

## Dilatation thermique anormale et caractere en couches des metavanadates $MV_2O_6$ ( $M = Ca, Cd, Zn, Mg, Pb$ )

P. GARNIER ET D. WEIGEL

*Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, (ERA au CNRS n° 456), Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92290, Chatenay Malabry, France*

Received October 5, 1982

The variations of cell parameters and thermal expansion tensors of metavanadates  $MV_2O_6$  have been measured in the range 77-295 K. The thermal expansion anisotropy is characteristic of layer structures especially for brannerite-type structures ( $M = Cd, Zn, Mg$ ); this anisotropy is explained by the presence of  $[VO_5]$  polyhedra, such as occur in the  $V_2O_5$  layer structure. For  $CaV_2O_6$  the variation of thermal expansion as a function of temperature is abnormal: peaks, typical of a diffuse transition, are observed at 260 K for  $\alpha_1(T)$  and  $\alpha_3(T)$  curves. The temperature anomaly is reduced when cadmium is substituted for calcium.

### I. Introduction: Comparaison et classification structurale des métavanadates

L'oxyde  $V_2O_5$  présente une structure en couches qui se traduit par une dilatation thermique très anisotrope (1) et par la possibilité de préparer des bronzes  $Li_xV_2O_5$  dont la structure est proche de celle de  $V_2O_5$  (2). Ces caractéristiques ont conduit certains auteurs à essayer  $V_2O_5$  comme matériau pour la cathode dans les batteries au lithium (3) ainsi que  $V_6O_{13}$  dont la structure se déduit de celle de  $V_2O_5$  par un cisaillement (4).

$V_2O_5$  forme avec un grand nombre de monoxydes  $MO$  des composés définis  $MV_2O_5$  dont des dérivés lacunaires de la forme  $M_{1-x}V_{2-x}Mo_{2x}O_6$  sont actuellement étudiés comme catalyseurs sélectifs pour l'oxydation partielle d'oléfines (5). Dans  $V_2O_5$  le vanadium est situé au centre d'une pyramide à base carrée (6); les 5 distances

V-O valent de 1,58 à 2,02 Å. Ces pyramides sont associées par des arêtes ou des sommets pour former des couches, liées entre elles par une sixième liaison V-O<sub>6</sub> de type de Van der Waals de 2,78 Å (cf. fig. 1).

Le même polyèdre de coordination du vanadium, plus ou moins déformé, existe également dans la plupart des métavanadates  $MV_2O_6$  pour lesquelles les cinq distances V-O valent de 1,61 à 2,11 Å et la sixième V-O<sub>6</sub> de 2,46 à 3,68 Å (cf. tableau I). L'agencement de ce polyèdre conduit, sous la pression atmosphérique,<sup>1</sup> à diverses structures que l'on peut classer en fonction de la forme et de l'agencement du polyèdre de coordination du vanadium.

#### 1. Les structures de type Brannerite

Elles cristallisent dans les systèmes

<sup>1</sup> Sous hautes pressions les structures obtenues sont du type Columbite (7).

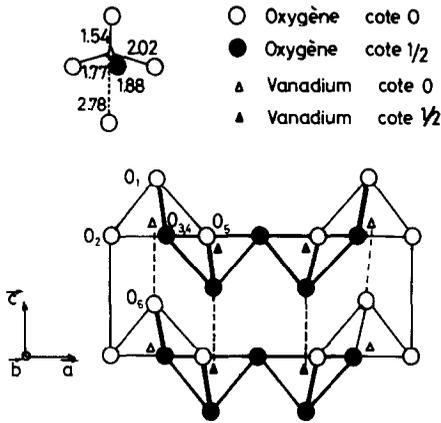


FIG. 1. Agencement des polyèdres de coordination du vanadium dans  $V_2O_5$ .

monoclinique ou triclinique avec 2 motifs  $MV_2O_6$  par maille. Selon la longueur de la liaison  $V-O_6$  et la forme du polyèdre  $[VO_5]$  on peut considérer 2 sous-ensembles.

