Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 44, No. 6, pp. 297~302, 2007.

Square Wave Voltammetry in Cathode Ray Tube Glass Melt Containing Different Polyvalent Ions

Ki-Dong Kim†, Hyo-Kwang Kim, and Young-Ho Kim

Faculty of Materials Science and Nano-chemical Engineering, Kunsan National University, Kunsan, Korea

(Received April 24, 2007; Accepted June 1, 2007)

서로 다른 다가이온을 함유한 음극선관 전면유리 용융체의 Square Wave Voltammetry

김기동† · 김효광 · 김영호

군산대학교 신소재나노화학공학부

(2007년 4월 24일 접수; 2007년 6월 1일 승인)

ABSTRACT

With aids of square wave voltammetry (SWV) the redox behavior for various combination of polyvalent ions (Sb+Fe, Sb+Zn, Sb+Ce+Ti+Zn) was investigated in alkali-alkaline earth-silica CRT (Cathode Ray Tube) glass melts. The current-potential curve so called voltammogram was produced at temperature range of 1400 to 1000°C under the scanned potential between 0 and −800 mV at 100 Hz. In the case of the Sb+Fe and Sb+Zn doped melts, peak for Sb^{3+}/Sb^{0} shown voltammogram was shifted to negative direction comparing to the only Sb doped melts. However, according to voltammogram of Sb+Ce+Ti+Zn doped melt, Ti and Ce except Zn had hardly any influence on the redox reaction of Sb. Based on the temperature dependence of the peak potential, standard enthalpy (ΔH^{0}) and standard entropy (ΔS^{0}) for the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+}, Sb^{3+} to Sb^{0}, Zn^{2+} to Zn^{0} and Ti^{2+} to Ti^{0} in each polyvalent ion combination of CRT glass melts were calculated.

Key words : Polyvalent ion, Redox reaction, Square Wave Voltammetry, Voltammogram

1. 서 론

유리공업에서 미량으로 첨가하는 Sb(antimony) 이온이 산화와 환원반응에 의해 기포의 소멸, 즉 청징(fining)에 기여하듯이, 미량(<1 wt%)으로 존재하는 여러 종류의 다가이온(polyvalent ion)들은 용융유리에서 산화·환원(reduction과 oxidation을 합성하여 redox)반응을 통하여 용융, 청징, 금속·내화물과 용융유리와의 반응, 유리의 색, 유리의 광 흡수 등 생산공정 및 고체유리의 성질에 많은 영향을 미친다.[1-3] 이러한 다가 원소들은 원료의 불순물(예:규사 등의 천연원료에는 일반적으로 산화 철이 불순물로 미량 존재), 용융유리와 접촉을 하는 물질(예:내화물, molybdenum 전극 등) 및 청징제(fining agents)로부터 오거나 또는 유리에 특정한 성질(예:색 또는 광 투과율 조절)을 부여하기 위해 일부러 첨가된다.

용융유리의 redox상태에 대한 정성/정량적인 접근과 관련하여 지난 수십 년간 많은 시도가 있었다. 다가이온의 종류, 농도 및 산소활동도(oxygen activity)에 의해 좌우되는 redox상태 중에서, 산소활동도는 CaO 또는 Y_2O_3-안정화 ZrO_2를 기본으로 한 산소이온전도 고체전해질에 의해 정량적인 접근이 가능하며,[4-6] redox비로 표시하는 구체적인 다가이온 농도와 열역학 data의 산출 및 이온 확산계수 등은 voltammetric기술, 특히 square wave voltammetry (SWV)법에 의해 가능하다.[7-10]

Display유리의 일종인 alkali-alkaline earth-silica계 음극선관(Cathode Ray Tube:CRT) 유리의 경우 청징제로서 Sb, solarization과 browning방지를 위한 Ce, 불순물로서 Fe, 그 밖에 Zn 및 Ti 등 여러 종류의 다가원소를 함유하고 있으나, CRT유리를 대상으로 용융상태에서 그들의 산화환원거동에 관해 체계적으로 수행한 연구는 매우 드물다. 다만, CRT유리와 조성이 다른 soda-lime-silica계 등의 유리와 흑백 CRT유리를 대상으로 여러 다가이온들의 산화환원거동에 관한 논문들이 1980년대 이후에 지속적으로 발표되고 있으며,[7-12] 최근에 Sb, Fe, Ti, Zn, Ce과 같이 한 종류의 다가이온만을 함유한 CRT 유리를 대상으로 SWV법에 의해 수행한 논문이 발표된 바 있으나[13,14] 2 종류 이상의 다가이온들을 동시에 함유한 유리를 취급

†Corresponding author : Ki-Dong Kim
E-mail : kdkim@kunsan.ac.kr
Tel : +82-63-469-4737 Fax : +82-63-469-4731

한 경우는 없다. 본 연구에서는 Sb+Fe, Sb+Zn, Sb+Ce+Ti+Zn으로 조합된 2 종류 이상의 다가원소를 함유한 CRT 유리를 대상으로 SWV방법을 이용하여 다가이온 상호간의 redox거동을 조사하였다.

