

캐올리나이트의 수열합성

Hydrothermal Synthesis of Kaolinite

장 영 남 (Young-Nam Jang) · 류 경 원 (Gyoung-Won Ryu) · 배 인 국 (In-Kook Bae)* ·
채 수 천 (Soo-Chun Chae) · 이 성 기 (Sung-Ki Lee) · 서 용 재 (Yong-Jae, Suh)

한국지질자원연구원, 자원활용소재연구부

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division,
Deajeon 305-350, Korea)

요약: 비정질 SiO_2 과 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 출발물질로 이용하여 230°C , 30 kg/cm^2 에서 결정성이 우수한 캐올리나이트를 수열합성하였다. 실험범위는 pH 0.3~9.5, 화학조성($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.5\sim 0.37$), 온도 $180\sim 280^\circ\text{C}$, 압력 $10\sim 60 \text{ kg/cm}^2$ 이었다. 비정질 SiO_2 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 화학양론적 조성으로 혼합하면 캐올리나이트와 함께 보에마이트가 미량으로 공존하였으며 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 몰비가 0.45일 때, 캐올리나이트가 단일상으로 합성되었다. 200°C 이하에서는 240시간의 반응 후에도 보에마이트만 관찰되었지만 230°C 에서는 20시간 반응 후에 캐올리나이트가 안정상으로 합성되었다. 그리고 pH는 캐올리나이트 합성에 중요한 인자로서 pH 2~6 범위에서 결정성이 양호한 합성상이 관찰되었다. 합성된 캐올리나이트의 분말 X-선 회절패턴은 자연산 캐올리나이트와 일치하였고 (001) 회절선들이 잘 발달되어 있었다. 캐올리나이트는 직경 $\sim 3 \mu\text{m}$ 의 균질한 구형 결정군집 (clusters)들로 이루어져 있었다.

주요어: 캐올리나이트, 비정질, 구상체, 열수합성

ABSTRACT: Kaolinite [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] was successfully synthesized by a hydrothermal process from amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ and SiO_2 at 230°C under the pressure of 30 kg/cm^2 . The experiments were performed varying temperatures ($180\sim 280^\circ\text{C}$), pressure ($10\sim 60 \text{ kg/cm}^2$), chemistry ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.5\sim 0.38$) and pH (0.3~9.5) of the solution. The autoclaving was carried out in a closed stainless steel vessel. Kaolinite appears from the starting composition of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.5$ with boehmite and was stable as a single phase with the composition of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.45$. Boehmite was a stable phase below 200°C for the 240 h period of autoclaving, but kaolinite appeared even in 20 h at 230°C . The single kaolinite phase of a good crystallinity was observed at pH ranging 2 to 6. That indicates that pH is one of the most critical parameters for the successful formation of kaolinite. The optimal molar ratio of Al_2O_3 to SiO_2 was determined to be 0.45. The XRD pattern of the synthesized kaolinite coincided with that of natural one and its morphology was the cluster type of the kaolinite crystals (diameter = $\sim 3 \mu\text{m}$), irrespective of starting material, composition and temperature.

Key words: kaolinite, gel, amorphous, hydrothermal synthesis, boehmite

*교신저자: chae@kigam.re.kr

서 론

우리나라의 경남 하동, 산청지역에 광범위하게 분포하고 있는 고령토는 저품위 할로이사이트질로서 내화재 및 도자기 등의 원료로 사용되고 있다. 그러나 고품질인 경우, 자기테이프의 부재료, 제지코팅 및 IC 기판용 소재 등 기능성 재료의 주요 원료로서 사용된다. 산업의 발달에 비례하여 점토광물의 효용도는 점차 높아지고 있지만 세계적으로 고품질 매장량은 거의 고갈상태에 도달하였으므로 선진각국에서는 점토광물의 합성 및 기능성 부여를 위하여 노력하고 있다(Tomura *et al.*, 1985; Tsuzuki and Suzuki, 1980; Nagy, 1995).

