

鉛フリー光学ガラスとしての SnO-B₂O₃ ガラスの光学特性崎田真一^{1*}・難波徳郎²・三浦嘉也²¹岡山大学環境管理センター, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1²岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

(平成 20 年 10 月 27 日受理)

Studies on optical properties of SnO-B₂O₃ glasses as lead-free glassesShinichi Sakida^{1*}, Tokuro Nanba² and Yoshinari Miura²Environmental Management Center, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530, Japan¹

Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama

University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530, Japan²

Abstract: The preparation of SnO-B₂O₃ and SnO-SiO₂ glasses by melting in Ar atmosphere was performed. The prepared SnO-B₂O₃ glasses were large enough to measure optical properties whereas the vitrification in SnO-SiO₂ system was very difficult. PbO-B₂O₃ and BiO_{1.5}-B₂O₃ glasses were also prepared for comparison with SnO-B₂O₃ glasses. The densities, glass transition temperatures, and optical properties such as refractive indices, dispersion, and transmission spectra of SnO-B₂O₃, PbO-B₂O₃, and BiO_{1.5}-B₂O₃ glasses were measured. On the basis of the obtained results, the potential for SnO-B₂O₃ glasses as lead-free glasses is particularly discussed from the viewpoint of optical properties.

Key words: SnO-B₂O₃ glasses, Lead-free glasses, Refractive indices, Dispersion, Transmittance, Optical properties

1. 緒言

PbO をベースとする鉛ガラスは高赤外透過性、高屈折率、高電気抵抗、高密度、低融点かつ化学的耐久性および加工性に優れていることから、光学ガラス、封着(はんだ)ガラス、X線・放射線遮断ガラス等に幅広く用いられている[1-3]。しかしながら近年、環境問題への関心が高まり、鉛が環境に悪影響を及ぼす可能性が指摘され世界的に脱鉛化の動きが進んでいる。鉛ガラスにおいても、廃鉛ガラス、ガラス加工段階で生じる研磨屑、汚泥からの鉛成分の溶出に伴う環境汚染の懸念があるため、環境対策の点から鉛ガラスの代替品が探索されている[1,2]。

周期表では、錫(Sn)は鉛(Pb)と同族で1つ上の周期にあり、SnO ベースガラス中の Sn²⁺イオンは PbO ベースガラス中の Pb²⁺イオンと同様に三方錐または正方錐構造をとると報告されている[4]。従って、SnO ベースガラスは PbO ベースガラスと類似した性質を持つと考えられ、しかも無害であることから、鉛

フリーガラス候補の1つと考えられている。しかし現状では、研究例が少ないためにガラス系、ガラス化範囲すら殆ど明らかにされておらず、SnO ベースガラス自体よく分かっていない状態である。それでも近年、SnO ベースガラスは、低融性ガラスの用途で鉛代替の可能性が期待されており[5]、また、リチウム二次電池の高容量負極として機能する事が報告されている[6,7]。最近では、SnO-SiO₂系、SnO-B₂O₃系、SnO-GeO₂系ガラス等 SnO ベースガラスの構造および密度、ガラス転移温度などの基礎物性に関する研究が行われているものの[4,5,8-18]、光学的性質は殆ど報告されていない。

SnO ベースガラスは、空気中で溶融中、融液中の Sn イオンが空気中の酸素と反応して、ガラス化が比較的容易な2価から4価に変化するため、空気中での試料作製が困難であるという PbO ベースガラスでは見られない欠点がある。筆者等はこの欠点を克服するために、加熱時に分解して CO₂ を発生する SnC₂O₄ 試薬を用い、直径 1.2 cm のアルミナ製タンマン管を用いて融液が空気と接触する面積を低くする

*連絡先, Corresponding author

ことにより、SnO-GeO₂系でガラスの作製に成功した[19]。しかし、SnO-B₂O₃系、SnO-SiO₂系ガラスについてはこの方法では作製できなかった。そこで、本研究では、基本的なガラス系でありながら未だ詳細な光学的性質が明らかにされていない SnO-B₂O₃系、SnO-SiO₂系ガラスの作製をアルゴン雰囲気下で行い、作製できたガラスについて屈折率、分散、透過率、密度、ガラス転移温度等の光学的性質を中心とした物性を明らかにし、SnOをPbOまたはBiO_{1.5}で置換したPbO、Bi₂O₃ベースガラスと比較して鉛フリー光学ガラスとしての可能性を検討した。