(a) *Structure de type Brannerite, proprement dite ou peu déformée.* Cette structure observée pour  $M = Mg, Cu, Zn, Mn, Cd$  (phase  $\beta$ ) est représentée sur la figure 2a (5, 8-11); nous la noterons  $B_1$ . Elle diffère

très légèrement de la structure de la Brannerite  $ThTi_2O_6$  (12) par le fait que le titane est au centre d'un octaèdre presque régulier (les six liaisons  $Ti-O$  valent de 1,83 à 2,20 Å) alors que dans les métavanadates la liaison  $V-O_6$  est nettement plus longue que les cinq autres comme pour  $V_2O_5$  (cf. tableau I): le vanadium est donc au centre d'une pyramide à base carrée. Cette liaison traduit l'existence d'un aspect anisotrope, les couches étant cependant "brisées" par les ions  $M^{2+}$  contrairement à celles de  $V_2O_5$ .

(b) *Structure de type Brannerite très déformée (appelée ici  $B_{II}$ ).* Cette structure est celle de  $CdV_2O_6\alpha$  et de  $CaV_2O_6$  (11). Elle est caractérisée par un allongement considérable de la liaison  $V-O_6$  (3,57 et 3,68 Å, respectivement); le vanadium est alors situé au centre d'une bipyramide à base triangulaire (cf. figure 2b et tableau I). L'angle  $\beta$  de la maille monoclinique est très inférieur à celui de la structure  $B_1$ .

## 2. Structures de symétrie orthorhombique

Elles sont observées pour  $M = Pb, Hg,$

TABLEAU I

DONNÉES STRUCTURALES ET DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DES MÉTAVANADATES (POUR  $PbV_2O_6$  IL Y A 2 SITES POUR LE VANADIUM CORRESPONDANT À 2 SÉRIES DE DISTANCES  $V-O$ )

	$V_2O_5$ (6)	$MgV_2O_6$ (8)	$ZnV_2O_6$ (10)	$CdV_2O_6$ (11)	$CdV_2O_6$ (11)	$CaV_2O_6$ (11)	$PbV_2O_6$ (13)
$a(\text{Å})$	11.510	9.279	9.242	9.365	9.79	10.06	9.77
$b(\text{Å})$	3.563	3.506	3.522	3.568	3.61	3.673	3.68
$c(\text{Å})$	4.369	6.730	6.574	6.956	7.02	7.038	12.71
$\beta(^{\circ})$		111.77	111.55	112.15	103.76	104.8	
$V_1-O_1$	1.58	1.671	1.70	1.68	1.68	1.68	1.65 - 1.61
$V_1-O_2$	1.78	1.666	1.68	1.69	1.75	1.61	1.67 - 1.72
$V_1-O_3$	1.88	1.853	1.83	1.87	1.88	1.90	1.93 - 1.92
$V_1-O_4$	1.88	1.853	1.83	1.87	1.88	1.90	1.93 - 1.92
$V_1-O_5$	2.02	2.111	2.10	2.09	1.98	1.97	2.06 - 2.06
$V_1-O_6$	2.78	2.671	2.54	2.46	3.57	3.68	2.73 - 2.57
$M-O_2$		2.02	1.98	2.22	2.19	2.34	} neufs distances de 2.536 à 2.904
$M-O_1$		2.199	2.06	2.32	2.28	2.35	
$r_{M^{2+}}$		0.78	0.83	1.03	1.03	1.06	1.32
GSS		$C2/m$	$C2$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$Pnma$
$V(\text{Å}^3)$		203.1	199.2	216.	242.	251.4	$2 \times 228.8$

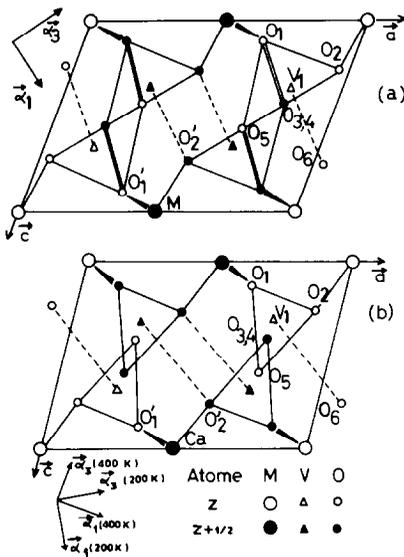


FIG. 2. Projection sur le plan (a, c) de la structure des métavanadates type  $B_I$ (a) et  $B_{II}$ (b) et orientation des axes principaux du tenseur de dilatation.