캐올리나이트[$Al_2Si_2O_5(OH)_4$]의 수열합성은 Ewell과 Insley (1935) 그리고 Noll (1935) 등에 의해 최초로 시도되었으며 그 후 175~230°C 온도범위에서 비정질 알루미늄 실리케이트(amorphous aluminosilicate)를 사용하여 산성, 중성 및 알칼리 용액에서 활발하게 합성연구가 진행되었다(Roy and Osborn, 1954; De Kimpe, 1969, 1976; De Kimpe *et al.*, 1981; De Kimpe and Kodama, 1984; 芝琦 등, 1993). 실험결과, 증류수와 산성용액에서는 보에마이트가, 알칼리 용액에서는 Na^+ 이온의 작용으로 스멕타이트(smectite)와 제올라이트(zeolite)가 형성되는 것을 확인하였다. 최근의 연구에서는 비정질 알루미늄 실리케이트 겔을 사용하여 캐올리나이트가 합성되었다(Hillier and Ryan, 2002; Huertas *et al.*, 2004). 합성조건은 Si/Al의 원자비(atomic ratio)가 0.76~1.84, 반응온도 150~250°C, 반응시간 0.5~120일이었으며 합성결과, 구형, 판상(platy), 도변상(lath)의 캐올리나이트가 합성되었다. 한편, 국내에서는 이응상과 이상훈(1995) 그리고 장영남 등(1999)에 의해 자연산 광물이나 암석으로부터의 합성연구가 수행된 바 있다.

본 연구에서는 할로이사이트[$Al_2Si_2O_5(OH)_4$]의 형성 매카니즘 규명과 형상제어를 위한 예비실험으로써 캐올리나이트를 합성하였다.

연구방법 및 출발물질

캐올리나이트를 수열조건에서 합성하기 위하여 고온고압 반응용기(autoclave)를 사용하였다(그림 1). 사용된 반응장치는 'cold-seal' 타입의

반응기로서 고온고압의 조건하에서도 반응물질이 원활히 그리고 연속적으로 혼합되도록 일정한 속도로 교반하였다. 또한, $\pm 1^\circ C$ 오차 범위 내에서 온도를 조절하기 위해 Rex-P100 자동온도조절기를 사용하였다.

겔 타입(silica gel, Merck, Germany) 및 콜로이드 타입의 실리카(Ludox, Aldrich), 비정질 $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich, 50~55% Al_2O_3) 그리고 $AlCl_3 \cdot xH_2O$ (Chemical Pure, Junsei) 등이 출발물질로서 사용되었다. 그 외에 HCl과 KOH(東洋化學, extra pure) 등이 pH 조절을 위해 사용되었다.

합성된 결과물은 흑연 모노크로메이터가 장착된 Analytical X-ray B.V. X'pert MPD (Philips)의 기중을 사용하여 40 kV와 25 mA의 조건 하에서 X-선 회절분석을 실시하였다. 그리고 합성상의 형태와 화학조성의 분석은 EDS(7200H, Horiba)가 장착된 FE-SEM (S-4700, Hitachi)을 사용하였다. 분석시료는 카본 테이프에 붙여서 60°C에서 10분 정도 건조한 후, 약 10 nm의 두께로 오스뮴(Osmium)으로 코팅하여, 전자빔 가속전압 10 KeV의 조건으로 10만 배까지 확대하여 분석하였다. 한편, EDS 분석을 위해 사용된 전자빔의 가속전압은 30 KeV 이었다.

실험조건 및 결과

캐올리나이트를 합성하기 위하여 수용액의 부피는 출발물질을 포함하여 약 70%가 되도록 반응용기에 충전시켰으며 185~280°C의 온도범위에서 12~240시간 동안 반응시켰다. 이때 수용액의 출발 pH 범위는 0.3~9.5이었으며, 온도의 함수인 압력은 반응이 진행되는 동안 10~60 kg/cm² 정도로 일정하게 유지될 수 있었다. 반응 결과물은 슬러리 형태로 회수되었으며 이것을 pH 4 이상으로 세척하고 10 Å 할로이사이트의 출현 가능성에 대비하여 40°C에서 건조하였다. 한편, 수용액의 pH는 산성영역에서는 HCl을, 그리고 알칼리 영역에서는 KOH를 사용하여 pH를 조절하였다. 교반속도는 80~100 rpm으로 반응초기부터 반응이 종료될 때까지 일정하게 유지되었다.

