

論 文

SnO ベースガラスの鉛代替光学ガラスへの応用の検討

崎田真一^{1*}・増田紘一²・難波徳郎²・三浦嘉也²¹岡山大学保健環境センター環境安全部門, 〒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 18 年 12 月 15 日受理)

Studies on optical properties of SnO-based glasses as lead-free glasses

Shinichi Sakida^{1*}, Koichi Masuda², Tokuro Nanba² and Yoshinari Miura²Environmental Management and Safety Section, Health and Environment Center, Okayama University, 3-1-1,
Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530, Japan¹Department 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-SiO₂, SnO-B₂O₃, and SnO-GeO₂ glasses by melting in air was performed. The prepared SnO-GeO₂ glasses were large enough to measure optical properties whereas the vitrification in SnO-SiO₂ and SnO-B₂O₃ systems was difficult. PbO-GeO₂ and BiO_{1.5}-GeO₂ glasses were also prepared for comparison with SnO-GeO₂ glasses. The densities, glass transition temperatures, and optical properties such as refractive indices, dispersion, and transmission spectra of SnO-GeO₂, PbO-GeO₂, and BiO_{1.5}-GeO₂ glasses were measured. On the basis of the results, the potential for SnO-GeO₂ glasses as lead-free glasses is particularly discussed from the viewpoint of optical properties.

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

1. 緒 言

PbO をベースとした鉛ガラスは高赤外透過性, 高屈折率, 高電気抵抗, 高密度, 低融点などの特性をもっており, 加工性に優れかつ比較的高い化学的耐久性をもつことから, 封着(はんだ)ガラス, 光学ガラス, 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つ上の周期に位置する。SnO ベースガラス中の Sn 原子は PbO ベースガラス中の Pb 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ので[4], 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る。また Sn は無害であることから, 鉛代替ガラスの候補の1つになりうると考えられる。しかし, 空気中での熔融による SnO ベースガラスの作製は, Sn²⁺の酸化による結晶化を引き起こしやすく, 一般的に困難である。このため SnO ベースガラスに関する研究例は少なく不明な点が多い。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, SnO-B₂O₃, 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 SnO-SiO₂系ガラスで 589.6 nm での屈折率が報告されているに過ぎない[9]。

SnO ベースガラスは一般的に SnO 試薬を用いて, 窒素またはアルゴン雰囲気中で熔融させることにより作製する。しかしこの方法では窒素またはアルゴ

*連絡先, Corresponding author

ン雰囲気にするための設備を必要とするため、空气中で簡単に作製できる方法があればそちらを用いる方が望ましい。実際、SnO 試薬の代わりに SnC₂O₄ 試薬を用いることにより、空气中の熔融で SnO-SiO₂ 系、SnO-GeO₂ 系ガラスを作製した例が報告されている[8,9,12,15]。SnC₂O₄ の熱分解により発生する CO と CO₂ が Sn²⁺ の酸化を防ぎ、ガラス化を可能にしているためと考えられており[12]、SnC₂O₄ 試薬を用いることで空气中での熔融によるガラス化が可能であると考えられる。

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-SiO₂、SnO-B₂O₃、SnO-GeO₂ 系 SnO ベースガラスについて、SnC₂O₄ 試薬を用いた空气中での作製を行った。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代替光学ガラスとしての可能性を検討した。

2. 実験

SnC₂O₄、SiO₂、B₂O₃、GeO₂ を出発原料として、熔融急冷法により空气中で xSnO·(100-x)SiO₂、xSnO·(100-x)B₂O₃、xSnO·(100-x)GeO₂ 系ガラス(x = 30, 40, 50, 60)(mol%) の作製を行った。よく混合したバッチ 10 g をアルミナ坩堝(直径 4.2 cm)、アルミナ製タンマン管(直径 1.2 cm) の二種類の坩堝を用いて、900~1200℃ で 15~30 分熔融した。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-GeO₂ 系ガラスについてはアルミナ製タンマン管で熔融、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 1 mm 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-GeO₂ 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-GeO₂、BiO_{1.5}-GeO₂ 系ガラスを空气中で作製した。PbO-GeO₂ 系ガラスについては、出発原料 PbO、GeO₂ をよく混合したバッチ 10 g をアルミナ坩堝を用いて、900~1100℃ 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。また BiO_{1.5}-GeO₂ 系ガラスについては、出発原料 Bi₂O₃、GeO₂ をよく混合したバッチ 10 g をアルミナ坩堝を用いて、1200℃ で 15 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 1 mm 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 10