Sr, et Ba (13–16) et comportent 4, 6, ou 8 motifs par maille. Nous retrouvons encore dans certaines le polyèdre  $[VO_5]$  associé à un aspect en couches partiel de la structure.

### 3. Influence du rayon ionique du cation $M^{2+}$ sur la structure des métavanadates.

Le tableau I met en évidence une corrélation entre la structure des métavanadates et le rayon ionique de l'ion  $M^{2+}$ .

—Pour des rayons petits (entre 0,70 et 1,03 Å environ) la structure obtenue est  $B_I$ .

—Pour 1,03 et 1,06 Å nous observons la structure  $B_{II}$ .

—Pour les gros cations ( $1,12 \text{ Å} \leq r_{m^{2+}} \leq 1,43 \text{ Å}$ ) la structure est de symétrie orthorhombique.

Pour les valeurs intermédiaires nous observons un polymorphisme:  $CdV_2O_6$  ( $r_{Cd^{2+}} = 1,03 \text{ Å}$ ) présente les structures  $B_I$  et  $B_{II}$  et  $HgV_2O_6$  ( $r_{Hg^{2+}} = 1,12 \text{ Å}$ ) possède soit la structure  $B_I$  soit une structure orthorhombique (14).

## II. Anomalie de la dilatation thermique de $CaV_2O_6$ et des solutions solides $Ca_{1-x}Cd_xV_2O_6$

L'évolution des paramètres cristallins de  $CaV_2O_6$  présente une anomalie au dessous de 300 K (17) qui se traduit par des pics sur l'évolution des coefficients principaux de dilatation thermique en fonction de la température. Nous avons étendu cette étude aux solutions solides  $Ca_{1-x}Cd_xV_2O_6$ ,  $CdV_2O_6$  étant isomorphe de  $CaV_2O_6$  (11). Nous avons préparé par réaction à l'état solide, à 650°C dans l'air des composés correspondant aux compositions  $x = 0$ ,  $x = 0.05$ ,  $x = 0.25$ , et  $x = 0.50$ . La variation des paramètres cristallins en fonction de  $x$  suit la loi de Vegard, excepté une légère anomalie sur  $c$  (cf. tableau II) (11).

Les paramètres cristallins ont été affinés, à partir des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, à 19 températures pour  $x = 0$  et 9 températures pour les autres compositions (cf. figures 3 et 4). Pour  $CaV_2O_6$ ,  $a$  décroît entre 77 K et 300 K pour croître aux températures supérieures et  $c$  croît très rapidement aux basses températures puis plus lentement au dessus de 300 K. La fonction  $\beta(T)$  présente également un changement de pente à 300 K.

Les évolutions en fonction de la température des coefficients principaux de dilatation thermique et de l'orientation de la quadrique caractéristique sont représentées sur les figures 5 et 6. Les courbes  $\alpha_1(T)$  et  $\alpha_2(T)$

TABLEAU II  
PARAMÈTRES CRISTALLINS DE  $Ca_{1-x}Cd_xV_2O_6$  EN  
FONCTION DE LA COMPOSITION À 295 K

$x$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$
0	10.0479	3.6713	7.0313	104,85	250,71
0.05	10.0344	3.6685	7.0350	104,78	250,39
0.25	9.9643	3.6640	7.0416	104,54	248,17
0.50	9.8950	3.6399	7.0396	104,28	245,70
1 (11)	9,79	3.61	7.02	103,76	242

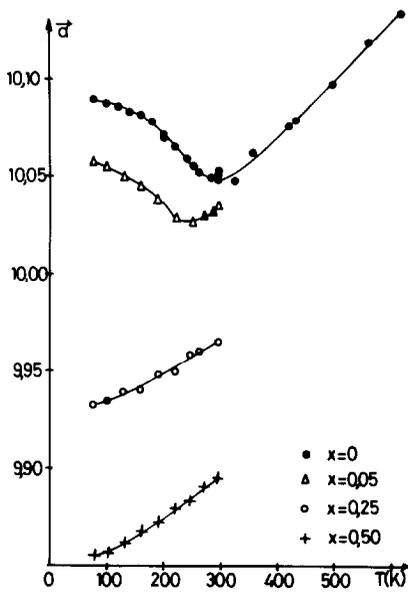


FIG. 3. Evolution du paramètre  $a$  de la maille cristalline de  $Ca_{1-x}Cd_xV_2O_6$  en fonction de la composition et de la température.

