

УДК 666.11

*В.І. Голеус, О.В. Харченко, Ю.В. Голеус***СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ СКЛОВИДНИХ РЕЧОВИН В ОКСИДНІЙ СИСТЕМІ
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$** **Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

Ступінь зв'язаності просторової структурної сітки борного, силікатного та борно-силікатного скла в залежності від хімічного складу запропоновано оцінювати за значеннями відносної частки вільного об'єму в їх структурі, які розраховуються за запропонованими у роботі формулами як функції молярного об'єму скла і вмісту у склі оксидів B_2O_3 , SiO_2 , Li_2O . Для скловидних речовин в оксидних системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ та $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ встановлено залежність розрахункових значень відносної частки вільного об'єму в їх структурі від їх хімічного складу, а також виявлено сильний кореляційний зв'язок між кількістю вільного об'єму у дослідних скловидних речовинах та значеннями їх властивостей. Вказане дає підставу вважати, що запропоновані формули є достатньо обґрунтованими та придатними для кількісної оцінки ступеня зв'язаності просторової структурної сітки відповідно борного, силікатного або борно-силікатного скла. Відмінності у значеннях температурного коефіцієнту лінійного розширення та температури склування для скловидного борного ангідриду в порівнянні з кварцовим склом обумовлені значно більшим вмістом в його структурі вільного об'єму, ніж у скловидному SiO_2 . У зв'язку з цим додавання до складу борного скла оксиду Li_2O у кількості до ≈ 37 мол.% сприяє зменшенню частки вільного об'єму в структурі скла і відповідному підвищенню ступеня зв'язаності його аніонної сітки, а також утворенню в ній тетраедрів $[\text{BO}_4]^-$. Навпаки, збільшення у складі скла вмісту Li_2O понад ≈ 37 мол.% сприяє збільшенню частки вільного об'єму в структурі скла і зменшенню ступеня зв'язаності його аніонної сітки.

Ключові слова: скло, структура, властивості, вільний об'єм, ступінь зв'язаності, структурна сітка, температура склування, коефіцієнт розширення.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-164-1-50-57

Вступ

Скловидні речовини на основі борно-силікатів знаходять широке застосування в різних галузях науки і техніки [1–3]. Властивості та способи синтезу скловидних борно-силікатів з вмістом лужних оксидів до 30–40 мол.% достатньо ґрунтовно досліджені та описані в науковій літе-

ратурі. Джерела технічної інформації свідчать про те, що останнім часом у науковців з'явився інтерес до дослідження властивостей і структури скловидних боратів, фосфатів та інших скловидних речовин з підвищеним вмістом Li_2O (до 70 мол.%). Вказане обумовлене можливим застосуванням їх в якості твердих електролітів при виготовленні

© В.І. Голеус, О.В. Харченко, Ю.В. Голеус, 2026



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

V.I. Goleus, O.V. Kharchenko, Y.V. Goleus

літєвих хїмічних джерел електричного струму [2–5]. Перспективними до такого прикладного використання можуть бути також і скловидні речовини одержані в оксидній системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [2]. Відомі [6–10] уявлення про структуру скла вказаного складу ґрунтуються на загально визнаних положеннях про хїмічну будову борних, силікатних, борно-силікатних та інших оксидних скловидних речовин.

За визначенням [6–8], скловидні речовини є аморфними тілами, які незалежно від хїмічного складу одержують переохолодженням їх розплавів, та які при температурі нижчій ніж температура склування (t_g) в результаті поступового збільшення в'язкості набувають механічних властивостей твердих тіл. Відповідно до способу одержання скловидних речовин їх хїмічна будова відповідає структурі рідини в температурному інтервалі склування.

Структура рідини та одержаної з неї скловидної речовини відрізняються від структури кристалічних речовин наявністю в них вільного об'єму [5,7]. Цей вільний об'єм розподіляється у вигляді молекулярних порожнин і, таким чином, порушує дальній порядок атомної будови скловидної речовини. При цьому вважається, що у скловидних речовинах зберігається ближній порядок у розташуванні атомів, а основними структурними елементами в силікатному, борно-му та борно-силікатному склі є тетраедри $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{BO}_4]^{5-}$ та трикутники $[\text{BO}_3]^{3-}$, які поєднуються один з одним через вершини. Утворені таким чином складні комплексні аніони $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{-z}$ або $[\text{B}_x\text{O}_y]^{-z}$ є складовими безперервної в одному, двох або трьох вимірах просторової структурної сітки борно-силікатного скла [6,7,9].