2. 実験

SnO、B₂O₃、SiO₂を出発原料として、アルゴン雰囲気下で熔融急冷法によりxSnO·(100-x)B₂O₃、xSnO·(100-x)SiO₂ガラス(x=20, 30, 40, 50, 60, 70, 75)(mol%)の作製を試みた。よく混合したバッチ10gをアルミナ坩堝を用いて、SnO-B₂O₃系は1100~1200°C、SnO-SiO₂系は1200~1300°Cで20分熔融した後、融液を真鍮板上に流し出してプレス急冷を行った。また、SnO-B₂O₃系ガラスについてはプレス急冷後、ガラス転移温度付近で1時間アニールした。その後厚さ約1mmになるように両面鏡面研磨を行うことにより、光学測定用試料を作製した。

SnO-B₂O₃系ガラスの物性と比較するため、SnOをPbO、BiO_{1.5}で置換したPbO-B₂O₃、BiO_{1.5}-B₂O₃系ガラスを空气中で作製した。PbO-B₂O₃、BiO_{1.5}-B₂O₃系ガラスについては、出発原料PbO、Bi₂O₃、B₂O₃をよく混合したバッチ10gを金坩堝を用いて、900°Cで30分熔融後、真鍮板上に流し出してプレス急冷を行った。両ガラス系ともプレス急冷後、ガラス転移温度付近で1時間アニールし、厚さ約1mmになるように両面鏡面研磨を行うことにより、光学測定用試料を作製した。

作製したガラスについて、ケロシンを浸液としてアルキメデス法により密度測定、理学電機Thermoflex TAS 300 TG 8110D TG-DTAを用いて昇温速度10K/minの条件でDTA測定を行った。プリズムカップラー法により473、632.8、983.1、1548nmの4波長にて屈折率測定(Metricon社製Model 2010プリズムカップラー)、(株)日本分光製V-570型紫外可視分光光度計を用いて190~2500nmの波長領域で透過スペクトル測定を行った。

3. 結果と考察

xSnO·(100-x)B₂O₃ガラスではx=20~75の範囲で光学測定可能な大きさのガラスが作製できた。それに対し、xSnO·(100-x)SiO₂ガラスでは、融液の粘度が非

Table 1 Densities (ρ), glass transition temperatures (T_g), and colors of xSnO·(100-x)B₂O₃, xPbO·(100-x)B₂O₃ (x = 20, 30, 40, 50, 60, 70 and 75) and xBiO_{1.5}·(100-x) B₂O₃ (x = 50, 60, 70 and 75) glasses.

Glass composition	ρ / gcm ⁻³	T_g / °C	Color
20SnO·80B ₂ O ₃	2.519	372.1	Colorless
30SnO·70B ₂ O ₃	2.875	400.9	Colorless
40SnO·60B ₂ O ₃	3.219	417.6	Colorless
50SnO·50B ₂ O ₃	3.467	403.8	Pale yellow
60SnO·40B ₂ O ₃	3.714	393.3	Yellow
70SnO·30B ₂ O ₃	3.960	359.2	Yellow
75SnO·25B ₂ O ₃	4.126	344.4	Yellow

20PbO·80B ₂ O ₃	3.345	447.3	Colorless
30PbO·70B ₂ O ₃	4.163	453.4	Colorless
40PbO·60B ₂ O ₃	4.922	436.8	Colorless
50PbO·50B ₂ O ₃	5.662	382.7	Pale yellow
60PbO·40B ₂ O ₃	6.291	338.1	Pale yellow
70PbO·30B ₂ O ₃	6.922	292.3	Yellow
75PbO·25B ₂ O ₃	7.177	265.8	Yellow

50BiO _{1.5} ·50B ₂ O ₃	5.735	431.3	Pale yellow
60BiO _{1.5} ·40B ₂ O ₃	6.520	421.4	Pale yellow
70BiO _{1.5} ·30B ₂ O ₃	7.166	364.2	Yellow
75BiO _{1.5} ·25B ₂ O ₃	7.520	353.4	Yellow

