

リチウム=ビス（オキサラト）ボラート及び 1,6-ヘキサンジオールの分析方法の検討 (令和7年度関税改正品目)

志茂 樹^{*}, 運天 枢憲^{*}, 足達 裕介^{*}, 井原 智徳^{*}, 佐々木 良祐^{*}, 優田 博志^{*}

Examination of chemical analysis methods for the discrimination of lithium = bis(oxalato)borate and 1,6-hexanediol
(Items for tariff amendments in FY2025)

SHIMO Tatsuki^{*}, UNTEN Masanori^{*}, ADACHI Yusuke^{*}, IHARA Tomonori^{*}, SASAKI Ryosuke^{*} and MAMADA Hiroshi^{*}

^{*}Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

In April 2025, tariff rates for various products were revised due to tariff amendments. Two of them are lithium = bis(oxalato)borate (LiBOB) and 1,6-hexanediol. LiBOB is used as an additive in the electrolyte of lithium-ion batteries, and 1,6-hexanediol is used as a raw material for various chemical products such as artificial leather and paint. There are some analogs in these substances and there is a disparity in tariff rates. In order to collect appropriate tariffs, it is necessary to establish a method of identifying LiBOB and 1,6-hexanediol by chemical analysis. In this study, we examined the analytical conditions and found that chemical analysis for identification is possible using FT-IR, XRD, and NMR for LiBOB, and FT-IR, GC-MS, and NMR for 1,6-hexanediol.

1. 緒 言

令和7年度関税改正により、「リチウム=ビス（オキサラト）ボラート（以下、「LiBOB」と略記する。）」及び「1,6-ヘキサンジオール」の2品目について、それぞれ第2934.99号及び第2905.39号中の国内細分が新設され、令和7年4月1日からLiBOBは暫定税率が設定され無税に、1,6-ヘキサンジオールは基本税率が無税になった。これら品目の化学構造式をFig.1に示す。

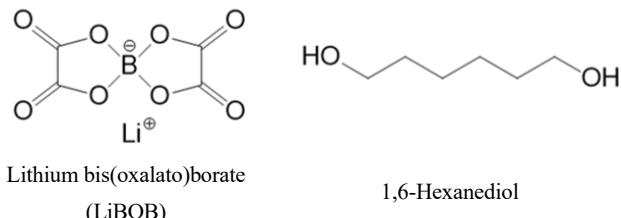


Fig.1 Chemical structure of LiBOB and 1,6-hexanediol

LiBOBは、電気自動車等に使用されるリチウムイオン電池用電解液の添加剤（電解質材料）であり、リチウムイオン電池の寿命と出力を向上させる効果を持つことから、高い需要のある化学品である¹⁾。

1,6-ヘキサンジオールは自動車向けの合成・人工皮革をはじめ、塗料や接着剤等の幅広い製品に加工される各種化学製品の中間原

料として利用される化学品であり、最終製品には国民生活に密接に関わるものが多く、高い需要のある化学品である¹⁾。

関税改正によりそれぞれの品目に対し国内細分が設定され、これにより関税改正前に同じ国内細分であったものと、改正後に無税となった当該品目を判別し同定する必要が生じた。

輸入貨物がこれらの物質であるかを分析によって客観的に確認できるようにするために、本研究では、LiBOB及び1,6-ヘキサンジオールの同定並びにこれらの類似物質を判別する分析方法を検討する。

2. 実験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 分析試料

2.1.1(1) 関税改正品目

リチウム=ビス（オキサラト）ボラート（LiBOB）
(東京化成工業)

1,6-ヘキサンジオール（東京化成工業）

2.1.1(2) LiBOB類似物質及び1,6-ヘキサンジオール類似物質

ナトリウム=ビス（オキサラト）ボラート
(以下、「NaBOB」と略記する。)

カリウム=ビス（オキサラト）ボラート
(以下、「KBOB」と略記する。)

いずれも文献²⁾を参考に、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム、ホウ酸及びショウ酸二水和物を液相で合成して得たもの。

1,2-ヘキサンジオール（東京化成工業）

2,5-ヘキサンジオール（東京化成工業）

2.1.2 試薬

メタノール（富士フィルム和光純薬、高速液体クロマトグラフ用）

クロロホルム-d（富士フィルム和光純薬、NMR用）

ジメチルスルホキシド-d6（富士フィルム和光純薬、NMR用）

2.2 分析装置及び分析条件

2.2.1 フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）

2.2.1(1) 装置名

Nicolet iS 50 (Thermo Fisher Scientific)

