

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIERE ET DU RAYONNEMENT  
U.F.R. de chimie**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

**Caroline PIROVANO**  
Ingénieur E.N.S.C.L.

## ***MEMBRANES CERAMIQUES BIMEVOX POUR LA SEPARATION ELECTROCHIMIQUE DE L'OXYGENE***

*Soutenue le 19 Octobre 2000 devant la commission d'examen :*

<b>Michel ANNE</b>	Directeur de Recherches	Président
<b>Raymond BREC</b>	Professeur	Rapporteur
<b>Jean-Claude GRENIER</b>	Directeur de Recherches	Rapporteur
<b>Jean-Claude BOIVIN</b>	Professeur	Examineur
<b>Pascal DEL GALLO</b>	Société Air Liquide	Examineur
<b>M.Saiful ISLAM</b>	Professeur	Examineur
<b>Gaëtan MAIRESSE</b>	Professeur	Examineur

## **Membranes céramiques BIMEVOX pour la séparation électrochimique de l'oxygène**

**Résumé** : Mis en évidence au Laboratoire de Cristallographie et Physico-chimie du Solide de Lille à la fin des années 80, les BIMEVOX, qui dérivent de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  par substitution partielle du vanadium par un métal, sont considérés comme les meilleurs conducteurs par anions oxyde connus à ce jour. Leurs propriétés remarquables de conductivité à des températures modérées (300-600°C) ont notamment motivé leur développement en tant que membranes céramiques pour la séparation électrochimique de l'oxygène (pompe à oxygène). Cette thèse est principalement consacrée à l'étude de cette application.

La mise en œuvre d'un dispositif de pompage a permis la caractérisation électrochimique de membranes BIMEVOX ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , BICOVOX, BICUVOX, BIZNVOX) sous conditions de travail et la mise en évidence de leur comportement auto-adaptatif réversible d'électrolyte en électrode. Cette transformation dynamique électrolyte-électrode a été caractérisée, en particulier pour la cathode, en combinant une expérience in situ de diffraction X sous rayonnement synchrotron et des mesures sous atmosphère contrôlée par analyse thermogravimétrique et par thermodiffraction X en laboratoire.

Enfin, des calculs de simulations énergétiques ont été menés sur plusieurs phases d'Aurivillius, et des phases apparentées, avant d'aborder la modélisation de  $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ; des calculs de défauts ont permis de proposer des hypothèses de chemins de migration des ions oxyde.

**Mots clefs** : BIMEVOX, séparation électrochimique de l'oxygène, conducteur par anions oxyde, membrane céramique, modélisation, phases d'Aurivillius.

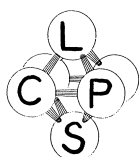
## **BIMEVOX ceramic membranes for oxygen electrochemical separation**

**Abstract** : evidenced at the Laboratoire de Cristallographie et Physico-chimie du Solide de Lille in the late 80, the BIMEVOX family, deriving from  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  by partial substitution for vanadium with a metal, are considered as the best oxide anion conductors known up to now. Their development as ceramic membranes for oxygen electrochemical separation (oxygen pump) has been motivated by their remarkable conduction properties at low temperature (300-600°C). This thesis is principally devoted to the study of this application.

The pump device realisation as enabled us to characterise BIMEVOX membranes ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , BICOVOX, BICUVOX, BIZNVOX) under operating conditions and to evidence their reversible self-adaptive behaviour from electrolyte to electrode. This dynamical electrolyte-electrode transformation has been characterised by combining an in situ X-Ray diffraction experiment by synchrotron radiation and by measurements under controlled atmosphere by thermogravimetric analyses and X-Ray thermodiffraction.

Structural simulation using energy minimisation has been performed on several Aurivillius phases, and related compounds, before approaching the modelisation of  $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  which enables us to propose some oxide ion migration pathways hypotheses.

**Keywords** : BIMEVOX, oxygen electrochemical separation, oxide anion conductor, ceramic membrane, modelisation, Aurivillius phases.