K/min の条件で DTA 測定を行った。また、プリズムカプラー法により 473, 632.8, 983.1, 1548 nm の 4 波長にて屈折率測定(Metricon 社製 Model 2010 プリズムカプラー)、(株)日本分光製 V-570 型紫外可視分光光度計を用いて 200~2500 nm 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

直径 4.2 cm のアルミナ坩堝を用いた場合、SnO-SiO₂、SnO-B₂O₃、SnO-GeO₂ 系いずれも一部がガラス化した組成もあったが、光学測定可能な大きさのガラスを得ることができなかった。理由としては以下のことが考えられる。SnC₂O₄ 試薬を使用し空气中の熔融で SnO ベースガラスを作製した過去の報告例では、粉末状のバッチを圧縮してペレット状に成型してから熔融を行っていた[9,12,15]。この状態だと粒子間に空気はほとんどなく、Sn²⁺ の酸化を防ぐことが可能である。しかし本研究では普通の熔融法でも作製可能か否かを確認するために粉末のまま熔融を行ったので、粒子間の空気による Sn²⁺ の酸化が促進されてしまった。このためガラス化が困難となり、光学測定可能な大きさのガラスが得られなかったものと考えられる。

そこで、Sn²⁺ の酸化を抑制する為に、融液と空気の接触面積が少ないアルミナ製タンマン管(直径 1.2 cm) を坩堝に用いた結果、xSnO·(100-x)GeO₂ (x = 30, 40, 50, 60) の組成のみ光学測定可能な大きさのガラス試料を作製することができた。タンマン管内に二酸化炭素を充満させた状態でふたをしてから空气中で熔融すると、SnO-GeO₂ 系では充満させない場合に比べてガラス化が容易になった。これらの結果は、SnO ベースガラスのガラス化を阻んでいるのは空气中の酸素であることを示している。しかし、SnO-SiO₂、SnO-B₂O₃ 系ではアルミナ製タンマン管を用いて二酸化炭素を充満させても十分な大きさのガラスを作製することができなかった。

各ガラスの密度(ρ)、ガラス転移温度(T_g)、色を Table 1 に示す。SnO-GeO₂ 系ガラスは SnO 量の増加につれて薄い黄色から黄色を経て橙色にまで変化した。PbO-GeO₂ 系ガラスはすべての組成で薄い黄色であった。PbO 量の増加に伴い色が少し濃くなった。BiO_{1.5}-GeO₂ 系ガラスは 30, 40 mol% で赤、50, 60 mol% で暗赤色を示した。

いずれのガラス系も SnO、PbO、BiO_{1.5} 量の増加と共に、密度は単調増加した。SnO-GeO₂ 系ガラスの密度は 4~5 g/cm³ で PbO-GeO₂、BiO_{1.5}-GeO₂ 系ガラスの 5~7 g/cm³ に比べて小さい。また、PbO-GeO₂、BiO_{1.5}-GeO₂ 系ガラスでは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

Table 1 Densities (ρ), glass transition temperatures (T_g), and colors of $x\text{SnO}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$, $x\text{PbO}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$ and $x\text{BiO}_{1.5}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$ glasses ($x = 30, 40, 50$ and 60).

Glass composition	ρ / gcm^{-3}	$T_g / ^\circ\text{C}$	Color
30SnO·70GeO ₂	4.174	377.8	Pale yellow
40SnO·60GeO ₂	4.405	368.5	Yellow
50SnO·50GeO ₂	4.582	360.1	Yellow
60SnO·40GeO ₂	4.784	357.4	Orange

30PbO·70GeO ₂	5.624	441.3	Pale yellow
40PbO·60GeO ₂	6.289	412.6	Pale yellow
50PbO·50GeO ₂	6.730	380.0	Pale yellow
60PbO·40GeO ₂	7.219	348.6	Pale yellow

30BiO _{1.5} ·70GeO ₂	5.525	460.6	Red
40BiO _{1.5} ·60GeO ₂	6.035	486.7	Red
50BiO _{1.5} ·50GeO ₂	6.429	479.6	Dark red
60BiO _{1.5} ·40GeO ₂	6.853	458.3	Dark red

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、鉛代替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Bi₂O₃ベースガラスの方が適しているであろう。

SnO-GeO₂系ガラスの T_g はSnO量の増加につれて377.8°Cから357.4°Cまで約20°Cしか単調減少しなかったのに対し、PbO-GeO₂系ガラスではPbO量の増加につれて441.3°Cから348.6°Cまで約100°C単調減少し