2.2.1(2) 分析条件

測定法 : ATR 法

測定範囲 : 400-4000 cm⁻¹

波数分解能 : 4 cm⁻¹

積算回数 : 32 回

2.2.2 ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）

2.2.2(1) 装置名

ガスクロマトグラフ 8890B /質量分析計 5977B

（いずれも Agilent Technologies）

2.2.2(2) 分析条件

カラム : DB-5MS (30 m × 0.25 mm I.D., 膜厚 0.25 μm)
(Agilent Technologies)

オーブン温度 : 40 °C (1 min hold) – 升温[20 °C /min] – 320 °C
(5 min hold)

注入口温度 : 320 °C

注入量 : 1 μL

スプリット比 : 50:1

ransferアーライン温度 : 320 °C

イオン化法 : EI 法

イオン源温度 : 230 °C

四重極温度 : 150 °C

スキャン範囲 : m/z 33-550

キャリアガス : ヘリウム

キャリアガス平均線速度 : 36.3 cm/s

2.2.3 X 線回折装置（XRD）

2.2.3(1) 装置名等

装置 : SmartLab SE (リガク)

管球 : Cu

検出器 : XSPA-400 ER シームレス多次元ピクセル検出器

2.2.3(2) 分析条件

電圧 : 40 kV

電流 : 50 mA

測定角度 : 10-90 °

測定速度 : 5 °/min

測定X線 : Kα 線

2.2.4 核磁気共鳴分光光度計（NMR）

2.2.4(1) 装置名

JNM-ECZ600R (日本電子)

2.2.4(2) ⁷Li-NMR スペクトルの分析条件

測定温度 : 25 °C

共鳴周波数 : 233 MHz

パルス繰り返し時間 : 5.00 s

積算回数 : 16 回

2.2.4(3) ¹¹B-NMR スペクトルの分析条件

測定温度 : 25 °C

共鳴周波数 : 193 MHz

パルス繰り返し時間 : 5.00 s

積算回数 : 256 回

2.2.4(4) ¹³C-NMR スペクトルの分析条件

測定温度 : 25 °C

共鳴周波数 : 150 MHz

パルス繰り返し時間 : 3.00 s

積算回数 : 4096 回

2.2.4(5) ¹H-NMR スペクトルの分析条件

測定温度 : 25 °C

共鳴周波数 : 600 MHz

パルス繰り返し時間 : 7.04 s

積算回数 : 8 回

2.3 LiBOB の分析方法の検討

2.3.1 FT-IR

LiBOB, NaBOB 及び KBOB について 2.2.1(2)の条件で FT-IR の測定を行った。

2.3.2 XRD

LiBOB, NaBOB 及び KBOB について 2.2.3(2)の条件で XRD の測定を行った。

2.3.3 NMR

LiBOB, NaBOB 及び KBOB をそれぞれジメチルスルホキシド-d6 に溶解し, LiBOB は 10 mg/mL の溶液に, NaBOB 及び KBOB は 5 mg/mL の溶液に調製した。この溶液 3 種類について 2.2.4(2), 2.2.4(3)及び 2.2.4(4)の条件で ⁷Li, ¹¹B 及び ¹³C の各スペクトルを測定した。

2.4 1,6-ヘキサンジオールの分析方法の検討

2.4.1 FT-IR

1,6-ヘキサンジオール, 1,2-ヘキサンジオール及び 2,5-ヘキサンジオールについて 2.2.1(2)の条件で FT-IR の測定を行った。

2.4.2 GC-MS

2.4.2(1) 検液の調製

1,6-ヘキサンジオール, 1,2-ヘキサンジオール及び 2,5-ヘキサンジオールをそれぞれメタノールに溶解し 1 mg/mL の溶液 3 種類を調製し, 2.2.2(2)の条件で GC-MS の測定を行った。

2.4.3 NMR

1,6-ヘキサンジオール, 1,2-ヘキサンジオール及び 2,5-ヘキサン

ジオールをそれぞれクロロホルム-d に溶解し 20 mg/mL の溶液 3 種類を調製した。1,6-ヘキサンジオールについては 2.2.4(4)及び 2.2.4(5)の条件で ^1H , ^{13}C , DEPT90°, DEPT135°, COSY, HMQC, H2BC 及び HMBC の各スペクトルを測定し, ^1H 及び ^{13}C スペクトルのシグナルの帰属を行った。1,2-ヘキサンジオール及び 2,5-ヘキサンジオールについては 2.2.4(4)の条件で ^{13}C スペクトルを測定した。

