



Title	First-Principles Exploration of the Chemical and Spectral Properties of Hydrogen Boride Sheets
Author(s)	Rojas, Kurt Irvin Medina
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/103210">https://hdl.handle.net/11094/103210</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

### Abstract of Thesis

<b>Name</b> ( ROJAS KURT IRVIN MEDINA )	
Title	First-Principles Exploration of the Chemical and Spectral Properties of Hydrogen Boride Sheets (第一原理計算によるホウ化水素シートの化学的および分光学的性質の探究)
<p><b>Abstract of Thesis</b></p> <p>Hydrogen boride (HB) sheets are a class of two-dimensional boron-based materials characterized by a unique honeycomb-like structure and remarkable chemical properties. These sheets have shown potential for applications in hydrogen storage, catalysis, and electronic devices. However, a fundamental question persists regarding their chemical stability, particularly their reactivity with water—a critical factor for practical applications.</p> <p>Initial concerns about the chemical stability of HB sheets stemmed from their structural similarity to other boron hydrides, which are known to undergo hydrolysis in aqueous environments. To address these concerns, I, in partnership with external collaborators, conducted experimental studies that demonstrated that HB sheets are generally stable in water, exhibiting only minimal hydrolysis. The exposed HB sheets retained their structural integrity even after drying, suggesting a reversible interaction with water. To further explore the stability of HB sheets at the atomic scale, I performed density functional theory calculations. My simulations revealed that the stability of HB sheets in water is primarily due to the negatively charged boron atoms, which inhibit the attraction of the oxygen atom in water, thereby preventing hydrolysis. This charge state is further protected by the strong B-B bond network. Despite this stability, a minor hydrolysis reaction was still observed experimentally, raising questions about the exact sites of reactivity.</p> <p>I then shifted the focus to the edges of the HB sheets, where the boron-boron network is disrupted. Using hydrogen boride nanoribbon models, I identified site-specific interactions with water, with armchair edges showing strong chemical reactivity, while zigzag edges remained relatively inert. This finding provided insights into the localized nature of the minimal hydrolysis observed experimentally.</p> <p>In a separate investigation, I studied the vibrational characteristics of HB sheets, recognizing the need for a comprehensive database of vibrational modes for experimental and theoretical reference. This detail is critical for interpreting experimental results by clearly indicating the current stage of the HB sheets. The database covered various structures, including pristine surfaces, defective edges, and bilayers, providing a detailed map of vibrational signatures. Notably, I found that the introduction of defects and edge structures significantly altered the vibrational spectra, with certain modes becoming IR-active due to structural modifications. In bilayers, interlayer interactions were found to IR-activate modes that were inactive in monolayers.</p> <p>Given the complexity of these structures, I developed an HPC-compatible computational workflow, significantly enhancing the efficiency of vibrational analysis. This work provides a comprehensive understanding of the chemical and vibrational properties of HB sheets, laying the groundwork for their application in hydrogen storage, catalysis, and advanced materials research.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( ROJAS KURT IRVIN MEDINA )			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主査	准教授	濱田 幾太郎
	副査	教授	森川 良忠
	副査	教授	坂本 一之
	副査	教授	近藤 剛弘 (筑波大学 数理物質系・物質工学域)

### 論文審査の結果の要旨

ホウ化水素 (HB) シートは水素原子とホウ素原子から構成される、最近になって合成に成功した二次元材料の一つである。水素原子とホウ素原子が 1:1 の割合で構成され、その高い水素含有量から水素貯蔵材料としてだけでなく、触媒やエレクトロニクス材料としての高いポテンシャルも有していることから、大きな注目を集めている。しかしながら HB シートの微視的構造や安定性など、実験的に明らかになっていない点が多数ある。本博士論文では密度汎関数理論 (DFT) 計算に基づく第一原理計算を実行し、その化学特性と振動特性を明らかにするための研究を実施し、以下の知見が得られている。

(1) 一部の化合物を除き、水素化ホウ素は一般的に水に対して不安定であり、水を加えると加水分解が起こる事が知られている。その一方で、HB シートは水を加えてもほとんど加水分解が起こらないことが実験的に報告されている。そこで本論文では、先ず DFT 計算により HB シートにおける水素原子およびホウ素原子欠損の安定性を調査し、もっとも安定な欠陥を同定している。さらに欠損を含まない HB シートおよび欠陥を含む HB シート上における水単分子の吸着構造と安定性を DFT 計算により評価している。その結果、欠陥の有無に関わらず水分子は HB シート水分子と非常に弱く相互作用し、さらに水分子が自発的に解離しないことを明らかにしている。詳細な電子状態解析を行うことで、HB シートの安定性はホウ素原子で構成される強いネットワークに由来していることも明らかにしている。

(2) 次に、以上の研究を発展させ、シート内の原子欠損に加え、HB シートの端での水の化学的安定性を調査するために、まず様々な端構造を作成してそれらの構造安定性を調べ、続いて安定な HB シート端構造について DFT 計算により水素の吸着状態の調査を行っている。計算の結果、水素欠損を含む特定の構造でのみ水分子が強く相互作用するものの、多くの場合はシート内部と同様に非常に弱く相互作用をしており、HB シート端も水に対する高い化学的安定性を示すことが明らかにされている。また HB シート上、および HB シート端における水分子の解離についても調査し、解離状態の方がより安定であることも明らかにされているが、解離するための活性化障壁が非常に高く、水の解離が速度論的に起こりにくいことが示されている。さらに、シート上とシート端では、端の方が活性化障壁が低く、加水分解はシート端近傍の限られた領域でのみ起こっていることが示唆されている。

(3) 実験的には HB シートのキャラクタリゼーションのために振動分光が多く用いられている。実験で得られたスペクトルの解析を支援することを一つの目的として、端を含む多数の欠陥を含む HB シート構造を作成し、その振動特性を求め、それらをデータベース化している。赤外分光のシミュレーション結果は、実験結果と HB シートの局所構造や化学反応の微視的機構の解明に貢献することが期待されている。

以上のように本論文は新しい二次元材料である HB シートの構造と電子状態、HB シートの水に対する化学的安定性と反応性に加えて、HB シートの振動特性を明らかにしたものであり、HB シートの研究を大きく前進させるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。