*Laboratoire de Cristallographie et Physico-chimie du Solide (LCPS)  
ENSCL, BP108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex*

# Table des matières

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I - MISE EN ŒUVRE DU POMPAGE DE L'OXYGENE PAR DES MEMBRANES BIMEVOX</b>	<b>5</b>
<b>I - LES BIMEVOX, MATERIAUX CONDUCTEURS PAR IONS OXYDE</b>	<b>5</b>
1 – <i>Vers de nouveaux matériaux conducteurs par ions oxyde</i>	5
2 – <i>Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub></i>	7
3 – <i>Les BIMEVOX</i>	10
3-1. Une grande famille	10
3-2. Des électrolytes prédisposés	11
3-2-1. Une structure propice	12
3-2-2. La transition $\gamma \leftrightarrow \gamma'$	12
3-2-2. Les mécanismes de diffusion des ions oxyde	13
<b>II - APPLICATION DES BIMEVOX AU POMPAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'OXYGENE</b>	<b>14</b>
1 – <i>Différents types de membranes oxydes denses pour la séparation de l'oxygène</i>	15
1-1. Membranes à conduction purement ionique	16
1-2. Membranes à conduction mixte	17
1-3. Flux d'oxygène	18
1-4. Les BIMEVOX, quel type de membranes?	20
2 – <i>Principe du pompage électrochimique de l'oxygène par une membrane ampérométrique</i>	21
3 – <i>Utilisation des BIMEVOX pour le pompage électrochimique de l'oxygène</i>	23
3-1. Mise en œuvre d'une cellule de pompage	23
3-1-1. Préparation des membranes	23
3-1-2. La pompe	24
3-2. Les tests de pompage	25
3-3. Interprétations des tests de pompage	33
3-4. Stabilité	36

4 – Conclusion	37
----------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	39
-----------------------------	----

<b>Chapitre II - CARACTERISATION STRUCTURALE DE LA TRANSFORMATION ELECTROLYTE-ELECTRODE</b>	<b>43</b>
---	-----------

<b>I - ETUDE PAR DIFFRACTION X IN SITU</b>	<b>43</b>
--	-----------

1 – Préparation des membranes	44
-------------------------------	----

2 – Tests préliminaires : caractérisation électrochimique	46
---	----

3 – Dispositif expérimental et choix des conditions de mesures	46
--	----

3-1. La ligne de lumière BM16 et le dispositif expérimental	46
---	----

3-2. Choix des conditions de mesures	48
--------------------------------------	----

4 – Les mesures	49
-----------------	----

4-1. Les expériences réalisées	49
--------------------------------	----

4-2. Allures des diffractogrammes	50
-----------------------------------	----

5 – Exploitations des diffractogrammes	54
--	----

5-1. Les effets thermiques	54
----------------------------	----

5-2. Comportements cathodique et anodique de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	59
---	----

5-2-1. Comportement sous faible densité de courant	61
--	----

5-2-2. Comportement sous forte densité de courant	63
---	----

5-2-3. Réversibilité du comportement	65
--------------------------------------	----

5-3. Comportements cathodique et anodique des BIMEVOX	66
---	----

6 – Commentaires et conclusion	71
--------------------------------	----

<b>II - ETUDES THERMIQUES SOUS ATMOSPHERE CONTROLÉE</b>	<b>74</b>
---	-----------

1 – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	74
--	----

1-1. Etudes sous air et sous gaz inerte	74
---	----

1-1-1. Etude sous air	74
-----------------------	----

1-1-2. Etude sous gaz inerte (azote et argon)	75
---	----

1-2. Réductions sous hydrogène	79
--------------------------------	----

1-2-1. $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ et la solution solide $\text{Bi}_2\text{V}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_8$	79
--	----