Необхідно зазначити, що більшість скловидних речовин, які утворені на основі оксидів SiO_2 і B_2O_3 та які мають практичне значення, є багатокомпонентними і додатково вміщують в своєму складі так звані оксиди модифікаторів просторової структурної сітки скла (Li_2O , Na_2O , K_2O та інші) [6,11]. Додавання до складу скла модифікаторів сприяє розриву в його структурній сітці місткових хїмічних зв'язків ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{B}-\text{O}-\text{B}$) та утворенню так званих немісткових атомів кисню ($\text{Si}-\text{O}^-$, $\text{B}-\text{O}^-$), які мають один хїмічний зв'язок з атомами кремнію або бору. У результаті цих розривів ступінь зв'язаності комплексних аніонів, яку можна оцінити значенням показника «х», зменшується і супроводжується збільшенням кількості мікроскопічних порожнин у структурній сітці скла.

Катіони оксидів модифікаторів (Li^+ , Na^+ , K^+) розташовуються в порожнинах аніонної сітки та

компенсують надлишковий від'ємний заряд комплексних аніонів. Хїмічний зв'язок модифікаторів з найближчим кисневим оточенням, а також з комплексним аніоном в цілому є переважно іонним та є значно менш міцним, ніж хїмічні зв'язки $\text{Si}-\text{O}$ та $\text{B}-\text{O}$. Тому модифікатори аніонної сітки скла є найбільш рухливими складовими частинами структури скла, є основними переносниками електричного заряду у склі, спрямований рух яких відбувається по мікроскопічним порожнинам аніонної сітки скла.

Усередині комплексних аніонів атоми пов'язані між собою міцними направленими іонно-ковалентними зв'язками, що забезпечує досить високу їх стійкість і відносно малу рухливість у порівнянні з модифікаторами.

Спираючись на вказаний феноменологічний опис хїмічної будови скловидних речовин, можна передбачити загальні тенденції зміни їх властивостей в залежності від вмісту в їх складі лужних оксидів [6–8]. Наприклад, збільшення вмісту вказаних оксидів у складі скла сприяє зменшенню його в'язкості, температури силування (t_g), а також збільшенню значень температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) і електричної провідності. Проте вказані загальні тенденції залежності властивостей скла від його складу і структури притаманні в основному силікатному склу.

Для борних і борно-силікатних скловидних речовин можливі відхилення від вказаної тенденції, що проявляється в екстремальній залежності значень ТКЛР, t_g та інших властивостей скловидних речовин від вмісту в їх складі лужних оксидів. Як відомо [9–11], екстремальні значення властивостей лужно-борного скла спостерігаються при вмісті в його складі 15–25 мол.% лужних оксидів.

Взаємозв'язок між хїмічною будовою та властивостями лужно-борного скла в порівнянні з лужно-силікатним склом обговорюється в роботах [6,9,10]. Автори цих робіт екстремальну залежність властивостей скловидних речовин, що вміщують B_2O_3 , пов'язують з ймовірним збільшенням під впливом оксидів лужних металів координаційного числа атомів бору відносно атомів кисню з 3 до 4 [9,10].

Отже, наданий вище опис хїмічної будови оксидного скла дає підставу вважати, що властивості його суттєво залежать від наявності в структурі скла вільного об'єму. Кількість його пов'язана зі ступенем зв'язаності аніонної сітки скла, а також наявністю і кількістю немісткових атомів кисню. Проте необхідно зазначити, що в наукових виданнях практично відсутня інформа-

ція про методи кількісного оцінювання вільного об'єму в структурі скловидних речовин, залежність його кількості від хімічного складу скла та вплив його на властивості скла.

Мета даної роботи: на підставі загально-визнаних уявлень про хімічну будову оксидних скловидних речовин обґрунтувати методику кількісної оцінки вільного об'єму в структурі силікатного, борного та борно-силікатного скла, встановити залежність його кількості від хімічного складу скла, а також взаємозв'язок між кількістю вільного об'єму у склі та значеннями його властивостей.

Методика здійснених досліджень

Відносну частку вільного об'єму в структурі скловидних оксидів SiO_2 та B_2O_3 оцінювали порівнянням їх молярних об'ємів (V) в скловидному та кристалічному стані (табл. 1). Вказані молярні об'єми розраховували за формулою

$$V = M/d,$$

де M – молярна маса, d – густина (щільність) відповідно скловидної або кристалічної речовини.

У дослідних скловидних речовинах із загальною формулою $n\text{Li}_2\text{O} \cdot m\text{B}_2\text{O}_3 \cdot k\text{SiO}_2$ відносні вільні об'єми (f , %) розраховували за формулами (1) і (2). Формула (1) дає оцінку відносного вільного об'єму (f_1 , %) у склі в порівнянні з кристалічними B_2O_3 та SiO_2 (β -кварц):

$$f_1 = 100 - \frac{m \cdot V_B - k \cdot V_{\text{Si}}}{V_C}, \quad (1)$$

де V_C – молярний об'єм скла, см^3 ; m та k – вмісти у склі оксидів B_2O_3 та SiO_2 (мол.%), відповідно; V_B та V_{Si} – молярні об'єми кристалічних оксидів B_2O_3 та SiO_2 , см^3 , відповідно.