2. Redox반응과 square wave voltammetry

용융유리를 구성하고 있는 미량의 다가원소(M)는 다음과 같은 반응에 의해 이온의 전하수가 변한다.

$$M^{(x+n)+} + \frac{n}{2}O^{-2} \leftrightarrow M^{x+} + \frac{n}{4}O_2 \quad (1)$$

n은 다가원소의 전하상태가 변화되었을 때 동반되는 전자 수이며, O_2는 물리적으로 용해된 산소이다. 반응의 진행방향에 따라 M이온의 전하수가 증가하거나 감소하는 redox반응이 발생하는데, 다가원소의 redox반응에는 전자를 제공하거나 받는 용융체내에 함유된 산소의 용해도가 매우 중요하다. 이온은 실제로 용융체나 유리에서는 하나의 상태로 존재하는 것이 아니라 M^{x+}와 $M^{(x+n)+}$의 상태로 공존하며, 그들 간의 Redox비(즉, 주어진 조건에서 산화·환원반응이 평형상태에 도달했을 때 $\frac{[M^{x+}]}{[M^{(x+n)+}]}$)는 유리자체의 조성, 온도, 주변 용융분위기(산소분압) 등에 의존한다. 따라서 동일한 조성의 유리일지라도 다가이온의 고온과 저온에서의 Redox비는 틀리다.

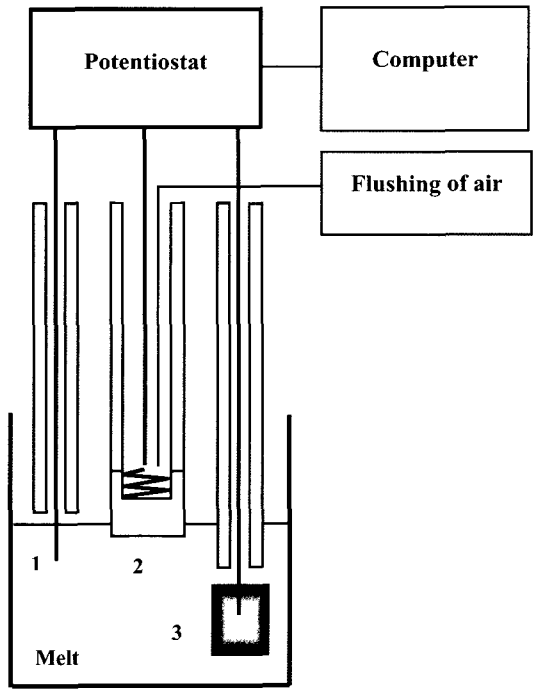

Fig. 1. Electrochemical cell for SWV measurements and connection state of electrodes. 1 : Working electrode, 2 : Reference electrode, 3 : Counter electrode

상기의 Redox반응이 임의의 온도 T에서 평형에 도달했을 때, 평형상수 K(T)는 반응물과 생성물을 구성하고 있는 이온의 농도와 산소분압(P_{O2})을 이용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$K(T) = \frac{[M^{x+}] \bullet P_{O2}^{n/4}}{[M^{(x+n)+}]} \quad (2)$$

SWV법은 용융유리에 존재하는 다가이온의 거동을 구체적으로 파악하기 위한 기술로서, 측정 cell은 Fig. 1과 같이 3개의 전극 즉, working electrode(Pt), reference electrode (Y_2O_3 안정화 ZrO_2) 및 counter electrode(Pt)로 구성되어 있으며, potentiostat를 통하여 working electrode와 (전극내부로 0.21 bar의 산소분압을 소유한 고순도 공기를 불어 넣는) reference electrode사이에 능동적으로 일정한 전위차를 부여함으로써 working electrode와 counter electrode사이에 전류가 흐르게 된다. 부여한 전위차가 전자의 donation과 acceptance를 허락할 정도로 충분하다면 발생한 전류는 redox반응에 기인한다고 할 수 있으며, 이러한 경우 faradaic 전류라 부른다. 회로에 흐르는 전류는 working electrode와 reference electrode사이에 적용하는 전위차의 함수로서 측정되고, 이러한 결과로부터 얻은 Fig. 2와 같은 current-potential 곡선을 voltammogram이라 하며, 결국 전극에서 발생하는 산화-환원 반응이 여기에 반영된 것이다. 이러한 current-potential 곡선, 즉 votammogram에는 다가이온의 redox반응에 기인한 특성 peak current(I_P)와 peak potential(E_P)이 나타나며, 곡선의 형태는 redox반응에 참여하는 다가원소의 농도 및 확산계수, 용융유리에 잠기는 working electrode의 표면적, working electrode와 reference electrode사이에 적용하는 전위차의 속도(scan rate : V/sec)

