

## 붕소분말제조에 미치는 인자들의 영향

김승철, 김영복

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《현시기 과학기술을 발전시키는데서 나서는 중요한 문제는 무엇보다도 원료와 연료, 동력문제를 해결하기 위한 과학기술적문제를 푸는것입니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 134페이지)

우주 및 항공분야에서 널리 쓰이는 붕소는 일반적으로 KCl-KF-KBF<sub>4</sub>을 비롯한 용융염들을 전기분해하여 얻는다.[1-4]

론문에서는 KCl-KF-KBF<sub>4</sub>계용융염의 전기분해에 의한 붕소분말제조에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 고찰하고 전류효율과 붕소분말의 순도를 높이는데 적합한 전기분해 조건과 KCl+KF+KBF<sub>4</sub>혼합물의 조성을 논의하였다.

### 실험 방법

KCl-KF-KBF<sub>4</sub>계용융염의 전기분해는 선행연구[1]의 방법으로 하였다.

극간거리는 전기분해장치에 직경이 각이한 전해조를 설치하는 방법으로, 음극전류밀도는 전류의 세기를 변화시키는 방법으로 조절하였다.

전류효율은 극간거리가 1cm인 전해조에 KCl + KF + KBF<sub>4</sub>혼합물(질량비 70 : 12 : 18)을 일정한 량으로 넣고 음극전류밀도 0.8A/cm<sup>2</sup>, 전압 5V, 온도 780℃인 조건에서 2.5h동안 전기분해한 다음 선행연구[1]의 방법으로 결정하였다.

### 실험결과 및 고찰

#### 1) 전류효율에 미치는 인자들의 영향

KCl-KF-KBF<sub>4</sub>계용융염의 전기분해에 의한 붕소제조에서 전류효율은 온도와 시간, 음극전류밀도, 극간거리의 영향을 받는다.

온도의 영향 온도가 지나치게 낮으면 KCl-KF-KBF<sub>4</sub>계용융염의 점도가 높아지고 밀도가 커져 이온이동도가 작아지기때문에 전류효율이 낮아지며 용융염으로부터 붕소가 충분히 분리되지 않는다. 한편 온도가 지나치게 높으면 붕소석출속도보다 KBF<sub>4</sub>의 분해속도가 훨씬 빨라져 부반응생성물인 BF<sub>3</sub>이 파잉으로 생성된다.

온도에 따르는 전류효율의 변화는 그림 1과 같다.

그림 1로부터 KCl-KF-KBF<sub>4</sub>계용융염의 전기분해에서 전류효율을 최대로 높이는데 적합한 온도는 780℃라는것을 알수 있다.

극간거리의 영향 극간거리가 지나치게 길면

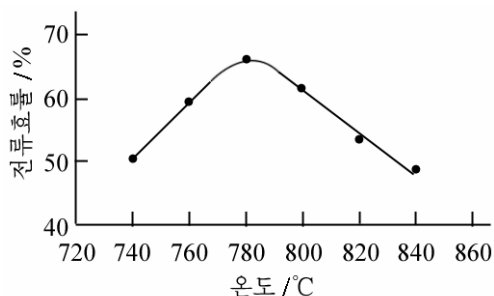


그림 1. 온도에 따르는 전류효율의 변화

이온들의 이동거리가 길어지고 용융염내부에서의 확산과 대류에 의한 저항으로 이온이동도가 작아지기때문에 전류효율이 낮아진다. 한편 극간거리가 1cm보다 짧으면 높은 전류밀도로 인하여 용융염이 과열되는 결과로 계의 안정성이 파괴된다.

극간거리에 따르는 전류효율의 변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 극간거리가 1cm로부터 점차 길어짐에 따라 전류효율이 감소한다. 그러므로 주어진 전해조건에서 적합한 극간거리는 1cm라고 본다.

시간의 영향 시간에 따르는 전류효율의 변화는 그림 3과 같다.

