

学術論文

有機酸を添加したマイクロ波加熱水熱酸浸出による
リチウム電池正極材料 (LiCoO₂) のリサイクル

Recycle of cathode materials (LiCoO₂) in Li-ion batteries with microwave-heating
by hydrothermal leaching and organic acid additives

相川 達也¹, 東 大輝¹, 渡邊 賢^{1,2}, Richard L. Smith Jr^{1,2}

1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学大学院工学研究科附属超臨界溶媒工学研究センター, 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11

1. Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

2. Research Center of Supercritical Fluid Technology, Department of Chemical Engineering, Tohoku University, 6-6-11, Aoba, Aramaki-aza, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8579, Japan

Corresponding author*, e-mail address : masaru.watanabe.e2@tohoku.ac.jp

キーワード: リチウム電池リサイクル、LiCoO₂、クエン酸、シュウ酸、マイクロ波加熱、水熱酸浸出

Keywords: LiCoO₂, citric acid, oxalic acid, leaching efficiency, microwave heating, hydrothermal reaction

Abstract

For recycle of cathode materials (LiCoO₂) contained in spent lithium ion batteries, hydrothermal leaching with organic acids (citric acid and oxalic acid) was investigated. Hydrothermal leaching of LiCoO₂ with 0.4 M citric acid at 423 K for 30 min of treatment time by convective heating was compared with that by microwave-assisted heating. Both Li and Co leaching yields were higher with the microwave heating than yields with convective heating. Hydrothermal leaching of LiCoO₂ with oxalic acid additives was also studied. In this case, the yield of the solid residue that was probably Co-oxalate was promoted by the microwave heating. Diffusion of Li and Co at the surface boundary layer at the unreacted LiCoO₂ core is possibly the controlling step of the leaching process. Microwave affects not only heating rate, but also diffusion of ions-water clusters and thus probably enhanced the leaching efficiency for citric acid and the solid residue formation for oxalic acid. The effect of treatment temperature, treatment time and concentration of citric acid on the hydrothermal leaching of LiCoO₂ citric acid was evaluated. Almost 100 % of leaching yield of Li and Co was achieved over 423 K with 0.4 M citric acid. Hydrothermal leaching with 0.4 M oxalate acid at 423 K allowed Li ion to be completely leached but gave Co ion and oxalate anion complex that was insoluble in water.

1. 緒言

今日のハイテク産業は日々進歩しており、世界での先進産業国としての地位はゆるぎないものとなっている。それを支えるレアメタルは産業のビタミンと称され、合金の添加剤、発光ダイオードや電池等の電子材料、さらには光触媒などのキーマテリアルである。ハイテク機器の需要拡大や発展途上国の経済発展に伴い、レアメタルの需要は拡大することが予想され、レアメタルは経済発展においてますます重要な資源となっている。日本はレアメタル資源をほとんど有していないにも関わらず世界最大のレアメタル消費国である。従ってハイテク産業を基盤としている日本にとって、レアメタル資源の供給不足は死活問題である。そのためにもレアメタル資源の確保は急務であるが、資源の偏在性や希少性、政治的観点から容易なことではない。

ここで、レアメタルを用いた製品群の中でも今後需要が激増することが予想されているものにリチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery: LIB) がある。LIB はリチウムイオンが移動することにより充電が可能な二次電池である。LIB は小さくて軽く、従来の電池に比べエネルギー効率が高いために、携帯電話やパソコン、電子機器など幅広く使われている。近年、石油価格の高騰や二酸化炭素排出量規制から、世界の自動車メーカーは LIB を駆動系に採用した電気自動車やハイブリッド車を主力製品とすべく舵を切り始めた。事実、フランスやイギリス、VOLVO 社などが相次いで内燃機関を駆動系とする自動車から電池を駆動系とする自動車に切り替える方向性を示したことは記憶に新しい。LIB の生産量は、2001 年には 4.5 億個であったが、2015 年には 9.8 億個と増加した[1]。上述のように自動車の駆動系シフトのような電池利用に関わる世界的潮流から、自動車用 LIB を中心にその生産量が飛躍的に増加することは最早疑いようがない。そのため今後は、LIB の生産量は指数関数的な伸びを見せる可能性が高い。