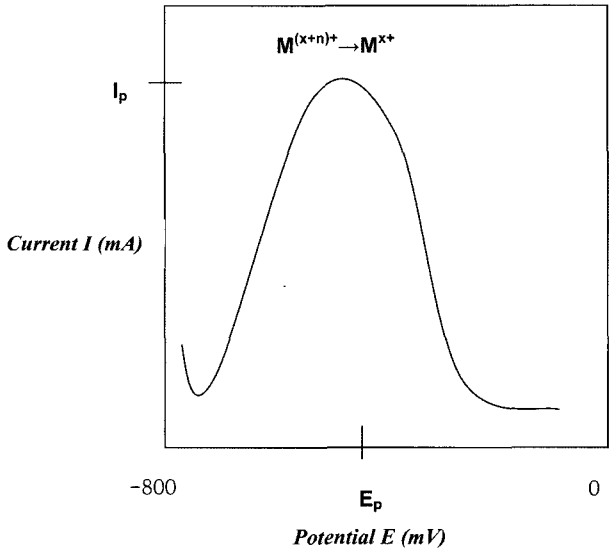

Fig. 2. Typical current-potential curve by square wave voltammetry.

및 주파수 등에 의존한다. 식 (2)에 나타난 온도 T에서 평형상수 K(T)는 voltammogram으로부터 읽은 E_P를 이용하여 다음 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$K(T)=\frac{[M^{x+}]\bullet P_{O2}^{n/4}}{[M^{(x+n)+}]}=\exp\left[\frac{n\cdot F\cdot E_p}{R_g\cdot T}\right] \quad (3)$$

여기서 F는 faraday 상수이고 R_g는 기체상수이다. $K(T)=\exp\left[\frac{-\Delta H}{R_gT}+\frac{\Delta S}{R_g}\right]$의 관계를 이용하여 식 (3)은 다음 식 (4)와 같이 변경시킬 수 있다.

$$\ln K(T)=\frac{-\Delta H}{R_gT}+\frac{\Delta S}{R_g}=\frac{n\cdot F\cdot E_p}{R_g\cdot T} \quad (4)$$

따라서 온도 T에서 redox 반응 enthalpy (ΔH)와 entropy (ΔS)는 ln K와 1/T의 직선적인 관계로부터 유도되는 기울기와 절편으로부터 계산될 수 있다.

3. 실 험

3.1. 유리의 제조

상업적인 CRT유리의 조성을 모델로 하여 mol%로 $73.6SiO_2$, $1.4Al_2O_3$, 9NaO, $5K_2O$, 6SrO, 4BaO, $0.9ZrO_2$의 조성을 소유하는 blank 유리를 제조하였으며, 역시 상업적인 CRT유리가 함유하고 있는 다가이온의 농도를 고려하여 SiO_2의 일부를 $0.07Sb_2O_5+0.07Fe_2O$, $0.07Sb_2O_5+0.4ZnO$, $0.07Sb_2O_5+0.11CeO_2+0.37TiO_2+0.4ZnO$로 대체하여 다가이온 함유 유리를 제조하였다. 모든 원료는 고순도 시약을 사용하여 불순물에 의한 다른 다가원소의 혼입을 방지하였다. 아울러 공업원료를 사용하는 상업적인 CRT유리를 가정하여 여러 불순물이 함유된 공업원료를 이용하여 모든 다가원소가 함유된 유리를 제조하였다. 약 300 g의 원료혼합물을 1400~1500°C에서 Pt/Rh 도가니에서 용융시킨 후, 유리의 균질도 향상을 위해 1시간 동안 Pt/Rh봉을 사용하여 교반을 실시하였다. 교반이 종료되면 도가니를 이미 1400°C로 유지되고 있는 다른 전기로에 옮기고 전극을 용융체에 접촉, 안정화 시킨 후 SWV 측정을 실시하였다.

