

## Goethite의 광촉매 반응을 통한 빠른 속도의 수계 망간 산화 및 온도에 따른 반응성 변화

안규빈 · 정해성<sup>†</sup>

국립창원대학교 에너지화학공학과  
51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학교로20  
(2026년 2월 24일 접수, 2026년 3월 9일 수정본 접수, 2026년 3월 9일 채택)

### Photocatalytic Oxidation of Dissolved Manganese by Goethite and the Effect of Temperature on the Oxidation Performance

Gyubeen An and Haesung Jung<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, 20, Changwondaehak-ro, Changwon, Gyeongsangnamdo 51140, Korea  
(Received 24 February 2026; Received in revised from 9 March 2026; Accepted 9 March 2026)

#### 요 약

최근 전 세계적으로 지하수 내 수계 망간(Mn) 농도가 증가하면서, 이에 따른 인체 건강 피해가 우려되고 있다. 특히 인체 내 망간 농도가 기준치를 초과할 경우, 신경계 이상이나 아동의 발달 장애 등을 유발할 수 있다. 수계 망간 제거를 위해서는 망간 산화를 통한 망간산화물 생성이 필요하지만, 비생물적 망간 산화 속도가 매우 느리기 때문에 효과적인 제거가 어렵다. 본 연구에서는 자연 환경에서 풍부하게 발생하는 goethite를 광촉매로 사용하여, 비생물적 환경에서의  $Mn^{2+}(aq)$ 의 빠른 산화 반응을 확인하였으며, 광촉매 반응 간 온도 영향을 분석하였다. 빛을 받은 조건에서는 산화가 뚜렷하게 발생한 반면, 빛을 차단한 조건에서는 망간 산화가 거의 일어나지 않았다. 또한, 해수 조건보다 지하수 조건에서 망간 산화 속도가 더 빨랐으며, 온도가 높을수록  $Mn^{2+}(aq)$ 의 산화속도가 증가하는 경향을 보였다. XPS 분석을 통해 온도가 높을수록 goethite표면에 형성된 망간산화물의 평균산화수가 높게 나타나는 것을 확인하였다. 또한 각 온도에서 반응속도계산 및 상수값 도출을 수행하였으며, 이를 통해 goethite 광촉매 반응에 의한 망간 산화 활성화 에너지(48.71kJ/mol)와 빈도 인자(0.76M/s)를 도출하였다. 본 연구 결과는 광촉매 기반 망간 산화를 통해 지속가능한 방식으로 지하수 내 망간 농도를 효과적으로 제어할 수 있음을 제시한다.

**Abstract** – Recently, increasing manganese (Mn) concentrations in groundwater have raised global concerns due to their potential effects on human health. In particular, Mn concentrations exceeding regulatory limits can cause neurological disorders and developmental impairments in children. Effective removal of aqueous Mn requires its oxidation to form insoluble Mn oxides. However, abiotic  $Mn^{2+}(aq)$  oxidation proceeds very slowly under environmental dark conditions, which limits its practical applicability for water treatment. In this study, we employed goethite as a photocatalyst to demonstrate rapid  $Mn^{2+}(aq)$  oxidation under abiotic conditions and systematically investigated the effect of temperature on the photocatalytic reaction. UV-Vis analysis revealed pronounced Mn oxidation under illuminated conditions, whereas negligible oxidation occurred in dark. In addition, Mn oxidation proceeded more rapidly in artificial groundwater than in artificial seawater, and the  $Mn^{2+}(aq)$  oxidation rate increased with increasing temperature. XPS analysis further showed that higher temperatures led to an increase in the average oxidation state of Mn oxides formed on the goethite surface. We also calculated reaction rate constants at different temperatures and derived an activation energy of 48.71 kJ/mol and a pre-exponential factor of 0.76 M/s for the  $Mn^{2+}(aq)$  oxidation driven by the goethite photocatalytic reaction. Overall, our results demonstrate that photocatalytic  $Mn^{2+}(aq)$  oxidation provides an effective and sustainable approach for remediation of  $Mn^{2+}(aq)$  contaminations under environmental aqueous conditions.

Key words: Manganese, Goethite, Photocatalytic oxidation, Temperature effect, Mn oxide

#### 1. 서 론

지하수는 인간의 생존과 밀접하게 연결된 주요 수자원 중 하나로, 수자원이 제한적이거나 강수량이 적은 지역에서는 지하수가 유일한

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

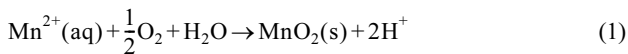
E-mail: haesung.jung@changwon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

수자원이 되는 경우도 많기 때문에 지하수의 안정적인 수질 유지는 매우 중요하다[10,11,14]. 하지만 산업화와 도시화의 진행, 농약 및 비료 사용 증가, 폐수의 불법 배출 등으로 인해 전 세계적으로 지하수 오염 문제가 점차 심각해지고 있다. 특히 땅간은 지하수 내에서 자주 검출되는 오염원 중 하나이며, 최근 들어 다양한 지역에서 지하수 땅간 농도의 증가가 확인되고 있다[3,8,14].