У зв'язку з тим, що до хімічного складу дослідного скла окрім типових склаутворюваних

оксидів входить також оксид модифікатор Li_2O , який додає немістковий атом кисню та який, поєднуючись із склотвірними оксидами, утворює комплексні аніони $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{-z}$ або $[\text{B}_x\text{O}_y]^{-z}$, то в роботі був розрахований також вільний об'єм (f_2 , %) утворений вказаними комплексними аніонами за наступною формулою:

$$f_1 = 100 - \left(\frac{n \cdot A_m \cdot v_{\text{Li}}}{V_C} + \frac{m \cdot V_B - k \cdot V_{\text{Si}}}{V_C} \right), \quad (2)$$

де n – вміст Li_2O у склі (мол.%); A_m – відносна атомна маса кисню (16); v_{Li} – питомий об'єм кристалічного оксиду Li_2O (0,498 $\text{см}^3/\text{г}$).

Отже, при розрахунку f_2 передбачається, що відносний об'єм структурної сітки літєво-борно-силікатного скла складається як з умовно «кристалічної складової» B_2O_3 та SiO_2 , так і з відносного об'єму, який припадає на немістковий атом кисню.

Експериментальні значення густини дослідного скла, які необхідні для розрахунку величини відносного вільного об'єму (f_1 і f_2), були взяті з електронної бази даних SciGlass [11]. Ця електронна база була також використана для складання експериментальних вибірок значень ТКЛР та t_g при дослідженні кореляції між вказаними властивостями скла та відносним вільним об'ємом в його структурі. На основі складених експериментальних вибірок експериментально-статистичними методами були розроблені математичні моделі, які описують зміну значень властивостей, а також відносної кількості вільного об'єму у структурі скла в залежності від його хімічного складу. Графіки встановлених залежностей подано на рис. 1–6.

Результати та їх обговорення

З даних, наведених в табл. 1 і на рис. 1, видно, що збільшення вмісту B_2O_3 у двохкомпонентному борно-силікатному склі сприяє збільшенню відносного вільного об'єму, який розрахову-

Таблиця 1

Властивості склаутворюваних оксидів

Оксид	Густина скла, d_c , $\text{г}/\text{см}^3$	Щільність кристала, $d_{\text{кр}}$, $\text{г}/\text{см}^3$	Молярний об'єм скла, V_c , см^3	Молярний об'єм кристала, $V_{\text{кр}}$, см^3	Вільний об'єм, $V_c - V_{\text{кр}}$, см^3	Частка відносного вільного об'єму, $(V_c - V_{\text{кр}})/V_c$, %
SiO_2	2,20	2,22*	27,31	27,06*	0,25	0,915
		2,34**		25,67**	1,64	6,005
		2,65***		22,66***	4,65	17,027
B_2O_3	1,84	2,55	37,83	27,30	10,53	27,835

Примітки: * – α -кристобаліт; ** – β -кристобаліт; *** – β -кварц.

вався за формулою (1). Отже, скловидний борний ангідрид, на відміну від кварцового скла, має значно більший вільний об'єм і, відповідно, меншу ступінь зв'язаності просторової структурної сітки. Такі відмінності в структурі скловидних B_2O_3 і SiO_2 , ймовірно, є основною причиною того, що борний ангідрид, у якого енергія одиничного зв'язку В–О значно більша, ніж енергія зв'язку Si–O, (521,2 і 461,2 кДж/моль, відповідно) порівняно з кварцовим склом має значно нижчу температуру склування і більше значення температурного коефіцієнта лінійного розширення (рис. 2, 3).

Додавання до двохкомпонентного борно-силікатного скла оксиду Li_2O (рис. 4) сприяє значному збільшенню в його структурі кількості вільного об'єму (f_1 , f_2), який розраховувався як за формулою (1), так і за формулою (2). Відмічається, що вільний об'єм f_2 , який утворений структурною сіткою з комплексних аніонів $[Si_xO_y]^{-z}$ та $[B_xO_y]^{-z}$, є значно меншим в порівнянні з вільним об'ємом f_1 .

При цьому необхідно зазначити, що для борних і борно-силікатних скловидних речовин порівняно з силікатним склом залежність значень f_1 і f_2 від вмісту Li_2O в їх складі мають суттєві відмінності. Як свідчать дані рис. 4 і 5, вказані залежності характеризуються наявністю екстремумів, подібно до тих які спостерігаються при дослідженні властивостей вказаних скловидних речовин.