1-2-2. $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$	84
--	----

1-2-3. Réversibilité de la réduction	86
1-3. Comparaison avec le comportement électrochimique cathodique	89
2 – <i>Les BIMEVOX</i>	94
2-1. Etudes sous air	94
2-2. Réductions sous hydrogène	95
<b>III - CONCLUSION</b>	<b>100</b>
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	102
<b>Chapitre III - MODELISATION DE PHASES D'AURIVILLIUS</b>	<b>103</b>
<b>I - TECHNIQUES DE MODELISATION</b>	<b>104</b>
1 – <i>Reproduction de la structure : minimisation de l'énergie de réseau</i>	104
2 – <i>Calculs de défauts</i>	107
2-1. Méthode	107
2-2. Energie de lacune – Energie de migration	107
<b>II - MODELISATION STRUCTURALE DES PHASES D'AURIVILLIUS</b>	<b>109</b>
1 – <i>Présentation des phases d'Aurivillius</i>	109
2 – <i>Phénomène de paire libre</i>	110
3 – <i>Modélisation de <math>\alpha</math>-PbO</i>	111
4 – <i>Modélisation des phases d'Aurivillius</i>	114
4-1. Structures calculées	114
4-2. Comparaison des séparations core-shell et paire libre	119
4-3. Phase $\text{Bi}_2\text{ANb}_2\text{O}_9$ avec A = Pb	122
5 – <i>Conclusion</i>	124
<b>III - MODELISATION DE <math>\beta</math>-<math>\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}</math></b>	<b>125</b>
1 – <i>Structure de <math>\beta</math>-<math>\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}</math></i>	126
1-1. Modèle structural de départ	126
1-2. Modélisation de la structure de $\beta$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	127
1-3. Paramètres de Buckingham des interactions V-O	128
2 – <i>Calculs de défauts</i>	129

2-1. Energies de lacune	129
2-2. Chemins de migration	132
3 – <i>Conclusion</i>	135

<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	137
------------------------------------	-----

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>141</b>
----------------------------	------------

<i>ANNEXES</i>	145
----------------	-----

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### *Introduction*

- [1] M.F. Debreuille, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 1986
- [2] F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* 28-30, (1988) 529
- [3] R.N. Vannier, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 1992
- [4] O. Joubert, Thèse, Université de Nantes, Nantes, 1993
- [5] E. Pernot, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1994
- [6] C. Muller, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1996
- [7] S. Lazure, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 1996
- [8] C. Vernochet, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 1997
- [9] F. Petitbon, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1996
- [10] J.C. Boivin, C. Pirovano, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Ph. Labrune, G. Lagrange, *Solid State Ionics* 113-115, (1998) 639
- [11] M. S. Islam, S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, *Journal of Material Chemistry* 8, (1998) 655

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Chapitre I

- [1] T.H. Estell, S.N. Fenglas, *Chem. Rev.* 70, (1990) 339
- [2] J.C. Boivin, G. Mairesse, *Chem. Mater.* 10, (1998) 2870
- [3] K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas, H.C. zur Loye, *Solid State Ionics* 82, (1995) 215
- [4] T. Kudo, in P. J. Gelling, H. J. M. Bouwmeester (Eds.): *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press 1997, 196
- [5] C. Navas, H.C. zur Loye, *Solid State Ionics* 93, (1997) 171
- [6] A.M. Azad, S. Larose, S.A. Akbar, *Journal of Materials Science* 29, (1994) 4135
- [7] K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas, H.C. zur Loye, *Chemical Materials* 8, (1996) 642
- [8] N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Näfe, F. Aldinger, *Journal of the European Ceramic Society* 19, (1999) 1801
- [9] P. Shuk, H.D. Wiemhöher, U. Guth, W. Göpel, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* 89, (1996) 179
- [10] T. Ishihara, J.A. Kilner, M. Honda, N. Sakai, H. Yokokawa, Y. Takita, *Solid State Ionics* 593, (1998) 113
- [11] P. Demonchy, P. Conflant, J.C. Boivin, D. Thomas, *C. R. Acad. Sci. C289*, (1979) 317
- [12] P. Conflant, J.C. Boivin, G. Nowogrocki, D. Thomas, *Solid State Ionics* 9, (1983) 925
- [13] F. Honnart, J.C. Boivin, D. Thomas, K.J. De Vries, *Solid State Ionics* 9-10, (1993) 921
- [14] F. Abraham, M.F. Debreuille, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* 28-30, (1988) 529
- [15] O. Joubert, Thèse, Université de Nantes, Nantes, 1993
- [16] O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, *Mater. Res. Bull.* 29, (1994) 175
- [17] R.N. Vannier, Habilitation à Diriger des Recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 1999
- [18] E. Pernot, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1994
- [19] F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* 40/41, (1990) 934
- [20] G. Mairesse, *C. R. Acad. Sci. Paris t. 2, Série IIc*, (1999) 651
- [21] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Cryst.* C42, (1986) 1467