수계 땅간은 소량의 경우에 인체에 필수적인 미네랄 성분이지만, 일정 농도를 초과하면 신경계 이상 및 아동 발달 장애 등 건강에 유해한 영향을 미칠 수 있다. 땅간의 인체 유해성에 대한 관심이 높아짐에 따라, 여러 국가와 기관들은 이를 반영한 음용수 기준을 제시하고 있다. 세계보건기구(WHO)는 2021년, 영유아의 신경학적 손상 방지를 위해 기존의 0.4 mg/L였던 건강기준을 0.08 mg/L의 임시 건강기준으로 강화하였다[8,9]. 캐나다 또한 영유아 보호를 목적으로 2019년 기준을 개정하여 건강 기준을 0.12 mg/L, 미관 기준을 0.02 mg/L로 강화하였다. 대한민국은 건강 및 미관 기준을 모두 0.05 mg/L로 설정하고 있으며, 미국 환경보호청(EPA)은 건강 기준을 연령대별 권고치로 제시하고 있다. 하지만 최근 국내의 여러 지역에서 이 기준치를 초과하는 사례들이 보고되고 있다. 특히 최근 미국의 지질자원조사국의 연구 결과에서는 미국에서 조사된 지하수 샘플들 중 무려 7% 가량이 0.3 mg/L 이상의 높은 수계 땅간 농도를 보였으며, 이에 따라 효과적인 땅간 제거 기술의 개발이 필수적이게 되었다.

지하수 내에서 땅간은 주로  $Mn^{2+}(aq)$  상태로 존재하며, 이온 형태로 용존 되어 있기 때문에 일반적인 여과 방식으로는 제거가 어렵다. 따라서 지하수 내의 땅간을 제거하기 위해서는  $Mn^{2+}(aq)$ 를 산화시켜  $MnO_2$ 와 같은 불용성 형태로 전환한 뒤 침전 시켜야 한다[2].



그러나  $Mn^{2+}(aq)$ 는 pH가 중성 범위의 지하수에서는 산화 속도가 매우 느린 것으로 알려져 있다[5]. 특히 미생물이 존재하지 않는 환경에서는 고도화 수처리가 없을 경우, 조건에 따라 농도 반감기가 5일에서 5년의 시간이 필요할 정도로 반응 속도가 느리다[2]. 현재 사용되고 있는 수계 땅간 제거 기술은 산화 및 흡착 기능을 바탕으로 한 여과제이다. 해당 기술은 산화 반응 속도가 여전히 느리며, 시간이 지남에 따라 지속적인 흡착으로 인해 여과제의 성능이 점차 저하가 된다. 특히, 산간 농촌 지역에서 땅간 제거를 위해 설치되는 정수시설은 한 대당 약 1-10톤 규모의 여과제가 사용되며, 1-3년 간격으로 교체가 필요한 상황이다. 따라서 현재 사용되고 있는 땅간 제거 기술은 낮은 효율과 여과제의 잦은 교체로 인한 환경 문제 및 운영비용 부담이라는 한계가 존재한다.

흥미롭게도 최근의 연구들을 통해 자연계에서 태양광에 지속적으로 노출되는 사막, 카르스트 지형, 적토 지역 등의 암석 및 토양 표면에서 철과 망간 산화물 코팅층이 광반응을 통해 전자를 발생시키는 현상이 관찰되었다[7]. 특히 이러한 코팅층은 주로 망간 산화물로 구성되어 있으며, 햇빛이 닿는 암석의 윗면에만 고농도로 존재하고 있고 그늘진 곳에는 망간이 거의 존재하지 않는다. 이러한 자연계에서 보여지는 증거들은 생물학적 산화 없이도  $Mn^{2+}(aq)$ 의 산화가 가능함을 보여주며, 무생물적 환경에서의 망간 산화의 새로운 방향성을 제시한다.

본 연구에서는 이러한 자연적 광산화 시스템을 모사하여, 광촉매

기반 수계 망간 산화 기술을 적용하고자 한다. 특히 본 연구에서는 자연에서 풍부하게 존재하는 철산화물인 goethite( $\alpha$ -FeOOH)의 자연광에 의한 광촉매 반응을 통해 빠른 속도로 수계 망간의 산화가 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 기존의 망간 산화 기술의 속도적 한계를 극복하고, 지속적이며 외부 에너지원 없이도 구동 가능한 환경친화적 수처리 기술로 활용될 수 있음을 보였다. 특히 용액의 온도와 이온 조성이 매우 중요한 산화 반응 속도의 변수인 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 철산화물의 광촉매 반응을 통한 수계 망간 농도 제어를 위한 공학적 최적화가 가능할 수 있음을 확인하였고, 최적화를 위한 기초 열역학적 정보인 반응의 활성화에너지 값을 도출할 수 있었다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료 및 시약