常に高く、ほとんど流れ出なかった。また流れ出た少量の融液を急冷しても大部分結晶化してしまい、ガラスは作製できなかった。

$x\text{PbO} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスでも $x = 20 \sim 75$ の範囲で光学測定可能な大きさのガラスが作製できた。それに対し、 $x\text{BiO}_{1.5} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスでは $x = 50 \sim 75$ の範囲でしか光学測定可能な大きさのガラスが作製できず、それより低い $x\text{BiO}_{1.5}$ 量では白く濁り光学測定できなかった。

各ガラスの密度(ρ)、ガラス転移温度(T_g)、色をTable 1に示す。 $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスはSnO、PbO量の増加につれて無色から薄い黄色を経て黄色にまで変化した。 $\text{BiO}_{1.5}-\text{GeO}_2$ 系ガラスは $\text{BiO}_{1.5}$ 量の増加につれて薄い黄色から黄色まで変化した。いずれのガラス系もSnO、PbO、 $\text{BiO}_{1.5}$ 量の増大に伴って色が濃くなった。

いずれのガラス系もSnO、PbO、 $\text{BiO}_{1.5}$ 量の増加と共に、密度は単調増加した。 $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiO}_{1.5}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの密度は、それぞれ2.5~4.1、3.3~7.2、5.7~7.5 g/cm^3 であった。同じSnO、PbO、 $\text{BiO}_{1.5}$ 量における $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの密度は、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiO}_{1.5}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスのものに比べて小さかった。また、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ と $\text{BiO}_{1.5}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの密度は $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の方が少し小さいがすべての組成で似た値をとっていた。これは、周期表において錫は鉛と

同族で1つ上の周期に位置するのに対し、ビスマスは鉛の右隣に位置しているためであると考えられる。これらの結果より、X線・放射線遮断ガラスのように高密度が要求される用途では、SnOベースガラスは鉛ガラスに匹敵する効果を挙げることは難しく、鉛フリーガラスとして用いるのは苦しいと考えられる。この用途にはむしろ Bi_2O_3 ベースガラスの方が適しているといえる。

$\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの T_g は、SnO量の増加につれて20~40mol%では372.1°Cから417.6°Cまで増大し、40~75mol%では417.6°Cから344.4°Cまで減少した。 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスではPbO量の増加につれて447.3°Cから265.8°Cまで約180°C減少した。 $\text{BiO}_{1.5}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの T_g は、 $\text{BiO}_{1.5}$ 量の増加につれて431.3°Cから353.4°Cまで約80°C単調減少した。50mol%以上の同じSnO、PbO、 $\text{BiO}_{1.5}$ 量を含むガラスで比較すると、 T_g は $\text{PbO} < \text{SnO} < \text{BiO}_{1.5}$ の順になった。重金属を多量に含ませた場合は $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスが最も低融性であるが、 $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスは $\text{BiO}_{1.5}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスよりは低融性であった。SnO、PbO量が少ない場合はむしろ $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの方が T_g が低いので、SnOベースガラスは少ないSnO量でPbOベースガラスに匹敵する低融性を持つことが期待でき、低融性鉛フリーガラスとして有望であると考えられる。

各ガラスの473, 632.8, 983.1, 1548 nmでの屈折率

Table 2 Refractive indices at wavelengths of 473, 632.8, 983.1 and 1548 nm (n_{473} , $n_{632.8}$, $n_{983.1}$ and n_{1548} , respectively) and Abbe numbers of $x\text{SnO} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{PbO} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 20, 30, 40, 50, 60, 70$ and 75) and $x\text{BiO}_{1.5} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 50, 60, 70$ and 75) glasses.