présentent des pics  $\lambda$  caractéristiques de modifications structurales continues. Cependant aucun pic de structure n'a été ob-

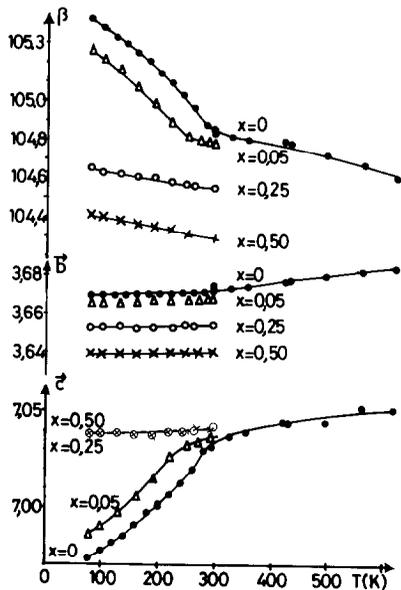


FIG. 4. Evolution des paramètres  $b$  (Å),  $c$  (Å), et  $\beta$  ( $^\circ$ ) de la maille cristalline de  $Ca_{1-x}Cd_xV_2O_6$  en fonction de la composition et de la température.

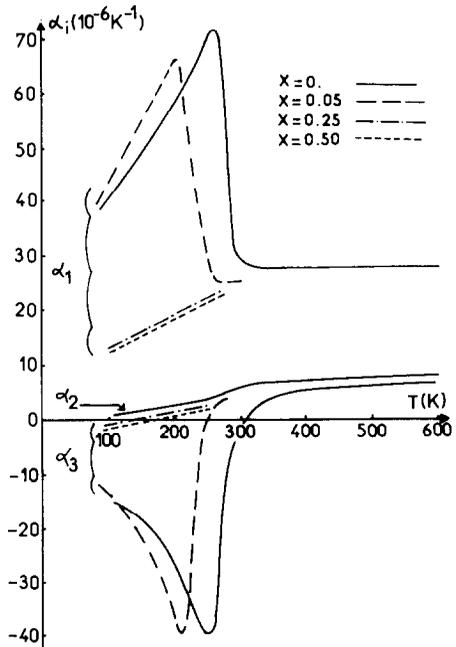


FIG. 5.  $Ca_{1-x}Cd_xV_2O_6$ : Evolution des coefficients principaux de dilatation thermique, pour diverses compositions, en fonction de la température.

servé sur les diagrammes de diffraction sur poudres. Ce comportement est analogue à celui de  $V_2O_3$  qui présente vers  $500^\circ$ , une transition de second ordre sans changement apparent du réseau cristallin, à laquelle sont associées des anomalies sur la conductivité électrique et la susceptibilité magnétique (cf. références dans (1)).

Dans la phase haute température ( $T > 300$  K) la direction  $\alpha_1$  de grande dilatation ( $\alpha_1 \sim 28 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) est perpendiculaire au

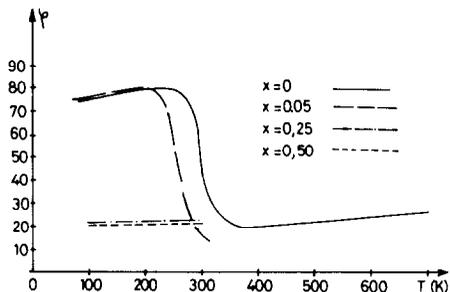


FIG. 6.  $Ca_{1-x}Cd_xV_2O_6$ : Orientation de la quadrique représentative du tenseur de dilatation thermique.

plan (b, c) c'est à dire au plan parallèle aux chaînes et contenant les ions  $V^{5+}$ : parallèlement à la direction  $\alpha_1$  la seule cohésion de la structure est celle des liaisons ioniques Ca-O<sub>1</sub>, les liaisons V-O<sub>6</sub> étant beaucoup trop faibles. Les directions de faible dilatation sont parallèles aux chaînes ( $\alpha_2$ ) ou aux couches résiduelles ( $\alpha_3$ ).

La substitution du calcium par le cadmium abaisse la température de l'anomalie qui a lieu à 250 K pour  $x = 0.05$  et n'est plus observée au dessus de 77 K pour  $x = 0.25$  et  $x = 0.5$  (cf. figs. 3-6).