출발물질의 양은 분말일 경우 약 25~27 g 정도이었으며 세척 및 건조 후, 약 18~21 g의

Table 1. Experimental results of the hydrothermal synthesis for the kaolinite. AC: $AlCl_3 \cdot xH_2O$, CA: crystalline $Al(OH)_3$, AA: amorphous $Al(OH)_3$, SS: colloidal silica, SG: silica gel, A: amorphous, K: kaolinite, b:boehmite, g:gibbsite

No	Starting Material	Al_2O_3/SiO_2	Molar ratio	T/time ($^{\circ}C/hr$)	$pH_{initial}$	pH_{final}	product	wt (g)
<i>rj3</i>	AC+SS	0.50		250/48	0.80	3.36	b+A	10.8
<i>rj5</i>	AA+SS	0.50		200/72	0.32	1.22	b+A	16.5
<i>rj23</i>	AA+SS	0.50		250/36	2.02	2.72	K	19.7
<i>rj28</i>	AA+SS	0.50		200/120	2.02	3.30	A+b	11.8
<i>rj8</i>	CA+SS	0.50		200/240	0.80	1.45	b+A+k?	-
<i>rj9</i>	AA+SG	0.50		200/120	0.80	1.65	b+A	6.8
<i>rj10</i>	AA+SG	0.50		250/72	2.80	3.48	K+b	16.8
<i>rj14</i>	AA+SG	0.50		185/72	1.88	2.80	A+g	9.5
<i>rj16</i>	AA+SG	0.50		250/36	-	2.75	K+b	17.3
<i>rj19</i>	AA+SG	0.45		250/36	2.10	2.53	K	18.5
<i>rj20</i>	AA+SG	0.45		250/36	6.00	2.97	K	18.5
<i>rj22</i>	AA+SG	0.45		230/72	2.21	2.50	K	17.5
<i>rj41</i>	AA+SG	0.45		250/12	2.19	2.80	K	17.3
<i>rj26</i>	AA+SG	0.45		250/24	2.20	2.30	K	18.4
<i>rj51</i>	AA+SG	0.45		280/15	2.22	2.58	K	19.7
<i>rj52</i>	AA+SG	0.45		280/48	2.48	2.78	K	20.7
<i>rj29</i>	AA+SG	0.40		250/36	2.18	2.33	K	20.5
<i>rj34</i>	AA+SG	0.37		230/20	2.05	2.51	K	17.7
<i>rj37</i>	AA+SG	0.37		250/24	9.05	3.60	b+k	17.2

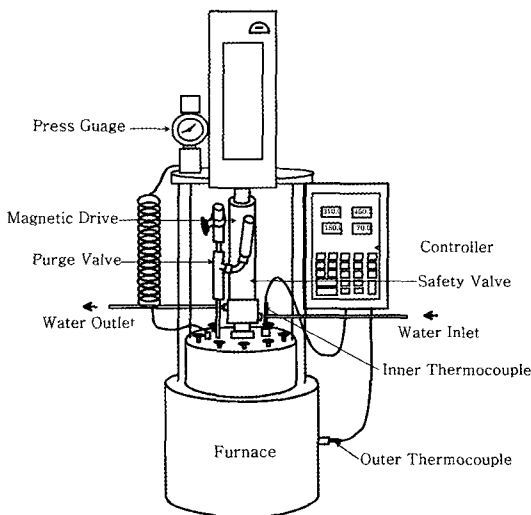


Fig. 1. Schematic diagram of hydrothermal apparatus used in this experiment.

분말을 최종 결과물로서 얻었다.

비정질 SiO_2 과 비정질 $Al(OH)_3$ 를 출발물질로 이용하여 $230^{\circ}C$, 30 kg/cm^2 에서 20시간 동안 수

열조건에서 반응시켜 결정성이 우수한 캐올리나이트를 합성하였다. 합성결과에 영향을 주는 주요인자는 수용액의 pH, 온도와 압력, 출발물질의 종류, 화학조성 등이었다. 실험결과를 표 1에 나타냈다.

수용액의 출발 pH가 1.9 이하로 산성이 너무 강한 경우 또는 pH 9.0 이상의 알칼리 조건하에서는 출발물질의 종류와 화학조성에 상관없이 보에마이트 혹은 깁사이트 [$Al(OH)_3$]만 안정상으로 나타났으며 SiO_2 성분은 비정질 상태로 확인되었다. 또한 화학조성을 변화시키면서 $250^{\circ}C$, 40 kg/cm^2 의 조건에서 48시간 반응시킨 후에도 캐올리나이트는 생성되지 않았다(그림 2a). 이러한 실험결과는 $Al(OH)_3$ 는 산성 및 알칼리 조건에서 모두 용해되는 양성적 특성이 있으며 산성 및 알칼리성이 강해질수록 용해도가 기하급수적으로 증가하고(Curties and Spears, 1971), $150^{\circ}C$ 이하에서는 깁사이트 형태로 그리고 $200^{\circ}C$ 이상에서는 보에마이트가 안정상으로 존재한다(Iglesia, 1978)는 연구결과에 잘 부합된다. 그러나 芝琦 등(1991)은 판상의 캐올리나