LIB にはアルミ箔や銅箔などの金属類の他、正極板にはレアメタルが使用されている。この正極板の材料によって LIB の特性が大きく左右される。現在、正極材料の種類としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム

(LiMn_2O_4)、またコバルト、ニッケルおよびマンガンを含めた三元系が用いられている。つまり、LIB の需要増に伴い正極材料の主原料であるリチウム、ニッケル、コバルト、そしてマンガンの資源獲得競争が過酷化することは容易に想像がつく。需要増にともない生産量が増せば自明として廃棄量も増加するため、燃料電池など含めた本格的な電池時代の到来に対し高効率かつ低コストの電池の回収ルートならびに再利用プロセスの構築が急務となる。

本研究では、再利用プロセスとしての湿式精錬法について水熱技術の適用性ならびにマイクロ波加熱の有用性を検討した。従来の湿式精錬法では、廃棄 LIB から正極材料を取り出し、プロトン供与源として高濃度 ($\sim 2 \text{ M}$) の硫酸を、また難溶性の Co^{3+} を易溶性の Co^{2+} に還元するための還元剤として H_2O_2 ($\sim 10 \text{ vol\%}$) を加えて水溶液として浸出させる方法が用いられている[2]。水溶液として回収されたイオンはその後、有機溶媒を用いた溶液抽出法により分離され、沈殿法により回収される[3]。こうした従来プロセスでは、高濃度の酸および H_2O_2 を用いるために危険性や環境負荷が高く、また金属イオン回収後のそれらの処理コストが製品である回収イオンの価格を押し上げる要因となっている。

当研究室では従来法の危険性、環境負荷、さらには処理コストの低減を目指し、 H_2O_2 を用いず、酸濃度を下げ、さらには溶液抽出法を不要とすることを指向し、水熱プロセスの適用を検討している。これまで、 LiCoO_2 を対象とし、 H_2O_2 不使用ならびに低酸濃度 (0.6 M 以下) 環境下にて Li および Co を水溶液として回収すべく、硝酸、硫酸ならびにクエン酸を加えて $423\sim 473 \text{ K}$ 程度の水熱条件での処理を検討した[4]。その結果、 423 K において 0.4 M のクエン酸を加えた系で 9 割以上の Li および Co を回収できることを見出した[4]。これまで有機酸を還元剤としプロトン供与源に硫酸を加えた MnO_2 などの金属酸化物の酸浸出の報告はある[5]ものの、有機酸にプロトンならびに還元剤双方の機能を発揮させることに成功したことは、当研究室で初めて見出された成果である。またクエン酸を用いた水熱有機酸法では、クエン酸が配位子となり難溶性の Co^{3+} と

錯体を形成することで浸出を促すとされ[6]、事実当研究室での研究においても Co^{3+} の錯体の形成を確認した[4]。本法の更なる可能性を検討するため、反応機構の解明、各化学種の水熱条件での溶解度、さらには有機酸と金属イオンの酸化還元速度などを明らかにしなければならない。

ここで、既往の研究によれば、373 K 以下の LiCoO_2 酸浸出プロセスに対して以下のことが判明している[6],[7]。

- (1) 浸出反応は初期と後期の2段階であること
 - (2) 初期は未反応各モデルで表現できること
 - (3) Li は表面反応律速であること
 - (4) Co は生成物層拡散律速を仮定したモデルで浸出挙動が表せること
 - (5) 後期は Li が抜けることで格子間隔が狭まることによる物質移動抵抗が支配する可能性があること
- この反応メカニズムによれば、Co はいずれの段階においても物質移動律速により酸浸出速度が決まることになる。マイクロ波は、水に照射することで水の回転運動に働きかけ、熱へと転換される。さらにイオンが共存することでイオンと水分子が形成するクラスターが高い誘電率を有する擬似極性分子として振る舞いマイクロ波の吸収効率を高める[8]。加えて、浸出反応に用いることでイオンが含まれる固体試料中にマイクロ波が吸収されることで物質移動が誘発され、浸出率が高くなると考えられている[8]。