3. 結果及び考察

3.1 LiBOB の同定及びその類似物質との判別

3.1.1 FT-IR

LiBOB, NaBOB 及び KBOB について赤外吸収スペクトルを測定した結果を Fig.2 に示す。

LiBOB の赤外吸収スペクトルは 1768-1828 cm⁻¹ に C=O 伸縮振動に由来する吸収, 1081 cm⁻¹ に B-O 伸縮振動に由来する吸収, 944-1043 cm⁻¹ に C-O 伸縮振動に由来する吸収が観測された^{3), 4), 5)}。関税中央分析所に登録されている LiBOB のライブラリデータ (Willy STW7X #3075) と一致するものはなかったが、文献⁵⁾の LiBOB の赤外吸収スペクトルと高い類似性が見られた。

さらに、LiBOB, NaBOB 及び KBOB の赤外吸収スペクトルはいずれも 1765-1825 cm⁻¹ に C=O 伸縮振動に由来する吸収, 980-1370 cm⁻¹ に C-O 及び B-O 伸縮振動に由来する吸収が観測されたものの、それらのスペクトル形状に相違が見られることから、これらの赤外線吸収スペクトルを比較することにより判別が可能と考えられる (Fig.2)。

3.1.2 XRD

LiBOB, NaBOB 及び KBOB について、X 線回折線を測定した結果を Fig.3 に示す。

LiBOB の X 線回折パターンは ICDD (International Centre for Diffraction Data) が頒布している LiBOB のライブラリデータ (PDF-2 2025 No. 00-062-0917) と高い類似性が見られた。

LiBOB, NaBOB 及び KBOB の X 線回折パターンはそれぞれ顕著な相違が見られることから、これらの X 線回折パターンを比較することにより判別が可能と考えられる (Fig.3)。

3.1.3 NMR

LiBOB, NaBOB 及び KBOB について、NMR により ^7Li スペクトル, ^{11}B スペクトル及び ^{13}C スペクトルを測定した結果をそれぞれ Fig.4, Fig.5 及び Fig.6 に示す。

LiBOB の ^7Li スペクトルは 1.716 ppm に、 ^{11}B スペクトルは 6.391 ppm に、 ^{13}C スペクトルは 158.66 ppm にそれぞれシグナルが検出され、LiBOB の構成元素であるリチウム、ホウ素及び炭素原子の存在を確認した (Fig.4-6)。

NaBOB 及び KBOB の ^{11}B 及び ^{13}C スペクトルは、いずれも LiBOB の ^{11}B 及び ^{13}C スペクトルと同じ 6.391 ppm 及び 158.66 ppm にシグナルが検出され、これら物質の判別は困難であった (Fig.5, 6)。一方で、NaBOB 及び KBOB は Li を有しておらず、 ^7Li スペクトルにおいてシグナルが検出されないことから、 ^7Li スペクトル

を調べることによりこれら物質との判別が可能である (Fig.4)。また、Li を有する他の類似電解質材料については、本研究では検討していないものの、 ^{11}B スペクトル及び ^{13}C スペクトルを調べることにより判別が可能ではないかと考えられる。

3.2 1,6-ヘキサンジオールの同定及びその類似物質との判別

3.2.1 FT-IR

1,6-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール及び 2,5-ヘキサンジオールについて赤外吸収スペクトルを測定した結果を Fig.7 に示す。

1,6-ヘキサンジオールの赤外吸収スペクトルは 3313 cm⁻¹ 及び 3384 cm⁻¹ にヒドロキシ基の O-H 伸縮振動に由来する吸収が、2856-2935 cm⁻¹ にメチレン基の C-H 伸縮振動に由来する吸収が、1301-1479 cm⁻¹ にメチレン基の C-H 変角振動に由来する吸収が、1004-1060 cm⁻¹ に C-O 伸縮振動に由来する吸収がそれぞれ観測され³⁾、1,6-ヘキサンジオールのライブラリデータ (Willy BW3X #159) との類似性が見られた。

1,6-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール及び 2,5-ヘキサンジオールの赤外吸収スペクトルはいずれも、3000-3400 cm⁻¹ にヒドロキシ基の O-H 伸縮振動に由来する吸収が、2800-3000 cm⁻¹ 付近にメチレン基の C-H 伸縮振動に由来する吸収が、1300-1500 cm⁻¹ にメチレン基の C-H 変角振動に由来する吸収が、1000-1100 cm⁻¹ に C-O 伸縮振動に由来する吸収がそれぞれ観測され、それらのスペクトル形状に相違が見られることから、これらの赤外吸収スペクトルを比較することにより判別が可能である (Fig.7)。