た。BiO_{1.5}-GeO₂系ガラスの T_g は、BiO_{1.5}量が40mol%のとき486.7°Cで最高値を示し、60mol%のとき458.3°Cで最低値を示した。BiO_{1.5}-GeO₂系ガラスの T_g は一番低い値でも458.3°Cあり、PbO-GeO₂系ガラスのどの T_g よりも高い。SnO-GeO₂系ガラスの T_g はどの組成でも約360から380°Cで低いが、PbO-GeO₂ガラスの T_g はPbO量に大きく依存し、50mol%以上の高PbO量でないと T_g は400°Cを下回らない。従って、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、低融性鉛代替ガラスとして有望であることがここでも示されたといえる。

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 $x\text{SnO}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$, $x\text{PbO}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$ and $x\text{BiO}_{1.5}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$ glasses ($x = 30, 40, 50$ and 60).

Glass composition	n_{473}	$n_{632.8}$	$n_{983.1}$	n_{1548}	Abbe number
30SnO·70GeO ₂	1.8614	1.8195	1.7909	1.7796	20.6
40SnO·60GeO ₂	1.9655	1.9069	1.8700	1.8531	16.6
50SnO·50GeO ₂	2.0755	1.9988	1.9517	1.9239	13.5
60SnO·40GeO ₂	2.1669	2.0659	2.0114	1.9906	12.3

30PbO·70GeO ₂	1.9359	1.8965	1.8683	1.8537	22.6
40PbO·60GeO ₂	1.9928	1.9458	1.9135	1.8972	20.5
50PbO·50GeO ₂	2.0614	2.0137	1.9747	1.9524	19.2
60PbO·40GeO ₂	2.1464	2.0754	2.0330	2.0100	16.3

30BiO _{1.5} ·70GeO ₂	1.9209	1.8829	1.8559	1.8441	24.4
40BiO _{1.5} ·60GeO ₂	2.0197	1.9705	1.9392	1.9238	21.1
50BiO _{1.5} ·50GeO ₂	2.0708	2.0162	1.9805	1.9636	19.8
60BiO _{1.5} ·40GeO ₂	2.1583	2.0947	2.0523	2.0337	18.3

各ガラスの 473, 632.8, 983.1, 1548 nm での屈折率 n_{473} , $n_{632.8}$, $n_{983.1}$, n_{1548} , アッベ数の結果を Table 2 に示す。アッベ数とは、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、アッベ数の値が小さいほど分散は大きくなる。アッベ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約 1.8–2.2 の高い屈折率を示し、波長が短くなるにつれて屈折率は単調増加した。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。BiO_{1.5}-GeO₂系ガラスの屈折率は、同じ波長、同じ PbO, BiO_{1.5} 含有量で PbO-GeO₂ 系ガラスより少し高いかほぼ同じ値を示した。それに対し、SnO-GeO₂系ガラスの屈折率はほとんどが他の二つのガラス系と比べて少し低い値をとっている。特に長波長で SnO 含有量が低いときに顕著である。しかし、SnO-GeO₂系ガラスの SnO 量増加に伴う屈折率の増加量は、他の二つのガラス系と比べて大きいため、SnO が 50 mol% 以上で 632.8 nm のときは他の二つのガラス系より少しだけ下回る位、473 nm のときは最も高い屈折率を示した。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ベ数の組成依存性を Fig. 2 に示す。約 12–24 の範囲の小さい値をとっているため、いずれのガラスも高分散ガラスといえる。SnO, PbO, BiO_{1.5} 量が増加するにつれて、アッベ数は単調減少、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、アッベ数は BiO_{1.5}-GeO₂ 系 > PbO-GeO₂ 系 > SnO-GeO₂ 系の順になっており、BiO_{1.5}-GeO₂ と PbO-GeO₂ 系間のアッベ数差は小さいが、PbO-GeO₂ と SnO-GeO₂ 系間のアッベ数差はかなり大きい。また SnO, PbO 含有量増加に伴ってアッベ数差は増大した。従って、SnO-GeO₂ 系ガラスは、PbO-GeO₂, BiO_{1.5}-GeO₂ 系ガラスよりも高分散であることが明らかになった。

Fig. 3, 4, 5 に SnO-GeO₂, PbO-GeO₂, BiO_{1.5}-GeO₂ 系ガラスの透過スペクトルをそれぞれ示す。50, 60 mol% BiO_{1.5} 含有 BiO_{1.5}-GeO₂ 系ガラスを除いて、約 700–2500 nm の範囲で約 70–90% の透過率を示した。SnO-GeO₂ 系ガラスでは約 600 nm 以下、PbO-GeO₂ 系ガラスも約 500 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 量が増加するにつれて吸収端は長波長側にシフトした。SnO-GeO₂ 系ガラスは、PbO-GeO₂ 系ガラスと比較して、長波長側に吸収端を持っていることが分かる。