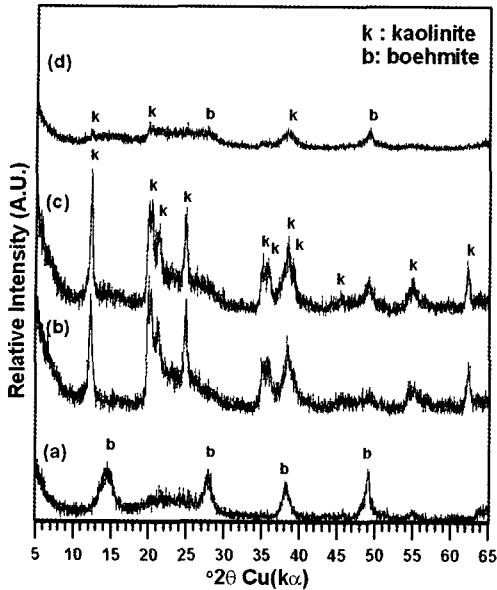


Fig. 2. XRD patterns of synthetic kaolinites at various pHs. (a) pH 0.8, 250°C, (b) pH 2, 230°C, (c) pH 6, 250°C, (d) pH 9, 250°C.

이트를 pH 0.1~2.0의 범위에서 합성한 바 있는데 본 연구결과와 상충된다. 동일한 출발물질과 실험방법이지만 서로 다른 실험결과는 반응이 진행되는 동안 지속적 교반여부가 가능한 이유로 판단된다.

본 연구에서는 pH 2.0부터 캐올리나이트가 생성되기 시작하였으며 중성영역인 pH 6.0까지 안정하게 존재하였다(그림 2b, 2c). 그러나 pH 9 이상에서는 보에마이트가 주 구성광물이었으며 캐올리나이트가 매우 미약하게 생성되어 공존하였다(그림 2d). pH 2.0~6.0 범위에서는 pH의 변화에 따라 X-선 회절패턴과 결정형태 등에서 특이한 양상을 보이지 않았다(표 1).

또한 수용액의 pH는 반응전후에 다른 값을 나타냈는데, 특이한 점은 출발 pH에 상관없이 단일상의, 결정도가 양호한 캐올리나이트가 생성될 때 수용액의 최종 pH의 값은 2.3~3.0 범위이었다(표 1). 그러나 출발 pH가 1 이하로 너무 낮거나 9 이상으로 너무 높을 경우 즉, 보에마이트와 비정질 실리카가 안정상으로 나타날 때는 최종 pH가 2 이하 혹은 3 이상이었다.

수용액의 출발 pH를 2.0 이상으로 조절한 상태에서 반응온도가 200°C 이하일 때는 240시간의 반응 후에도 안정상으로 보에마이트와 비정

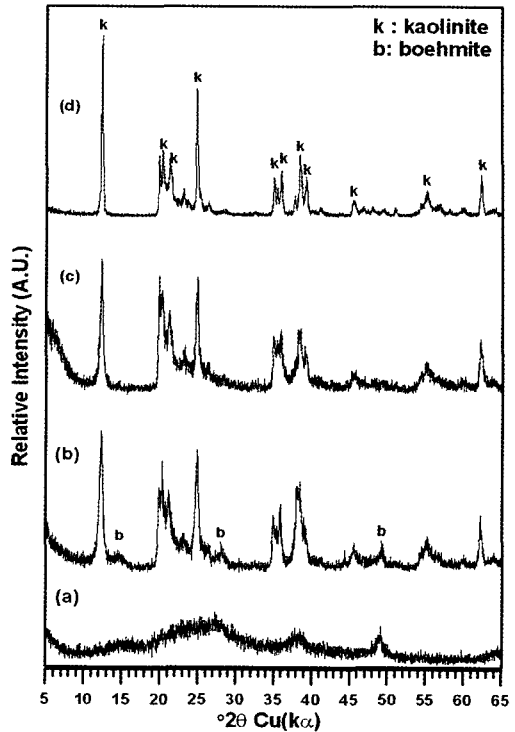


Fig. 3. XRD patterns of synthetic kaolinites at various conditions. (a) pH 2.0, 200°C, $Al_2O_3/SiO_2 = 0.5$, (b) pH 2.8, 250°C, $Al_2O_3/SiO_2 = 0.5$, (c) pH 2.5, 230°C, $Al_2O_3/SiO_2 = 0.45$, (d) Georgian source clay.