本研究では、 LiCoO_2 を対象としてまず、423 K の水熱条件においてクエン酸もしくはシュウ酸を浸出剤として用いた水熱酸浸出におけるマイクロ波の影響を検証し、マイクロ波加熱の有用性について検討する。続いて、クエン酸を用いた水熱酸浸出の酸濃度ならびに反応温度の影響を検討し最適条件について考察した。

2. 方法

2.1 実験試料および試薬

コバルト酸リチウム (LiCoO_2) は廃リチウムイオン電池の正極材から回収したものではなく、市販試薬(和光純薬工業株式会社)を用いた。浸出剤として用いたクエン酸ならびにシュウ酸は、市販試薬(純度:99.5%以上、和光純薬工業株式会社)を超純水で調製して用

いた。実験に使用した水は蒸留水製造装置(ヤマト科学株式会社製、WG-220)にて製造した蒸留水を、超純水製造装置(アドバンテック東洋株式会社製、CPW-100)にて水の抵抗率が $18 \Omega \cdot \text{cm}$ となるまで精製したものをを用いた。

2.2 実験装置および手順

本実験では外部加熱ならびにマイクロ波加熱の異なる加熱源からなる二つの装置を用いた。

外部加熱装置は、内容積 300 cm^3 の SS316 製オートクレーブ(耐圧硝子社製、TVS-N2 型、耐圧:20 MPa、耐温:573 K)内に耐熱ガラス容器(耐圧硝子社製)を内筒として挿入した構成である。マイクロ波加熱装置はマイクロ波加熱装置(四国計測社製: μ -リアクター)にポリカーボネート製外装チューブと PEEK 製キャップで耐圧ガラス容器(内容積: 10 cm^3 、耐圧 5 MPa、耐温:513 K)を封入した構成である。それぞれの装置の概要は既報を参照されたい[4],[9]。

実験手順はいずれも同様である。すなわち、有機酸溶液に対し 1 wt% になるよう LiCoO_2 を反応器に仕込んだ。有機酸水溶液量は外部加熱装置の場合に 100 g、マイクロ波加熱装置の場合は 5 g であった。試料ならびに水溶液を反応容器に仕込んだ後、容器を密閉し N_2 のボンベに接続し内部空気を N_2 に置換した。それぞれの加熱源により加熱し、容器内部の温度が反応温度に到達した時間を反応開始(反応時間 0 min)とした。

ここで、それぞれの反応装置について、設定温度を 423 K とした場合の昇温速度を図 1 および図 2 に示す。外部加熱装置では設定温度に達するのに約 15 分を要したが、マイクロ波加熱装置の場合、加熱開始から 1 min 以内に設定温度に達した。

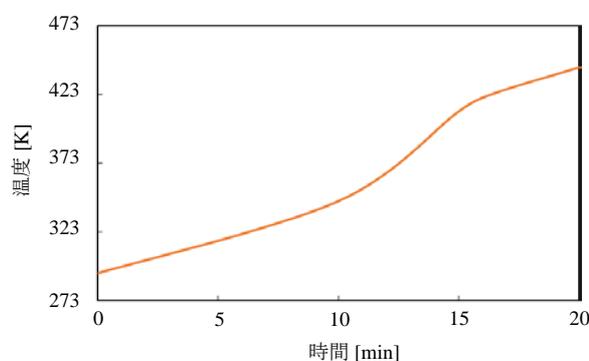


図 1 外部加熱装置の昇温速度

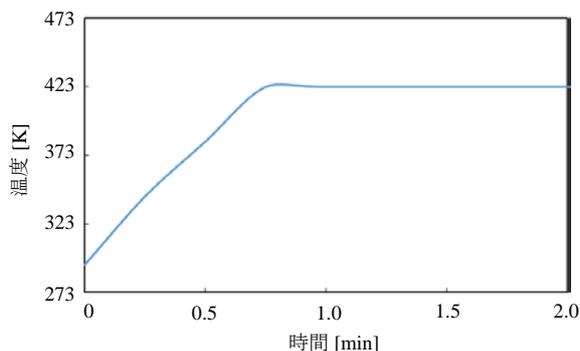


図2 マイクロ波加熱装置の昇温速度

所定時間経過後、いずれの反応容器も水冷にて冷却することで反応停止とした。冷却後、反応流体を回収し、0.45 μm のフィルター (Millipore 社製: オムニポアメンブレン) で減圧ろ過により固液分離した。