3.2. SWV 측정

주어진 온도에서 전위차를 부여하여 SWV를 측정하는 동안에 측정신호에 미치는 전기로 발열체 전기장에 의한 교란을 피하기 위해서 전기로의 전원을 차단하였다. 본 연구에서 적용한 SWV측정조건은, Potentiostat(M273A, EG & G, USA)를 통하여 적용한 potential의 범위는 0~−800 mV, 주파수는 100 Hz이며, 전위차 적용시간은 4초였다. 1400°C부터 1000°C까지 온도 범위에서 각 용융유리에 대해 원래 기록된 voltammogram에서 blank유리의 voltammogram을 빼줌으로써 최종 voltammogram을 구하였으며, 상업적인 software(M270, EG & G, USA)의 도움으로 voltammogram을 분석하였다.

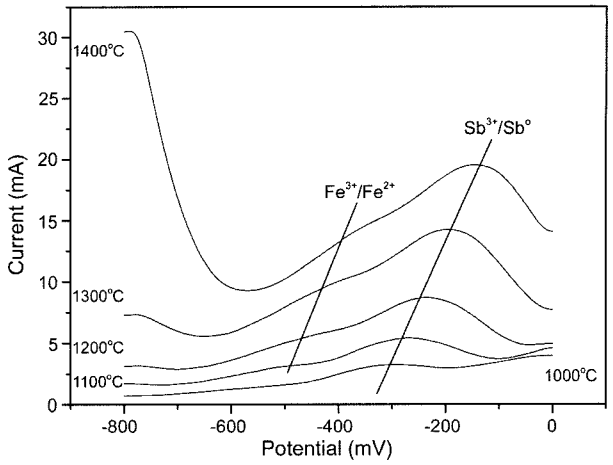

Fig. 3. Square wave voltammogram of CRT glass melt containing $0.07Sb_2O_5$ and $0.07Fe_2O_3$.

4. 결과 및 고찰

4.1. 다가이온간의 상호작용

Fig. 3에 $0.07Sb_2O_5$과 $0.07Fe_2O_3$를 동시에 함유하고 있는 CRT유리의 1000-1400°C에서 voltammogram을 나타내었다. 한 종류의 다가이온만을 함유한 CRT유리의 voltammogram[13,14]과 비교해 볼 때, Fe^{3+}/Fe^{2+} 환원반응에 의한 potential peak는 Sb이온에 의한 영향을 받으면서 −400~−500 mV에 shoulder로서 희미하게 남아있다. $Sb^{3+}+3/2O^{2-}\rightarrow Sb^0+3/4O_2$에 의한 Sb^{3+}/Sb^0 환원반응 peak의 위치는 약 −100~−300 mV로서 Sb이온만 단독으로 존재할 때보다 음의 방향으로 약간씩 이동하였다. Sb^{3+}/Sb^0 환원반응 peak 위치에 대한 Fe 이온의 영향은 soda lime silicate계 유리의 경우와 유사하였다.[12] 그러나 Sb^{5+}/Sb^{3+} 환원반응에 대한 peak은 1000°C이상에서는 명확하게 나타나지 않기 때문에 본 연구에서는 취급하지 않았다.

Fig. 4(a)에 1200°C에 $0.07Sb_2O_5+0.4ZnO$를 함유하고 있는 CRT유리에 대한 voltammogram을 나타내었다. Sb^{3+}/Sb^0와 ($Zn^{2+}+O^{2-}\rightarrow Zn^0+1/2O_2$에 의한) Zn^{2+}/Zn^0의 환원반응에 기인한 각각의 peak potential에서 거의 대칭적인 모양이 나타난다. Sb와 Zn 각각 한 종류의 다가이온을 함유한 Fig 4(b)의 voltammogram[13]과 두 종류의 다가이온을 동시에 함유한 Fig. 4(a)의 voltammogram과 비교해 보면 Sb와 Zn의 상호작용을 즉시 알 수 있다. Zn^{2+}/Zn^0 peak 위치는 양의 방향으로 약간 이동된 반면 Sb^{3+}/Sb^0 peak 위치는 음의 방향으로 약간 이동하였다. 따라서 Zn은 Fe처럼 Sb의 redox 반응에 영향을 미치는 것으로 보인다.