З графіків, які надано на рис. 5, видно, що в структурі літєво-силікатного скла при збільшенні вмісту Li_2O спостерігається поступове збільшення кількості вільного об'єму f_1 (рис. 5, крива 1), який розраховується відносно частки об'єму, що припадає на умовно «кристалічний» SiO_2 . При додаванні до силікатного скла Li_2O у кількості до ≈ 30 мол. % частка вільного об'єму (f_2), який утворений комплексними аніонами $[Si_xO_y]^{-z}$ і при розрахунку якого враховували об'єм немісткових атомів кисню, залишається практично незмінною. Подальше збільшення вмісту Li_2O у склі сприяє збільшенню в його структурі вільного об'єму f_2 . Вказане дає підставу вважати, що ступінь зв'язаності структурної аніонної сітки силікатного скла починає суттєво зменшуватися при введенні до його складу Li_2O понад 30 мол. %.

На відміну від літєво-силікатного скла при збільшенні вмісту Li_2O у літєво-борному склі спостерігається спочатку зменшення частки вільного об'єму, а потім його збільшення (рис. 5, крива 2). Тобто, в борному склі під впливом оксиду Li_2O спочатку відбувається підвищення сту-

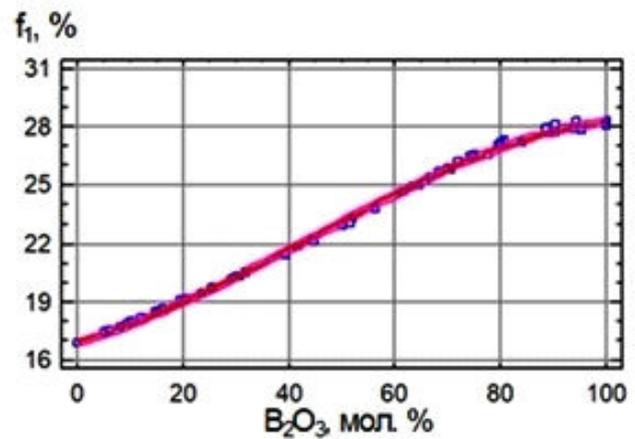


Рис. 1. Залежність величини відносного вільного об'єму (f_1) в структурі двохкомпонентного борно-силікатного скла від його хімічного складу

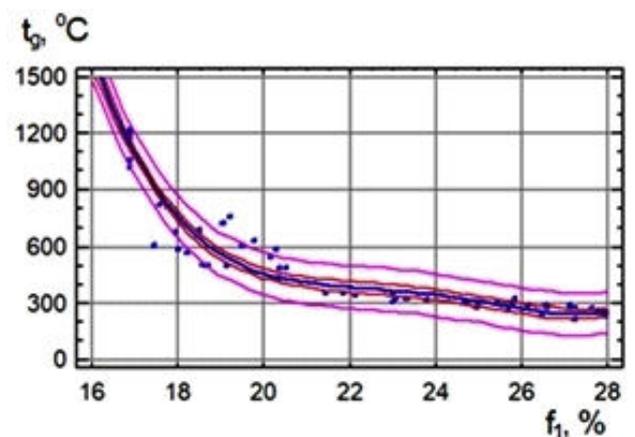


Рис. 2. Залежність температури склування (t_2) двохкомпонентного борно-силікатного скла від величини вільного об'єму (f_1) в його структурі

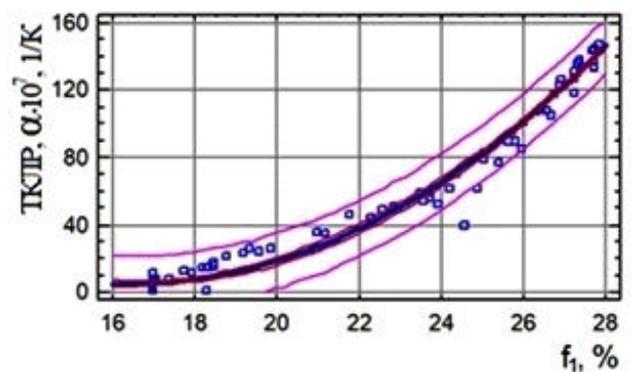


Рис. 3. Залежність ТКЛР двохкомпонентного борно-силікатного скла від величини відносного вільного об'єму (f_1) в його структурі

пеня зв'язаності його структурної аніонної сітки, а потім його зменшення. Встановлено, що мінімальні значення вільного об'єму, розраховані за формулами (1) і (2), спостерігаються при вмісті $\text{Li}_2\text{O} \approx 20$ мол.% і 33–40 мол.%, відповідно.

З графіків рис. 6, які побудовані за результатами експериментальних досліджень [11], видно, що для літєво-борного скла при вказаному вмісті Li_2O спостерігаються також і екстремальні значення для ТКЛР та t_g .

Як відомо [9,10], для літєво-борного скла в подібній екстремальній залежності від вмісту Li_2O знаходиться також і частка чотирьох координованих атомів бору, які утворюють тетраедри $[\text{BO}_4]^{5-}$.