자연에서 일어나는  $Mn^{2+}(aq)$ 와 goethite의 광촉매 반응을 시뮬레이션하기 위해, 실제 지하수와 해수의 주요 이온 조성을 모사하여 AGW(Artificial Ground Water)와 ASW(Artificial Sea Water)을 제조하였다. AGW는 DI Water에 0.0403 mM  $KNO_3$ , 0.448 mM  $MgSO_4$ , 1.75 mM  $CaCl_2$ , 0.044 mM  $NaNO_3$ , 1.1 mM  $NaHCO_3$ , 0.0623 mM  $KHCO_3$ 를 넣고, ASW는 420 mM  $NaCl$ , 25 mM  $MgSO_4$ , 9.1 mM  $CaCl_2$ , 8.9 mM  $KCl$ , 2.4 mM  $NaHCO_3$  넣어준다. 두 용액 모두 충분한 교반 및 초음파 처리를 통해 시료가 잘 분산되도록 하였다[6]. Leucoberbelin Blue(LBB) 비색법을 사용하기 위해 LBB 시약 40 mg을 100 mL의 0.1M 아세트산나트륨과 혼합하여 제조하였다[6]. LBB 시약은 빛과 산소를 차단해야 하기 때문에 갈색 병에 담거나 은박지를 감싸 냉장 보관하였다.

### 2-2. 광 존재 유무 실험

자연광 조건에서 빛의 유무 및 해수와 담수의 차이가 망간 산화 반응에 미치는 영향을 분석하기 위하여 다음과 같은 실험을 진행하였다. 삼각 플라스크에 AGW와 ASW를 50 mL씩 준비하여, 두 용액에 goethite를 0.1 g/L의 농도로 첨가하였다. 이는 초음파 처리를 통해 goethite가 고르게 분산되도록 하였으며,  $Mn^{2+}(aq)$ 는 각 용액에  $MnCl_2$ 을 100  $\mu$ M의 농도로 첨가함으로써 도입하였다. 같은 방법으로 한 쌍을 더 만든 후, 대조군의 삼각 플라스크에는 알루미늄 포일을 감싸 외부 빛의 영향을 차단하였으며, 실험군은 자연광에 노출시켜 빛에 따른 반응 차이를 비교할 수 있도록 하였다. 모든 용액에는 마그네틱 바를 넣고 실험 전체 시간 동안 지속적으로 교반시켜 주었다. 실험은 총 6시간 동안 진행되었으며, 시간에 따른 반응 경향을 분석하기 위해 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간, 5시간, 6시간 지점에서 샘플을 0.3 mL 채취하였다. 실험이 끝난 후, 용액 속에 남은 시료의 XPS 분석을 위해 각 용액은 원심분리와 DI Water를 이용한 세척을 3회 반복하였다. 이후 24시간 동결건조를 통해 최종 고체 시료를 얻었다. 모든 실험은 반복 수행하였다.

### 2-3. 온도별 실험

온도에 따른 망간 산화 반응의 영향을 분석하기 위해서는 세심한 온도 조절이 필요하므로 본 실험은 실내 환경에서 수행되었다. 광원으로는 300 W Xe 램프(Newport)를 사용하였으며 조사 강도는 100 mW/cm<sup>2</sup>로 설정하였다. 본 램프의 실험 중 빛에 의한 온도 변화를

방지하기 위해 적외선 필터를 광원과 함께 사용하였다. 광 조사 효율을 높이기 위해 일반 삼각 플라스크 대신 광원과 일치하는 방향에 석영이 위치하고 있는 광촉매 실험용 특수 플라스크를 사용하였다. 실험은 AGW 용액을 기반으로 진행하였으며, 이는 AGW 용액에서 산화 반응이 더 활발히 일어나는 결과를 바탕으로 선택하였다. AGW 150 mL에 goethite를 0.1 g/L의 농도로 첨가한 후, 초음파 처리를 통해 goethite가 고르게 분산되도록 하였다.  $Mn^{2+}(aq)$ 는  $MnCl_2$ 를 100  $\mu M$ 의 농도로 첨가하였으며, 용액에 마그네틱 바를 넣어 전체 실험 동안 지속적으로 교반 시켜 주었다. 또한, 교반기의 heater 기능을 이용하여 온도를 25°C로 설정하였고, 용액 속에 온도계를 설치하여 실험 동안 25°C를 유지하도록 꾸준히 조절하였다. 실험은 총 4시간 동안 진행되었으며, 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간 지점에서 샘플을 0.3mL 채취하였다. 이후 각 용액은 원심분리와 DI Water를 이용한 세척을 3회 반복하였으며, 24시간 동결건조를 통해 최종 고체 시료를 얻었다. 같은 방식으로 25°C, 35°C, 45°C 각각의 온도 조건 별로 반복 실험을 진행하였다.