2.3 分析ならびに定義

ろ過により回収した溶液中の Li、Co、および Ni 量は ICP-AES (Thermo Fisher, iCAP6500) にて定性・定量分析し、ろ別した固体は十分に乾燥させてから重量を計測した。それぞれの金属イオンについて、正極材中の金属含有量を基準に浸出率を算出した。式 (1) に浸出率の式を示す。残存固体重量から式 (2) により残存率を定義した。

$$\text{浸出率}[\%] = \frac{\text{溶液中に存在する各金属質量 [g]}}{\text{LiCoO}_2 \text{中の各金属質量 [g]}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{固体残存率}[\%] = \frac{\text{反応後の固体質量 [g]}}{\text{反応前の固体質量 [g]}} \times 100 \quad (2)$$

3. 結果

3.1 クエン酸を用いた場合の加熱源が浸出挙動に与える影響

図3に、クエン酸 0.4 M を添加した系において、反応温度 423 K および時間 30 min とした場合の外部加熱もしくはマイクロ波加熱が Li および Co の浸出率、ならびに固体残存率に与える影響を検討した結果を示す。この場合、マイクロ波加熱装置により Li ならびに Co の浸出率が増加し、固体残存率が低下した。図4にクエン酸を用いた LiCoO_2 の水熱酸浸出の概念図を示す。

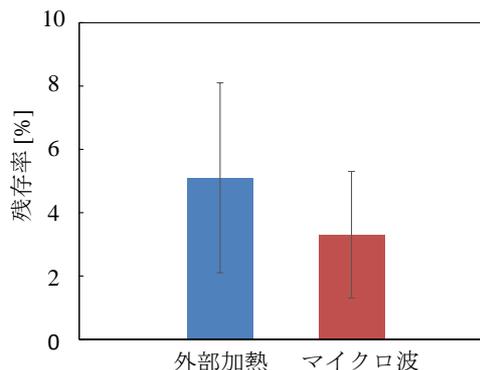
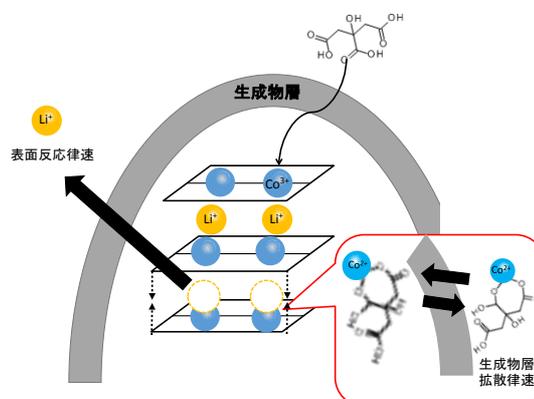


図3 クエン酸を用いた場合の加熱装置が浸出率ならびに固体残存率に与える影響 (Citric acid conc.: 0.4 M, 423 K, 30 min)

図4 クエン酸を用いた LiCoO_2 の水熱酸浸出

LiCoO_2 の Co の価数は 3 価であるが、水溶液中への溶解度が高いイオン種は 2 価である。既報より、Co がクエン酸と錯体を形成することで、その錯体が水溶性であれば、3 価の Co であっても水溶液中に浸出が可能になる[6]。前報[4]において、クエン酸を用いた水熱酸浸出で得られた溶液中に Co^{3+} のクエン酸錯体が溶解していることを確認した。また、クエン酸の一部が二酸化炭素に酸化されることにより、還元剤として Co を 2 価に還元する可能性がある。このことについても既報において、水熱酸浸出で生成する二酸化炭素がクエン酸単独での水熱分解で予想される生成量より多かったことが確認できた[4]。以上より、クエン酸が水熱浸出プロセスにおいて、プロトン供与源の他、還元剤ならびに配位子として機能したことで Li はもちろん、Co の浸出率も高かったのだと考える。マイクロ波加熱はイオンと水の形成するクラスターの動きに作用するこ