Дані рис. 7а (крива 1) показують, що максимальне значення вказаної частки спостерігається при вмісті 33–40 мол.% Li_2O . При вказаному вмісті Li_2O спостерігається також і мінімальне розрахункове значення вільного об'єму f_2 (крива 2). Розрахунок коефіцієнта парної кореляції ($r^*=0,9$) показав, що між кількістю вільного об'єму (f_2) та часткою чотирьох координованих атомів бору (B_4) в літєво-борному склі існує тісний кореляційний зв'язок (рис. 7б). Тобто збільшення ступеню зв'язаності структурної сітки літєво-борного скла супроводжується утворенням тетраедрів $[\text{BO}_4]^{5-}$, максимальна кількість яких спостерігається при вмісті ≈ 37 мол.% Li_2O . Збільшення вмісту Li_2O

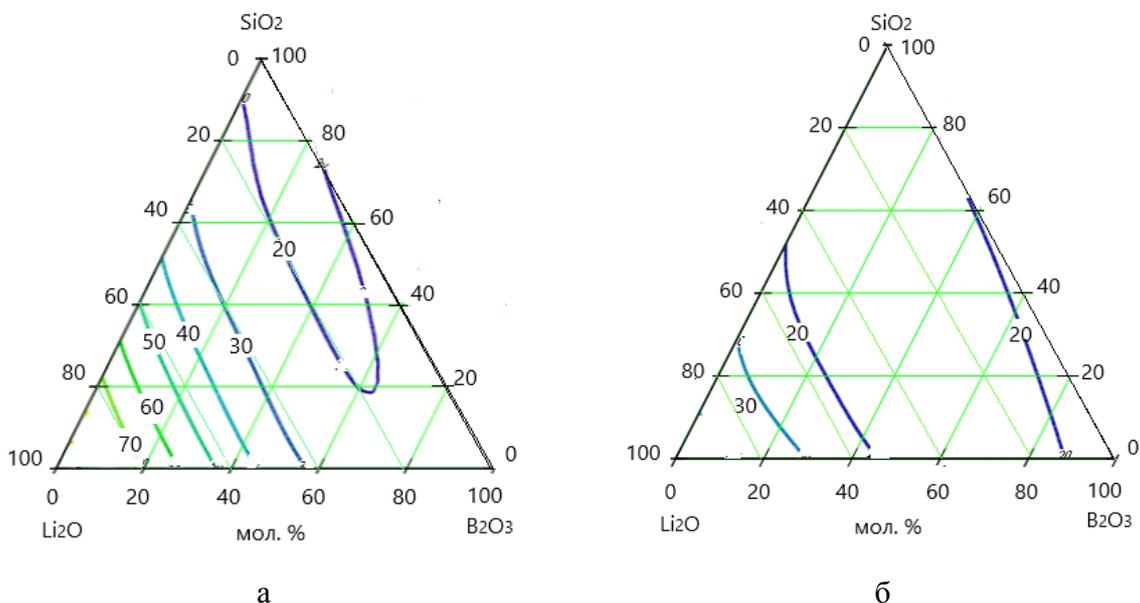


Рис. 4. Розрахункова кількість вільного об'єму f_1 (а) і f_2 (б) в структурі дослідного скла в залежності від його хімічного складу (числа біля кривих вказують на вміст компонентів у %)

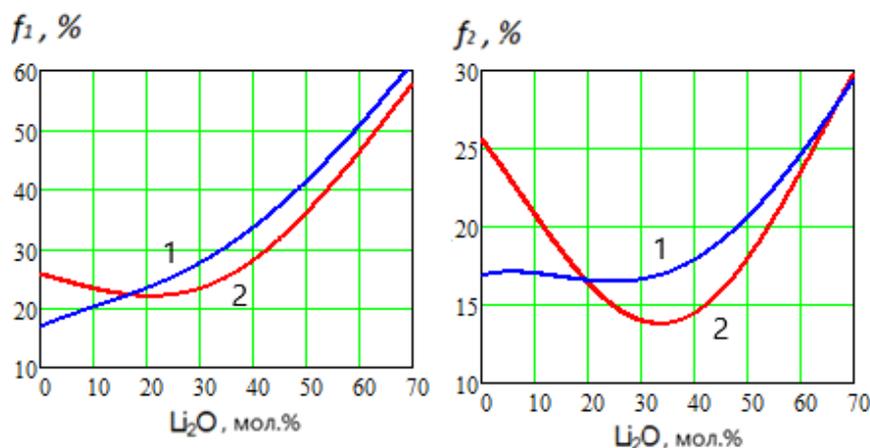


Рис. 5. Розрахункова кількість вільного об'єму (f_1 , f_2) в структурі літєво-силікатного (1) та літєво-борного (2) скла в залежності від вмісту в їх складі Li_2O

понад вказане значення сприяє збільшенню вільного об'єму у структурі літєво-борного скла і відповідно зменшенню ступеню зв'язаності аніонних комплексів $[B_xO_y]^{z-}$ та кількості чотирьох координованих атомів бору. Враховуючи дані рис. 7, можна передбачити, що аніонна сітка літєво-борного скла з максимально можливим вмістом Li_2O (≈ 70 мол.%) характеризується найменшим ступенем зв'язаності і може бути утворена тільки з трикутників $[BO_3]^{3-}$.