Fig. 5에 $0.07Sb_2O_5$, $0.11CeO_2$, $0.37TiO_2$, 0.4ZnO를 동

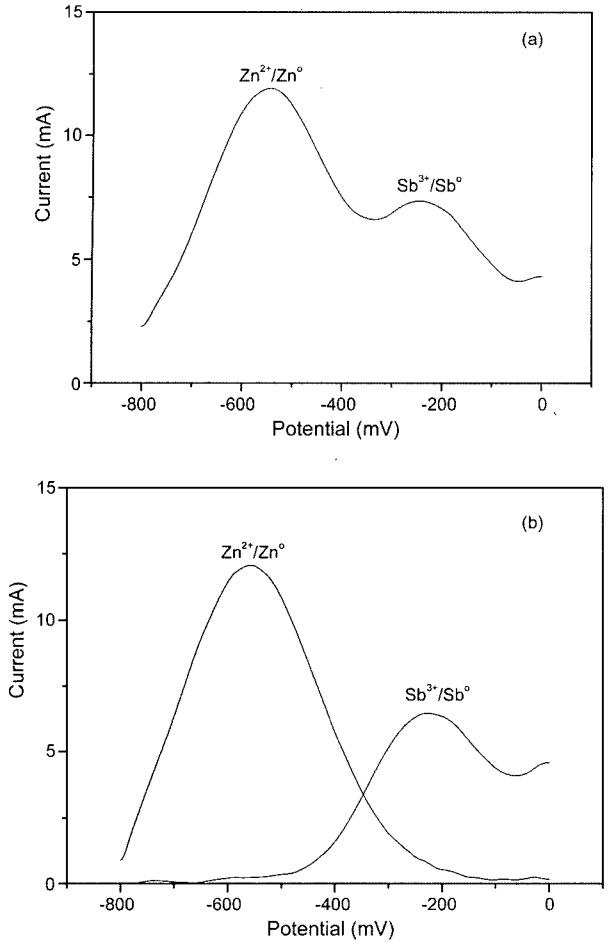

Fig. 4. Square wave voltammogram of CRT glass melt containing. (a) $0.07Sb_2O_5$ and 0.4ZnO together, (b) $0.07Sb_2O_5$ and 0.4ZnO individually at 1200°C

시에 함유하고 있는 CRT유리에 대한 voltammogram을 나타내었다. Fig. 5의 1200°C에서 voltammogram을 Sb와 Zn을 동시에 함유하고 있는 Fig. 4(a)의 voltammogram과 비

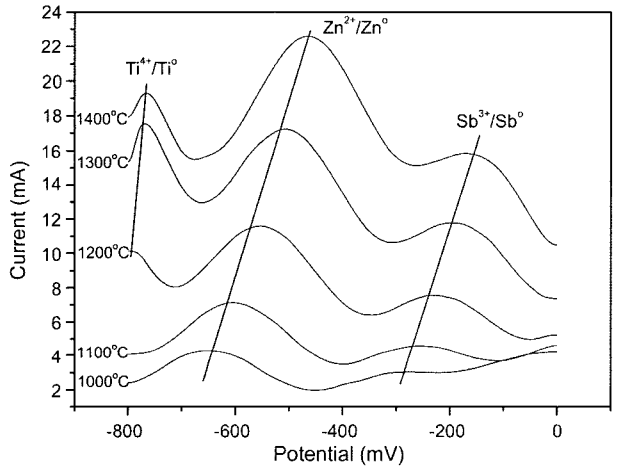

Fig. 5. Square wave voltammogram of CRT glass melt containing $0.07Sb_2O_5$, $0.11CeO_2$, $0.37TiO_2$ and 0.4ZnO.

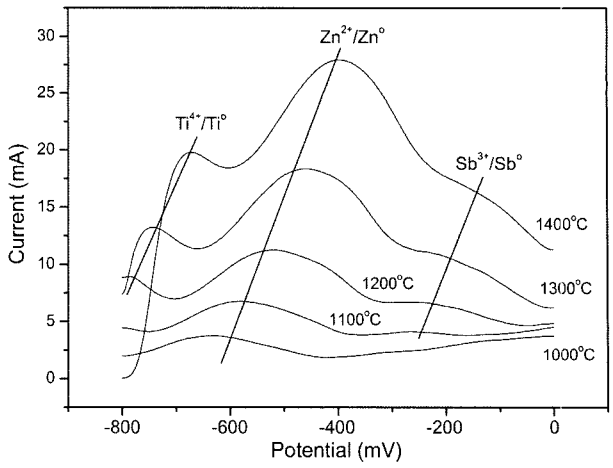

Fig. 6. Square wave voltammogram of CRT glass melt prepared from industrial raw materials.

교해보면 거의 같은 위치에 상응하는 peak들이 존재하고 있음을 보여준다. 따라서 Zn만이 Sb의 Redox반응에 영향을 미치며, Ti($Ti^{2+}+O^{2-}\rightarrow Ti^{0}+1/2O_2$)와 Ce($Ce^{4+}+1/2O^{2-}\rightarrow Ce^{3+}+1/4O_2$)은 거의 영향을 미치지 못하는 것처럼 보인다. Fig. 5는 특히 온도가 감소에 따라 Sb, Zn, Ti의 환원에 기인한 peak이 모두 음의 방향으로 이동하는 것을 보여주고 있다.