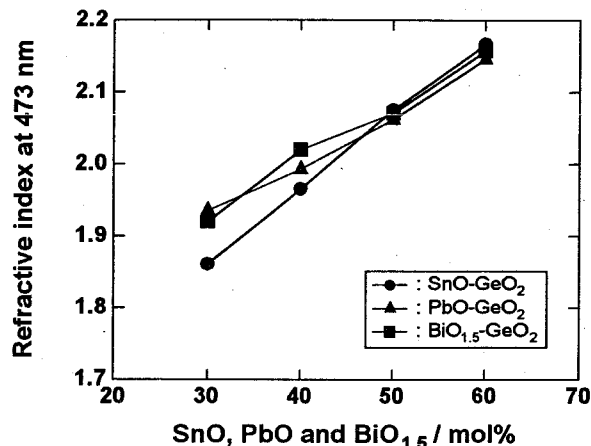


Fig. 1 Dependence of refractive indices at 473 nm on SnO, PbO and BiO_{1.5} content in SnO-GeO₂, PbO-GeO₂ and BiO_{1.5}-GeO₂ glasses.

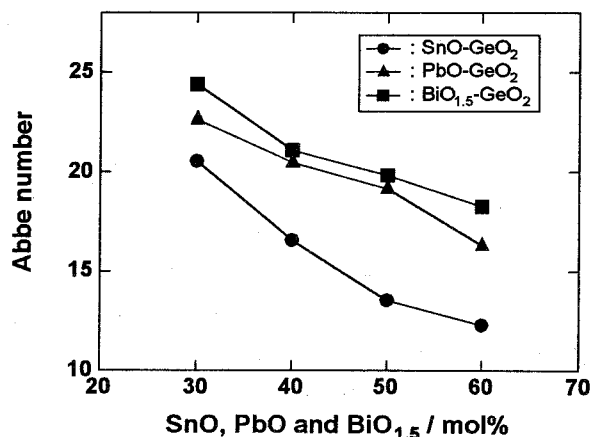


Fig. 2 Dependence of Abbe numbers on SnO, PbO and BiO_{1.5} content in SnO-GeO₂, PbO-GeO₂ and BiO_{1.5}-GeO₂ glasses.

SnO-GeO₂系ガラスが PbO-GeO₂系ガラスよりも大きい分散を持ち、濃い黄色あるいは橙色を呈するのはこのためだと考えられる。30, 40 mol% BiO_{1.5} 含有 BiO_{1.5}-GeO₂系ガラスでは 700 nm 付近から急激に透過率が減少し始め赤色を呈し、50, 60 mol% BiO_{1.5} 含有 BiO_{1.5}-GeO₂系ガラスでは 2500 nm から徐々に透過率が減少するため暗赤色を呈した。

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-GeO₂ 系ガラスは、PbO-GeO₂ 系ガラスに匹敵する高屈折率高分散を示し、約 600 nm 以上でほぼ同じ 70% 以上の透過率を示した。従って、SnO ベースガラスは高屈折率高分散が要求される場面で鉛代替ガラスとしての役割を十分に果たすと考えられる。Bi₂O₃ ベースガラスも同様に高屈折率高分散の点からは鉛ガラスの代替になりうる。しかし、BiO_{1.5}-GeO₂系ガラスでは、SnO-GeO₂

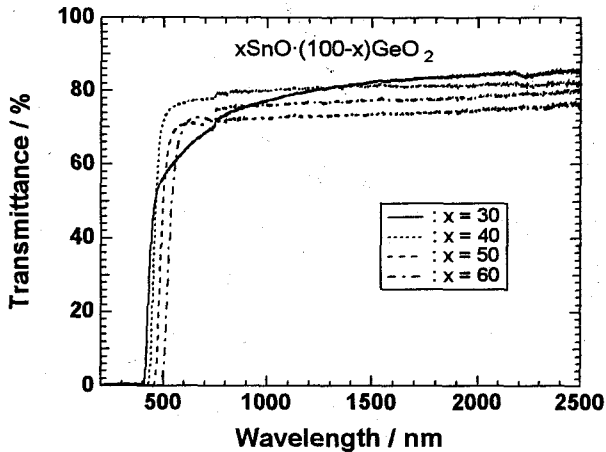


Fig. 3 Transmission spectra of $x\text{SnO}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$ glasses ($x = 30, 40, 50$ and 60).

