

# Lawrence Berkeley National Laboratory

## Lawrence Berkeley National Laboratory

### **Title**

Reactivity of biogenic manganese oxide for metal sequestration and photochemistry:  
Computational solid state physics study

### **Permalink**

<https://escholarship.org/uc/item/03j4t8st>

### **Author**

Kwon, K.D.

### **Publication Date**

2010-06-01

Peer reviewed

# 전산 고체물리를 이용한 바이오 산화망간 광물의 금속흡착과 광화학 반응도의 이해

## Reactivity of Biogenic Manganese Oxide for Metal Sequestration and Photochemistry: Computational Solid State Physics Study

권 기덕 (Kideok D. Kwon)\* · Garrison Sposito

미국 로렌스 버클리 국립연구소

(Geochemistry Department, Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley,  
CA 94720, USA)

\*교신저자: [kkwon@lbl.gov](mailto:kkwon@lbl.gov)

요약: 많은 미생물들이 수용성 망간(II) 이온( $Mn^{2+}$ )을 불용성인 망간(IV) 산화물 광물로 산화 침전시키는데, 이와 같은 생물학적 산화반응은 비생물학적 산화반응 보다 훨씬 빠르게 일어난다. 이처럼 미생물에 의해 생성된 바이오 산화망간 광물은 표면의 강한 흡착성과 산화환원 반응을 통해 생지구화학 순환과 환경오염물질의 생물흡수도에 큰 역할을 한다. 본 논평은 밀도범함수 이론(DFT)에 바탕을 둔 전산모사를 이용하여 산화망간 광물 표면의 독성금속 흡착의 자세한 기작과 망간원자 빈자리의 광화학적 역할을 새롭게 밝힌 최근 연구결과를 소개한다.

주요어: 생물기원 산화망간광물, 버네사이트, 밀도범함수 이론, 금속 흡착, 광화학 반응, 망간원자 빈자리

**ABSTRACT:** Many microbes, including both bacteria and fungi, produce manganese (Mn) oxides by oxidizing soluble Mn(II) to form insoluble Mn(IV) oxide minerals, a kinetically much faster process than abiotic oxidation. These biogenic Mn oxides drive the Mn cycle, coupling it with diverse biogeochemical cycles and determining the bioavailability of environmental contaminants, mainly through strong adsorption and redox reactions. This mini review introduces recent findings based on quantum mechanical density functional theory that reveal the detailed mechanisms of toxic metal adsorption at Mn oxide surfaces and the remarkable role of Mn vacancies in the photochemistry of these minerals.

**Key words:** biogenic manganese oxide, density functional theory, metal adsorption, photoreactivity, vacancy

## 개 요

미생물 기원 산화망간 광물(biogenic Mn oxide)은 육지에서 해양까지 광범한 지구환경에서 흔히 발견되며, 양이온 흡착능과 산화력이 매우 높아서 생지구화학 순환 및 환경오염 복원 과정에서 중요한 역할을 한다(Morgan, 2000; Tebo et al., 2004; Bargar et al., 2009; Spiro et al., 2010). 예를 들어, 산화망간 광물의 흡착반응은 해양 식물 플랑크톤 생태에 꼭 필요한 철(Fe)과 같은 □□□□의 생물흡수도(bioavailability)를 결정할 수 있으며(Duckworth et al., 2008), 방사성 핵종 원소를 포함한 독성금속 흡착력은 산화철 광물과 비슷하거나 오히려 높다(Tebo et al., 2004; Hochella et al., 2005). 산화망간 광물의 강력한 산화력은 비소와 같은 유해 원소를 효과적으로 산화 침전시키며(Tani et al., 2004), 생활폐수에서 발견되는 소염제와 같은 의약품이나(Forrez et al., 2010), 광우병을 일으키는 주 단백질로 알려진 프리온(prion)까지도 산화 분해시킨다(Russo et al., 2009). 뿐만 아니라, 태양 빛에 의한 산화망간 광물의 광환원 반응은 해수표면에서 식물 플랑크톤의 광합성에 꼭 필요한 망간이온을 제공한다(Sunda et al., 1983). 산화망간 광물은 또한 망간 광상의 주요 광물로서 전략금속을 많이 함유하고 있으며, 여러 기술분야에서 촉매제나 착색제로 널리 쓰인다(Post, 1999; 최헌수 외., 2000). 특히 층상구조의 산화망간 광물은 전기차나 모바일 전자제품에 쓰이는 리튬 이차전지의 주 재료로도 사용된다(Armstrong and Bruce, 1996; Kim et al., 1999).

*Pseudomonas putida* GB-1 과 같은 많은 박테리아가 망간이온( $Mn^{2+}$ )을 수 시간 이내에 불용성 망간( $Mn^{4+}$ )으로 산화 침전시킨다 (그림 1). 이와 같은 미생물에 의한 산화 반응속도는 고체표면을 촉매로 하는 비균질 산화반응 보다 100 배 이상 더 빠른 것에 해당한다(Morgan, 2005). 반응속도론에서 생물학적 산화과정의 절대적 우위는 자연상 산화망간 광물 생성에 미생물의 역할이 매우 중요함을 시사한다. 바이오 산화망간 광물은 주로 결정구조를 밝히기 어려운 나노입자로 존재하는데, 최근 방사광 가속기 X-선회절과 X-선흡수분석 (Extended X-ray

Absorption Fine Structure, EXAFS) 연구에 의하면, 해수 박테리아 *Bacillus sp.* Strain SG-1(Webb et al., 2005), 담수 및 토양 박테리아 *Pseudomonas putida*(Villalobos et al., 2006)과 *Leptothrix discophora*(Saratovsky et al., 2006)에 의해 생성된 산화망간 광물의 구조가 망간(IV)팔면체( $MnO_6$ )의 능(edge)을 공유하는 버네사이트(birnessite) 육방 층상구조임이 밝혀졌다. 층상구조형 산화망간 광물에 대한 자세한 분류와 명명법은 김수진(1997)과 Manceau(2007)에 잘 정리되어 있으며, 본 논평에서는 Villalobos et al. (2003)가 정리한 명명법을 따른다. 바이오 산화망간 광물은 비생물학적 버네사이트 보다 표면적이 두 배 이상 크고, 망간 팔면체층의 적층순서(stack mode)가 무질서하며(turbostratic), 많게는 20% 이상의 망간(IV)원자 빈자리(vacancy)가 망간 팔면체층에 존재한다(Villalobos et al., 2003; Villalobos et al., 2006). 망간원자 빈자리의 음전하는 주로 수화된 양이온이나 수소이온으로 전하균형이 이루어진다 (그림 1A).