지금까지 다가원소의 상호작용을 알기 위해서 시약급 원료를 사용하여 하나 또는 여러 다가원소를 함유한 CRT 유리에서의 Redox반응에 대한 voltammetry 측정을 수행하여 분석하였다. 그러나 상업용 CRT유리는 다가원소로서 Sb, Ce 그리고 Zn 이외에 Ti와 불순물로서 Fe와 S를 함유하고 있다. Fig. 6에 $0.07Sb_2O_5$, $0.11CeO_2$, $0.37TiO_2$, 0.4ZnO 조성을 최대한 고려하여 공업용 원료를 사용하여 제조한 CRT유리의 voltammogram을 나타내었다. Fig. 5와 마찬가지로 Sb^{3+}/Sb^{0}, Zn^{2+}/Zn^{0} 및 Ti^{4+}/Ti^{0}의 환원에 기인

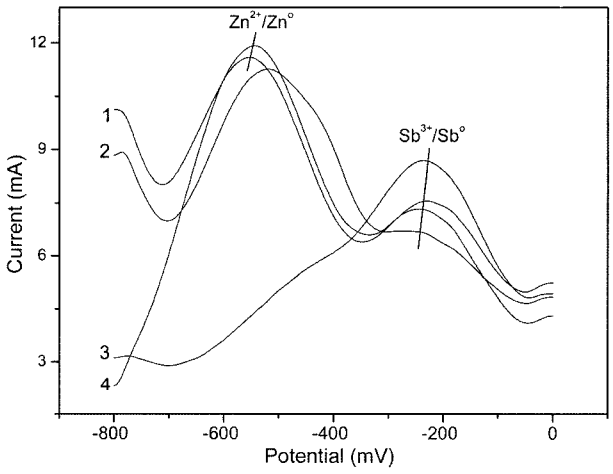

Fig. 7. Square wave voltammograms of CRT glass melt at 1200 °C, curve 1 : $Sb_2O_5+CeO_2+TiO_2+ZnO$, curve 2 : industrial raw materials, curve 3 : Sb+Fe, curve 4 : Sb+Zn

한 것으로 보이는 세 개의 peak이 나타나며, 특히 Sb^{3+}/Sb^0에 기인한 peak는 shoulder의 형태로 남아 있다. Zn peak의 위치는 Zn만을 단독 함유한 Fig. 4(b)와 Zn과 다른 다가원소를 동시에 함유하고 있는 Fig. 4(a)와 Fig. 5보다 양의 방향으로 이동하였다. Sb의 shoulder peak 위치는 고순도 원료를 사용한 Fig. 5보다 음의 방향으로 약간 이동하였다. Fig. 7에 지금까지 기술한 4 종류의 다가이온 조합 CRT유리에 대한 1200°C에서의 voltammogram을 동시에 나타내었다. 공업용 원료를 사용한 voltammogram, 즉 curve 2에는 Zn에 의한 것으로 추정되는 peak의 위치가 curve 1과 curve 4에 나타난 Zn peak보다 양의 방향에 위치해 있으며 Sb의 위치는 shoulder로 나타나고 있다. 공업용 원료로 제조된 CRT유리에서 나타나는 이러한 peak의 이동 및 형태변화는 원료에 불순물로 함유된 S의 영향과 관계가 있다. S는 용융유리에서 +6, +4, 0 그리고 −2의 원자가 상태로 존재할 수 있는데,[15] S만을 단독 함유한 soda-lime-silica 용융유리를 대상으로 0~−800 mV범위에서 수행한 SWV 측정에 따르면 동일한 potential범위 내에 두 개의 peak가 나타나며 이 peak들은 S^{4+}/S^0와 S^0/S^{2-}에 의한 것이라고 보고하고 있다.[16,17] 비록 CRT유리의 조성은 다르지만 soda-lime-silica 유리에서 보고된 S의 redox 반응에 의한 peak의 위치는 CRT유리의 Zn과 Sb의 peak 위치와 거의 유사하다. 따라서 공업용 원료에 불순물로 혼입된 S에 의한 peak이 Zn과 Sb의 peak와 겹쳐지면서 peak의 위치를 이동시키고 폭을 넓히고 shoulder를 형성시킨 것으로 설명할 수 있다. 이는 향후에 S를 단독으로 함유한 CRT유리에 대한 voltammetry 조사를 통해 확인해 볼 필요가 있다.