Glass composition	n_{473}	$n_{632.8}$	$n_{983.1}$	n_{1548}	Abbe number
20SnO-80B ₂ O ₃	1.5974	1.5814	1.5690	1.5586	39.1
30SnO-70B ₂ O ₃	1.6687	1.6466	1.6307	1.6190	31.3
40SnO-60B ₂ O ₃	1.7409	1.7140	1.6938	1.6813	28.1
50SnO-50B ₂ O ₃	1.8054	1.7698	1.7452	1.7319	23.0
60SnO-40B ₂ O ₃	1.8776	1.8312	1.8008	1.7853	19.1
70SnO-30B ₂ O ₃	1.9650	1.9032	1.8650	1.8479	15.7
75SnO-25B ₂ O ₃	2.0304	1.9560	1.9116	1.8916	13.9

20PbO-80B ₂ O ₃	1.6504	1.6345	1.6221	1.6109	43.0
30PbO-70B ₂ O ₃	1.7364	1.7153	1.6992	1.6870	36.2
40PbO-60B ₂ O ₃	1.8292	1.8005	1.7800	1.7667	29.8
50PbO-50B ₂ O ₃	1.9225	1.8847	1.8582	1.8441	24.8
60PbO-40B ₂ O ₃	2.0212	1.9700	1.9356	1.9192	20.1
70PbO-30B ₂ O ₃	2.1423	2.0711	2.0262	2.0062	16.1
75PbO-25B ₂ O ₃	2.1997	2.1179	2.0679	2.0462	14.7

50BiO _{1.5} -50B ₂ O ₃	1.9920	1.9439	1.9136	1.8968	21.1
60BiO _{1.5} -40B ₂ O ₃	2.1148	2.0562	2.0175	1.9988	19.2
70BiO _{1.5} -30B ₂ O ₃	2.2334	2.1570	2.1094	2.0879	16.2
75BiO _{1.5} -25B ₂ O ₃	2.3059	2.2176	2.1638	2.1402	14.8

n_{473} , $n_{632.8}$, $n_{983.1}$, n_{1548} 、アッペ数の結果をTable 2に示す。アッペ数とは、分散(光の波長による屈折率の変化)の度合いを表すパラメーターであり、アッペ数の値が小さいほど分散は大きくなる。アッペ数は次式により求められる。

$$V_d = \frac{(n_d - 1)}{(n_F - n_c)}$$

ここで n_d , n_F , n_c はそれぞれ波長587.6, 486.1, 656.3 nmでの屈折率である。いずれのガラス系においても波長が短くなるにつれて屈折率は増加した。SnO, PbO, BiO_{1.5}含有量が増加するにつれて、どの波長でも屈折率はほぼ直線的に増加した。同じ波長、同じSnO, PbO, BiO_{1.5}含有量で比較すると、屈折率はSnO-B₂O₃系 < PbO-B₂O₃系 < BiO_{1.5}-B₂O₃系の順であった。SnO-GeO₂系ガラスでは、高SnO含有ガラスで短波長のときに、同じSnO, PbO, BiO_{1.5}含有量でPbO-GeO₂, BiO_{1.5}-GeO₂系ガラスを上回る屈折率を示したが[19]、今回のSnO-B₂O₃系ガラスではそのような現象は見られなかった。それぞれ各ガラス系における473 nmでの屈折率の組成依存性を代表としてFig. 1に示す。

各ガラス系におけるアッペ数の組成依存性をFig. 2に示す。約14~43の広い範囲の値をとっていることが分かる。SnO, PbO, BiO_{1.5}量が増加するにつれて、アッペ数は単調減少、即ち分散は単調増加した。同じSnO, PbO, BiO_{1.5}量で比較すると、アッペ数は50mol%ではPbO-B₂O₃系 > SnO-B₂O₃系 > BiO_{1.5}-B₂O₃系、60mol%ではPbO-B₂O₃系 > BiO_{1.5}-B₂O₃系 > SnO-B₂O₃系、70mol%以上では、BiO_{1.5}-B₂O₃系 > PbO-B₂O₃系 > SnO-B₂O₃系の順になった。これより

SnO量が増大するにつれて、他の2つのガラス系に比べて高分散化していることが分かる。また、SnO-B₂O₃系ガラスはSnO, PbOが20~75mol%の広い範囲でPbO-B₂O₃系よりもアッペ数が低く、高分散であった。SnO-GeO₂系ガラスがPbO-GeO₂, BiO_{1.5}-GeO₂系ガラスをはるかに上回る高分散性を示したのに対し[19]、今回のB₂O₃系ガラスでは、SnO-B₂O₃系は高分散性ではあるが、いずれのガラス系でも分散にあまり大きな差は見られず、特に高SnO, PbO, BiO_{1.5}含有ガラスではその差は非常に小さかった。これは、ガラス中の重金属原子、特にSn原子周辺の局所構造がB₂O₃系とGeO₂系とで異なっていることに起因しているのではないかと考えられるが、この原因の解明にはガラス構造のさらなる研究が必要であろう。