EXAFS 등의 X-선 분광학은 원자 주위의 결합 거리와 배위수로부터 버네사이트에 흡착된 금속이온의 화학종(chemical species)을 밝힘으로써, 버네사이트 표면의 이온흡착 기작에 대한 유용한 정보를 제공한다(Manceau et al., 2002; Villalobos et al., 2005; Lanson et al., 2008). 그러나 흡착이온 화학종의 분균질성 때문에 바이오 산화망간 광물에 흡착된 이온의 화학종을 정확하게 밝혀낼 수 없는 경우가 많다. 바이오 나노입자의 낮은 결정도와 구조적 결함(defect)은 분광학의 스펙트럼 분석을 더욱 어렵게 만든다. 이런 경우, 광물표면에 흡착된 금속이온의 전자구조와 화학결합을 자세하고 정확하게 기술할 수 있는 양자역학의 밀도범함수 이론(density functional theory, DFT)을 이용하여, 흡착이온의 화학종에 대한 분광실험을 보완하거나 실험으로 얻을 수 없는 보다 자세한 흡착 기작에 대한 지식을 얻을 수 있다(Hattori et al., 2009; Kwon et al., 2009a; Mason et al., 2009; Peña et al., 2010). 본 논평에서는 버네사이트 표면의 반응 기작 규명에 X-선분광 실험과 함께 DFT 양자계산 연구가 어떻게 상호보완적으로 사용되는 지 소개한다. 우선 층상구조 산화망간 광물의 결정구조에 대한 DFT 계산과 X-선회절 실험결과를 비교하여 DFT 의 광물

결정구조 예측의 정확성을 제시한 후, 그동안 실험만으로는 얻을 수 없었던 버네사이트 표면에서의 니켈이온의 흡착 기작과 망간원자 빈자리의 광화학적 역할에 대한 DFT 연구의 새로운 발견을 소개한다.

## 밀도범함수 이론 (DFT)

양자역학 계산에서 가장 시간이 많이 걸리는 부분 중 하나가 각각의 전자와 전자 사이의 복잡한 상호작용(many body interaction)을 일일이 기술하는 것이다. DFT에서는 상호작용이 없는 독립된 전자와 one-electron 전자밀도의 함수인 유효 포텐셜(single-particle effective potential)을 사용하여 다전자의 상호작용을 간단하게 계산함으로써 보다 사실적인 모델을 빠르게 계산할 수 있다. 유효 포텐셜 (에너지) 중 전자의 교환-상관관계(electron exchange and correlation) 에너지는 시스템 전체 에너지에 비하여 그 크기는 작지만, 그 시스템의 화학 결합을 결정짓는 매우 중요한 “nature’s glue” 역할을 한다(Perdew, 2010). 그러나, 교환-상관관계 에너지를 나타내는 완전 범함수(exact functional)를 알 수 없기 때문에 국소밀도 근사(localized density approximation)과 일반화된 기울기 근사(generalized gradient approximation)과 같은 근사 방법을 사용한다. 즉, DFT는 one-electron 슈뢰딩거 방정식과 같은 Kohn-Sham 방정식(Kohn and Sham, 1965)의 고유상태(eigen state)와 고유값(eigen value)을 구하는데 있어서, 전자의 교환-상관관계에 대한 근사방법을 이용하여 화학결합 물질의 안정한 바닥상태(ground state)를 구한다 (Payne et al., 1992). 교환-상관 관계 에너지에 대한 근사방법을 바탕으로 한 DFT 첫째원리 모사(first-principles simulation)는 ‘원칙적으로’ 가변 변수 없이 광물과 같은 응집물질의 안정된 결정구조와 전자구조를 매우 정확하게 기술할 수 있기 때문에, 물질의 성질을 예측/개발에도 널리 사용된다. 최근 슈퍼컴퓨터와 DFT 코드의 빠른 발달은 지구과학, 생물, 재료공학 등 매우 다양한 분야에서 DFT 를 사용 가능하게 하였다.

DFT 에 기초한 양자계산에는 기본적으로  $\square\square\square\square$ 를 나타내기 위한 수학적 기저세트(basis set)와 계산하려는 시스템의 원자레벨의 모델이 필요하다. 수학적 기저세트는 가우시안 함수와 같은 로컬 오비탈의 선형결합이나 평면파(plane wave)를 사용하여 나타내며, 시스템 모델은 분자모형과 같은 클러스터 모델이나 주기적 경계조건(periodic boundary condition)을 가지는 결정 단위포의 모델이 사용된다. 평면파를 사용하는 DFT 계산은, 로컬 오비탈을 사용하는 것과는 달리, DFT 계산의 정확도(precision)를 보다 체계적으로 제어할 수 있는 장점이 있다 (Segall et al., 2002). 로컬 오비탈을 사용하는 DFT 코드는 Gaussian (Frisch, 2009)과 ADF (te Velde et al., 2001) 등이 있으며, 평면파를 사용하는 대표적인 DFT 코드는 CASTEP (Clark et al., 2005)과 VASP (Kresse and Furthmüller, 1996) 등이 있다. DFT  $\square$  다양한 전자 및 원자 $\square\square\square$  모사 방법에  $\square\square\square\square\square\square\square$  Cramer (2003), Martin (2004), Mattsson et al. (2005) 등에 잘 소개되어 있다. 클러스터 모델과 로컬 오비탈을 사용한 DFT 모사의 예는 Kwon and Kubicki (2004), Kwon et al. (2006), Li et al. (2010)와 같은 유기물의 광물표면 흡착반응 연구 논문에서 찾아 볼 수 있다. 본 논평에서는 전산 고체물리에서 널리 쓰이는 보다 사실적인 광물 결정모델과 Bloch 정리에 따른 주기적 경계조건/평면파를 사용한 DFT 모사 연구(Kwon et al., 2008, 2009a, 2009b; Peña et al., 2010) 를 소개한다.