3.2.2 GC-MS

1,6-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール及び 2,5-ヘキサンジオールについて、GC-MS によって得られたそれぞれのトータルイオンカレントクロマトグラムを Fig.8 に示す。

1,6-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール及び 2,5-ヘキサンジオールのピークはそれぞれ 6.5 分、5.7 分及び 5.4 分と、それぞれ異なる保持時間で検出された。それぞれの保持時間で検出されたピークの EI マススペクトルを Fig.9 に示す。

1,6-ヘキサンジオールのトータルイオンカレントクロマトグラムには、保持時間 6.5 分にピークが検出され、その EI マススペクトルにおける主要なフラグメントイオンは m/z 41 及び 67 であり、 m/z 82 のフラグメントイオンも検出された。 m/z 82 は 1,6-ヘキサンジオールが 2 回脱水し生じたフラグメントイオンであると考えられる。また、 m/z 41 のフラグメントイオンは m/z 82 のフラグメントイオンが半分に開裂し生じたフラグメントイオンと考えられ、 m/z 67 は 1,6-ヘキサンジオールの脱水及び α 開裂により生じたフラグメントイオンであると考えられる^{6), 7)}。1,6-ヘキサンジオールの EI マススペクトルは関税中央分析所に登録されているライブラリデータ (Agilent No.20408) と高い類似性が見られた。

また、1,6-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール及び 2,5-ヘキサンジオールの EI マススペクトルはいずれも、アルコールに特徴的な m/z 45 のオキソニウミイオンと考えられるフラグメントイオンが検出され、それらのフラグメントーションパターンに顕著な相違が見られたことから、これらのフラグメントーションパターンを比較することにより判別が可能である (Fig.9)。

3.2.3 NMR

1,6-ヘキサンジオールの¹H-NMRスペクトル及び¹³C-NMRスペクトルをそれぞれFig.10及びFig.11に、2.4.3(2)で測定し得られた各NMRスペクトルから1,6-ヘキサンジオールの構造を解析した結果をTable 1及びFig.12に示す。

さらに1,6-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール及び2,5-ヘキサンジオールの¹³CスペクトルをFig.13に示す。14-73 ppmの範囲において、1,6-ヘキサンジオールの¹³Cスペクトルは、1,2-ヘキサンジオール及び2,5-ヘキサンジオールの¹³Cスペクトルと顕著な相違が見られることから、これらの¹³Cスペクトルを比較することにより判別が可能である。

3.3 考察

3.3.1 LiBOB

LiBOBはFT-IR、XRD及びNMRによる分析で物質の同定が可能であり、さらにLiBOB、NaBOB及びKBOBの判別についても、多核種NMRによる構成元素の確認や、FT-IRやXRDによる分子構造や結晶構造の違いを確認することにより判別が可能であるため、これらの分析により得られた測定結果を組み合わせ総合的に判断することにより、他の類似物質との判別も可能と考えられる。

LiBOBの類似物質には、今回分析したNaBOB及びKBOBの他にもリチウムジフルオロ（オキサラト）ボラート（LiDFOB）やリチウムテトラフルオロボラート（LiBF₄）等様々な類似物質が存在する。これらの物質については本研究で分析を行っていないものの、FT-IR、XRD及びNMRによる分析で得られた結果を総合的に判断することにより判別が可能と考える。

3.3.2 1,6-ヘキサンジオール

1,6-ヘキサンジオールはFT-IR、GC-MS及びNMRにより同定が可能であり、1,6-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール及び2,5-ヘキサンジオールの判別は、FT-IR及びGC-MSにより可能と考えられる。

1,6-ヘキサンジオールの類似物質には、今回分析した2種類の物質以外にも構造異性体を含む複数の類似物質が存在するが、それら物質については現時点で標準品を入手できなかつたため、1,6-ヘキサンジオールとの判別についての分析を行わなかつた。1,6-ヘキサンジオールの構成元素は水素、炭素、酸素であることから、NMRによる構造解析を行うことで他の構造異性体との判別は可能であり、NMRの分析結果にFT-IR及びGC-MSの分析結果を組み合わせて総合的に判断することにより、1,6-ヘキサンジオールと他の類似物質の判別は可能と考えられる。

4. 要 約

本研究では、LiBOB及び1,6-ヘキサンジオールの同定及びこれらの類似物質を判別する分析方法の検討を行つた。LiBOBについてはFT-IR、XRD及びNMRを用いた分析により、1,6-ヘキサンジオールについてはFT-IR、GC-MS及びNMRを用いた分析により、それぞれの物質の同定及びこれらの類似物質を判別する分析が可能であることが示された。