A 295 K les structures de  $CaV_2O_6$  et  $CdV_2O_6\alpha$  sont isomorphes (11) mais la comparaison des données structurales (cf. tableau I et fig. 2b) montre qu'elles se différencient essentiellement par la position de l'oxygène O<sub>2</sub>. Dans  $CaV_2O_6$  les 2 liaisons Ca-O<sub>1</sub> et Ca-O<sub>2</sub> sont presque identiques (2,35 et 2,34 Å) et correspondent à la somme des rayons ioniques; dans  $CdV_2O_6\alpha$  la liaison Cd-O<sub>2</sub> (2,19 Å) est beaucoup plus courte que la liaison Cd-O<sub>1</sub> (2,28 Å). La liaison M-O<sub>2</sub> plus courte dans  $CdV_2O_6$  que dans  $CaV_2O_6$  est d'ailleurs compensée par un allongement de la liaison V<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> (1,75 au lieu de 1,61 Å) de telle sorte que la somme des liaisons M-O<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>-V<sub>1</sub> sont identiques dans les 2 composés (3,95 et 3,94 Å).

La direction de la liaison M-O<sub>2</sub> est voisine de l'axe c, on peut donc penser que

la contraction importante de c au dessous de 300 K doit correspondre à une diminution de la longueur de la liaison Ca-O<sub>2</sub>. Dans  $CdV_2O_6$  la transition n'a pas lieu, probablement parce que la liaison Cd-O<sub>2</sub> est déjà plus courte que la liaison Cd-O<sub>1</sub> dès la température ambiante; dans ces conditions on comprend pourquoi la transition diffuse voit sa température décroître lorsqu'on substitue le calcium par le cadmium.

### III. Dilatation thermique des métavanadates de structure type Brannerite

Nous avons étudié la dilatation thermique de trois composés de ce type:  $ZnV_2O_6$ ,  $MgV_2O_6$  et  $CdV_2O_6\beta$ : cette dernière phase est stable au dessus de 670°C et métastable au dessous. Les paramètres cristallins ont été mesurés entre 77 et 295 K. Les coefficients principaux de dilatation thermique ont été calculés à partir des courbes d'évolution des paramètres dans plusieurs intervalles de température. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV où l'angle  $\varphi$  est l'angle entre l'axe a et la direction de grande dilatation  $\alpha_1$  du plan (a, c). Le tableau III compare les résultats des composés étudiés, à 200 K.

La structure de ces composés (cf. fig. 2) est constituée des pyramides à base carrée

TABLEAU III

COMPARAISON DE LA DILATATION THERMIQUE DES MÉTAVANADATES À 200 K:  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  SONT LES 3 COEFFICIENTS PRINCIPAUX EN  $10^{-6}K^{-1}$ ,  $\varphi$  L'ANGLE ENTRE L'AXE a ET LA DIRECTION  $\alpha_1$ , A L'INDICE D'ASPHÉRISME DU TENSEUR

	$V_2O_5$	$ZnV_2O_6$	$CdV_2O_6$	$MgV_2O_6$	$CaV_2O_6$ (200 K)	$CaV_2O_6$ (400 K)	$PbV_2O_6$
$\alpha_1$	49.5( $\alpha_c$ )	35.5	33.5	36.	57.5	28.	30.1 ( $\alpha_c$ )
$\alpha_2$	-3.9( $\alpha_b$ )	5.3	0.5	2.5	3.	7	4.1 ( $\alpha_b$ )
$\alpha_3$	-5.6( $\alpha_a$ )	-3.5	2.5	1.7	-26.0	6	11.3 ( $\alpha_a$ )
(a, $\alpha_1$ )		-57.0	-55,6	-56	-80.0	-20	
$\alpha_v$	40	37.3	36.5	40.2	33.5	41	45.5
A (~300 K)	0.75	0.6	0.5	0.55	~0.6	0.40	0.30
V-O <sub>6</sub> (Å)	2.785	2.54	2.46	2.67		3.68	2.57 et 2.73