#### DFT 의 광물 결정구조 예측의 정확성

캘코파이나이트 (chalcophanite,  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )는 버네사이트 광물과 같이 능을 공유하는  $\text{MnO}_6$  팔면체 층상구조를 가지는 산화망간 광물로서, 층과 층 사이에 아연 ( $\text{Zn}^{2+}$ )이 망간원자 빈자리 위에 위치한다(Post and Appleman, 1988). 아연이온은 원자 빈자리 주위의 3 개의 산소(O) 원자와 그 위의 3 개의 물분자( $\text{H}_2\text{O}$ )와 결합하여 팔면체의 배위를 가진다. 이 아연-산화망간 광물의

결정구조는 독성금속이 흡착된 버네사이트의 EXAFS 스펙트럼 분석모델로 널리 사용된다(Manceau et al., 2002). Table 1 은 DFT 를 사용하여 캘코파이나이트의 결정구조를 최적화(geometry-optimization) 한 결과로(Kwon et al., 2009a), DFT 가 광물 결정구조를 매우 정확하게 예측할 수 있음을 보여준다. (DFT 를 포함한 원자레벨의 전산모사에서 모델이 가지는 전체 에너지 최소값과 그 구성원자의 힘이 제로에 해당하는 안정된 구조를 찾는 과정을 구조 혹은 위상 최적화라 부른다.) DFT 양자계산은 또한 X-선실험으로는 알 수 없는 결정내의 수소(H) 원자의 위치도 예측할 수 있다. 본 DFT 전산모사는 미국 National Energy Research Scientific Computing Center 의 슈퍼컴퓨터에서 CASTEP 코드를 이용하여 수행하였으며, 전자의 교환-상관관계는 스핀분극 (spin-polarized) 일반화된 기울기 근사방법 중 하나인 PBE 범함수 (Perdew, 1996)을 사용하였다. 자세한 계산 방법은 Kwon et al. (2009a)에 기재되어 있다.

#### 바이오 산화망간 광물의 금속이온 흡착 기작

버네사이트에 흡착되는  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  등과 같은 많은 양이온들이, 캘코파이나이트 광물의 아연이온 처럼, 망간팔면체 층의 망간원자 빈자리 위에서 그 주위의 3 개의 화학결합상 불포화된 산소 원자와 우각(corner)을 공유하는 triple-corner-sharing (TCS) 속착물(inner-sphere surface complex)을 이룬다(Manceau et al., 2002; Toner et al., 2006; Takahashi et al., 2007). [이온의 표면 속착물에 대한 정의는 Sposito (2004, 2008)에 자세히 소개되어 있다.] 니켈이온( $Ni^{2+}$ ) 역시 버네사이트의 망간원자 빈자리에서 TCS-속착물을 이룬다. 그런데, 니켈 이온의 경우 TCS-속착물 (Ni-TCS) 뿐만 아니라, 망간원자 빈자리 안으로 들어가(Ni-Inc) 존재할 수 있으며(그림 2), 낮은 pH 에서의 흡착 실험보다는 높은 pH 에서의 실험에서 더 많은 Ni-Inc 가 생성됨을 최근 EXAFS 연구에서 밝혀졌다(Manceau et al., 2007; Peacock and Sherman, 2007; Peacock, 2009; Peña et al., 2010). 이와 같은 흡착 pH 와 양이온 결정화학과의 관계는 X-선실험으로 부터 얻은 버네사이트에

흡착된 양이온의 화학종이 흡착될 당시의 환경을 지시해 줄 수 있는 고환경-지시자(paleo-proxy)로 사용될 수 있다는 가능성을 제시한다. 예를들면, 바다환경에서 (pH ~8.3) 발견되는 Ni-버네사이트에서는 Ni-TCS/Ni-Inc 의 상대적 비가 낮지만, 육상환경(산성환경)의 Ni-버네사이트에서는 그 상대적 비가 높게 나타난다는 것이다(Manceau et al., 2007). 그러나, 니켈이온의 표면착물 화학종이 신뢰할 수 있는 환경 지시자로 사용되기 위해서는, 버네사이트 표면에서 일어나는 pH 에 따른 금속이온의 분배(partitioning) 기작에 대하여 자세한 이해와 검증이 필요하다.

흡착실험과 X-선실험으로 부터 얻은 두 가지의 단종(end member) 인 Ni-TCS 와 Ni-Inc 로부터, 니켈이온의 pH 에 따른 분배 기작에 대한 반응속도론 가설을 세울 수 있다. 즉, Ni-TCS 가 망간원자 빈자리로 들어가서 Ni-Inc 가 되는 반응에는 활성화 에너지(activation energy)가 존재하고, 그 활성화 에너지 크기는 흡착 pH 에 영향을 받는다. DFT 는 Ni-TCS 와 Ni-Inc 사이의 전이상태(transition state)와 그 활성화 에너지를 직접 계산함으로써 그 가설을 테스트 할 수 있다. 그림 3 은 DFT 를 사용하여 Ni-TCS 부터 Ni-Inc 까지 니켈의 위치에 따른 니켈 버네사이트의 전체 에너지를 계산한 결과로서, 니켈이온이 망간원자 빈자리에 흡착하여 망간팔면체 층내로 들어가는 반응에는 활성화 에너지가 존재하며, 높은 pH 에서 그 활성화 에너지 크기가 낮아짐을 보여준다. (참고로 그림 3 의 그래프에서 각각의 점은 주어진 니켈 위치의 버네사이트 결정구조를 최적화한 결과로서, 각각의 결정구조 최적화에는 120 개의 CPU 로 평균 24 시간 이상이 소요되었다.) 망간팔면체 층의 망간(IV) 이온을 대신해서, 망간원자 빈자리 위에는 니켈이온이, 그 밑에는 2 개의 수소가 자리할 수 있다. DFT 계산에서는 망간원자 빈자리 밑에 2 개의 수소 대신 1 개의 수소를 사용하여 높은 pH 에 해당하는 반응을 나타냈다. 자세한 DFT 모사 방법은 Peña et al. (2010)에 소개되어 있다.