#### 2-4. 실험 장치

망간의 산화 정도는 LBB 분광광도법을 이용하여 정량하였다. 시간마다 채취한 샘플을 LBB 용액과 반응시킨 후, 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis, Cary 60, Agilent)를 이용하여 625 nm에서의 흡광도를 측정하였다[6]. LBB는 산화되지 않은 Mn(II)에는 반응하지 않고 Mn(III) 및 Mn(IV)과 반응하지만 본 연구에서는 비교를 위해 모두 Mn(III) 등가로 환산하였다. 고체 시료의 표면 망간 산화 상태를 분석하기 위해 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Sigma probe, Thermo Fisher Scientific)을 이용하였다. 망간의 산화 상태 결정에는 Mn 3p 스펙트럼을 사용하였는데, 이는 Mn 2p 나 Mn 3s에 비해 감도가 높고 해상도가 우수하여 정밀한 산화 상태 분석에 유리하기 때문이다. XPS deconvolution fitting은 Mn 기준 물질(Mn(II)O,  $\gamma$ -Mn(III)OOH,  $\beta$ -Mn(IV)O<sub>2</sub>)의 결합 에너지 값(Mn(II): 47.8 eV, Mn(III): 48.5 eV, Mn(IV): 49.8 eV)을 기준으로 진행하였다[6]. XPS 분석에 사용될 시료는 실험 후 얻은 고체 시료 반복적 세척 및 동결건조를 통해 얻었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 빛의 존재 유무 및 수질 환경에 따른 망간 산화 반응 분석

자연광 조건에서 goethite의 광촉매 반응에 의해 매우 빠른 망간

산화 발생함을 확인하였다. Fig. 1은 AGW와 ASW 조건에서 자연광을 조사한 경우와 차단한 경우의  $Mn^{2+}(aq)$  산화에 의한 Mn(III) equivalent 농도 증가를 비교하여 나타낸 것이다. 광 조사가 이루어진 조건에서는 AGW와 ASW 모두에서 시간 경과에 따라 Mn(III) equivalent 농도가 지속적으로 증가하였으며, 이는  $Mn^{2+}(aq)$ 가 효과적으로 산화되었음을 의미한다. 반면, 빛을 차단한 조건에서는 AGW와 ASW 모두 전 시간 구간에서 산화 반응이 거의 관찰되지 않았고, Mn(III) equivalent 농도는 5  $\mu M$  이하로 유지되었다. 이러한 결과는  $Mn^{2+}(aq)$  산화가 goethite의 광촉매 반응에 의해 유도되며, 빛의 유무가 망간 산화 반응을 지배하는 핵심 변수임을 명확히 보여준다.

최근에 수행된 연구에서도 Xe 램프 조건에서 goethite 광촉매 반응에 의해 빠른 속도의 망간산화 발생하는 것이 확인이 되었던 것과 같이 본 연구에서는 자연광 조건에서도 매우 빠른 속도의 망간산화 발생할 수 있는 것을 확인할 수 있었다[6]. 또한 이전 연구에서 사용되었던 450W Xe lamp 조건에서 수행된 광촉매 반응 속도가 DI water 조건에서 ~6.5  $\mu M/h$ 였는데, 자연광을 사용한 본 연구에서는 AGW 조건에서 ~13.5  $\mu M/h$ 의 광촉매 산화 속도를 보였다. 상대적으로 자연광의 낮은 빛의 세기에도 불구하고 자연광 조건에서 더욱 빠른 속도가 발생한 것은 자연광 조건에서 빛의 노출 면적이 더욱 넓었기 때문으로 고려된다. 또한 본 연구에서 관찰된 망간 산화 속도는 환경 조건에서 가장 효과적인 메커니즘으로 알려진 미생물 매개 망간 산화보다 10배 이상 빠른 수준이다[6]. 그동안 비생물적 망간 산화 반응은 미생물에 의한 산화에 비해 반응 속도가 매우 느려 환경 중 망간 산화 기작을 설명하는 데 한계가 있으며, 공학적 적용 가능성도 낮은 것으로 인식되어 왔다. 그러나 본 연구에서 확인된 goethite 기반 광촉매 반응은 비생물적 메커니즘이 자연 환경에서의 망간 산화에 실질적으로 기여할 수 있음을 보여주며, 동시에 매우 효율적인 공학적 망간 제거 기술로 활용될 수 있는 가능성을 제시한다.

동일한 광 조사 조건에서 AGW가 ASW보다 더 높은 산화 반응성을 보였다는 점 역시 주목할 만하다. ASW에서는 6시간 후 Mn(III) equivalent 농도가 약 35  $\mu M$ 에 도달한 반면, AGW에서는 약 80  $\mu M$ 까지 증가하였다. 450W Xe 램프를 이용한 이전 연구에서도 ASW조건에서 상대적으로 더욱 빠른 산화가 DI water 조건에서 일어난 것을 확인할 수 있었으며, 용액에 존재하는 양이온들에 의한 영향임을 확인할 수 있었다[6]. 이는 용액 내 이온 조성과 pH 차이가 자연광에 의한 goethite의 광촉매 반응 효율에 중요한 영향을 미