Отже, ґрунтуючись на встановленому взв'язку між структурою та властивостями бінарного літєво-борного скла, можна передбачити також подібний взаємозв'язок і у скло-видних речовинах, що одержані у трикомпонентній

оксидній системі $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$.

Графіки, які наведені на рис. 8 і 9, та розрахункові значення коефіцієнтів парної кореляції показують, що існує тісний кореляційний зв'язок між значеннями ТКЛР, t_g вказаних скловидних речовин та кількістю вільного об'єму в їх структурі. При цьому необхідно зазначити, що вказаний кореляційний зв'язок залежить від способу розрахунку вільного об'єму в структурі скла. Так, сильний кореляційний зв'язок спостерігається між значення ТКЛР і кількістю вільного об'єму f_1 , який розраховується за формулою (1). Проте значення t_g сильно корелюють з кількістю вільного об'єму f_2 , який розраховується за формулою (2).

Встановлені закономірності показують, що

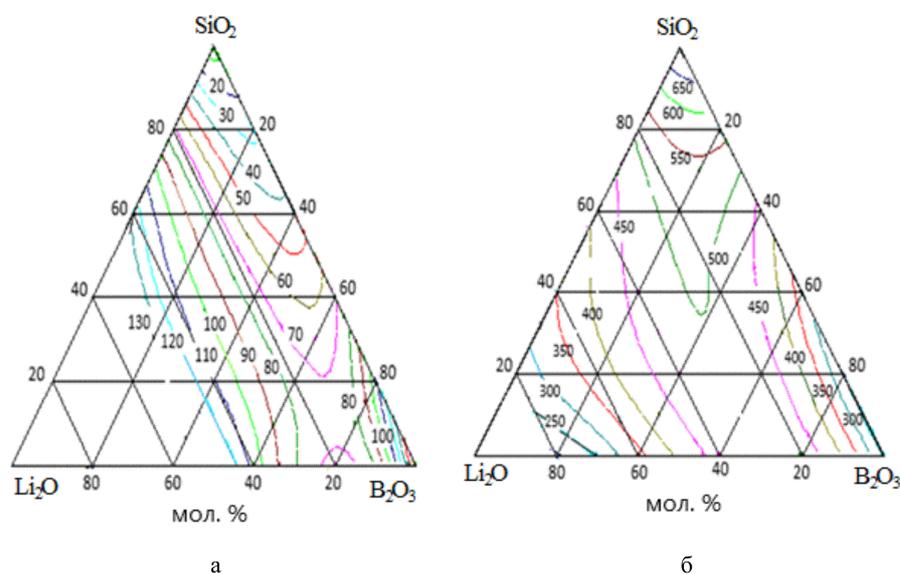


Рис. 6. Залежність значень ТКЛР (а, числа біля кривих – $\alpha \cdot 10^7$, 1/К) та t_g (б, числа біля кривих – $^{\circ}C$) дослідного скла від його хімічного складу

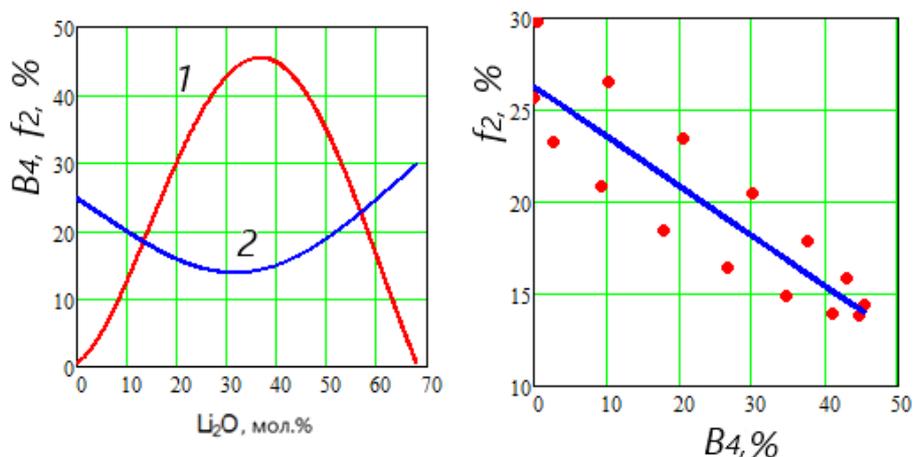


Рис. 7. Частка чотирьох координованих атомів бору (B_4) [9,10] та значення розрахункового вільного об'єму (f_2) в структурі літєво-борного скла в залежності від вмісту в його складі Li_2O

збільшення в структурі літєво-борно-силікатного скла вільного об'єму, яке супроводжується відповідним зменшенням ступеню зв'язності його структурної сітки, сприяє збільшенню значень ТКЛР скла та зменшенню значень його температури склування.