TABLEAU IV

DILATATION THERMIQUE DES STRUCTURES  $MV_2O_6$  DE TYPE  $B_1$   $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_v$  SONT LES COEFFICIENTS PRINCIPAUX ET VOLUMIQUE EN  $10^{-6}K^{-1}$ ,  $\varphi$  EST L'ANGLE ENTRE L'AXE  $\mathbf{a}$  ET LA DIRECTION DE  $\alpha_1$  EXPRIMÉ EN DEGRÉS, ET  $A$  EST L'INDICE D'ASPHÉRISME MESURANT L'ANISOTROPIE DU TENSEUR

$T_1-T_2(K)$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_v$	$\varphi(\mathbf{a}, \alpha_1)$	$A$
<b>ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>						
80-150	26.7	4.1	-4.3	26.5	-57.6	0.70
150-220	33.3	5.3	-4.2	34.4	-56.9	0.65
220-295	40.7	5.3	-2.7	43.3	-57.1	0.62
<b>CdV<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>						
80-120	21.5	-1.0	0.0	20.5	-56.7	0.72
120-160	27.5	-0.8	1.0	27.7	-56.3	0.66
160-210	32.5	0.	2.0	35.0	-55.8	0.61
210-250	34.5	1.5	3.5	40.0	-55.3	0.54
250-295	34.5	3.0	5.5	44.0	-54.9	0.47
<b>MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>						
77-120	23.1	2.0	1.7	26.8	-61.7	0.53
120-170	31.6	2.3	1.4	35.3	-59.3	0.56
170-220	35.6	2.3	1.7	39.6	-56.2	0.57
220-270	42.6	3.4	1.9	47.9	-54.0	0.56

[VO<sub>5</sub>] reliées entre elles par une arête pour former des chaînes en zig-zag de formule [VO<sub>3</sub>], parallèles à l'axe  $\mathbf{b}$  comme pour V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La cohésion entre ces chaînes n'est quasiment assurée que par les ions  $M^{2+}$ , les liaisons V-O<sub>6</sub> étant de type de Van der Waals.

Pour ces 3 composés la dilatation  $\alpha_2$ , parallèle à l'axe binaire  $\mathbf{b}$  donc aux chaînes est faible (entre-1 et  $5 \cdot 10^{-6}K^{-1}$ ). Ce résultat est analogue à celui observé pour V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La dilatation le long des chaînes est faible principalement parce que les répulsions entre les ions V<sup>5+</sup> sont minimisées; en effet ces ions ne sont pas en vis à vis de part et d'autre d'une arête mais sont reliés par l'intermédiaire d'un oxygène (liaisons V-O<sub>3</sub> et V-O<sub>4</sub>).

Dans le plan ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{c}$ ) la dilatation thermique est fortement anisotrope; la direction de grande dilatation  $\alpha_1$ , identique pour les 3 composés est quasiment parallèle aux liaisons V-O<sub>6</sub> (cf. fig. 2). Cette anisotropie est

renforcée par les liaisons M-O qui relient les chaînes: les liaisons M-O<sub>2</sub>, parallèles à  $\alpha_3$  sont, pour les 3 composés, plus courtes donc plus rigides que les liaisons M-O<sub>1</sub> parallèles à la direction  $\alpha_1$  de grande dilatation.

Ces résultats sont typiques d'une structure à caractère en couches; un coefficient est élevé ( $\alpha_1$ ) alors que les autres ( $\alpha_2$  et  $\alpha_3$ ) sont voisins de zéro ou négatifs. Les couches sont ici formées par les chaînes [VO<sub>3</sub>] reliées par les liaisons M-O<sub>2</sub>; la cohésion entre couches étant assurées par les liaisons M-O<sub>1</sub> et plus faiblement par les liaisons V-O<sub>6</sub>. Il reste donc dans ces structures un aspect résiduel de la structure en couches de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### IV. Dilatation thermique de Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Les paramètres cristallins ont été déterminés entre 80 et 660 K. Les valeurs mesurées à 295 K  $a = 9,7645 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,6634 \text{ \AA}$ , et  $c = 12,6952 \text{ \AA}$  sont proches de celles mesurées précédemment (13). Aucune anomalie n'a été observée dans l'évolution des coefficients principaux de dilatation thermique (cf. tableau V).