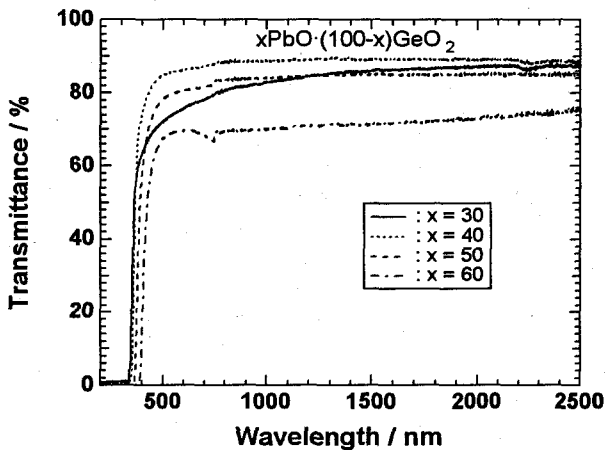


Fig. 4 Transmission spectra of $x\text{PbO}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$ glasses ($x = 30, 40, 50$ and 60).

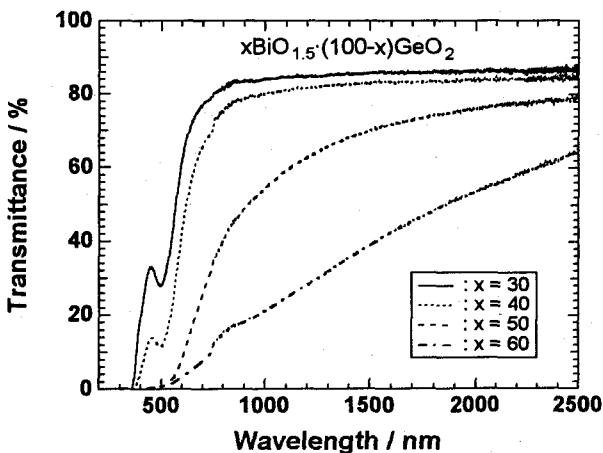


Fig. 5 Transmission spectra of $x\text{BiO}_{1.5}\cdot(100-x)\text{GeO}_2$ glasses ($x = 30, 40, 50$ and 60).

PbO-GeO_2 系ガラスよりも長波長で透過率が減少し

始めたという本研究における結果を見る限り、可視域での使用にはむしろ SnO ベースガラスの方が適していると考えられる。このように、 SnO ベースガラスは光学特性の観点からも鉛代替ガラスとして有望であると考えられる。

4. 結論

(1) SnO-GeO_2 , PbO-GeO_2 , $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2$ 系いずれのガラスも約 1.8–2.2 の高い屈折率を示した。 SnO , PbO , $\text{BiO}_{1.5}$ 量の増加に伴い、どの波長でも屈折率はほぼ直線状に増加した。

(2) SnO-GeO_2 , PbO-GeO_2 , $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2$ 系いずれも高分散ガラスであった。 SnO-GeO_2 系ガラスは PbO-GeO_2 , $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2$ ガラス系に比べて非常に高い分散を示した。 SnO , PbO , $\text{BiO}_{1.5}$ 量が増加するにつれて、分散は単調に増大した。

(3) 50, 60mol% $\text{BiO}_{1.5}$ 含有 $\text{BiO}_{1.5}\text{-GeO}_2$ 系ガラスでは 2500 nm から徐々に透過率が減少し暗赤色を呈したが、それ以外のガラスは約 700–2500 nm の範囲で約 70–90% の透過率を示した。

(4) SnO-GeO_2 系ガラスは、 PbO-GeO_2 系ガラスに匹敵する高屈折率高分散を示し、約 600 nm 以上でほぼ同じ 70% 以上の透過率を示すので、 SnO ベースガラスは鉛代替光学ガラスとして有望であり、特に高屈折率高分散が要求される用途でその役割を十分に果たすことが期待できる。

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 SnO_2 and Sn_2BPO_6 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-SiO_2 , *Phys. Chem. Glasses*, **36**, 206 (1995).
10. C. Gejke, J. Swenson, R. G. Delaplané, and L. Börjesson, Neutron diffraction study of microscopic structure of SnB_2O_4 glass, *Phys. Rev.*, **B65**, 212201 (2002).
11. A. Hatashi, M. Nakai, M. Tatsumisago, T. Minami, Y. Himeji, Y. Miura, and M. Katada, Structural investigation of $\text{SnO-B}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3$, *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 $\text{SnO}\cdot\text{NaPO}_3$ pseudo-binary glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **291**, 93 (2001).

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。