Висновки

Запропонована в роботі методика розрахунку відносної частки вільного об'єму в структурі оксидних скловидних речовин враховує сучасні уявлення про їх хімічну будову, є достатньо обґрунтованою та придатною для кількісного оцінювання ступеню зв'язності просторової структурної сітки відповідно силікатного, борного або борно-силікатного скла.

Вказане підтверджується встановленою залежністю відносної частки вільного об'єму у структурі дослідного скла від його хімічного складу, а також сильним кореляційним зв'язком між кількістю вільного об'єму у склі та значеннями його властивостей.

Відмінності у значеннях ТКЛР та t_g для скловидного борного ангідриду в порівнянні з

кварцовим склом обумовлені значно більшим вмістом в його структурі вільного об'єму ніж у скловидному SiO_2 . У зв'язку з цим додавання до складу борного скла оксиду Li_2O у кількості до ≈ 37 мол.% сприяє зменшенню частки вільного об'єму в структурі скла і підвищенню відповідно ступеню зв'язності його аніонної сітки, а також утворенню в ній тетраедрів $[\text{BO}_4]^{5-}$. Навпаки, збільшення у складі скла вмісту Li_2O понад 37 мол.% сприяє збільшенню частки вільного об'єму у структурі скла і зменшенню ступеню зв'язності його аніонної сітки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Голеус В.І., Салей Ан.А.* Властивості борно-силікатного скла та покриттів на його основі: монографія. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 139 с.
2. *A lithium oxythioboro silicate solid electrolyte glass with super ionic conductivity / Kaup K., Bazak D., Vajargah S.H., Wu X., Kulisch J., Goward G.R., Nazar L.F.* // *Adv. Energy Mater.* – 2020. – Vol.10. – Art. No. 1902783.
3. *Lee S., Kim J., Shin D.* Modification of network structure induced by glass former composition and its correlation to the conductivity in lithium borophosphate glass for solid state electrolyte // *Solid State Ionics.* – 2007. – Vol.178. – P.375-379.
4. *Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction / Bachman J.C., Muy S., Grimaud A., Chang H.H., Pour N., Lux S.F., Paschos O., Magila F., Lupart S., Lamp P., Giordano L., Shao-Horn Y.* // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol.116. – P.140-162.
5. *Стеклокерамические материалы на основе пентаалюмината лития / Носенко А.В., Голеус В.И., Карасик А.О., Амелина А.А.* – Днепр: Літограф, 2017. – 183 с.
6. *Голеус В.І.* Основи хімічних технологій скла, скловиробів та склопокриттів. Дніпропетровськ: Літограф, 2016. – 192 с.
7. *Шульц М.М., Мазурин О.В.* Современные представления о строении стекол и их свойствах. – Л.: Наука, 1988. – 198 с.
8. *Сандитов Д.С., Бартнев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 258 с.
9. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы: монография. – М.: Мир, 1970. – 312 с.
10. *Bray P.J.* NMR studies of borates // *Borate glasses. Materials science research.* – Boston: Springer, 1978. – Vol.12. – P.321-351.

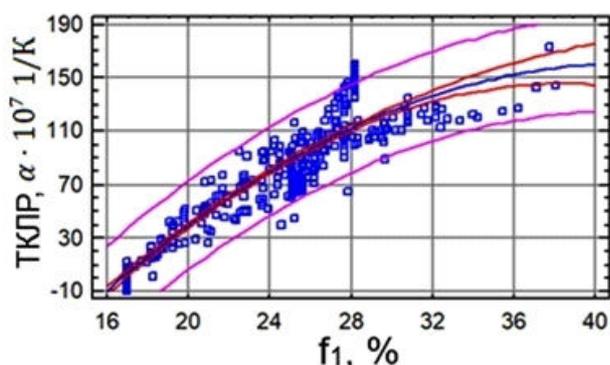


Рис. 8. Кореляційний зв'язок між значеннями ТКЛР скла та кількістю відносного вільного об'єму (f_1) в його структурі ($r^*=0,88$)