文 献

- 1) 関税・外国為替等審議会：“令和7年度における関税率及び関税制度の改正等についての答申 答申書別紙”，P3-5 (2024-12-20)
- 2) Peter Y. Zavalij, Shoufeng Yang, M. Stanley Whittingham : *Acta Cryst.*, **B59**, 753-759 (2003).
- 3) Etty Marti Wigayati, Titik Lestariningsih, Achmad Subhan, Christin Rina Ratri, Ibrahim Purawardi : *Ionics*, **22**, 43-50 (2016)
- 4) 近畿化學工業会 編：“赤外吸収スペクトル”，P147(1964), (朝倉書店)
- 5) Ceren Zor, Yaprak Subaşı, Durata Haciı, Mehmet Somer, Semih Afyon : *J. Phys. Chem. C*, **125**, **21**, 11310-11317 (2021)
- 6) Jürgen H. Gross (日本質量分析学会出版委員会 訳)：“マススペクトロメトリー”，P.259, P.319-321 (2008), (シュプリンガー・ジャパン)
- 7) Silverstein M. Robert, Webster X. Francis, Kiemle J. David (荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘訳)：“有機化合物のスペクトルによる同定法第7版”, 86 (2006), (東京化学同人)

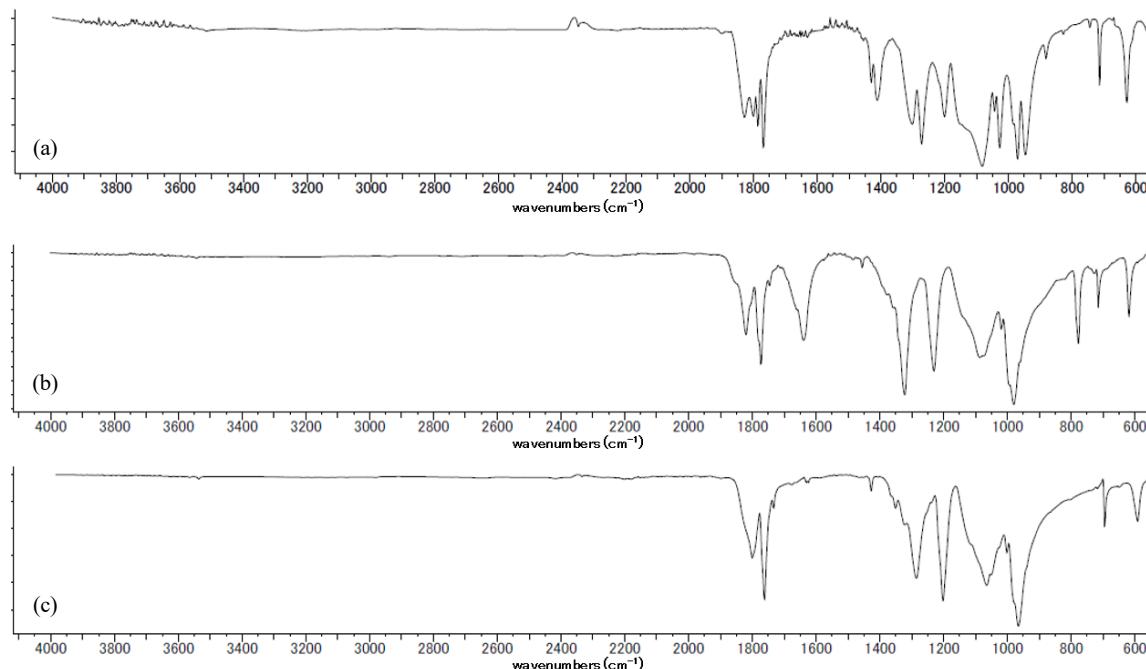


Fig.2 IR spectra of LiBOB and its analogs; (a) LiBOB (b) NaBOB, and (c) KBOB

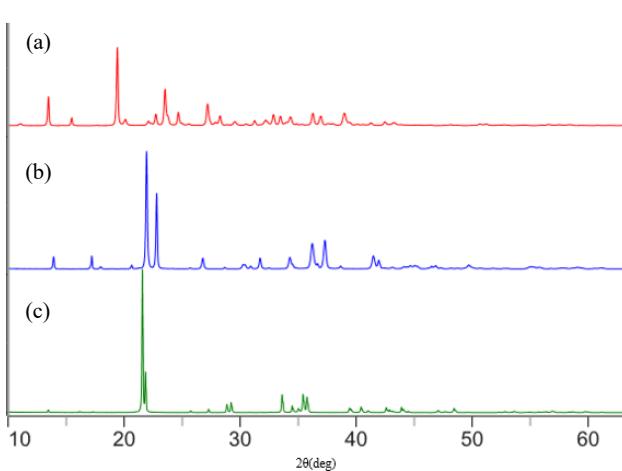


Fig.3 X-ray diffraction patterns of LiBOB and its analogs;