그림 3 에서 낮은 pH 와 높은 pH 에서의 활성화에너지의 차이( $13 \text{ kJ/mol}$ )가 크지 않은 것처럼 보인다. 그러나 Ni-TCS 에서 Ni-Inc 로 바뀌는 반응에서, 반응속도론의 아레니우스식 [ $k = A \exp(E_a/RT)$ ,  $k$ =속도상수,  $A$ =상수,  $E_a$ =활성화에너지,  $R$ = 기체상수,  $T$ =온도]을 고려하면, 300 K 에서  $13 \text{ kJ/mol}$  의 활성화에너지 차이는 속도상수에서 200 배 이상의 차이에 해당한다. 즉, 낮은 수소이온 반응도가 니켈 분배 기작에서 활성화에너지의 크기를 줄여주는 중요한 촉매 역할을 한다. 이는 흡착 pH 에 따른 Ni-Inc/Ni-TCS 상대적 비를 설명할 수 있는 반응속도론의 이론적 근거를 제공한다. 본 DFT 모사에서는 수화된 니켈 화학종의 자유 에너지를 계산하지 않았지만, 그림 3 은 또한 Ni-Inc 의 전체 에너지가 Ni-TCS 의 에너지 보다 낮음을 보여준다. 이와 같은 상대적인 열역학적 안정성은 Ni-Inc 화학종 생성이 pH 의 촉매 역할에만 기인하지 않으며, 자연상에서 발견되는 버네사이트의 니켈 분자레벨 화학구조가 흡착 pH 환경을 지시하는데 불확실성이 클 수 있음을 의미한다.

DFT 의 금속이온 결정화학에 대한 속도반응론과 열역학적 정보는 버네사이트를 이용하여 오염 폐수의 니켈과 같은 독성금속을 효과적으로 제거 처리하는 최적의 방법을 수립하는데 사용될 수 있다. 버네사이트는 리튬 이차전지의 중요한 전극으로도 사용되며, 니켈과 같은 전이금속의 도핑(doping) 통해 그 전지의 성능을 향상 시킨다(Ogata et al., 2008). 그런데, 대부분의 이차전지 성능 연구가 도핑한 전이금속의 결정화학에 대한 자세한 정보 없이 도핑된 물질의 화학조성 제어를 통해 전지의 성능 향상을 꾀하는데, 전이금속의 결정화학이 전지 성능 결정에 큰 역할을 할 수 있다. 예를들면, 버네사이트 팔면체층 사이에서 리튬 이온의 확산(diffusion)은 리튬 이차전지에서 매우 중요한 과정인데(Kang and Ceder, 2006), 그 확산은 같은 화학조성이지만 Ni-TCS 와 Ni-Inc 의 상대적인 비에 따라 크게 좌우될 수 있다. 버네사이트에서의 전이금속 결정화학에 대한 DFT 연구 결과는 리튬 이차전지와 같은 에너지 물질개발 연구에 유용한 정보가 될 수 있다.

## 망간원자 빈자리의 광화학적 역할

버네사이트에서 망간원자 빈자리는 금속이온의 강한 흡착 자리로만 알려져 왔는데, 최근 DFT 계산 연구에서 망간원자 빈자리가 층상구조의 산화망간 광물의 광화학적 반응도를 향상시키는 역할을 한다는 것을 새롭게 발견하였다(Kwon et al., 2008; Kwon et al., 2009b). 그림 4는 버네사이트가 망간원자 빈자리를 포함할 때와 포함하지 않았을 때, 고체 물리에서 결정의 전자구조를 연구할 때 흔히 쓰이는, 각각의 전자 띠구조(band structure)를 보여준다. 그림 4에서, 마이너스 값을 가지는 에너지 준위는 전자가 채워져 있는 원자가 띠(valence band, VB)에 해당하며, 플러스 값을 가지는 에너지 준위는 전자가 채워져 있지 않은 전도 띠(conduction band, CB)에 해당한다. 화살표는 VB와 CB의 에너지 레벨의 차이에 해당하는 띠간격(band gap)을 나타낸다. 광물의 띠간격이 6 eV 이상이면 부도체(insulator)에 해당하며, 반도체(semiconductor)에 해당하는 광물은 대체로 0.5 – 3.0 eV 사이의 띠간격을 가진다. 특히, 태양 빛에 의하여 VB에 있는 전자가 들떠서 CB로 여기(excitation)되어 광학반응이 일어나려면 광물의 띠간격이 3.1 eV ( $\lambda > 400$  nm)보다 작아야 한다. 띠간격이 줄어들면 광학반응에 참여할 수 있는 CB에 여기된 전자와 VB에 생성된 정공(hole) 수가 더 많아지게 되므로, 태양광을 사용하여 전기를 얻어내는  $\text{TiO}_2$ 와 같은 광기전력 물질 개발에서는 그 효율을 높이기 위해 전이금속을 도핑하는 등, 띠간격을 줄이려는 많은 연구가 진행되어 왔다. 그림 4의 전자 띠구조 비교에서 알 수 있듯이, 망간원자 빈자리는 버네사이트의 띠간격을 줄이는(1.3 eV에서 0.3 eV) 도핑 역할을 하며, 전자를 여기시키는데 보다 효율적인 직접 띠간격(direct band gap)을 유도시킨다. 띠간격이 줄어들어 광흡수율을 향상시키더라도, 일반 원자 빈자리는 광반응이 일어나기 전에 전자와 정공의 전하쌍을 빠르게 재결합 소멸시켜(recombination) 여러 반도체의 광전도도(photoconductivity)를 오히려 떨어뜨리는 역할을 할 수도 있다. 그러나, 망간원자 빈자리는 전자와 정공을 버네사이트 결정구조 공간에서

효과적으로 분리시켜, 버네사이트 광전도도를 크게 감소시키지 않는다. 스핀에 따른 보다 자세한 띠간격과 전자와 정공의 분포에 대한 DFT 결과는 Kwon et al. (2009b)에 기술되어 있다.

전술한 바와 같은 망간원자 빈자리의 광화학적 역할에 새로운 발견 (광흡수율과 광전도도의 향상)은 생지구화학 순환 뿐만 아니라 저가의 효율적인 광기전력 나노물질 개발에도 중요한 정보를 제공한다. 해양 유광층(photic zone)의 망간 산화-환원 순환 (redox geochemical cycle) 중 환원 과정은 주로 태양 빛에 의한 광환원 용해 반응(photoreductive dissolution)에 의해 일어난다(Sunda et al., 1983; Waite et al., 1988; Morgan, 2000). 즉, 태양 빛이 산화망간 광물 VB 에 있는 전자를 CB 로 전이시켜 주위의 망간(IV) 이온을 망간(II)이온으로 환원 시키는데, 망간(II)이온은 수용성이기 때문에 산화망간 광물이 해수에 용해된다. 이와 같은 광환원 용해 반응은 산화망간 광물에 흡착되어 있던 여러 금속이온 들까지 다시 용해시키기 때문에, 산화망간 광물의 광환원 반응은 미생물에 의한 산화망간 광물 생성과정과 더불어 해수표면 금속이온들의 생물흡수도 결정에 간접적인 영향을 미친다. 특히 바이오 산화망간 광물과 같은 층상구조 산화망간 광물은 광환원 용해 반응에 높은 반응도를 보이는데(Sherman, 2005), 본 DFT 계산 연구의 결과는 망간원자 빈자리를 많이 포함하는 버네사이트의 높은 광학 반응도를 이론적 증거로 뒷받침한다. 최근, 버네사이트 나노입자를 이용하여 태양광으로부터 전기를 얻어내거나 그 광반응을 통해 수소를 얻으려는 에너지 관련 연구가 활발한데(Sakai et al., 2005; Pinaud and Jaramillo, 2010), 연구의 주 목적은 광전도도 향상에 있다. 본 DFT 계산 연구결과는 버네사이트 광전도도의 최적화에 망간원자 빈자리 비율이 결정적인 역할을 할 수 있음을 제시한다(Kwon et al., 2008). 이는 또한 자연광물에 대한 기초연구가 응용 나노물질 개발을 가이드할 수 있음을 보여주는 광물학 기초연구의 필요성과 중요성을 강조하는 좋은 예이기도 하다.