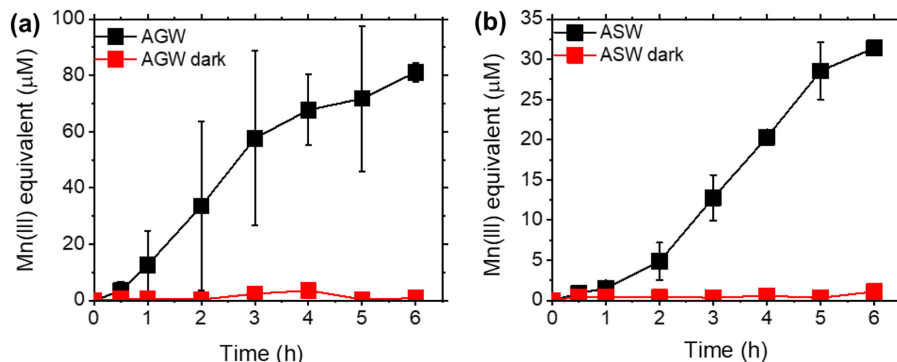


Fig. 1. Natural sunlight driven rapid photocatalytic oxidation of  $Mn^{2+}(aq)$ . (a) Mn(III) equivalent under artificial ground water (AGW), (b) Mn(III) equivalent under artificial sea water (ASW).

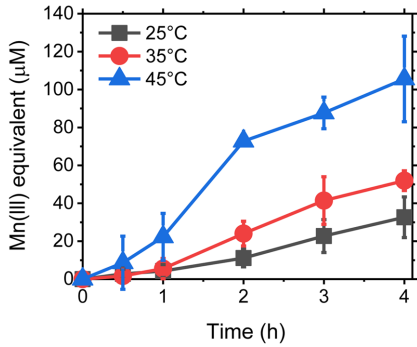


Fig. 2. Effect of temperature on the photocatalytic oxidation of Mn<sup>2+</sup> by goethite conducted at 25°C, 35°C, and 45°C, respectively.

칠 수 있음을 시사하며, 지하수 수질 환경에서 광촉매 반응이 더욱 효과적으로 진행될 수 있음을 의미한다. 이러한 결과는 goethite와 자연광을 활용한 광촉매 반응이 지하수 내 망간 이온 제거를 위한 매우 효과적인 전략이 될 수 있음을 명확히 보여준다.

3-2. 온도 변화에 따른 망간 산화 반응 및 산화 상태 비교

Goethite 광촉매 산화 반응 속도가 담수와 해수 조건에서 큰 차이를 보이는 것과 함께, 반응 온도도 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 온도가 높아질수록 goethite의 광촉매 반응을 통해 생성된 Mn(III) equivalent 농도가 빠르게 증가하는 것을 확인하였다. 25°C, 35°C, 45°C 조건에서 실험을 진행하였으며, 모든 조건에서 시간이 지남에 따라 Mn(III) equivalent 농도는 선형적 증가를 보였다. 특히 45°C 조건에서 가장 높은 Mn<sup>2+</sup>(aq)의 산화 반응 속도가 확인되었다. 반응 4시간 후의 최종 Mn(III) equivalent 농도는 25°C에서 약 30 µM, 35°C에서 약 50 µM, 45°C에서 약 100 µM으로, 온도가 증가할수록 Mn<sup>2+</sup>(aq)의 산화가 더욱 활발하게 일어났음을 확인할 수 있었다. 이는 비생물적 Mn<sup>2+</sup>(aq)의 산화반응이 온도에 의해서 극명하게 차이가 발생할 수 있다는 것을 처음으로 보이는 결과이다.

앞서 언급되었듯이 기존의 연구들에서는 비생물 조건에서 Mn<sup>2+</sup>(aq)의 산화가 매우 느리게 발생하는 것으로 보고되었기 때문에 반응 온도에 따른 산화속도를 분석하는 것이 어려웠지만, 본 연구에서는 환경에서 발생할 수 있는 비생물 조건에서 Mn<sup>2+</sup>(aq)의 산화가 철산화물의 광촉매 반응에 의해 빠르게 일어날 수 있음을 바탕으로 온도 변화에 따라 Mn<sup>2+</sup>(aq) 산화 또한 극명한 차이가 발생할 수 있다는 결과를 얻을 수 있었다. 특히 자연 환경에서 흔히 발생하는 광물인 철산화물의 가시광 광촉매 반응에 의해서 발생하는 빠른 망간 산화 반응이라는 점과 자연 환경에서 발생하는 다양한 온도변화 조건들을 고려하였을 때 본 연구 결과는 환경적 측면에서의 망간의 산화환원 거동에 새로운 이해를 제공함과 함께 자연의 환경화학적 이해를 바탕으로 지속가능한 방식의 수계 망간 제거 공정 기술 개발에 대한 이해도 제시하는 연구 결과이다.