(a) LiBOB, (b) NaBOB, and (c) KBOB

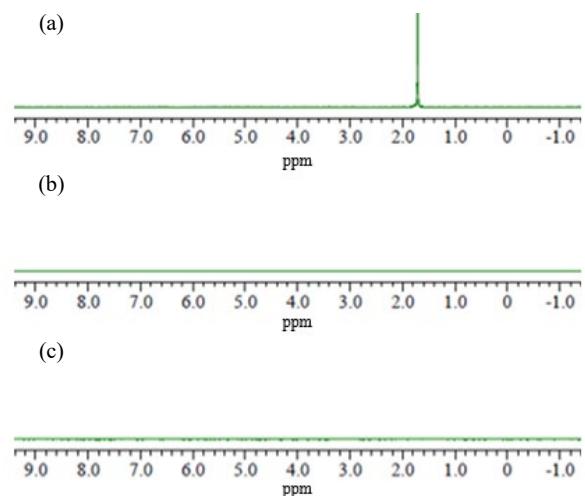


Fig.4 ⁷Li-NMR spectra of LiBOB and its analogs;

(a) LiBOB, (b) NaBOB, and (c) KBOB

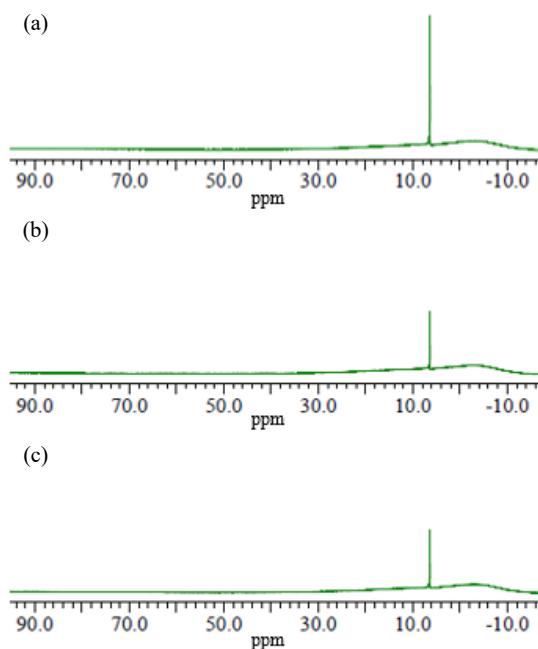


Fig.5 ^{11}B -NMR spectra of LiBOB and its analogs;
(a) LiBOB, (b) NaBOB, and (c) KBOB

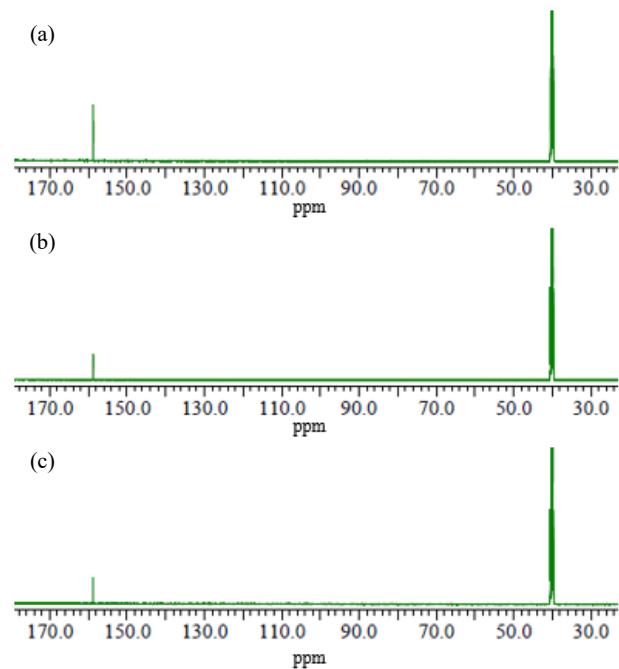


Fig.6 ^{13}C -NMR spectra of LiBOB and its analogs;
(a) LiBOB, (b) NaBOB, and (c) KBOB