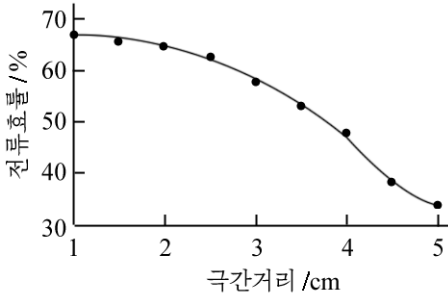


그림 2. 극간거리에 따르는 전류효율의 변화

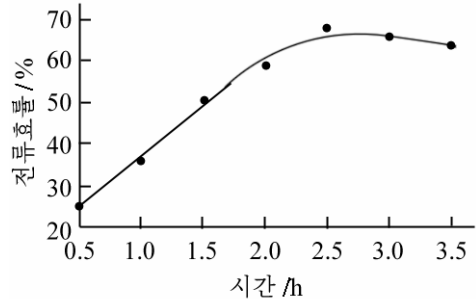


그림 3. 시간에 따르는 전류효율의 변화

그림 3에서 보는바와 같이 전기분해가 진행됨에 따라 전류효율이 증가하지만 2.5h 후에는 점차적으로 감소한다. 그것은 전기분해과정에 용융염의 점도가 낮아지는 결과로 이온이동도가 증가하는것과 함께 음극근방에서  $\text{BF}_4^-$ 의 농도가 낮아지는 결과로 석출된 붕소의 재용해속도가 빨라지며 전극이 부식되기때문이다. 그러므로 적합한 시간은 2.5h이다.

음극전류밀도의 영향 음극전류밀도가 지나치게 낮으면 붕소의 석출속도보다 재용해속도가 빨라지기때문에 전류효율이 낮아진다. 그리고 음극전류밀도가 지나치게 높은 경우에도 전기 에너지의 불필요한 손실로 인하여 전류효율이 낮아질뿐아니라 음극에서 과열로 인한 산화부식속도가 빨라진다.

음극전류밀도에 따르는 전류효율의 변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 전류효율은 음극전류밀도가  $0.9\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 높아짐에 따라 급격히 증가하여 71.2%에 도달한 다음 서서히 감소한다. 그러므로 적합한 음극전류밀도는  $0.9\text{A}/\text{cm}^2$ 이다.

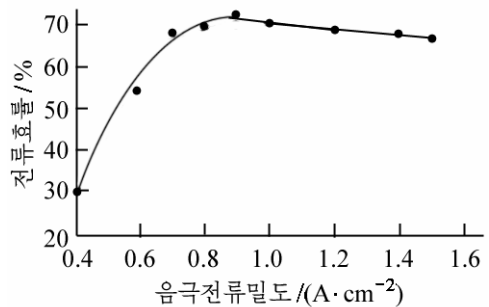


그림 4. 음극전류밀도에 따르는 전류효율의 변화

## 2) 붕소분말의 순도에 미치는 혼합물조성의 영향

KF첨가량의 영향  $\text{KBF}_4$ 은 녹음점이상의 온도에서 다음과 같이 분해된다.



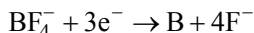
한편  $\text{KBF}_4$ 은  $\text{KCl}$ 과 다음의 반응을 일으킨다.



생성된  $\text{KBCl}_4$ 은 다음과 같이 분해된다.



그러므로 KCl-KBF<sub>4</sub>계 용융염에 KF가 첨가된다면 반응 (1)과 (2)의 평형이 역방향으로 이동되는 결과로 부반응생성물인 BF<sub>3</sub> 및 BCl<sub>3</sub>기체의 발생이 억제되며 용융염속에서 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>의 농도가 유지되기때문에 음극에서 반응

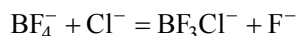


이 충분히 진행되어 제조된 붕소의 순도가 높아진다. 그러나 KF첨가량이 지나치게 많은 경우에는 음극과 전해조의 부식으로 생성된 불순물들에 의하여 제조된 붕소의 순도가 감소된다.

KF첨가량에 따르는 붕소의 순도변화는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 KCl 80g과 KBF<sub>4</sub> 16g의 혼합물에 KF를 13g 첨가할 때 제조된 붕소의 순도가 최대로 된다.

