없었다. O를 치환한 경우 10%의 tensile strain을 가했을 때 $\Delta G_H = -0.0067\text{eV}$ 의 매우 우수한 HER활성을 얻었다. Figure 2-a, b 의 결과를 종합해보면, strain을 가하지 않았을 때 ΔG_H 가 너무 큰(양수) monolayer에는 tensile strain을 너무 작은(음수) monolayer에는 compressive strain을 가해 HER활성을 높일 수 있었다. 이로써 치환하는 원자 종류와 strain을 동시에 바꿔가면서 최적의 조건을 찾아나갈 수 있다.

또한 치환한 총 16개의 원자 중, 1개 치환 시 ΔG_H 값이 0에 더 가까운 4개(Ge, Hf, Rh, O)를 대상으로 하여 치환 농도를 변화시키고 ΔG_H 의 변화를 확인하였다. 모든 경우 치환하는 농도가 증가함에 따라 ΔG_H 가 감소하였다. (Fig. 3)전이 금속의 경우, Hf는 치환 농도증가에 따른 ΔG_H 감소가 HER활성을 높였고, Ge와 Rh의 경우는 오히려 악화시켰다. (Fig. 3-a) 특히, Hf를 농도 33.33%가 치환한 monolayer의 경우 $\Delta G_H = 0.0072\text{eV}$ 의 우수한 HER활성을 보였다. Fig. 3-b는 O의 치환 농도가 다른

변화를 구한 결과이다. O의 경우도 치환 농도 증가에 따라 ΔG_H 값이 감소하였다. 또한 모든 농도에서 strain 증가에 따른 ΔG_H 감소 역시 나타났다. 특히 치환농도가 5.56%, 11.11%, 16.67%인 경우 strain 10%일 때, 22.22%, 27.78% 일 경우 strain 5%일 때 $\pm 0.2\text{eV}$ 내의 ΔG_H 값이 나타났다. 치환 농도가 증가할수록 최적 ΔG_H 을 얻는데 필요한 strain의 크기는 작아진다. 따라서 이 결과는 치환 농도와 strain을 함께 조절하면서, HER 활성

이 높은 여러 조건을 찾을 수 있음을 보여준다.

이러한 원자 치환에 따른 ΔG_H 변화의 원인은, 전자 구조를 분석하여 알 수 있다. 수소원자흡착 자유에너지는 Fermi level에서의 density of states(DOS)와 관련 있다. Fermi level 근처의 DOS가 증가할 수록 ΔG_H 는 낮아진다. [17] Fig. 4-a와 같이, pristine 2H-MoS₂는 1.9eV의 band gap을 갖는 반도체이다. [18] Fig. 4-a에서 확인할 수 있는 것처럼, MoS₂의 basal plane은 Fermi level 근처에서 낮은 DOS를 갖는다. 이것은 MoS₂의 basal plane이 낮은 HER 활성을 갖는 이유로 알려져 왔다. [6]

본 연구에서 타 원자들을 치환한 경우, Fermi level 근처의 DOS를 증가시킴으로써 ΔG_H 를 0에 가깝게 낮출 수 있었다. (Fig. 4) Fig. 4-b, c를 보면 치환된 impurity 원자의 states는(초록색 선) Fermi level 근처의 DOS에 큰 기여를 하지 않는다. Fig. 4-b, c에서 Fermi level 근처의 states는 Mo의 4d 전자들과 S의 3p전자들에 의한 것이다. 대신 타 원자를 치환했을 때, band shift에 의해 Fermi level의 상대적 위치가 변화하였다. Mo 원자 대신 치환된 전이 금속 중 Zr, Hf, Ta, Nb의 경우 Mo보다 소유한 원자가 전자가 적으므로, 이는 p-type doping이라고 볼 수 있다. Fig. 4-b의 Hf가 대표적이다. 이러한 p-type doping으로 인한 전자 제거는, Fermi level 를 VBM(valence band maximum)아래로 이동시키는 효과를 가져온다. 반면 전이 금속 중 Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Pb의 경우 Mo보다 소유한 원자가 전자가 많으므로, 이는 n-type doping이라고 할 수 있다. Fig. 4-c는 이 중 Rh를 치환했을 때이다. Rh가 Mo를 치환하면, 3개의 추가적인 전자가 super cell에 더해진다.

이러한 추가 전자는 CBM(conduction band minimum)을 아래로 이동시키는 효과를 가져온다. [18]따라서 Fig. 4-c와 같이 Fermi level가 CBM 보다 위에 있게 된다. 종합하자면 p-type doping, 혹은 n-type doping으로 인한 band shift는 Fermi level 근처의 DOS를 증가시키고 그 결과 ΔG_H 이 감소한 것이다.