- [22] C. Muller, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1996
- [23] C. Muller, M. Anne, M. Bacmann, M. Bonnet, *Journal of Solid State Chemistry* 141, (1998) 241
- [24] R.J. Weissbart, R. Ruka, *Rev. Sci. Instrum.* 32, (1961) 593
- [25] O. Antonsen, W. Baukal, W. Fisher, *Rev. Brown-Boveri* 53, (1966) 21
- [26] Brevet d'Invention, n°1.573.618, N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken
- [27] H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, in P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester (Eds.): *CRC Handbook of Electrochemistry*, CRC Press 1997, 481
- [28] J. Fouletier, P. Fabry, M. KLeitz, *J. Electrochem. Soc.* 123(2), (1976) 204
- [29] I.C. Vinke, K. Seshan, B.A. Boukamp, K.J. De Vries, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* 34, (1989) 235
- [30] I.C. Vinke, J. L. Bakiewicz, B.A. Boukamp, K.J. De Vries, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* 40-41, (1990) 886
- [31] H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf, P.J. Gellings, *Solid State Ionics* 53-56, (1992) 460
- [32] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* 116, (1994) 3801
- [33] M. Feng, J.B. Goodenough, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31, (1994) 663
- [34] K. Zheng, B.C.H. Steele, M. Sahibzada, I.S. Metcalfe, *Solid State Ionics* 86-88, (1996) 1241
- [35] A.C. Bose, R.E. Richards, A.F. Sammells, A.S. Damle, *6<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes*, Montpellier, France, 26-30 juin, 2000
- [36] B. Ma, J.H. Park, C.U. Segre, U. Balachandran, *Mat. Res. Symp. Proc.*, Vol. 939, 1995, 49
- [37] B. Ma, U. Balachandran, J.H. Park, C.U. Segre, *Solid State Ionics* 83, (1996) 65
- [38] R.H.E. Van Doorn, H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics IV*, Pittsburgh, 369, 1995, 377
- [39] C.S. Chen, A.J. Burggraaf, *J. of Applied Electrochemistry* 29, (1999) 355
- [40] C.S. Chen, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, G.Z. Cao, H. Kruidhof, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* 76, (1995) 23
- [41] J.E. Ten Elshof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, *Solid State Ionics* 81, (1995) 97
- [42] Y. Teraoka, T. Nobunaga, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* , (1988) 503
- [43] J.E. Ten Elshof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, *Appl. Catal. A : General* 130, (1995) 195
- [44] B. Ma, J.P. Hodges, J.D. Jorgensen, D.J. Miller, J.W. Richardson, Jr. and U. Balachandran, *Journal of Solid State Chemistry* 141, (1998) 576