KCl첨가량의 영향 용융염속의 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 농도가 지나치게 높으면 그것이 음극에 석출된 붕소와 반응하여 붕소의 거둬들음을 낮춘다. 그러므로 KCl이 용융염속에 과잉량으로 존재하도록 하여 KBF<sub>4</sub>과 KF의 녹음점을 낮추는것과 함께 반응



이 진행되도록 함으로써 낮은 온도와 음극전류밀도조건에서도 순도높은 붕소가 많이 제조되도록 하여야 한다.

KF 13g과 KBF<sub>4</sub> 16g의 혼합물에 각이한 량의 KCl을 첨가하고 전기분해한 결과에 의하면 제조된 붕소의 순도는 KCl첨가량이 70g일 때 최대로 된다.(그림 6)

KBF<sub>4</sub>첨가량의 영향 KBF<sub>4</sub>첨가량에 따르는 붕소의 순도변화는 그림 7과 같다.

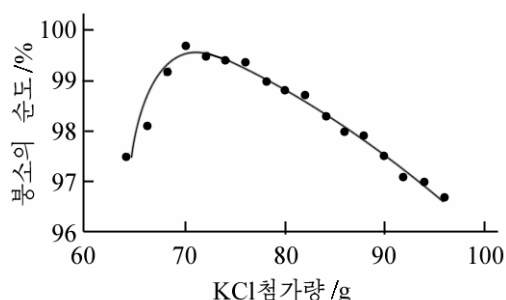


그림 6. KCl첨가량에 따르는 붕소의 순도변화  
KF 13g, KBF<sub>4</sub> 16g

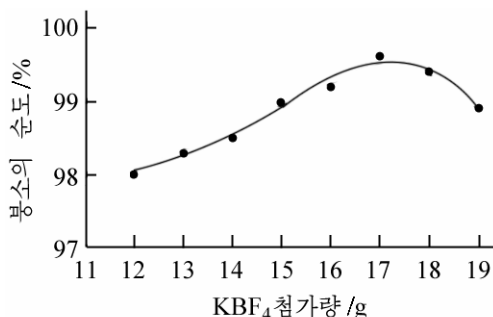


그림 7. KBF<sub>4</sub>첨가량에 따르는 붕소의 순도변화  
KCl 70g, KF 13g

그림 7에서 보는바와 같이 KCl 70g과 KF 13g의 혼합물에 KBF<sub>4</sub>을 17g 첨가할 때 제조된 붕소의 순도가 99.7%로서 가장 높다.

따라서 용융염전기분해법으로 순도높은 붕소분말을 제조하는데 적합한 KCl+KF+KBF<sub>4</sub> 혼합물의 조성은 70 : 13 : 17(질량비)이다.

## 맺 는 말

1) KCl-KF-KBF<sub>4</sub>계 용융염의 전기분해에 의한 붕소분말제조에서 전류효율을 높이는 데 적합한 조건은 온도 780℃, 음극전류밀도 0.9A/cm<sup>2</sup>, 극간거리 1cm, 시간 2.5h이다.

2) 붕소분말의 순도를 높이는데 적합한 KCl+KF+KBF<sub>4</sub>혼합물의 조성은 70 : 13 : 17(질량비)이다.

## 참 고 문 헌

[1] 김일성 종합대학학보 화학, 64, 3, 107, 주체107(2018).

[2] Rahul Pal et al.; Journal of the Electrochemical Society, 159, 6, 157, 2012.

[3] Rahul Pal et al.; Electrochimica Acta, 61, 165, 2012.

[4] Rahul Pal et al.; Portugaliae Electrochimica Acta, 32, 6, 405, 2014.

주체108(2019)년 10월 5일 원고접수

## Influences of Factors on the Preparation of Boron Powder

*Kim Sung Chol, Kim Yong Bok*

In the preparation of boron powder by the electrolysis of KCl-KF-KBF<sub>4</sub> system molten salt, the suitable conditions for raising the current efficiency are as follows: the temperature is 780℃, the current density of cathode is 0.9A/cm<sup>2</sup>, the distance between electrodes is 1cm and the time is 2.5h. And the suitable composition of KCl+KF+KBF<sub>4</sub> compound for raising the purity of boron powder is 70 : 13 : 17(mass ratio).

Keywords: boron, electrolysis