とや固体サンプルの温度を局部的に高めることなどが要因[8]となり浸出反応を促進し、同条件であるにもかかわらず水溶液中に回収できるイオンの総量を増加させることができたと考える。

3.2 シュウ酸を用いた場合の加熱源が浸出挙動に与える影響

図5に、同条件（反応温度 423 K ならびに反応時間 30 min）においてシュウ酸 0.4 M を添加した系の外部加熱もしくはマイクロ波加熱が Li および Co の浸出率、ならびに固体残存率に与える影響を検討した結果を示す。

この場合、いずれの加熱源においても Li の浸出率は高くほぼ 100 %であったのに対し、Co は全く浸出せず、

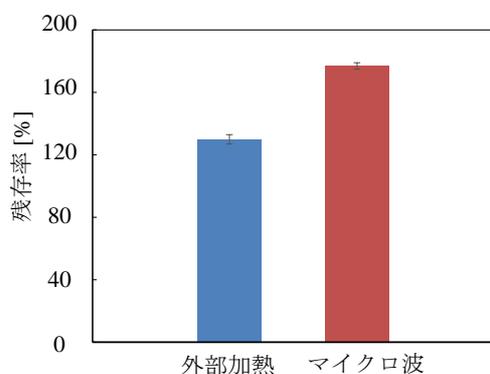


図5 シュウ酸を用いた場合の加熱装置が浸出率ならびに固体残存率に与える影響 (Oxalic acid conc.: 0.4 M, 423 K, 30 min)

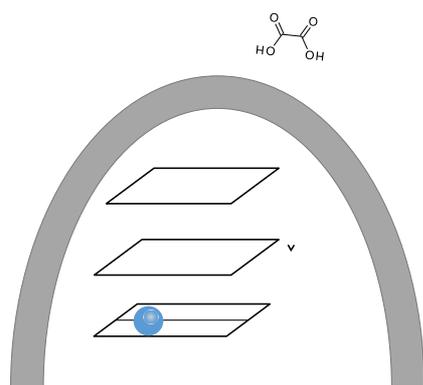


図6 シュウ酸を用いた LiCoO₂ の水熱酸浸出

固体残存率は高かった。加熱源の差異が顕著なのは固体残存率であり、マイクロ波加熱で 160 %を超える値となった。図6にシュウ酸を用いた LiCoO₂ の水熱酸浸出メカニズムを示す。クエン酸同様、シュウ酸も水熱酸浸出においてプロトン供与源、還元剤、ならびに Co との錯体を形成する配位子として作用すると考える。ただし、クエン酸コバルト錯体と異なり、シュウ酸コバルト錯体は水への溶解度が低いため析出種となる。これによりシュウ酸が固体に取り込まれることで LiCoO₂ と比べて重量が増し、固体残存率が 100 %を超えた可能性があると考えられる。

以上のように、いずれの有機酸においてもマイクロ波加熱により効果的に錯体形成などにより Li ならびに Co の浸出が促進された。これは固体にマイクロ波が照射されたことによる局所温度の差異や、錯体を形成することにより誘電分子として振る舞いマイクロ波により水溶液中での運動性が増したことが要因であると考えられる。以降の実験は全てマイクロ波加熱装置にて検討を行った。

3.3 クエン酸およびシュウ酸添加系における LiCoO₂ 水熱酸浸出の反応温度の影響(マイクロ波加熱の場合)

図7にクエン酸濃度 0.4 M、反応時間 30 min の時の反応温度が金属の浸出率に与える影響を示す。図7より 363 K では Li および Co でそれぞれ 60% および 40% 程度の浸出率であったが、温度が上昇すると浸出率は向上し、448 K では 95 % 程度となった。これは、金属の浸出反応が吸熱反応であるために、温度が上昇すると金属の浸出反応が促されるためである。