Dans la structure de PbV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> le polyèdre de coordination de V<sup>5+</sup> doit être considéré comme une pyramide à base carrée et non comme un octaèdre déformé (13), la liaison V-O<sub>6</sub> de 2,57 ou 2,73 Å est en effet beaucoup plus longue que les cinq autres (1,61 à 2,06 Å). Le polyèdre de coordina-

TABLEAU V

PbV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—COEFFICIENTS PRINCIPAUX DE DILATATION THERMIQUE ET COEFFICIENT DE DILATATION VOLUMIQUE (EN  $10^{-6}K^{-1}$ ), ET INDICE D'ASPHÉRISME

$\Delta T$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_v$	$A$
80-200	9,4(1,7)	2,3(2,2)	25,6(1,3)	37,3	0.37
200-300	12,3(2,0)	6,0(2,5)	30,4(1,6)	48,7	0.300
300-400	13,1(2,0)	7,0(2,5)	31,5(2,0)	51,6	0.285
400-500	13,1(2,0)	7,0(2,5)	31,5(2,3)	51,6	0.285
500-580	13,1(2,5)	7,0(2,5)	31,5(2,9)	51,6	0.285
580-660	13,1(2,5)	7,0(2,5)	31,5(3,0)	51,6	0.285

tion de  $V^{5+}$  est quasiment superposable à celui observé pour  $V_2O_5$  et les métavanadates de structure  $B_1$  (cf. Section III). Les pyramides sont associées par des arêtes pour former des chaînes en zig-zag parallèles à  $b$ , ces chaînes sont liées 2 par 2 par les liaisons  $V-O_6$ ; enfin la cohésion entre ces doubles chaînes est assurée par les ions  $Pb^{2+}$  (cf. fig. 7).

Cette description de la structure permet d'interpréter aisément l'anisotropie de la dilatation thermique de  $PbV_2O_6$ .

Comme pour les autres métavanadates le coefficient  $\alpha_2$  mesuré parallèlement aux chaînes est faible ( $<7.10^{-6}K^{-1}$ ). Dans le plan  $(a, c)$  la dilatation est beaucoup plus grande suivant l'axe  $c$  ( $\alpha_3$ ) c'est à dire parallèlement aux liaisons  $V-O_6$ . L'anisotropie est donc également due à l'existence du polyèdre de coordination de l'ion  $V^{5+}$  qui maintient un résidu des couches de l'oxyde  $V_2O_5$ , "brisées" par les ions  $Pb^{2+}$ ; ces derniers, dont la coordination est 9, sont liés de façon isotrope aux chaînes voisines et leur contribution à l'anisotropie est négligeable.

## V. Synthèse des résultats et conclusion sur l'anisotropie des métavanadates

Tous les métavanadates étudiés présen-

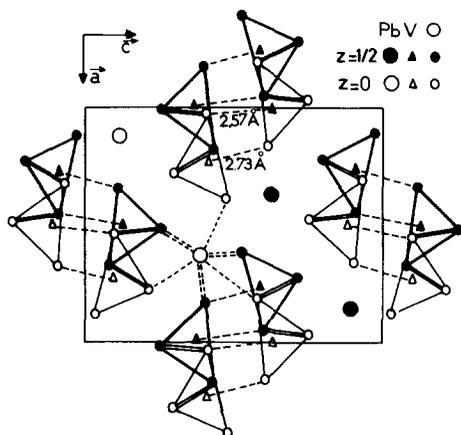


FIG. 7. Projection de la structure modélisée de  $PbV_2O_6$  sur le plan  $(a, c)$ .

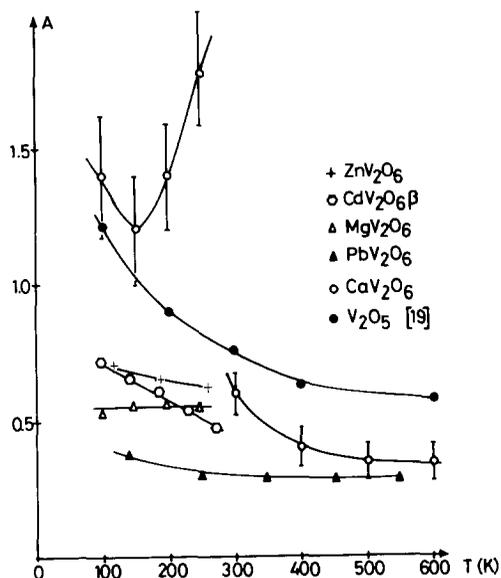


FIG. 8. Evolution de l'indice d'asphérisme du tenseur de dilatation thermique des métavanadates en fonction de la température.