- [45] Y. Xia, T. Armstrong, F. Prado, A. Manthiram, *Solid State Ionics* 130, (2000) 81
- [46] Y.L. Yang, L. Qiu, A.J. Jacobson, *J. Mater. Chem.* 7(6), (1997) 937
- [47] T.J. Mazanec, T.L. Cable, J.G. Frye, *Solid State Ionics* 53-56, (1992) 111
- [48] Y.S. Shen, M. Liu, D. Taylor, S. Bolagopal, A. Joshi, K. Krist, *2nd Int. Symp. on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, Pennington, 94-12, 1994, 574
- [49] M.Dumélié, G. Nowogrocki, J.C. Boivin, *Solid State Ionics* 28-30, (1988) 524
- [50] D.J. Clark, R.W. Losey, J.W. Sutor, *Gas Separation & Purification Vol 6 No 4*, (1992) 201
- [51] T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, *Solid State Ionics* 48, (1991) 257
- [52] J. Fouletier, C. Muller, E. Pernot, *Electroceramics V*, Univ. of Aveiro, 1996, 37
- [53] B.A. Boukamp, B.A. van Hassel, I.C. Vinke, K.J. de Vries, A.J. Burggraaf, *Electrochim. Acta* 38, (1993) 1817
- [54] B.A. Boukamp, in *12<sup>th</sup> Inter. Conf. on Solid State Ionics*, Halkidiki, 1999
- [55] J. Fouletier, Thèse, Université Scientifique et Médicale, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1976
- [56] M. Kleitz, C. Déportes, P. Fabry, *Rev.Gen. Therm.* 97, (1970) 19
- [57] J. Fouletier, G. Vitter, M. Kleitz, *J. Applied Electrochem.* 5, (1975) 111
- [58] F. Petitbon, Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1996
- [59] J.C. Boivin, C. Pirovano, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Ph. Labrune, G. Lagrange, *Solid State Ionics* 113-115, (1998) 639

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Chapitre II

- [1] FullProf, J. Rodriguez-Carvajal, version octobre 1999, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS)
- [2] E. Pernot, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1994
- [3] H. Esser, H. Eusterbrock, *Arch. Eisenhüttenw.* 14, (1940) 346
- [4] C. Muller, D. Chateignier, M. Anne, M. Bacmann, J. Fouletier, P. de Rango, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 29, (1996) 3106
- [5] C. Muller, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1996
- [6] R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacman, P. Strobel, J. Fouletier, *Solid State Ionics* 78, (1995) 183
- [7] O. Joubert, Thèse, Université de Nantes, Nantes, 1993
- [8] S. Lazure, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 1996
- [9] F. Delmaire, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 1997
- [10] C. Vernochet, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 1997
- [11] J. Galy, R. Enjalbert, P. Millan, A. Castro, *C.R. Acad. Sc. II* 317(1), (1993) 43
- [12] O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B97*, 1995, 119
- [13] M. Huvé, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, G. Van Tendeloo, *J. Mater. Chem.* 6(8), (1996) 1339
- [14] J.N. Audinot, Thèse, Université Bordeaux I, Bordeaux, 1999

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Chapitre III

- [1] M. S. Islam, S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, *J. Mater. Chem.* 8, (1998) 655
- [2] J.D. Gale, *J. Chem. Soc.* 93, (1997) 629
- [3] <http://www.ch.ic.ac.uk.gale/Research/gulp.html>
- [4] C.R.A. Catlow, in A. K. Cheetham, P. Day (Eds.): *Solid State Chemistry - Techniques*, Vol. chap. 7, Clarendon Press, Oxford 1987, 231
- [5] C.R.A. Catlow, G.D. Price, *Nature* vol.347, (1990) 243
- [6] C.A.J. Fisher, M.S. Islam, *Solid State Ionics* 118, (1999) 355
- [7] M.S. Islam, *J. Mater. Chem.* 10, (2000) 1027
- [8] B.G. Dick, A.W. Overhauser, *Phys. Rev.* B112, (1958) 90
- [9] N.F. Mott, M. Littleton, *J. Trans. Farad. Soc.* 34, (1938) 485
- [10] B. Aurivillius, *Ark. Kemi* 2, (1950) 519
- [11] J.L. Hutchison, J.S. Anderson, C.N.R. Rao, *Proc. R. Soc. London A* 355, (1977) 301
- [12] B. Frit, J.P. Mercurio, *J. Alloys Compounds* 188, (1992) 27
- [13] K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas, H.C. zur Loye, *Chemical Materials* 8, (1996) 642
- [14] N. Baux, R.N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* 91, (1996) 243
- [15] A.Q. Pham, M. Muri, J.F. DiCarlo, A.J. Jacobson, *Solid State Ionics* , (1994) 309
- [16] A.Q. Pham, I. Yazdi, A.J. Jacobson, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 142, No. 5, (1995) 1559
- [17] K.R. Kendall, J.K. Thomas, H.C. zur Loye, *Solid State Ionics* 70/71, (1994) 221
- [18] D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers, A.C. Willis, *Acta Cryst.* B46, (1990) 474
- [19] J.G. Thompson, A.D. Rae, R.L. Withers, D.C. Craig, *Acta Crystallography* B47, (1991) 147
- [20] R.L. Withers, J.G. THompson, A.D. Rae, *J. Solid State Chem.* 94, (1991) 404
- [21] A.D. Rae, J.G. Thompson, R.L. Withers, *Acta Crystallography* B48, (1992) 418
- [22] D. Le Bellac, J.M. Kiat, P. Garnier, *J. Solid State Chem.* 114, (1995) 459
- [23] C. Colbeau-Justin, G. wallez, A.M. Xuriguera, A. Elfakir, S. Jaulmes, M. Quarton, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* t.34, (1997) 1097