図8にシュウ酸 0.4 M を添加した系での LiCoO₂ の水熱酸浸出の Li および Co の浸出率と、固体残存率を示す。シュウ酸の場合、いずれの温度においても Li の浸出率は 80 % 程度であったが、Co はほぼ浸出しなかった。

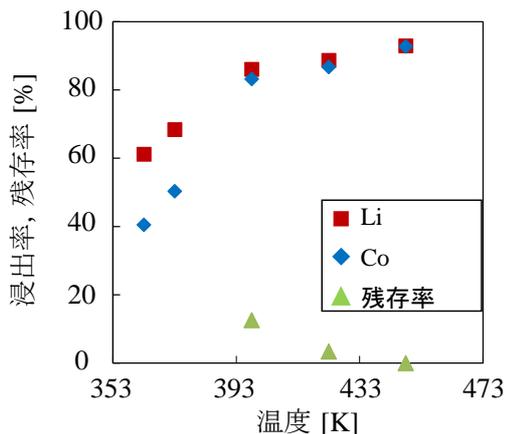


図7 クエン酸添加系水熱酸浸出の反応温度が浸出率および残存率に与える影響 (Citric acid conc.: 0.4M, 30 min, マイクロ波加熱)

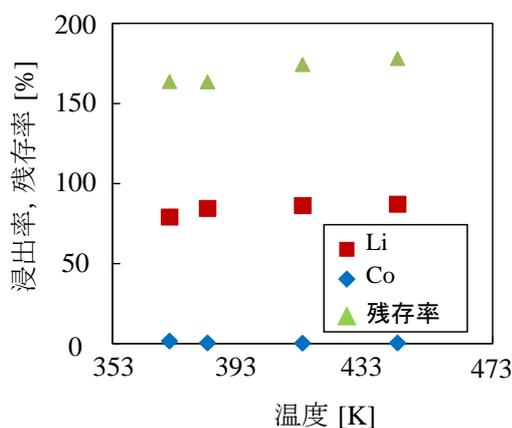


図8 シュウ酸添加系における反応温度が浸出率および残存率に与える影響 (Oxalic acid conc.: 0.4M, 30 min, マイクロ波加熱)

既往の研究[10]によれば、シュウ酸による酸浸出において、前述のように一旦シュウ酸錯体が生成するものの、さらに過酷に反応させれば逐次反動的にシュウ酸が二酸化炭素まで分解されることで錯体が分解し、還元された易溶性の金属イオンが浸出するとされる。本研究では難溶解のシュウ酸コバルトが分解し、さらに Co^{3+} が還元剤の作用により易溶性の Co^{2+} となれば浸出率が上がると予想できる。高温にてシュウ酸錯体が分解し、シュウ酸の逐次反応が進行すればCoの浸出率は上がるものと予想した。しかしながら、423 K、30 minではシュウ酸コバルト錯体は安定でCoの浸出率が增大することはなかった。

3.4 LiCoO_2 の水熱酸浸出におけるクエン酸濃度およ

び反応時間依存性

図9にクエン酸濃度0.4 M、反応温度423 Kでの反応時間が浸出率および固体の残存率に与える影響を示す。

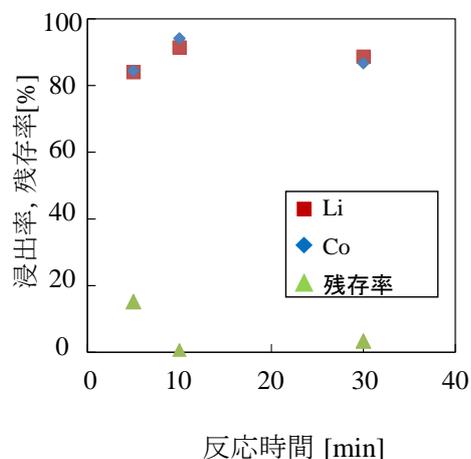


図9 クエン酸添加系における反応時間が浸出率および残存率に与える影響 (Citric acid conc.: 0.4M, 423 K, マイクロ波加熱)