원자의 치환 농도에 따른 ΔG_H 의 경향 역시, Fermi level 근처의 DOS 경향과 잘 부합하였다. Fig. 5를 보면, Hf의 치환 농도가 증가할수록 Fermi level 근처 DOS가 증가한다. 그 결과 Fig. 3-a에서와 같이, Hf 치환 농도 증가에 따라 ΔG_H 가 감소하였다. Strain 증가에 따른 ΔG_H 감소 역시 monolayer의 전자구조 변화로 설명된다. Fig. 6을 보면, O 원자 1개를 치환한 monolayer에서 strain이 증가함에 따라 band gap이 줄어드는 걸 확인할 수 있다. 이것은 VBM이 위 쪽으로, CBM이 아래 쪽으로 이동한 것에서 기인한다. 특히 VBM이 위쪽으로 이동하는 건,

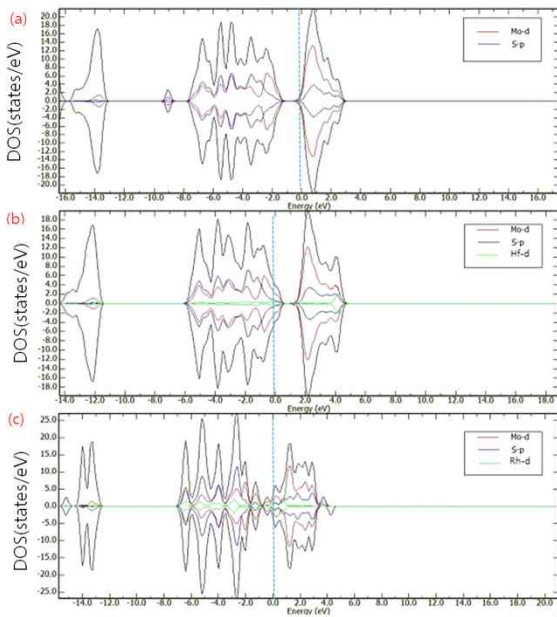


Fig. 4. Monolayer의 Density of states(DOS) (a)pristine-MoS2 (b) Hf 1개치환 (c) Rh 1개 치환. Fermi level을 하늘색 점선으로 표시하였다. 또한 각 그림에서 검은 선은 Total DOS, 빨간 선은 Mo-4d orbital의 DOS기여, 파란 선은 S-3p orbital의 DOS 기여, 초록색 선은 치환된 원자의 d orbital의 DOS기여를 나타낸다.

Mo-4d orbital과 S-3p orbital이 더 높은 에너지까지 혼성화 되었다는 뜻으로, 상대적으로 안쪽에 있던 전자가 활성화 되었음을 의미한다. [6]이것은 electron affinity의 증가와 직결된다. [6] Volmer mechanism[19]을 따르는 HER은 두 단계로 이루어지는데, 그 중 첫 번째 단계는 전자가 촉매 활성자리에 붙는 과정이다. 따라서 electron affinity의 증가는 HER 첫 단계의 에너지를 낮춰 ΔG_H 의 감소를 가져온다. 즉, Strain 증가에 따른 band shift가 ΔG_H 를 감소시킨 것이다.

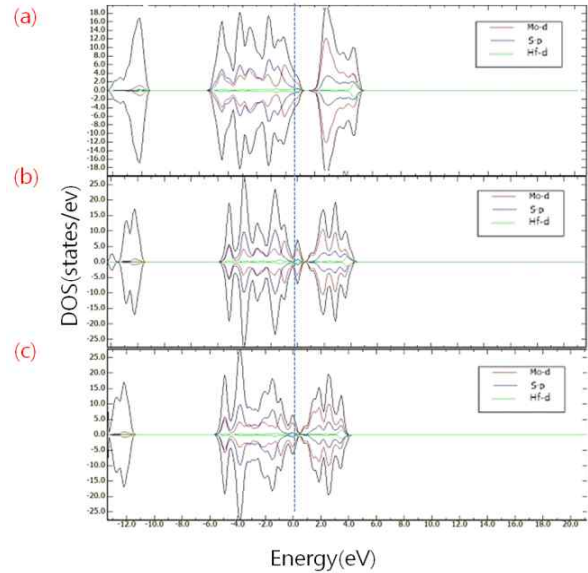


Fig. 5. Hf 치환한 monolayer의 DOS (a) 치환농도 5.56% (b) 11.11% (c) 16.67%. Fermi level을 하늘색 점선으로 표시하였다.