사 사

본 논평은 U.S. Department of Energy의 재정 지원(Contract No. DE-AC02-05CH11231)을 받았다. 교신저자는 10 년전 바이오 광물과 층상구조형 산화망간 광물을 처음으로 소개해 주신 김수진 교수님께 감사드린다. 심사위원들의 제안과 지적에도 감사드린다.

## 참고문헌

- 김수진 (1990) 7□ 층상구조형 산화망간광물의 결정화학, 광물학회지, 3, 34-43.
- 최헌수, 장세원, 이성록 (2000) 망간단괴 미세조직에 따른 광물조성과 화학조성의 상관관계, 광물학회지, 13, 205-220.
- Armstrong, A.R., and Bruce, P.G. (1996) Synthesis of layered  $\text{LiMnO}_2$  as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, 381, 499-500.
- Bargar, J.R., Fuller, C.C., Marcus, M.A., Brearley, A.J., Perez De la Rosa, M., Webb, S.M., and Caldwell, W.A. (2009) Structural characterization of terrestrial microbial Mn oxides from Pinal Creek, AZ. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 889-910.
- Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. J., Refson, K., and Payne, M. C. (2005) First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallogr.* 220, 567-570.
- Cramer, C.J. (2003) *Essentials of Computational Chemistry*. 542 p. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- Duckworth, O.W., Bargar, J.R., and Sposito, G. (2008) Sorption of ferric iron from ferrioxamine B to synthetic and biogenic layer type manganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 3371-3380.
- Forrez, I., Carballa, M., Verbeken, K., Vanhaecke, L., sener, M.S., Ternes, T., Boon, N., and Verstraete, W. (2010) Diclofenac oxidation by biogenic manganese oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3449-3454.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. (2009). *Gaussian 09* (Revision A.2). Gaussian, Inc. Wallingford CT.
- Hattori, T., Saito, T., Ishida, K., Scheinost, A.C., Tsuneda, T., Nagasaki, S., and Tanaka, S. (2009) The structure of monomeric and dimeric uranyl adsorption complexes on gibbsite: A combined DFT and EXAFS study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 5975-5988.
- Hochella, M.F., Moore, J.N., Putnis, C.V., Putnis, A., Kasama, T., and Eberl, D.D. (2005) Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: Implications for metal transport and bioavailability. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 1651-1663.
- Kang, K. and Cder, S. (2006) Factors that affect Li mobility in layered lithium transition metal oxides. *Phys. Rev. B*, 74, 094105.
- Kim S. H., Kim S. J., and Oh S. M. (1999) Preparation of layered  $\text{MnO}_2$  via thermal decomposition of  $\text{KMnO}_4$  and its electrochemical characterizations. *Chem. Mater.* 11, 557-563.
- Kohn, W., and Sham, L.J. (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140, A1133-A1138.
- Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54, 11169-11186.
- Kwon, K.D., Green, H., Bjöörn, P., and Kubicki, J.D. (2006) Model bacterial extracellular polysaccharide adsorption onto silica and alumina: Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring of dextran adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 7739-7744.

- Kwon, K.D., and Kubicki, J.D. (2004) Molecular orbital theory study on surface complex structures of phosphates to iron hydroxides: Calculation of vibrational frequencies and adsorption energies. *Langmuir*, 20, 9249-9254.
- Kwon, K.D., Refson, K., and Sposito, G. (2008) Defect-induced photoconductivity in layered manganese oxides: A density functional theory study. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 146601.
- Kwon, K.D., Refson, K., and Sposito, G. (2009a) Zinc surface complexes on birnessite: A density functional theory study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 1273-1284.
- Kwon, K.D., Refson, K., and Sposito, G. (2009b) On the role of Mn(IV) vacancies in the photoreductive dissolution of hexagonal birnessite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 4142-4150.
- Lanson, B., Marcus, M.A., Fakra, S., Panfili, F., Geoffroy, N., and Manceau, A. (2008) Formation of Zn-Ca phyllosilicate nanoparticles in grass roots. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 2478-2490.
- Li, W., Feng, J., Kwon, K.D., Kubicki, J.D., and Phillips, B.L. (2010) Surface speciation of phosphate on boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) determined from NMR spectroscopy. *Langmuir*, 26, 4753-4761.
- Manceau, A., Lanson, B., and Drits, V.A. (2002) Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 2639-2663.
- Manceau, A., Lanson, M., and Geoffroy, N. (2007) Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 95-128.
- Martin, R.M. (2004) *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. 624 p. Cambridge University Press, Cambridge.
- Mason, S.E., Iceman, C.R., Tanwar, K.S., Trainor, T.P., and Chaka, A.M. (2009) Pb(II) Adsorption on isostructural hydrated alumina and hematite (0001) surfaces: A DFT study. *J. Phys. Chem. C*, 113, 2159-2170.
- Mattsson, A.E., Schultz, P.A., Desjarlais, M.P., Mattsson, T.R., and Leung, K. (2005) Designing meaningful density functional theory calculations in materials science—a primer. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 13(1), R1-R31.
- Morgan, J.J. (2000) Manganese in natural waters and earth's crust: its availability to organisms. In: A. Sigel and H. Sigel, Editors, *Metal Ions in Biological Systems* vol. 37, Marcel Dekker, Inc., New York (2000), pp. 1–34.
- Morgan, J.J. (2005) Kinetics of reaction between O<sub>2</sub> and Mn(II) species in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 35-48.
- Ogata A., Komaba S., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J. P., and Kumagai N. (2008) Doping effects on structure and electrode performance of K-birnessite-type manganese dioxides for rechargeable lithium battery. *Electrochim. Acta* 53, 3084-3093.
- Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A., and Joannopoulos, J.D. (1992) Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular-dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045-1097.
- Peacock, C.L. (2009) Physiochemical controls on the crystal-chemistry of Ni in birnessite: Genetic implications for ferromanganese precipitates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 3568-3578.
- Peacock, C.L., and Sherman, D.M. (2007) Sorption of Ni by birnessite: Equilibrium controls on Ni in seawater. *Chem. Geol.*, 238, 94-106.
- Peña, J. (2009) Contaminant metal immobilization by biogenic manganese oxide nanoparticles: implications for natural attenuation and bioremediation. Ph.D. Dissertation, University of California at Berkeley.
- Peña, J., Kwon, K.D., Refson, K., Bargar, J.R., and Sposito, G. (2010) Mechanisms of nickel sorption by a bacteriogenic birnessite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 3076-3089.
- Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868.