反応時間5 minで、浸出率が80%程度となり、残存率は15%となった。10 minでリチウムおよびコバルトでそれぞれ91%、95%となり、固体残渣はほとんどなかった。しかし30分では、10 minのときに比べわずかに浸出率の減少および残存率が増加した。

図10にクエン酸濃度0.4 M、反応温度448 Kでの反応時間が浸出率、固体の残存率に与える影響を示す。

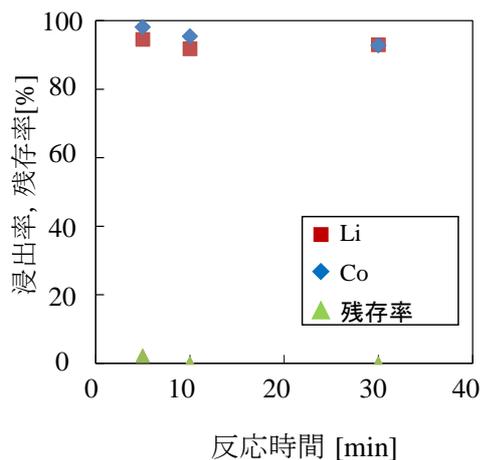


図10 クエン酸添加系における反応時間が浸出率および残存率に与える影響 (Citric acid conc.: 0.4M, 448 K, マイクロ波加熱)

図 10 より反応時間 5 min でリチウムおよびコバルトの浸出率がそれぞれ 94、98 % となり、5 min で十分に反応した。またわずかではあるが反応時間が増加すると、浸出率の減少が見られた。

図 11 に反応温度 448 K、反応時間 30 分での酸濃度が浸出率および固体の残存率に与える影響を示す。

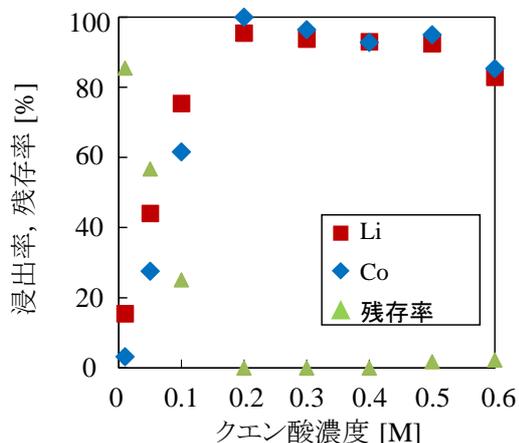


図 11 クエン酸濃度が浸出率および残存率に与える影響 (448 K, 30 min, マイクロ波加熱)

図 11 より、クエン酸濃度が 0.2 M のとき、Li および Co でそれぞれ 95 %、100 % となった。しかし、図 10 に示した長時間での傾向と同様、濃度が増加すると浸出率の低下および固体残存率の増加が見られた。このように反応時間および酸濃度のような反応過酷度が増加することで浸出率の低下が見られたことに対し、いくつかの要因が考えられる。酸濃度ならびに浸出したイオンが増大することで系内のイオン量が増加しそれによりイオン強度が上昇したことで塩析効果が起こったことが要因の可能性もある。また、ギ酸に過酸化水素を添加し三元系のリチウム電池正極材料 ($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) を実施した検討において、長時間の反応において Co、Ni、Mn いずれも浸出率の低減が見られた。これは塩析効果ではなく溶解した金属イオンが別の形態、例えばより難溶性の酸化物や金属に変換されたためと考えることができる。本研究においても長時間での浸出率の低下ならびに固体残存率の増加は、逐次反応として難溶性の化合物に変換された可能性があると考えている。

4. 結論

LiCoO_2 のクエン酸およびシュウ酸を用いた酸浸出に対して水熱反応を適用し、反応温度、時間、酸濃度が Li、Co の浸出率に与える影響を検討した。クエン酸を用いた場合、Li、Co それぞれが水溶液中に浸出した。シュウ酸を用いた場合、Co と難溶性の錯体を形成し沈殿物として堆積したまた、加熱装置の違いに着目したところ、マイクロ波加熱装置を用いた場合において、(1) クエン酸では Li、Co の浸出率が促進し、固体残存率は低下した。シュウ酸反応が促進し、(2) シュウ酸を用いた場合には、Li の浸出率が向上するものの、Co の浸出は確認できず、一方で固体残存率が高かった。これらの結果は、マイクロ波によりイオンと水のクラスターがマイクロ波により運動性が向上したことや、固体試料にマイクロ波が照射され局所的に温度が高くなったことにより、Co の溶出・析出に関わる錯体形成が促進されたことに起因すると考える。