Fig. 3, 4, 5にSnO-B₂O₃, PbO-B₂O₃, BiO_{1.5}-B₂O₃系ガラスの透過スペクトルをそれぞれ示す。透過率は約600~2500 nmの範囲で約80~90%であり、SnO-B₂O₃系 > PbO-B₂O₃系 > BiO_{1.5}-B₂O₃系の順で高くなった。SnO-B₂O₃系ガラスでは約500 nm以下、PbO-B₂O₃, BiO_{1.5}-B₂O₃系ガラスも約450 nm以下で急激に透過率が減少し始め最終的にほとんど0%になった。SnO, PbO, BiO_{1.5}量が増加するにつれて吸収端は長波長側にシフトした。また、SnO-B₂O₃系ガラスはPbO-B₂O₃, BiO_{1.5}-B₂O₃系ガラスと比較して、長波長側に吸収端を持っていた。SnO-B₂O₃系ガラスがPbO-B₂O₃, BiO_{1.5}-B₂O₃系ガラスに匹敵するあるいはそれを上回る大きい分散を持つのはこのためだと考えられる。

高屈折率高分散が要求される光学系には、昔から鉛ガラスが使われてきた。SnO-B₂O₃系ガラスは、PbO-B₂O₃系ガラスよりも少し屈折率は低い、逆に分散は高かった。また透過率もPbO-B₂O₃系ガラスより少し高かった。従って、SnOベースガラスは高屈

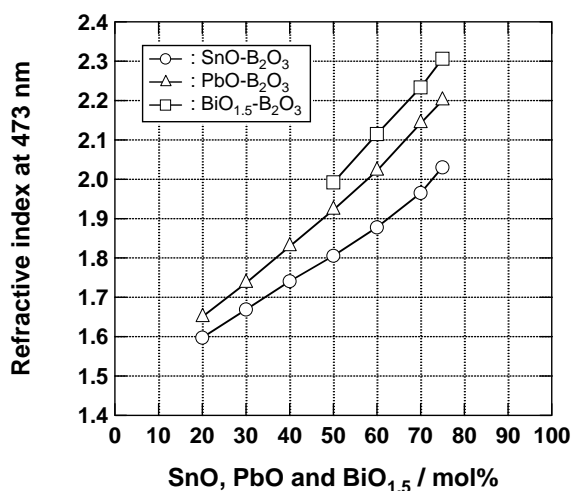


Fig. 1 Dependence of refractive indices at 473 nm on SnO, PbO and BiO_{1.5} content in SnO-B₂O₃, PbO-B₂O₃ and BiO_{1.5}-B₂O₃ glasses.

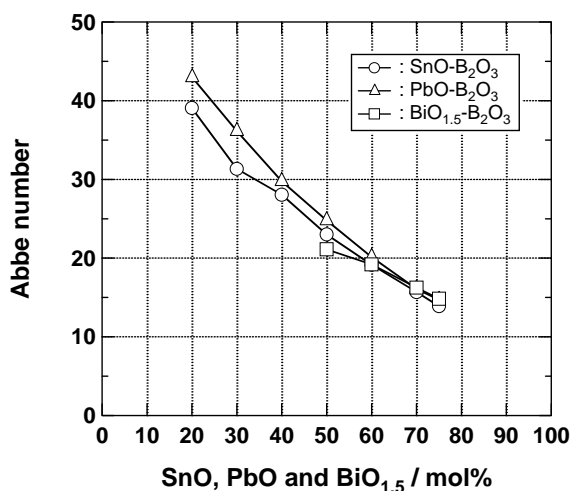


Fig. 2 Dependence of Abbe numbers on SnO, PbO and BiO_{1.5} content in SnO-B₂O₃, PbO-B₂O₃ and BiO_{1.5}-B₂O₃ glasses.