4.2. Redox반응의 방향 및 열역학 data

Table 1에는 단독으로 함유된 다가이온에 대해서,[13,14] Table 2에는 본 연구에서 수행한 두 개 이상의 다가이온이 함유된 CRT유리에 대해서 SWV 측정에 의해 조사된 Sb^{3+}/Sb^0, Fe^{3+}/Fe^{2+}, Zn^{2+}/Zn^0 및 Ti^{2+}/Ti^0에 기인한 여러 온도에서의 peak potential(E_P)과 enthalpy 및 entropy를 나타내었다. Table 2의 Sb+Fe에서 Sb^{3+}/Sb^0에 대한 E_P를 같은 온도에서 동일한 농도의 Sb만을 각각 함유하고 있는 Table 1의 E_P와 비교해 보면 값이 음의 방향으로 약간 증가함을 알 수 있다. 따라서 Sb는 단독으로 존재할 때와 비교해서 상대적으로 환원되는 방향으로 이동할 것이다. 또한, Table 2의 Sb+Zn, Sb+Ce+Ti+Zn에 대한 E_P를 다가이온을 단독으로 함유한 경우의 Table 1과 비교해 보면 Zn^{2+}/Zn^0 peak 위치는 양의 방향으로 이동되고 Sb^{3+}/Sb^0 peak 위치는 음의 방향으로 이동하였다. 즉, Zn은 Sb의 redox 반응에 Fe보다 강하게 영향을 미치는 것으로 보인다. 따라서 여러 다가이온이 공존하는 경우 반응 평형상태는 Sb의 경우 환원되는 방향으로, Zn의 경우 단독으로 존재할 경우와 비교하여 상대적으로 산화되는 방향으로

Table 1. Peak Potential (E_p) and Enthalpy (ΔH^0), Entropy (ΔS^0) for Fe^{3+}/Fe^{2+}, Sb^{3+}/Sb^0 and Zn^{2+}/Zn^0 in CRT Glass Melts Containing Single Polyvalent Ion[13, 14]

Redox pair	E_p(mV)					ΔH^0 (kJ·mole^{-1})	ΔS^0 (J·mole^{-1}K^{-1})
	1673 K	1573 K	1473 K	1373 K	1273 K		
Fe^{3+}/Fe^{2+}	−328	−338	−432	−490	−516	108	45
Sb^{3+}/Sb^0	−156	−184	−228	−258	−310	213	103
Zn^{2+}/Zn^0	−460	−514	−558	−600	−656	243	92

Table 2. Peak Potential (E_p) and Enthalpy (ΔH^0), Entropy (ΔS^0) for Fe^{3+}/Fe^{2+}, Sb^{3+}/Sb^0, Zn^{2+}/Zn^0 and Ti^{2+}/Ti^0 in CRT Glass Melts Containing Different Polyvalent Ions

Redox pair		E_p(mV)					ΔH^0 (kJ·mole^{-1})	ΔS^0 (J·mole^{-1}K^{-1})
		1673	1573	1473	1373	1273		
Fe+Sb	Sb^{3+}/Sb^0	−146	−196	−236	−268	−292	220	104
	Fe^{3+}/Fe^{2+}	–	–	–	–	–	–	–
Sb+Zn	Sb^{3+}/Sb^0	−172	−198	−244	−270	−288	197	87
	Zn^{2+}/Zn^0	−442	−500	−544	−596	−640	247	95
Sb+Ce+Ti+Zn	Sb^{3+}/Sb^0	−172	−196	−230	−256	−274	178	76
	Zn^{2+}/Zn^0	−466	−506	−554	−604	−650	243	91
	Ti^{2+}/Ti^0	−760	−770	−786	–	–	191	25
*IRM	Sb^{3+}/Sb^0	−184	−216	−240	−262	–	180	74
	Zn^{2+}/Zn^0	−396	−460	−520	−582	−632	270	115
	Ti^{2+}/Ti^0	−672	−744	−786	–	–	316	110

*IRM: Industrial Raw Materials

이동할 것이다.

S가 불순물로 함유된 IRM을 제외한 E_P와 절대온도간의 직선적인 관계를 이용하여 식 (4)에 의거 산출한 Table 2의 반응 enthalpy(ΔH^0) 및 entropy(ΔS^0)의 값을 단독으로 다가이온을 함유한 Table 1의 값과 비교해 보면, Fe+Sb에서는 거의 변화가 없으나 Sb+Zn 및 Sb+Ce+Ti+Zn에서는 Sb^{3+}/Sb^0에 대한 ΔH^0 및 ΔS^0 값에 있어 상당한 변화가 있음을 나타내고 있다. 따라서 Sb^{3+}/Sb^0 환원반응에 있어 E_P와 ΔH^0 및 ΔS^0에 미치는 Zn의 긍정적인 영향을 파악할 수 있다.