질상만 관찰되었다(그림 3a). 이러한 결과는 출발물질을 겔 혹은 슬을 사용하여도 동일하였다. 그러나 반응온도 230°C에서는 20시간 반응 후에, 그리고 280°C에서는 15시간부터 (001) 회절선들이 잘 발달된 캐올리나이트가 합성되었으며 반응시간이 이보다 짧을 경우, 보에마이트가 주요 안정상으로 존재하였다. 이때의 반응압력은 각각 30 및 40 기압에 해당되었다. 반응온도 230과 250°C에서 동일한 시간동안 반응시킨 경우와 그리고 280°C에서 반응시간을 48시간까지 증가시켰을 경우 모두, 회절패턴이나 회절강도에 큰 차이점은 발견되지 않았으므로 결정화 반응은 자발적 핵생성 및 성장(spontaneous nucleation and growth) 과정을 시사한다. 그리고 온도와 압력이 증가하면 일반적으로 회수량과 (001) 회절선의 회절강도가 다소 증가하는 양상을 나타냈다.

수용액의 출발 pH 2.0 이상 그리고 반응온도

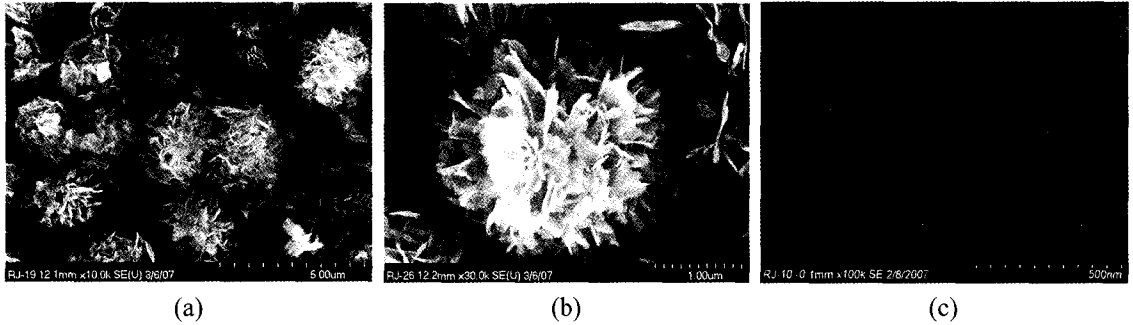


Fig. 4. SEM image of (a), (b) rose-shaped aggregate and (c) plate-type kaolinite crystals. Product synthesized from gel with $Al_2O_3/SiO_2 = 0.45$ at $230^\circ C$ for 72 h.

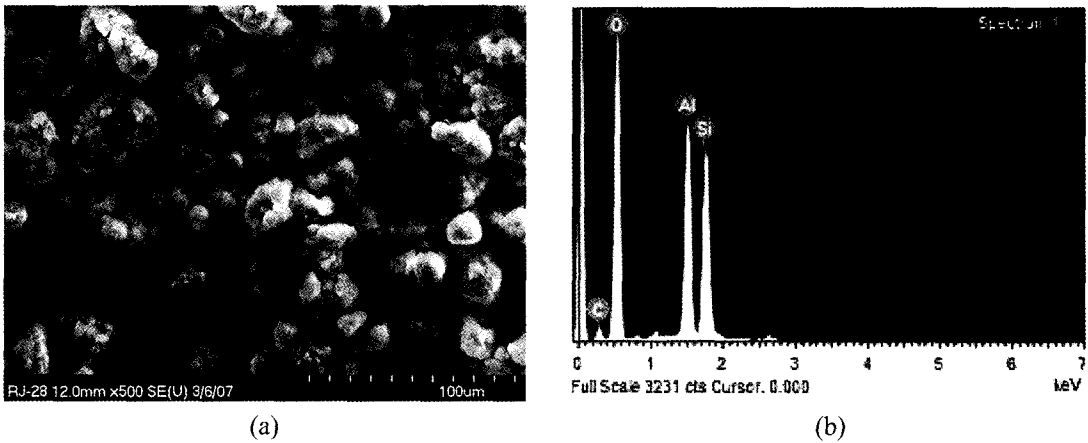


Fig. 5. SEM image of (a) precursor of kaolinite and (b) its EDS spectra. Product synthesized from gel with $Al_2O_3/SiO_2 = 0.5$ at $200^\circ C$ for 120 h.