광촉매 수계 망간산화 반응에 따라 생성된 망간 산화물 또한 반응 조건에 따라 다른 산화상태를 보였다. Fig. 3의 XPS Mn3p 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 반응 온도 조건이 높아질수록 Mn3p peak이 상대적으로 높은 바인딩 에너지에 위치하고 있었다. Deconvolution peak fitting을 통해서 분석한 결과 25°C, 35°C, 45°C 조건에서 생성된 망간산화물은 2.6+, 2.7+, 2.8+의 평균 망간산화수를 보이는 것

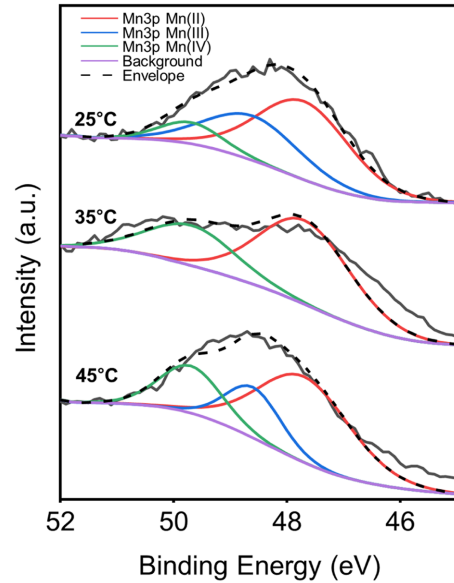


Fig. 3. X-ray photoelectron spectroscopy analysis for the heterogeneously nucleated Mn oxide on goethite through the photocatalytic oxidation of Mn<sup>2+</sup>(aq) by goethite at 25°C, 35°C, and 45°C, respectively.

으로 확인되었다(Fig. 3). Deconvolution peak fitting에서 볼 수 있듯이 Mn(II)가 가장 많은 망간의 산화상태를 차지하고 있는 것을 보이며, 이는 goethite표면에 흡착된 상태로 존재하는 망간으로부터 발생하는 것으로 유추해 볼 수 있다. 이를 제외한다면, 높은 온도조건에서 Mn(III/IV) 부분이 확연히 증가하는 추세를 보인다. 이는 앞서 반응온도에 따라 발생하는 망간 산화속도 경향성과 일치한다. 따라서 망간의 광촉매 반응 간 반응온도가 광촉매의 반응성을 향상시키는 중요한 인자로 작용하고 있으며, 고온 조건이 광촉매 기반 망간 산화에 유리한 환경을 제공한다고 해석할 수 있다.

3-3. 반응속도론적 해석을 통한 활성화 에너지 및 빈도 인자 도출

다양한 환경 조건에서 온도의 변화는 항상 발생할 수 있다는 것을 고려하였을 때 온도에 따라 발생하는 수계망간 광촉매 산화 반응의 결과는 망간의 거동에 매우 중요한 이해를 제공할 수 있다. 특히 얻어진 광촉매 산화 반응 결과에 대한 수치해석적 분석을 통해 열역학적 파라미터 도출을 해낼 수 있었다. 앞선 Fig. 2 그래프에서 확인된 Mn(III) equivalent 농도의 시간 경과에 따른 선형적 증가 경향을 바탕으로, 각각의 온도 조건(25°C, 35°C, 45°C)에 대해 pseudo zero order 반응 속도의 식으로 반응속도(k=M/s) 근사값을 얻었다. 초기 4시간의 반응시간 동안 충분한 양의 Mn<sup>2+</sup>(aq)이 존재함에 따라서 1<sup>st</sup> order가 아닌 pseudo zero order 형태로 반응 속도가 발생했으므로 고려된다. 그 결과 k(25°C)=2.09×10<sup>-9</sup> M/s, k(35°C)=3.56×10<sup>-9</sup> M/s, k(45°C)=7.87×10<sup>-9</sup> M/s를 얻었고 Fig. 4a에 그래프로 나타내었다. 이를 바탕으로 아레니우스식(Equation of Arrhenius) 식을 적용하여 Fig. 4b의 형태로 변환 및 data fitting을 진행하였다.

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \tag{2}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T} \tag{3}$$

여기에서 k는 반응속도상수(M/s), k<sub>0</sub>는 빈도인자(M/s), E는 활성화

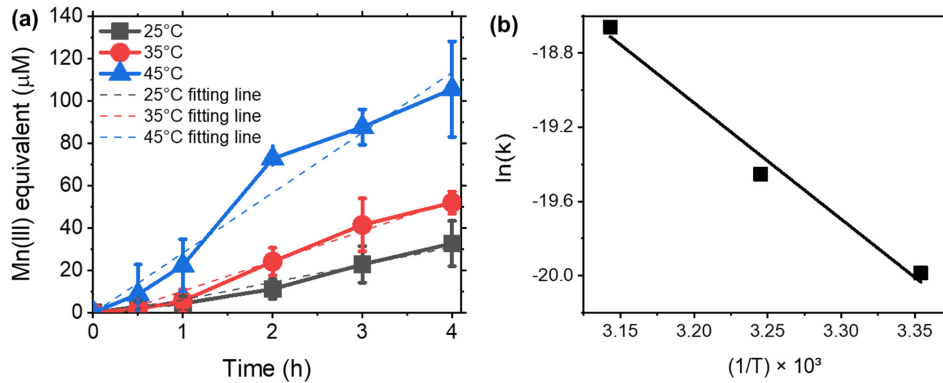


Fig. 4. Kinetic analysis of photocatalytic Mn(II) oxidation. (a) time-dependent Mn(III) equivalent concentration at 25°C, 35°C, and 45°C with linear regression to calculate rate constants ( $k$ ); (b) Arrhenius plot of  $\ln(k)$  versus  $1/T$  used to determine the activation energy and frequency factor.