5. 결 론

Sb, Ce, Fe, Zn, Ti를 조합하여 두 개 이상의 다가이온을 함유하고 있는 alkali-alkaline earth-silica계 CRT유리를 대상으로 Square Wave Voltammetry 측정을 수행하였다. Voltammogram을 근거로 관찰한 이온간의 상호작용은 Sb와 Zn이 공존하는 경우 가장 강하였으며, Ti는 거의 영향을 미치지 못하였다. Peak potential의 온도의존성에 의거하여 산출한 각 다가이온의 반응 enthalpy(ΔH^0) 및 entropy (ΔS^0)의 값도 역시 동일한 경향을 나타내었다.

Acknowledgement

이 논문은 2006년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2006-000-10252-0)

REFERENCES

1. C. R. Bamford, "Color Generation and Control in Glass," pp. 77-87, Elsevier Scientific Publishing Co. 1977.
2. Annemieke Wondergem-de Best, "Redox Behavior and Fining of Molten Glass," pp. 43-70, Dissertation of Eindhoven Uni. 1994.
3. H. Bach, F. Baucke, and D. Krause, "Electrochemistry of Glasses and Glass Melts, Including Glass Electrodes," pp. 269-300 Springer, 2001.
4. C. Ruessel, R, Kohl, and H. Schaeffer, "Interaction between Oxygen Activity of Fe_2O_3 Doped Soda-lime-silica Glass Melts and Physically Dissolved Oxygen," *Glastech. Ber.* **61** [8] 209-13 (1988).
5. O. Lafroukhi, J. Hertz, J. P. Hilger, and G. Cornier, "Electrochemical Measurement of Oxygen Activity in Lead Glass by Means of a Stabilized ZrO_2 Sensor, Part 2. Determination of the Equilibrium Constants in the Redox Systems Arsenic and Antimony," *Glastech. Ber.* **64** [11] 281-90 (1991).
6. M. Yamashita and H. Yamanaka, "Oxygen Activity Change in Soda-lime-silica Glass Melts with or without Refining Agent," *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **70** [12] 371-74 (1997).
7. C. Ruessel and E. Freude, "Voltammetric Studies of the Redox Behaviour of Various Multivalent Ions in Soda-lime-silica Glass Melts," *Phys. Chem. Glasses* **30** [2] 62-8 (1989).
8. C. Ruessel, "The Electrochemical Behavior of Some Polyvalent Elements in a Soda-lime-silica Glass Melts," *J. Non-Cryst. Solid.* **119** 303-09 (1990).
9. O. Claussen, C. Ruessel, and A. Matthai, "Electrochemical Studies on the Fining of Glass," pp. 57-64, Proceeding of IV ESG Conference on Glass Science and Technology, Vaexjoe, Sweden, June 9-12 1997.
10. S. Gerlach, O. Claussen, and C. Ruessel, "A Voltammetric Study on the Thermodynamics of the Fe^{3+}/Fe^{2+}-Equilibrium in Alkali-lime-alumosilicate Melts," *J. of Non-Crystalline Solids* **248** 92-8 (1999).
11. G. von der Goenna and C. Ruessel, "Redox Equilibria of Polyvalent Elements in Binary Na_2OxSiO_2 Melts," *Glastech. Ber, Glass Sci. Technol.* **73** [4] 105-10 (2000).
12. C. Ruessel, "Electrochemical Study on the Redox Behavior of Selenium-containing Soda-lime-silica Melts," *Glastech. Ber, Glass Sci. Technol.* **74** [1] 1-5 (2001).
13. K. D. Kim, Y. J. Kim, H. S. Jung, and Y. H. Kim, "Voltammetric Approach to Redox Behavior of Various Elements in CRT Glass Melts," Proceeding of the XI International Conference on the Physics of non-Crystalline Solids, Rhodes, Greece, Oct. 25 –Nov. 2, 2006.
14. H.-S. Jung, K.-D. Kim, H.-K. Kim, and Y.-H. Kim, "Redox equilibrium of antimony by square wave voltammetry method in CRT display glass melts," *J. Kor. Ceram. Soc.* **44** [1] 1-5 (2007).
15. R. G. C. Beerkens and K. Kahl, "Chemistry of Sulphur in Soda-lime–silica Melts," *Phys. Chem. Glasses* **43** 189-98 (2002).
16. T. Kordon, C. Rssel, and E. Freude, "Voltammetric Investigations in Na_2SO_4-Refined Soda-lime-silica Glass Melts," *Glastech. Ber.*, **63** [8] 213-18 (1990).
17. C. Clauben and C. Russel, "Voltammetry in a Sulfur and Iron-containing Soda-lime-silica Glass Melt," *Glastech. Ber. Glass Sci. Techno.*, **70** [8] 231-37 (1997).