- Perdow, J.P. and Ruzsinszky, A. (2010) Density functional theory of electronic structure: a short course for mineralogists and geophysicists. In: Wentzcovitch, R. and Stixrude, L. Editors, *Theoretical and Computational Methods in Mineral Physics* vol. 71, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA. pp. 1-18.
- Pinaud, B.A., and Jaramillo, T.F. (2010) Manganese oxide thin film for photoelectrochemical hydrogen production. The Electrochemical Society meeting abstract, 1001, 1348.
- Post, J.E. (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 96, 3447-3454.
- Post, J.E., and Appleman, D.E. (1988) Chalcophanite,  $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$  - New crystal-structure determinations. *Am. Mineral.*, 73, 1401-1404.
- Russo, F., Johnson, C.J., Johnson, C.J., McKenzie, D., Aiken, J.M., and Pedersen, J.A. (2009) Pathogenic prion protein is degraded by a manganese oxide mineral found in soils. *J. Gen. Virol.*, 90, 275-280.
- Sakai, N., Ebina, Y., Takada, K., and Sasaki, T. (2005) Photocurrent generation from semiconducting manganese oxide nanosheets in response to visible light. *J. Phys. Chem. B*, 109, 9651-9655.
- Saratovsky, I., Wightman, P.G., Pastén, P.A., Gaillard, J.F., and Poeppelmeier, K.R. (2006) Manganese oxides: Parallels between abiotic and biotic structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11188-11198.
- Segall, M. D., Lindan, P. J. D., Probert, M. J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., and Payne, M. C. (2002) First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J. Phys. Condens. Matter*. 14, 2717-2744.
- Sherman, D. M. (2005) Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3249-3255.
- Spiro, T.G., Bargar, J.R., Sposito, G., and Tebo, B.M. (2010) Bacteriogenic manganese oxides. *Acc. Chem. Res.*, 43, 2-9.
- Sposito G. (2004) *The Surface Chemistry of Natural Particles*. 242 p. Oxford University Press. New York.
- Sposito G. (2008) *The Chemistry of Soils*. 329 p. Oxford University Press. New York.
- Sunda, W.G., Huntsman, S.A., and Harvey, G.R. (1983) Photoreduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications. *Nature*, 301, 234-236.
- Takahashi, Y., Manceau, A., Geoffroy, N., Marcus, M.A., and Usui, A. (2007) Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 984-1008.
- Tani, Y., Miyata, N., Ohashi, M., Ohnuki, T., Seyama, H., Iwahori, K., and Soma, M. (2004) Interaction of inorganic arsenic with biogenic manganese oxide produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2. *Env. Sci. Technol.*, 38, 6618-6624.
- Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., and Webb, S.M. (2004) Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sc.*, 32, 287-328.
- te Velde, G., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Guerra, C. F., van Gisbergen, S. J. A., Snijders, J. G., and Ziegler, T. (2001) Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* 22, 931-967.
- Toner, B., Manceau, A., Webb, S.M., and Sposito, G. (2006) Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 27-43.
- Villalobos, M., Bargar, J., and Sposito, G. (2005) Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic manganese oxide. *Env. Sci. Technol.*, 39, 569-576.
- Villalobos, M., Lanson, B., Manceau, A., Toner, B., and Sposito, G. (2006) Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. *Am. Mineral.*, 91, 489-502.
- Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., and Sposito, G. (2003) Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 2649-2662.
- Waite, T.D., Wrigley, I.C., and Szymczak, R. (1988) Photoassisted dissolution of a colloidal manganese oxide in the presence of fulvic-acid. *Env. Sci. Technol.*, 22, 778-785.

Webb, S.M., Tebo, B.M., and Bargat, J.R. (2005) Structural characterization of biogenic Mn oxides produced in seawater by the marine *bacillus sp* strain SG-1. *Am. Mineral.*, 90, 1342-1357.