에너지(kJ/mol),  $R$ 은 기체상수(kJ/mol·K),  $T$ 는 온도(K)를 의미한다. 회귀 직선의 기울기와 절편을 통해 각각 활성화 에너지와 빈도 인자를 산출하였다. 계산 결과, 본 반응의 활성화 에너지는 48.71 kJ/mol, 빈도 인자는 0.76 M/s로 도출되었으며, 이는 온도의 증가에 따라 망간 산화 반응이 빠르게 촉진됨을 수치적으로 뒷받침하는 근거가 된다. 빈도인자에서 초기 수계망간 농도를 고려할 경우(즉,  $k_0 = k_0'$  [ $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ])  $k_0$ 는  $7,600 \text{ s}^{-1}$ 의 값을 가지는 것을 확인하였다. 또한 goethite 농도 및 용존산소의 농도를 고려할 경우(즉,  $k_0 = k_0''$  [ $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ][goethite] [ $\text{O}_2(\text{aq})$ ])  $k_0''$ 은  $2.59\text{E}+10\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$ 의 값을 가지는 것을 확인하였다.

Toyoda & Tebo(2016)는 해양 박테리아 *Bacillus* sp. SG-1에 의한 Mn(II) 산화 반응의 활성화 에너지를 약 2–38 kJ/mol로 보고하였다[12]. 이는 생물학적 촉매 작용에 의해 반응이 비교적 낮은 에너지 장벽을 통해 진행될 수 있음을 보여주며, 본 연구의 무기적 시스템과의 차이를 부각시킨다. 반면[1]는 금속 산화물 표면에서의 비생물적 heterogeneous  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  산화 반응에서 45–60 kJ/mol 수준의 활성화 에너지를 보고하였으며[1,4]. 또한 수계에서 비생물적  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  산화 반응의 활성화 에너지를 약 50 kJ/mol로 제시하였다[4]. 흥미롭게도 이전 비생물적 수계 망간 산화 반응의 활성화 에너지 수치 연구 결과들은 본 연구에서 수행된 광촉매 반응을 통한 수계 망간 산화 반응의 결과와 거의 유사한 수준을 보였다. 그럼에도 불구하고 본 연구 결과에서 보여준 반응 속도는 기존의 연구 결과보다 더욱 빠른  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  산화 속도를 보였다. 기존 연구 결과들을 보면 광물에 의한 heterogeneous 비생물적 수계 망간 산화 시  $k$ 는 대략  $10 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ 의 값을 보였으며, 본 연구 결과는  $2.59 \times 10^{10} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ 로 매우 큰 차이를 보이는 것을 볼 수가 있다[2,13]. 이를 통해서 비생물적 수계 망간 산화 반응속도가 메커니즘 차이에 따른 활성화에너지에 의한 영향보다 반응빈도인자에 더욱 큰 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있다. 이는 기존에 알려진  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 와 산소 간 반응에 의한 산화 경로와 달리, goethite 표면에 흡착된 Mn(II)이 광촉매 반응을 통해 직접적으로 goethite로 전자를 전달할 수 있기 때문이며, 이러한 전자 전달 경로가 반응 빈도를 크게 증가시킬 수 있는 것으로 고려된다[6].

반응속도 분석에서의 메커니즘 차이에 따라 명확한 비교는 어렵지만[12]의 연구결과에서 분석된 생물적 수계 망간 산화 속도가 0.10–1.10  $\mu\text{M}/\text{h}$ 로 본 연구 결과보다 10배 이상의 느린 속도를 보이는

것을 확인할 수 있었다[12]. 이를 통해서도 망간 산화 반응에 있어서 활성화에너지의 영향보다 반응빈도인자에 의한 영향이 더욱 우세하게 작용하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 비생물 환경에서의 망간 산화 반응을 촉진하기 위한 방안으로, 자연광을 활용한 광촉매 기반 처리기술의 가능성을 평가하고자 수행되었다. 특히 자연계에 풍부하고 저비용으로 활용 가능한 goethite( $\alpha\text{-FeOOH}$ )를 광촉매로 사용하여, 다양한 조건 하에서 Mn(II)을 Mn(III) 및 Mn(IV) 상태로 산화시키는 반응을 유도하고, 그 반응 경향을 분석하였다.