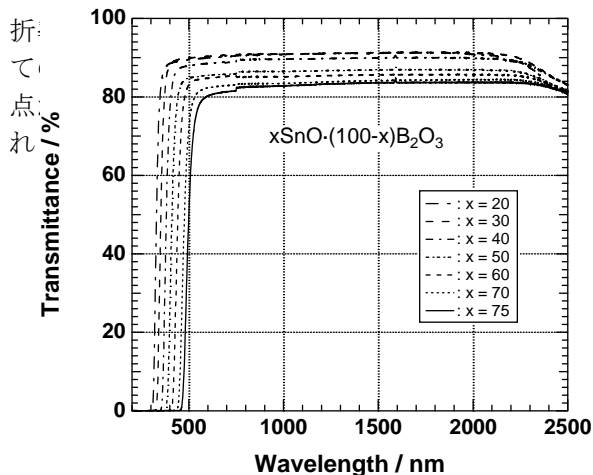


Fig. 3 Transmission spectra of $x\text{SnO}\cdot(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses ($x = 20, 30, 40, 50, 60, 70$ and 75).

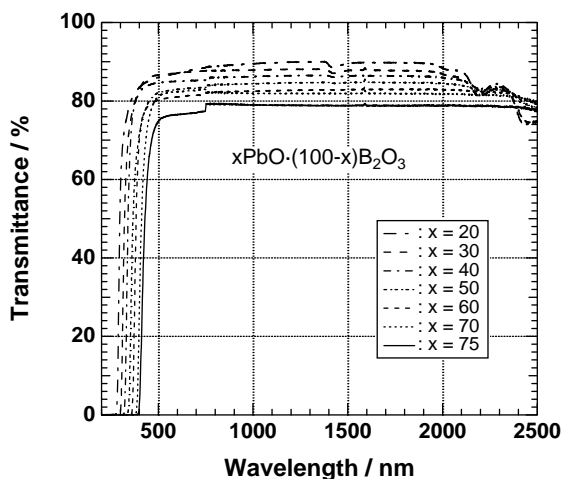


Fig. 4 Transmission spectra of $x\text{PbO}\cdot(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses ($x = 20, 30, 40, 50, 60, 70$ and 75).

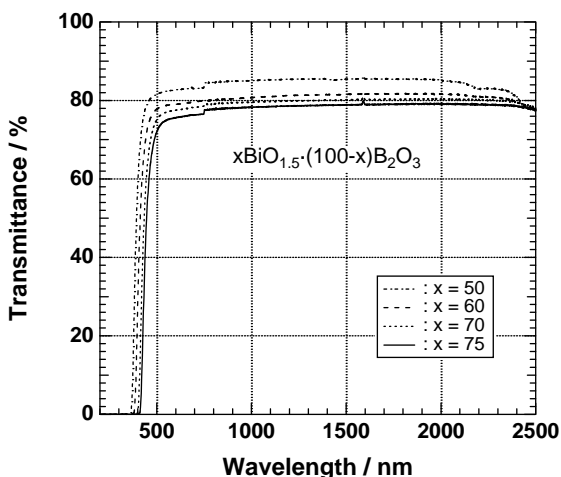


Fig. 5 Transmission spectra of $x\text{BiO}_{1.5}\cdot(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses ($x = 50, 60, 70$ and 75).

4. 結 論

- (1) SnO、PbO、BiO_{1.5}含有量が増加するにつれて、どの波長でも屈折率はほぼ直線的に増加した。SnO、PbO、BiO_{1.5}を多量に含有したガラスは、2を超える高い屈折率を示した。同じ波長、同じ SnO、PbO、BiO_{1.5}含有量で比較すると、屈折率は SnO-B₂O₃系 < PbO-B₂O₃系 < BiO_{1.5}-B₂O₃系の順であった。
- (2) SnO、PbO、BiO_{1.5}含有量が増加するにつれて、分散は単調に増加した。SnO、PbO、BiO_{1.5}を多量に含有したガラスは、いずれも高分散ガラスであった。SnO-B₂O₃系ガラスは PbO-B₂O₃系、BiO_{1.5}-B₂O₃系よりも高分散であったが、ガラス系における分散の差は小さかった。
- (3) SnO-B₂O₃、PbO-B₂O₃、BiO_{1.5}-B₂O₃系ガラスの透過率は約 600～2500 nm の範囲でいずれも約 80～90% を示し、SnO-B₂O₃系 > PbO-B₂O₃系 > BiO_{1.5}-B₂O₃系の順で高くなった。
- (4) SnO-B₂O₃系ガラスの吸収端は PbO-B₂O₃、BiO_{1.5}-B₂O₃系ガラスよりも長波長側であった。SnO、PbO、BiO_{1.5}量が増加するにつれて吸収端は長波長側にシフトした。
- (5) SnO ベースガラスは特に高屈折率高分散が要求される場面で鉛フリーガラスとしての役割を十分に果たすと考えられ、光学特性の観点から鉛フリーガラスとして有望であると考えられる。