가 $230^\circ C$ 이상의 조건에서 SiO_2 와 $Al(OH)_3$ 를 화학양론적 조성, 즉 $Al_2O_3/SiO_2=0.5$ 으로 혼합하면 캐올리나이트와 함께 미량의 보에마이트가 공존하였다(표 1, 그림 3b). 그러므로 화학조성을 변화시켜 캐올리나이트 단일상 합성을 시도하였으며 실험결과, Al_2O_3/SiO_2 의 몰비가 0.45일 때, 순수한 캐올리나이트가 합성되었다(그림 3c). 자연산 캐올리나이트의 Al_2O_3/SiO_2 의 몰비는 평균 0.463으로 분석된 바 있다(Robertson and Eggleton, 1991).

반응 결과물은 X-선 회절특성을 Georgia산 캐올리나이트(그림 3d)와 비교분석하였다. 합성된 캐올리나이트의 분말 X-선 회절패턴은 자연산 캐올리나이트와 일치하였고 (001) 회절선들이 잘 발달되어 있었다. 그러나 (02,11) 및 (13,20) 회절선 밴드의 각각의 회절선들이 Geo-

rgia산 캐올리나이트에 비해 잘 분리되어 있지 않았고 (001) 회절선과 (02,11) 회절선 밴드의 회절강도의 차이가 크지 않았다. 이러한 회절특성은 합성된 캐올리나이트의 a와 b 축의 성장이 Georgia산 캐올리나이트에 비해 상대적으로 미약했으며 적층부정(disordering of layer sequence)의 정도가 매우 강하다는 것 그리고 결정형이 평평한 판상이 아니고 휘어졌다는 것을 시사한다.

반응온도 $230^\circ C$, 반응시간 40시간 이상 그리고 $250^\circ C$, 20시간 이상의 조건에서 합성한 결과물에 대하여 FE-SEM으로 관찰한 결과, 대부분의 캐올리나이트는 직경 $\sim 3 \mu m$ 의 ‘장미꽃 모양(rose-shape)’ (Fiore *et al.*, 1995)의 균질한 구형 결정군집(cluster or crystal aggregate)들로 이루어져 있었으며 합성된 캐올리나이트의 형상

은 출발물질의 종류, 화학조성, 수용액의 pH와 같은 주요 파라메타의 변화에 따라 거의 차이를 보이지 않았다(그림 4a, b). 간혹 판상체의 결정들이 관찰되지만 외형상 육각형(pseudo-hexagonal)의 판상형태를 이루지는 못했다(그림 4c).

한편, 200°C에서 반응시킨 결과물은 위의 캐올리나이트 형태와 다른 10~20 μm 크기의 구형입자들이 관찰되었다(그림 5a). 이 구형입자들에 대하여 EDS 분석을 실시한 결과 Al과 Si의 원자비(atomic ratio)가 1:1인 알루미늄 실리케이트인 것으로 확인되었다(그림 5b). 그러나 위의 실험조건에서 XRD 분석에서는 캐올리나이트가 확인되지 않으므로 200°C에서 형성된 구형의 비결정질 알루미늄 실리케이트는 캐올리나이트의 전구체(precursor)인 것으로 판단된다.

결 론

비정질 SiO₂과 비정질 Al(OH)₃를 출발물질로 이용하여 결정성이 우수한 캐올리나이트를 합성하였다. 수열조건하에서 최적조건은 pH 2~5, Al₂O₃/SiO₂의 몰비 0.45, 온도 230°C이었다.

비정질 SiO₂와 Al(OH)₃를 화학양론적 조성으로 혼합하면 캐올리나이트와 보에마이트가 공존하였으며 Al₂O₃/SiO₂의 몰비가 0.45일 때, 순수한 캐올리나이트가 합성되었다. 200°C 이하에서는 10일간의 반응 후에서도 안정상으로 보에마이트만 관찰되었지만 230°C에서는 20시간 반응 후에 캐올리나이트가 안정상으로 합성되었다.