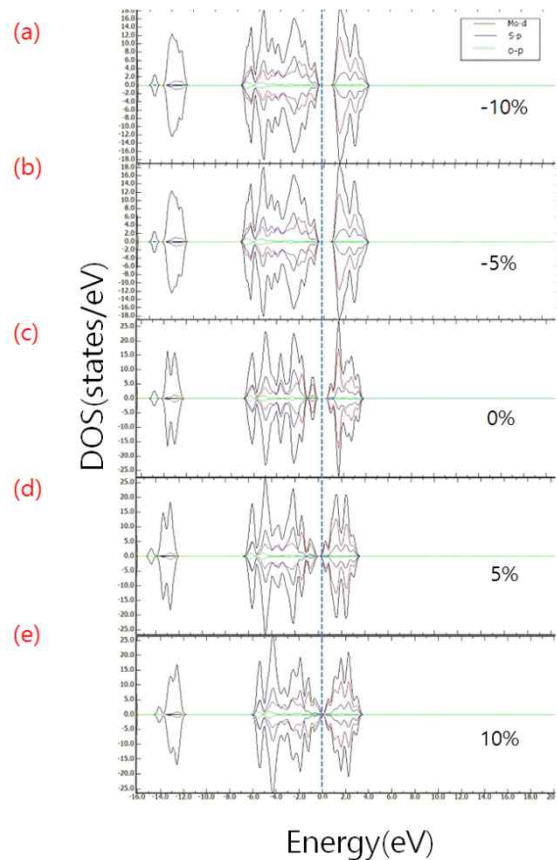


Fig. 6. O 1개를 치환했을 때 Monolayer의 DOS. (a) strain -10% (b) -5% (c) 0% (d) 5% (e) 10%

CONCLUSION

본 연구에서는 2H-MoS₂ monolayer의 basal plane에 타 원자를 치환하였을 때, 높은 HER 활성을 부여할 수 있음을 DFT계산을 통해 확인하였다. R

제 5 회 첨단 사이언스 교육 허브 개발(EDISON) 경진대회

u, Os, Re, Nb를 제외한 다른 원자의 치환은 ΔG_4 를 감소시켰다. 이것은 다른 원자의 치환이 monolayer의 전자 구조를 변화시키고 Fermi level 근처의 DOS를 높이기 때문임을 확인하였다. 특히 Ge와 Rh를 치환한 경우 HER 활성이 매우 우수했다. ($\Delta G_4 \approx 0$) 또

얻었다. 이렇게 strain과 함께 다른 원자를 치환하는 방법은 HER가 아닌 다른 분야에서도 응용될 수 있다. 꼭 MoS₂가 아닌 다른 2D TMD 재료들에서도 치환과 strain을 통해 active sites를 부여할 수 있을 것이다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2012M3C1A6035302)

REFERENCES

[1] Hinnemann, Berit, et al. "Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution." *Journal of the American Chemical Society* 127.15 (2005): 5308-5309.

[2] Mak, Kin Fai, et al. "Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor." *Physical Review Letters* 105.13 (2010): 136805.

[3] Splendiani, Andrea, et al. "Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂." *Nano letters* 10.4 (2010): 1271-1275.

[4] Krivosheeva, Anna V., et al. "Theoretical study of defect impact on two-dimensional MoS₂." *Journal of Semiconductors* 36.12 (2015): 122002.

[5] Hinnemann, Berit, et al. "Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution." *Journal of the American Chemical Society* 127.15 (2005): 5308-5309.

[6] Chen, Xiaobo, and Guangjin Wang. "Tuning the hydrogen evolution activity of MS₂ (M= Mo or Nb) monolayers by strain engineering." *Physical Chemistry Chemical Physics* (2016).

[7] Li, Hong, et al. "Activating and optimizing MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies." *Nature materials* 15.1 (2016): 48-53.

[8] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.

[9] Blöchl, Peter E. "Projector augmented-wave method." *Physical Review B* 50.24 (1994): 17953.

[10] Kresse, Georg, and Jürgen Furthmüller.

한 원자 치환 농도를 높이거나, strain을 증가시켜 ΔG_4 를 감소시킬 수 있음을 확인하였다. 그 결과, 여러 가지 치환 원자 종류, 치환 농도, strain의 조합에서 ΔG_4 가 0에 가까운 결과를

"Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set." *Physical Review B* 54.16 (1996): 11169.

[11] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical Review B* 13.12 (1976): 5188.

[12] Greeley, Jeff, et al. "Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution." *Nature materials* 5.11 (2006): 909-913.

[13] Nørskov, Jens Kehlet, et al. "Trends in the exchange current for hydrogen evolution." *Journal of The Electrochemical Society* 152.3 (2005): J23-J26.

[14] Parsons, Roger. "The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen." *Transactions of the Faraday Society* 54 (1958): 1053-1063.

[15] Tsai, Charlie, et al. "Theoretical insights into the hydrogen evolution activity of layered transition metal dichalcogenides." *Surface Science* 640 (2015): 133-140.

[16] Tsai, Charlie, Frank Abild-Pedersen, and Jens K. Nørskov. "Tuning the MoS₂ edge-site activity for hydrogen evolution via support interactions." *Nano letters* 14.3 (2014): 1381-1387.

[17] Voiry, Damien, et al. "Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution." *Nature materials* 12.9 (2013): 850-855.

[18] Dolui, Kapildeb, et al. "Possible doping strategies for MoS₂ monolayers: An ab initio study." *Physical Review B* 88.7 (2013): 075420.

[19] Conway, B. E., and B. V. Tilak. "Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H." *Electrochimica Acta* 47.22 (2002): 3571-3594.