参考文献

1. 寺井良平, 鉛ガラスから鉛を除く(1), マテリアルインテグレーション, **17** (1), 51 (2004).
2. 寺井良平, 鉛ガラスから鉛を除く(2), マテリアルインテグレーション, **17** (2), 55 (2004).
3. W. H. Dumbaugh and J. C. Lapp, Heavy-metal oxide glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2315 (1992).
4. J. F. Bent, A. C. Hannon, D. Holland, and M. M. A. Karim, The structure of tin silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **232-234**, 300 (1998).
5. R. Morena, Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits, *J. Non-Cryst. Solids*, **263&264**, 382 (2000).
6. Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, and T. Miyasaka, Tin-based amorphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material, *Science*, **276**, 1395 (1997).
7. I. A. Courtney and J. R. Dahn, Key factors controlling the reversibility of the reaction of lithium with SnO₂ and Sn₂BPO₆ glass, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2943 (1997).
8. K. F. E. Williams, C. E. Johnson, J. A. Johnson, D. Holland, and M. M. Karim, Mössbauer spectra of tin in binary Si-Sn oxide glasses, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 9485 (1995).
9. M. M. Karim and D. Holland, Physical properties of glasses in the system SnO-SiO₂, *Phys. Chem. Glasses*, **36**, 206 (1995).
10. C. Gejke, J. Swenson, R. G. Delaplané, and L. Börjesson, Neutron diffraction study of microscopic structure of SnB₂O₄ glass, *Phys. Rev.*, **B65**, 212201 (2002).
11. A. Hayashi, M. Nakai, M. Tatsumisago, T. Minami, Y. Himei, Y. Miura, and M. Katada, Structural investigation of

- SnO-B₂O₃ glasses by solid-state NMR and X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids*, **306**, 227 (2002).
12. D. Holland, M. E. Smith, I. J. F. Poplett, J. A. Johnson, M. F. Thomas, and J. Bland, Tin germanate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295**, 175 (2001).
 13. É. Bekaert, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit, and B. Revel, Structure and properties of $x\text{SnO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, *C. R. Chimie*, **7**, 377 (2004).
 14. J. A. Johnson, C. E. Johnson, D. Holland, A. Sears, J. F. Bent, P. G. Appleyard, M. F. Thomas, and A. C. Hannon, Ternary alkali stannosilicate glasses: a Mössbauer and neutron diffraction study, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 213 (2000).
 15. A. Sears, D. Holland, and M. G. Dowsett, Physical properties of stannosilicate glasses, *Phys. Chem. Glasses*, **41**, 42 (2000).
 16. C. Gejke, E. Zanghellini, J. Swenson, and L. Börjesson, Microscopic structure of tin-borate and tin-boratephosphate glasses, *J. Power Sources*, **119-121**, 576 (2003).
 17. A. Hayashi, M. Nakai, M. Tatsumisago, and T. Minami, Structure and properties of glasses in the system Li₂O-SnO-B₂O₃, *C. R. Chimie*, **5**, 751 (2002).
 18. M. H. Bhat, F. J. Berry, J. Z. Jiang, and K. J. Rao, Structure and red-ox chemistry of tin in SnO-NaPO₃ pseudo-binary glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **291**, 93 (2001).
 19. 崎田真一, 増田紘一, 難波徳郎, 三浦嘉也, SnO ベースガラスの鉛代替光学ガラスへの応用の検討, *環境制御*, **28**, 28 (2006).

謝 辞

本研究は財団法人ウエスコ学術振興財団の助成を受けて行われた。ここに謝意を表します。