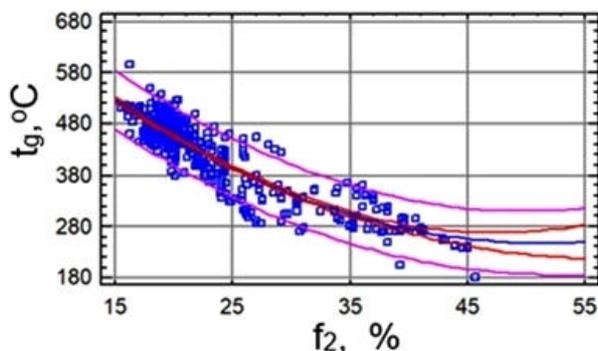


Рис. 9. Кореляційний зв'язок між значеннями t_g скла та кількістю відносного вільного об'єму (f_2) в його структурі ($r^*=0,88$)

11. *Database SciGlass-7.7*. MDL information system. – Shrewsbury: Institute of Theoretical Chemistry, 2009. – Available from: <http://www.sciglass.info>.

Надійшла до редакції 30.06.2025

Надійшла після виправлення 01.09.2025

Прийнята до публікації 30.12.2025

Опублікована 25.02.2026

STRUCTURE AND PROPERTIES OF GLASSY SUBSTANCES IN THE OXIDE SYSTEM $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

V.I. Goleus*, O.V. Kharchenko, Y.V. Goleus

Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

* e-mail: holvik22@gmail.com

The degree of connectivity of the spatial structural network of boron, silicate, and boron-silicate glass, depending on the chemical composition, is proposed to be estimated using the values of the relative fraction of free volume in their structure. These values are calculated using developed formulas as a function of the molar volume of the glass and the content of B_2O_3 , SiO_2 , and Li_2O oxides in the glass. For glassy substances in the oxide systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, and $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, the dependence of the calculated values of the relative fraction of free volume in their structure on their chemical composition was established, as well as a strong correlation between the amount of free volume in experimental glassy substances and the values of their properties. This provides reason to believe that the proposed formulas are sufficiently justified and suitable for the quantitative assessment of the degree of connectivity of the spatial structural network of boron, silicate, or boron-silicate glassed. The differences in the values of the coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature for glassy boric anhydride, in comparison with quartz glass, are due to a significantly higher content of free volume in its structure than in glassy SiO_2 . In this regard, the addition of Li_2O to the composition of boron glass in an amount of up to approximately 37 mol.% contributes to a decrease in the proportion of free volume in the glass structure and a corresponding increase in the degree of connectivity of its anionic network, as well as the formation of $[\text{BO}_4]^{5-}$ tetrahedra. In contrast, an increase in the Li_2O content in the glass composition above approximately 37 mol.% leads to an increase in the proportion of free volume in the glass structure and a decrease in the degree of connectivity of its anionic network.

Keywords: glass; structure; properties; free volume; degree of connectivity; structural network; glass transition temperature; expansion coefficient.

REFERENCES

- Goleus VI, Salei AnA. *Properties of borosilicate glass and coatings based on it*. Dnipro: Ukrainian State University of Chemical Technology; 2023. 139 p.
- Kaup K, Bazak D, Vajargah SH, Wu X, Kulisch J, Goward GR et al. A lithium oxythioborosilicate solid electrolyte glass with superionic conductivity. *Adv Energy Mater*. 2020; 10: 1902783. doi: 10.1002/aenm.201902783.
- Lee S, Kim J, Shin D. Modification of network structure induced by glass former composition and its correlation to the conductivity in lithium borophosphate glass for solid state electrolyte. *Solid State Ionics*. 2007; 178: 375-379. doi: 10.1016/j.ssi.2007.01.011.
- Bachman JC, Muy S, Grimaud A, Chang HH, Pour N, Lux SF, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem Rev*. 2016; 116: 140-162. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00563.
- Nosenko AV, Goleus VI, Karasyk AO, Amelina AA. *Glass ceramic materials based on lithium pentaaluminate*. Dnipro: Litograf; 2017. 183 p.
- Goleus VI. *Fundamentals of chemical technologies of glass, glass products and glass coatings*. Dnipropetrovsk: Litograf; 2016. 192 p.
- Schultz MM, Mazurin OV. *Modern ideas about the structure of glasses and their properties*. Leningrad: Nauka; 1988. 198 p.
- Sanditov DS, Bartenev HM. *Physical properties of disordered structures*. Novosibirsk: Nauka; 1982. 258 p.
- Rawson G. *Inorganic glass-forming systems*. Moscow: Mir; 1970. 312 p.
- Bray PJ. NMR studies of borates. In: Pye LD, Frechette VD, Kreidl NJ, editors. *Borate glasses. Materials science research, volume 12*. Boston: Springer; 1978. p. 321-351. doi: 10.1007/978-1-4684-3357-9_15.
- SciGlass-7.7 database. MDL information system* [Internet]. Shrewsbury: Institute of Theoretical Chemistry; 2009; [cited 2025 Jun 10]. Available from: <http://www.sciglass.info>.