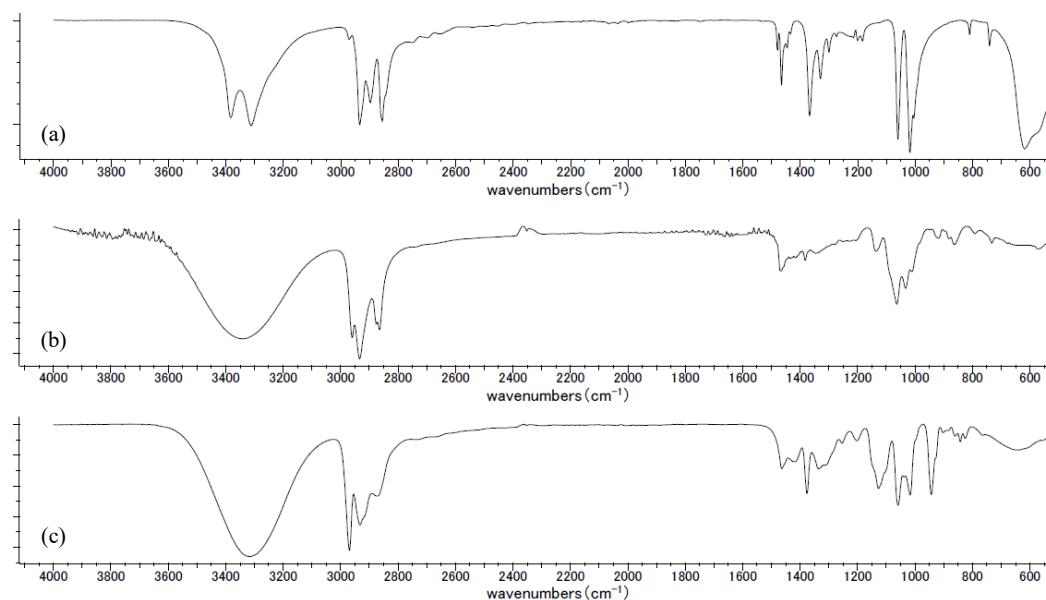


Fig.7 IR spectra of 1,6-hexanediol and its analogs; (a) 1,6-hexanediol, (b) 1,2-hexanediol, and (c) 2,5-hexanediol