tent une dilatation thermique très anisotrope. Celle-ci peut être mesurée par l'indice d'asphérisme d'un tenseur de rang 2 (18):

$$A = \frac{2}{3} \sqrt{1 - \frac{3(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1)}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)^2}}$$

En général cet indice décroît quand la température augmente sauf si le composé présente une transition de phase avec paramètre d'ordre (19) alors l'indice  $A$  augmente généralement avec  $T$  dans la phase ordonnée, basse température. C'est ce dernier cas qui est observé pour  $CaV_2O_6$  au dessous de 300 K (cf. fig. 8) et qui confirme l'existence d'une modification structurale continue.

Pour les structures tridimensionnelles, présentant un empilement et une rigidité sensiblement identiques suivant les 3 axes cristallins, l'indice d'asphérisme tend en général vers zéro ou atteint des valeurs faibles ( $A \sim 0.2$  pour des températures plus ou moins élevées selon les composés (19)).

Si l'empilement de la structure est très

anisotrope (structures lamellaires ou linéaires: graphite,  $V_2O_5$ , polymères semi-cristallins, . . .) l'indice A décroît quand la température augmente mais l'agitation thermique sera insuffisante pour s'opposer à l'anisotropie de la structure et des liaisons chimiques de l'empilement considéré. Ainsi pour ces structures l'indice d'asphérisme A reste assez élevé même à haute température ( $\sim 0.3$  à  $0.6$ ). C'est ce qui est observé pour les métavanadates, la valeur limite de l'indice d'asphérisme qui vaut de  $0.3$  à  $0.6$  caractérise un aspect anisotrope important de leur structure. Cependant dans les métavanadates les couches sont "brisées" par les atomes  $M^{2+}$ , nous observons donc un indice d'asphérisme légèrement inférieur à celui de  $V_2O_5$ .

En conclusion la dilatation thermique met en évidence l'anisotropie structurale des métavanadates; cette anisotropie peut conduire à envisager la préparation de composés avec le lithium intercalé comme pour  $V_2O_5$ . De plus pour le métavanadate de calcium l'origine physique de l'anomalie observée doit être élucidé.

## Références

1. T. BEGUEMSI, P. GARNIER, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **25**, 315 (1978).
2. A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT, ET M. POUCHARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1056 (1955).
3. C. R. WALK ET J. S. CORE, Communication à Electrochemical Society Meeting, Toronto (1975).
4. D. W. MURPHY, P. A. CHRISTIAN, F. J. DI SALVO, ET J. N. CARIDES, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 497 (1979).
5. R. KOZLOWSKI, J. ZIOLKOWSKI, K. MOCALA, ET J. HABER, *J. Solid State Chem.* **35**, 1 (1980).
6. H. G. BACHMANN, F. R. AHMED, ET W. H. BARNES, *Z. Kristallogr.* **115**, 110 (1961).
7. M. GONDRAND, A. COLLOMB, J. C. JOUBERT, ET R. D. SHANNON, *J. Solid State Chem.* **11**, 1 (1974).
8. H. N. NG ET C. CALVO, *Can. J. Chem.* **50**, 3619 (1972).
9. D. LAVAUD ET J. GALY, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **95**, 134 (1972).
10. J. ANGENAULT ET A. RIMSKY, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **267**, 227 (1968).
11. J. C. BOULOUX, G. PEREZ, ET J. GALY, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **95**, 130 (1972).
12. R. RUH ET A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **21**, 974 (1966).
13. B. D. JORDAN ET C. CALVO, *Can. J. Chem.* **52**, 2701 (1974).
14. J. ANGENAULT ET A. RIMSKY, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **266**, 978 (1968).
15. J. C. BOULOUX, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Miner.* **11**, 48 (1974).
16. W. FREUNDLICH, A. ERB, M. QUARTON, ET J. PERRAUD, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **274**, 627 (1972).
17. P. GARNIER, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **291**, 45 (1980).
18. D. WEIGEL, P. GARNIER, ET J. F. BERAR, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **283**, 385 (1976).
19. D. WEIGEL, T. BEGUEMSI, P. GARNIER, ET J. F. BERAR, *J. Solid State Chem.* **23**, 241 (1978).