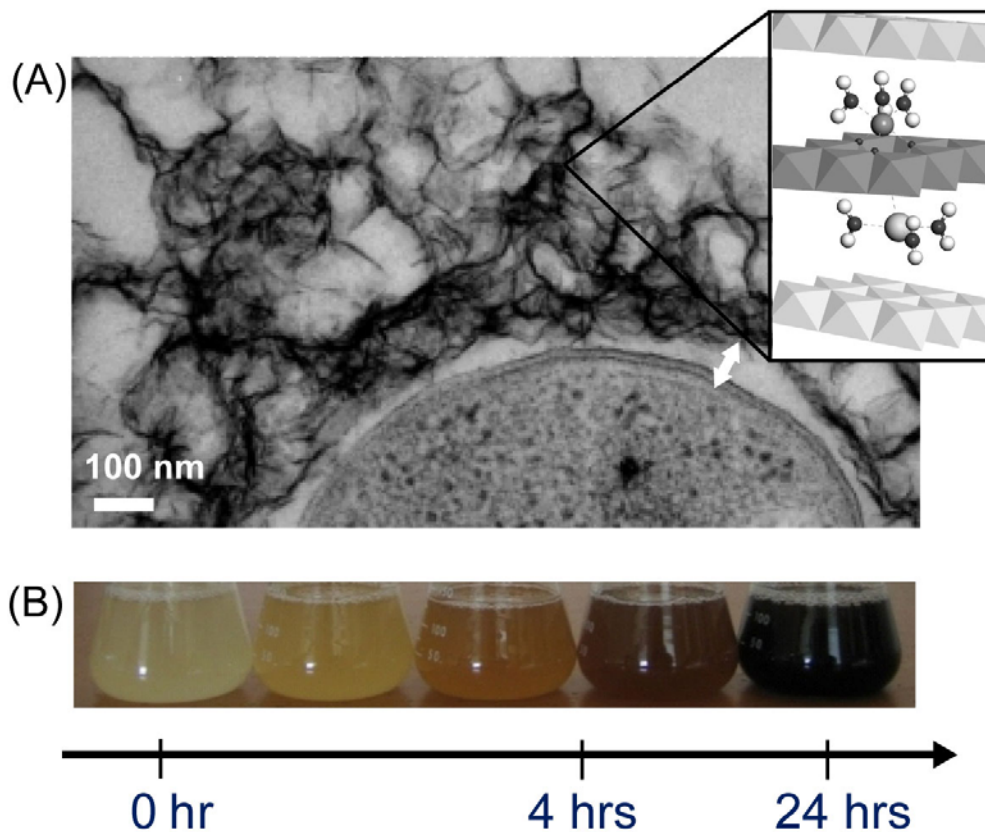
Table 1. Atomic coordinates of  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (chalcophanite) geometry-optimized by DFT (spin polarized GGA-PBE). Table reproduced by permission of Elsevier, from Kwon et al. (2009a).

	DFT			XRD <sup>1</sup>		
	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
Zn	0	0	0.09779	0	0	0.09998
Mn	0.71868	0.57786	0.99951	0.71869	0.57771	0.99948
O1	0.52758	0.62229	0.04566	0.52785	0.62298	0.04721
O2	0.25877	0.20499	0.04973	0.26078	0.20656	0.05048
O3	0	0	0.71235	0	0	0.71250
O4	0.17259	0.92092	0.16665	0.17901	0.93108	0.16435
H1	0.183	0.972	0.210			
H2	0.316	0.962	0.157			

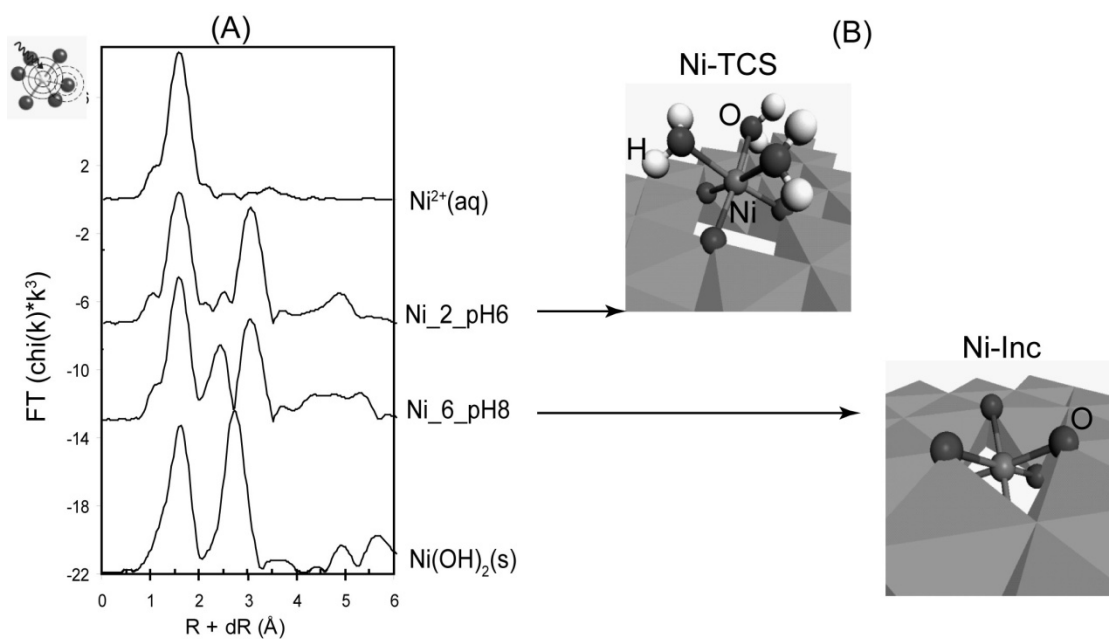
The optimized cell parameters were  $a = 7.602 \text{ \AA}$  and  $c = 21.349 \text{ \AA}$ .

<sup>1</sup>Rietveld refinement of Bisbee chalcophanite whose cell parameters are  $a = 7.533 \text{ \AA}$  and  $c = 20.794 \text{ \AA}$  (Post and Appleman, 1988).