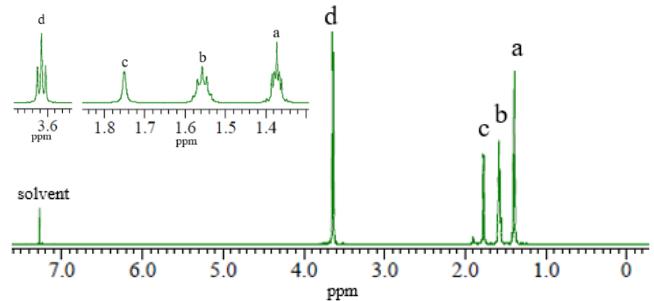
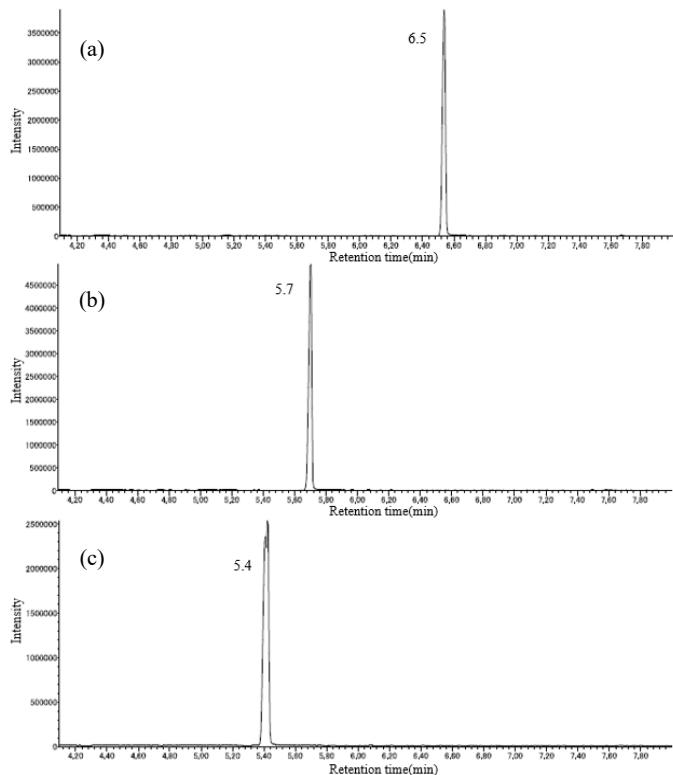
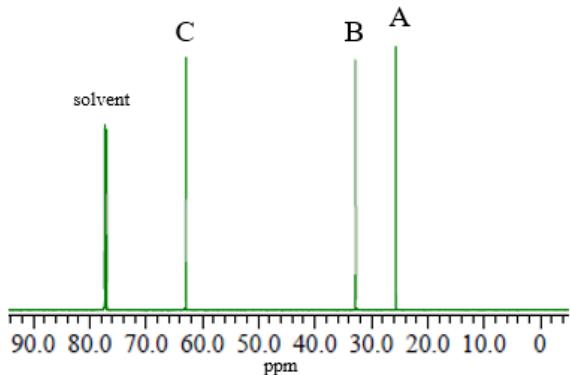
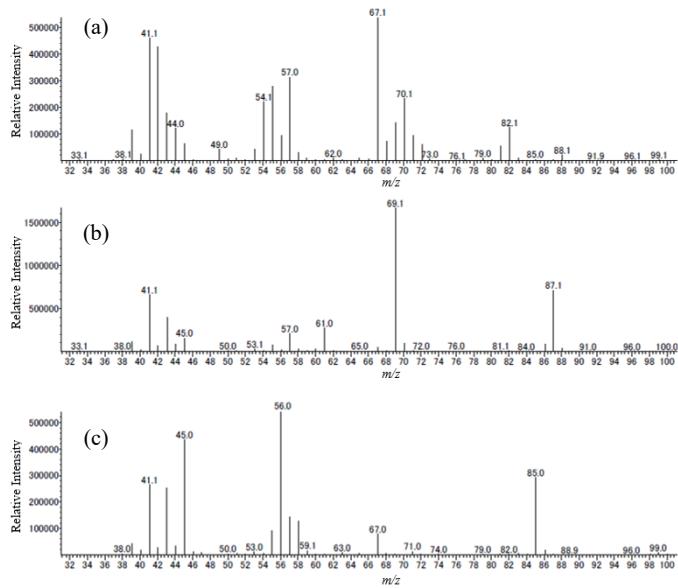
Fig.10 ^1H -NMR spectrum of 1,6-hexanediolFig.11 ^{13}C -NMR spectrum of 1,6-hexanediol

Table 1 Chemical shift of 1,6-hexanediol

position	^1H	^{13}C	$^1\text{H}/\text{ppm}$	$^{13}\text{C}/\text{ppm}$		$\text{J}_{\text{HH}}/\text{Hz}$
1	a	A	1.385	25.631	multiplet	-
2	b	B	1.571	32.762	multiplet	-
3	d	C	3.616	62.903	triplet	6.6
4	c	-	1.763	-	singlet	-

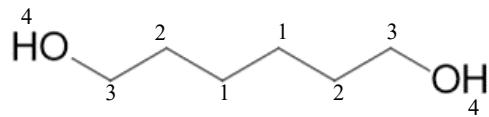


Fig.12 The chemical structure of 1,6-hexanediol and positional number corresponding to Table 1

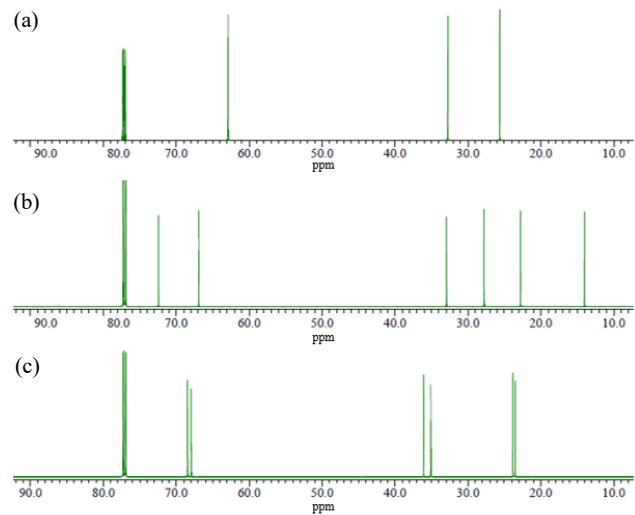


Fig.13 ^{13}C -NMR spectra of 1,6-hexanediol and its analogs;
(a) 1,6-hexanediol, (b) 1,2-hexanediol, and (c) 2,5-hexanediol