빛의 존재 시 Mn(III) equivalent 농도가 시간이 지남에 따라 뚜렷하게 증가하였으며, goethite가 자연광 하에서 실질적인 광촉매 기능을 수행할 수 있음을 실험적으로 입증하였다. 또한 AGW와 ASW 환경의 수계 망간산화 속도를 비교한 결과, AGW에서 산화 반응이 더 활발하게 일어났으며, 이온 조성의 영향이 산화반응 속도에 크게 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다. 온도에 따른 망간 산화 반응 분석을 통해서도 온도가 상승할수록 Mn(III) equivalent 농도의 증가 속도가 뚜렷하게 빨라지는 것을 확인하였으며, 시간에 따른 Mn(III) 농도의 선형 증가를 기반으로 반응속도상수 도출 및 활성화에너지, 반응빈도상수 값을 도출하여 반응 해석을 위한 parameter들을 도출하였다. 이는 단순히 실험실 조건 하에서만 유효한 반응이 아닌, 외부 환경 조건에 따라 반응 속도를 조절할 수 있는 응용 가능성 또한 보유하고 있다는 점에서 의미가 있으며, 향후 실제 수처리 현장에서의 적용 가능성을 더욱 뒷받침하는 결과라 할 수 있다. 종합적으로, 본 연구는 자연광 조건 하에서도 goethite를 이용하여 Mn(II)를 안정적으로 산화시킬 수 있음을 실험적으로 증명하였으며, 빛, 온도, 수질 조건이 반응 효율에 미치는 영향을 다각도로 분석함으로써 광촉매 기반 망간 산화 기술의 적용 가능성을 실증적으로 제시하였다. 본 결과는 기존의 여과제 기반 정수처리 기술이 갖는 흡착성능 저하, 교체 주기 및 고비용의 한계를 보완할 수 있는 대안으로 활용될 수 있으며, 특히 산간 농촌 지역과 같이 고도화된 정수처리 시설이 어려운 지역에 적용 가능한 친환경 저비용 망간 제거 기술 개발의 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

## 감 사

이 논문은 2025~2026년도 국립창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

## References

- Davies, S. H. and Morgan, J. J., "Manganese (II) Oxidation Kinetics on Metal Oxide Surfaces," *J. Colloid Interface Sci.* **129**, 63(1989).
- Diem, D. and Stumm, W., "Is Dissolved Mn<sup>2+</sup> Being Oxidized by O<sub>2</sub> in Absence of Mn-bacteria or Surface Catalysts?," *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1571(1984).
- Gillispie, E. C., Austin, R. E., Rivera, N. A., Bolich, R., Duckworth, O. W., Bradley, P., Amoozegar, A., Hesterberg, D. and Polizzotto, M. L., "Soil Weathering as An Engine for Manganese Contamination of Well Water," *Environ. Sci. Technol.* **50**, 9963 (2016).
- Hem, J. D., "Rates of Manganese Oxidation in Aqueous Systems," *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1369(1981).
- Jung, H., Taillefert, M., Sun, J., Wang, Q., Borkiewicz, O. J., Liu, P., Yang, L., Chen, S., Chen, H. and Tang, Y., "Redox Cycling Driven Transformation of Layered Manganese Oxides to Tunnel Structures," *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 2506(2020).
- Jung, H., Xu, X., Wan, B., Wang, Q., Borkiewicz, O. J., Li, Y., Chen, H., Lu, A. and Tang, Y., "Photocatalytic Oxidation of Dissolved Mn(II) on Natural Iron Oxide Minerals," *Geochim. Cosmochim. Acta* **312**, 343(2021).
- Lu, A., Li, Y., Ding, H., Xu, X., Li, Y., Ren, G., Liang, J., Liu, Y., Hong, H., Chen, N., Chu, S., Liu, F., Li, Y., Wang, H., Ding, C., Wang, C., Lai, Y., Liu, J., Dick, J., Liu, K. and Hochella, M. F., "Photoelectric Conversion on Earth's Surface via Widespread Fe- and Mn-mineral Coatings," *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116**, 9741 (2019).
- McMahon, P. B., Belitz, K., Reddy, J. E. and Johnson, T. D., "Elevated Manganese Concentrations in United States Groundwater, Role of Land Surface-soil-aquifer Connections," *Environ. Sci. Technol.* **53**, 29(2019).
- Organization, W. H., "Manganese in Drinking Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality," World Health Organization(2021).
- Pyne, R. D. G., *Groundwater Recharge and Wells: A Guide to Aquifer Storage Recovery*, CRC Press(1995).
- Spangler, A. H. and Spangler, J. G., "Groundwater Manganese and Infant Mortality Rate by County in North Carolina: An Ecological Analysis," *Ecohealth* **6**, 596(2009).
- Toyoda, K. and Tebo, B. M., "Kinetics of Mn(ii) Oxidation by Spores of the Marine Bacillus sp. SG-1," *Geochim. Cosmochim. Acta* **189**, 58(2016).
- Von Langen, P. J., Johnson, K. S., Coale, K. H. and Elrod, V. A., "Oxidation Kinetics of Manganese (II) in Seawater at Nanomolar Concentrations," *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4945(1997).
- Wang, Y., Zheng, C. and Ma, R., "Review: Safe and Sustainable Groundwater Supply in China," *Hydrogeology Journal* **26**, 1301 (2018).

## Authors

**Gyubeen An:** Undergraduate Student, Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Gyeongsangnamdo 51140, Korea; rbqls0213@naver.com

**Haesung Jung:** Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Gyeongsangnamdo 51140, Korea; haesung.jung@changwon.ac.kr