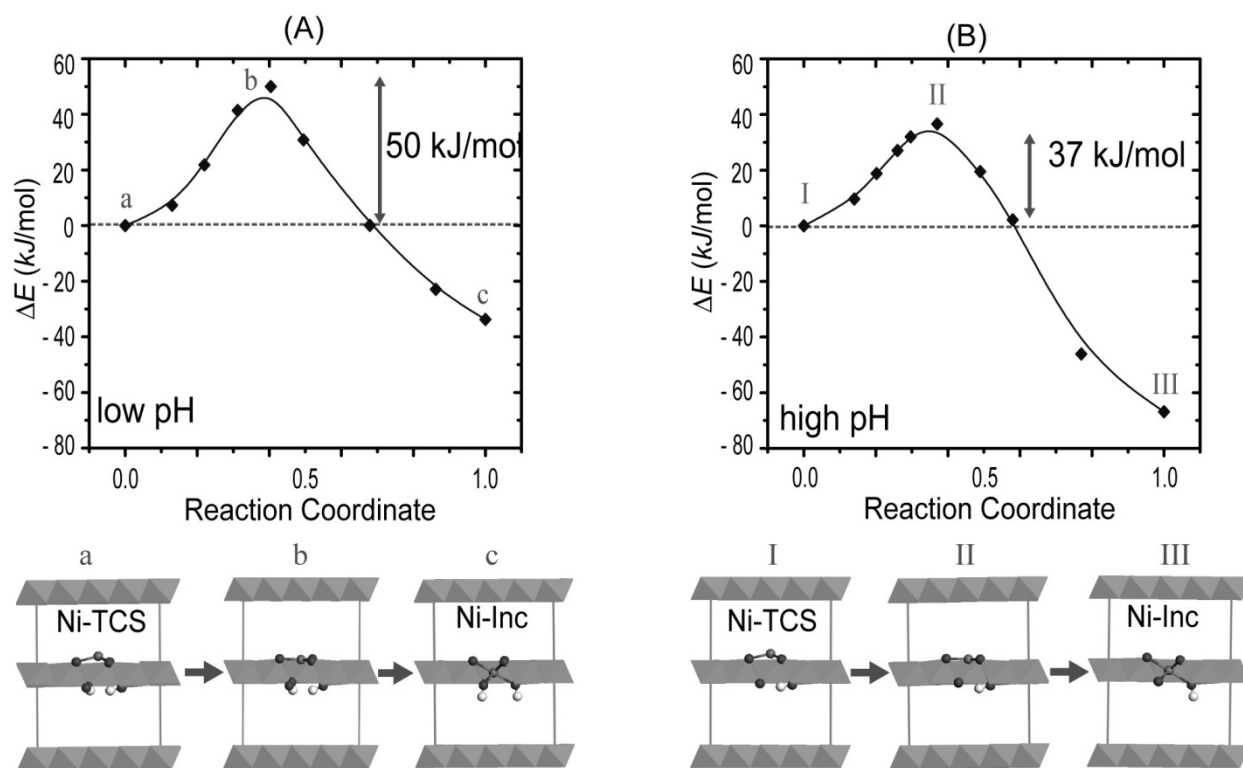
**Fig. 1.** (A) Transmission electron microscopic image of cross-section of *Pseudomonas putida* GB-1 cell and Mn oxide particles precipitated outside the cell. The inset figure shows the part of the biogenic Mn oxide structure, where hydrated Mn(III) and Na<sup>+</sup> cations charge-balance a Mn(IV) vacancy. (B) Photograph of *P. putida* GB-1 culture showing the fast kinetics in bacterial oxidation of Mn(II) into oxide particles, at an initial rate of  $140 \pm 5 \mu\text{Mh}^{-1}$  (Peña, 2009). The culture at 0 hour corresponds to the stationary phase of the cell growth. The electron microscopic image and the culture photo are from Peña (2009).



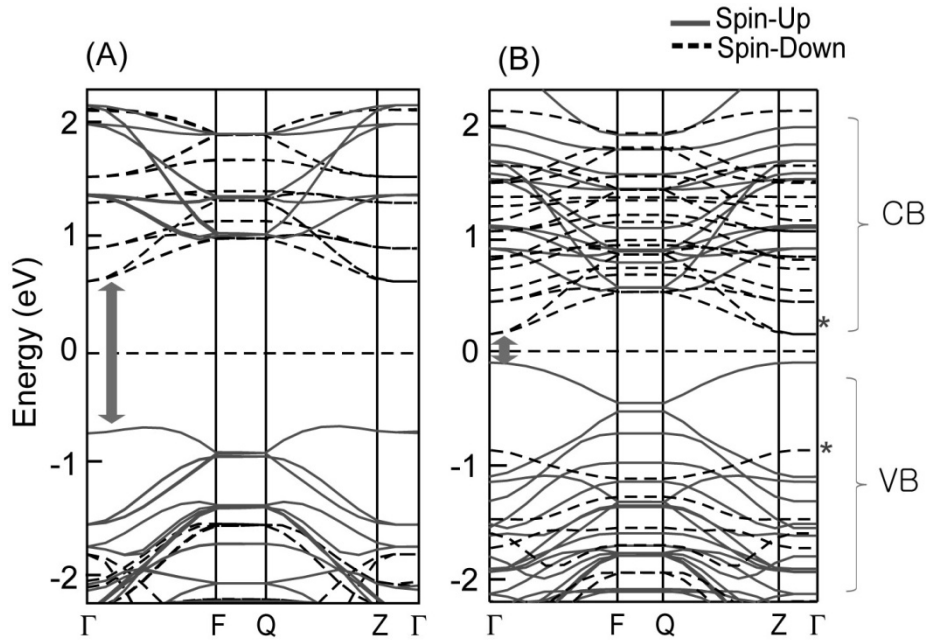
**Fig. 2.** (A) Fourier transforms of Ni K-edge EXAFS spectra for aqueous Ni, Ni-adsorbed bacteriogenic birnessite, and Ni(OH)<sub>2</sub> (from Peña et al., 2010). (B) Molecular structures of main Ni species at a Mn(IV) vacancy, corresponding to each sorption pH condition guided by arrows. Ni-TCS: Ni triple-corner-sharing surface complex above the vacancy; Ni-Inc: Ni incorporated inside the vacancy. Polyhedra represent edge-sharing MnO<sub>6</sub> octahedra.



**Fig. 3.** Comparison of relative activation energy from Ni-TCS to Ni-Inc reaction at (a) low pH and (b) high pH. The b and II represent the transition state in (A) and (B), respectively. Figure reproduced by permission of Elsevier, from Peña et al. (2010).



**Fig. 4.** Calculated band structures of (A) vacancy-free hexagonal layer-type  $\text{MnO}_2$  and (B)  $\text{MnO}_2$  with 12.5 %  $\text{Mn(IV)}$  vacancies (each vacancy was charged-compensated with 4 H). Double-headed arrows indicate the band gap. Solid and dashed lines are energy bands for spin-up and spin-down electrons, respectively. CB: conduction band; VB: valence band. X-axis represents high-symmetry points which electron wavevectors take on in the first Brillouin zone. Asterisks(\*) in (B) show a direct band gap for spin-down electrons at the  $\Gamma$  point. Figure reproduced by permission of APS, from Kwon et al. (2008).



## DISCLAIMER

This document was prepared as an account of work sponsored by the United States Government. While this document is believed to contain correct information, neither the United States Government nor any agency thereof, nor The Regents of the University of California, nor any of their employees, makes any warranty, express or implied, or assumes any legal responsibility for the accuracy, completeness, or usefulness of any information, apparatus, product, or process disclosed, or represents that its use would not infringe privately owned rights. Reference herein to any specific commercial product, process, or service by its trade name, trademark, manufacturer, or otherwise, does not necessarily constitute or imply its endorsement, recommendation, or favoring by the United States Government or any agency thereof, or The Regents of the University of California. The views and opinions of authors expressed herein do not necessarily state or reflect those of the United States Government or any agency thereof or The Regents of the University of California.

Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory is an equal opportunity employer.