加熱源をマイクロ波加熱とし、クエン酸およびシュウ酸を用いた LiCoO_2 の水熱酸浸出に与える温度の影響を検討した。その結果、いずれも温度上昇にともない Li の浸出率が高まり、クエン酸では Co の浸出も温度増大とともに増大し、一方、シュウ酸の場合には Co がほとんど浸出しなかった。シュウ酸は高温条件において分解する可能性があり、それに伴い Co 浸出率が高くなる可能性を想定したが、検討を行った範囲では Co のシュウ酸錯体は安定であり、Co が浸出することはなかった。クエン酸を用いた LiCoO_2 の水熱酸浸出に与える反応時間ならびにクエン酸濃度依存を検討し、長時間ならびに高濃度にて Li、Co の浸出率の低下ならびに固体残存率のわずかな増加が見られた。これについて、過度な還元反応の進行や、イオン強度の増大による塩析効果の可能性をあげることができる。

今後、シュウ酸やクエン酸などの有機酸を用いた酸浸出において、より詳細な解析を介したプロセス解析および実証に加え、 LiCoO_2 以外のリチウムイオン電池正極材料 (LiNiO_2 LiMn_2O_4) にも有機酸を適用し検討を行う予定である。

5. 謝辞

本研究の研究費の一部は、「平成 28 年度 宮城県

3R 新技術研究開発支援事業」および「平成29年度 みやぎ産業廃棄物 3R 技術・製品開発チャレンジ応援事業」にて採択された「レアメタル含有汚泥からの湿式リサイクルプロセスにおけるコスト削減技術の開発」により賄われました。ここに記して謝意を表します。

引用文献

1. 経済産業省機械設計 (2015).
2. Manis Kumar Jha, Anjan Kumari Amrita, Kumari Jha, Vinay Kumar, Jhumki Hait, Banshi Dhar Pandey "Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone" *Waste Management* **33** (2013) 1890-1897
3. <http://www.cjc.or.jp/raremetal/advanced-business-model/nmm-jx-group> (2017年9月確認)
4. 相川達也、渡邊 賢、相田 卓、リチャード・リー・スミス “硫酸、硝酸およびクエン酸を用いたコバルト酸リチウムの水熱酸浸出” 化学工学論文集, **43** (2017) 313-318.
5. E. B. Godunov, I. V. Artamonova, G. Gorichev, Yu. A. Lainer "Interaction of manganese(IV) oxide with aqueous solutions of citric and sulfuric acids" *Russian metallurgy*, **1** (2012) 39-44.
6. G.P. Nayaka, J. Manjanna, K.V. Pai, R. Vadavi, S.J. Keny, V.S. Tripathi "Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids" *Hydrometallurgy* **151** (2015) 73-77.
7. Zita Takacova, Tomas Havlik, Frantisek Kukurugya, Dusan Orac "Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach" *Hydrometallurgy* **163** (2016) 9-17.
8. M. Al-Harashsheh, S. Kingman, N. Hankins, C. Somerfield, S. Bradshaw, W. Louw "The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite" *Minerals Engineering* **18** (2005) 1259-1268.
9. Xinhua Qi, Masaru Watanabe, Taku M. Aida, Richard L. Smith Jr. "Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot

compressed water by microwave heating" *Catalysis Communication* **9** (2008) 2244-2249.

10. Alok Prasad Das, Sarpras Swain, Shriyanka Panda, Nilotpala Pradhan, Lala Behari Sukla "Reductive Acid Leaching of Low Grade Manganese Ores" *Geomaterials*, **2** (2012) 70-72

Manuscript received: September 15, 2017

Revised: December 18, 2017

Accepted: December 21, 2017