합성된 캐올리나이트의 분말 X-선 회절패턴은 자연산 캐올리나이트와 일치하였고 (001) 회절선들이 잘 발달되어 있었다. FE-SEM으로 관찰한 결과, 합성 결과물은 대부분 직경 약 3 μm의 균질한 구형 결정군집들로 이루어져 있었으며 각각의 구상체는 박편형의 결정들로 이루어져 있었으며 각각의 입자들은 약 10 × 100 nm 정도의 크기를 보였다.

사 사

이 연구는 2006년도 기본연구사업인 ‘천연 나노광물 활용 기술 개발: 스마트 나노컨테이너 제조’의 일

환으로 수행되었다. 전자현미경 분석은 한국기초과학지원연구원 전주분소에서 수행되었으며 이에 감사료를 표한다.

참 고 문 헌

- 이응상, 이상훈 (1995) 수열반응에 의한 인공점토의 합성연구. *요업학회지*, 32, 735-747.
- 장영남, 류경원, 김유동, 김문영, 김원사 (1999) 엽납석으로부터 캐올리나이트 합성연구. *자원환경지질학회지* 32, 373-378.
- 芝琦靖雄, 渡村信治, 宮脇律郎, 里川重夫, 大岐恭 (1993) 均一粒徑, 高結晶度, 高純度 合成 製造方法. *일본 특허 特開平* 5-178608.
- Curties, C.D. and Spear, D.A. (1971) Diagenetic development of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 19, 219-227.
- De Kimpe, C.R. (1969) Crystallization of kaolinite at low temperature from an alumino-silicic gel. *Clays and Clay Minerals*, 17-37-38.
- De Kimpe, C.R. (1976) Formation of phyllosilicates and zeolites from pure silica-alumina gel. *Clays and Clay Minerals*, 24, 200-207.
- De Kimpe, C.R. and Kodama, H. (1984) Transformation of an aluminosilicate gel into pre-kaolinitic and pre-zeolitic structures effect of the solution media. *Clay Minerals*, 19, 237-242.
- De Kimpe, C.R., Kodama, H. and Rivard, R. (1981) Hydrothermal formation of kaolinite-like product from noncrystalline aluminosilicate gel. *Clays and Clay Minerals*, 29, 446-450.
- Ewell, R.H. and Insley, H. (1935) Hydrothermal synthesis of kaolinite, dickite, beidellite and nontroite. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 15, 173-186.
- Fiore, S., Huertas, F.J., Huertas, F. and Linares, J. (1995) Morphology of kaolinite crystal synthesized under hydrothermal conditions. *Clays and Clay Minerals*, 43, 353-360.
- Iglesia A.L. (1978) Kaolinite synthesis I. Crystallization conditions at low temperatures and calculation of thermodynamic equilibria. *Clays and Clay Minerals*, 26, 397-408.
- Hillier, S. and Ryan, P.S. (2002) Identification of halloysite (7A) by ethylene glycol solvation: the MacEwan effect. *Clay Minerals*, 37, 487-496.
- Huertas, F.J., Fiore, S. and Linares, J. (2004) In situ transformation of amorphous gels into spherical aggregates of kaolinite: A HRTEM study. *Clay Minerals*, 39, 423-431.
- Nagy, K.L. (1995) Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In: White, A.F., Brandley,

- S.L. (Eds), Chemical weathering rates of silicate minerals. Mineralogical Society of America, *MI. Rev. Miner.*, 31, 173-233.
- Noll, W. (1935) Mineralbindung im system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . *Neus Jahrb. Mineral. Geol. Paleontol. Abh. Abt. A* 70, 67-115.
- Robertson, I.D.M. and Eggleton, R. (1991) Weathering of granitic muscovite to kaolinite and halloysite and of plagioclase-derived kaolinite to halloysite. *Clays and Clay Minerals*, 39, 113-126.
- Roy, R. and Osborn, E.F. (1954) The system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . *Am. Miner.* 39, 853-885.
- Tomura, S., Shibasaki, Y. and Misuta, H. (1985) Growth conditions and genesis of spherical and platy kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 33, 200-206.
- Tsuzuki, Y. and Suzuki, K. (1980) Experimental study of the alteration process of labradorite in acid hydrothermal solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 673-683.
-
- 2007년 7월 18일 원고접수, 2007년 8월 20일 게재승인.