- [24] N. Jakubowicz, O. Pérez, D. Grebille, H. Leligny, *J. Solid State Chem.* 139, (1998) 194
- [25] E. Morin, G. Wallez, S. Jaulmes, J.C. Couturier, M. Quarton, *J. Solid State Chem.* 137, (1998) 283
- [26] G.W. Watson, S.C. Parker, *J. Phys. Chem. B* 103, (1999) 1258
- [27] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structure*, Wiley 1971
- [28] A. Verbaere, R. Marchand, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* 23, (1978) 383
- [29] J.R. Tessman, A.H. Kahn, W. Shockley, *Phys. Rev.* B92, (1953) 890
- [30] B. Aurivillius, C.I. Lindblom, P. Stenson, *Acta Chem. Scand.* 6, (1964) 1555
- [31] K.G. Keramidas, G.P. Voutsas, P.I. Rentzeperis, *Zeit. Krist.* 205, (1993) 35
- [32] Ismunandar, B.A. Hunter, B.J. Kennedy, *Solid State Ionics* 112, (1998) 281
- [33] S.M. Blake, M.J. Falconer, M. McCreedy, P. Lightfoot, *J. Mater. Chem.* 7(8), (1997) 1609
- [34] Ismunandar, B.J. Kennedy, *J. Mater. Chem.* 9, (1999) 541
- [35] Ismunandar, B.J. Kennedy, Gunawan, Marsongkohadi, *J. Solid State Chem.* 126, (1996) 135
- [36] J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Fritt, A. Watanabe, *J. Mater. Chem.* 9, (1999) 1319
- [37] J.F. Dorrian, R.E. Newnham, D.K. Smith, M.I. Kay, *Ferroelectrics* 3, (1971) 17
- [38] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem.* 18, (1985) 1149
- [39] A. Dietrich, C.R.A. Catlow, B. Maignet, *Molecular Simulation Vol.* 11(5), (1993) 251
- [40] J. Linde, J.O. Thomas, *Solid State Ionics* 85, (1996) 1
- [41] R.N. Vannier, Habilitation à Diriger des Recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 1999
- [42] F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* 40/41, (1990) 934
- [43] C. Muller, M. Anne, M. Bacmann, M. Bonnet, *J. Solid State Chem.* 141, (1998) 241
- [44] M. Cherry, M.S. Islam, C.R.A. Catlow, *J. Solid State Chem.* 118, (1995) 125
- [45] R.A. De Souza, M.S. Islam, E. Ivers-Tiffée, *Journal of Materials Chemistry* 9, (1999) 1621
- [46] M.S. Khan, M.S. Islam, D.R. Bates, *Journal of Materials Chemistry* 8(10), (1998) 2299
- [47] G. Mairesse, *C.R. Acad. Sci. Paris t.2, Série IIc*, (1999) 651