HAL
open science

Caractérisation du transport de l'oxygène dans des électrolytes céramiques de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique

Caroline Pirovano, Aurélie Rolle, Pascal Roussel, Sylvie Daviero-Minaud, Rose-Noëlle Vannier

To cite this version:

Caroline Pirovano, Aurélie Rolle, Pascal Roussel, Sylvie Daviero-Minaud, Rose-Noëlle Vannier. Caractérisation du transport de l'oxygène dans des électrolytes céramiques de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. 2ème conférence pluridisciplinaire sur les Matériaux Matériaux2006, 2006, Dijon, France. hal-00104980

HAL Id: hal-00104980

https://hal.science/hal-00104980v1

Submitted on 14 Nov 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractérisation du transport de l'oxygène dans des électrolytes céramiques de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique

C. Pirovano, A. Rolle, P. Roussel, S. Daviero-Minaud, R.N. Vannier

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UCCS
UMR CNRS 8181, ENSCL, Bât C7, B.P. 90108, Villeneuve d'Ascq Cedex, France
vannier@ensc-lille.fr

RESUME:

La combinaison de la modélisation atomique et de techniques d'analyse telles que la diffraction des neutrons, la spectroscopie d'impédance, l'échange isotopique, nous ont permis de comprendre les mécanismes de transport de l'oxygène de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique dans deux familles de matériaux, les BIMEVOX et des composés dérivés de la Brownmillerite $Ba_2In_2O_5$. Ces deux familles de composés ont comme point commun une structure en couche et la présence d'un élément, le vanadium pour la première, l'indium pour la seconde, qui s'accommode facilement de plusieurs environnements. Cette flexibilité en fait la richesse.

MOTS-CLES : *conducteur par ions oxyde, BIMEVOX, Brownmillerite*

Les électrolytes céramiques conducteurs par ions oxyde constituent le cœur des piles à combustible à oxyde solide et des électrolyseurs à haute température. Ils peuvent également être développés comme membrane pour la séparation de l'oxygène de l'air par voie électrochimique, comme capteur à oxygène ou comme réacteur catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures. Bien que découverte depuis plus d'un siècle, la zircone stabilisée reste le matériau le plus développé pour ces applications. C'est sa structure cubique, semblable à celle de la fluorine, mais lacunaire en oxygène, qui lui confère ces propriétés de conduction. L'oxyde de bismuth, Bi_2O_3, sous sa forme haute température, δ, présente la même structure. A la différence de la zircone, ZrO_2, dans laquelle la mobilité des ions oxyde n'est possible que lorsque le zirconium est partiellement substitué par un cation aliovalent, l'oxyde de bismuth est intrinsèquement lacunaire en oxygène et présente une conductivité de $1 S.cm^{-1}$ à 800°C. Ces propriétés sont excellentes mais cette forme n'est malheureusement stable que sur un domaine très restreint en température, limité par la fusion de l'oxyde à 830°C et par une transition de phase à 730°C s'accompagnant de fortes contraintes mécaniques qui rendent impossible le frittage de cet oxyde pur. Sous l'impulsion de Jean-Claude Boivin, l'équipe de Chimie du Solide de l'UCCS, alors Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide, a consacré une large part de ses travaux de recherche à la stabilisation des excellentes propriétés de cet oxyde à plus basse température [1]. A la fin des années 1980, une nouvelle famille de conducteurs a été mise en évidence, les BIMEVOX, oxydes mixtes de bismuth et de vanadium [2]. Ces matériaux sont encore considérés comme les meilleurs conducteurs par ions oxyde à température intermédiaire, 400-700°C. La plupart des céramiques conductrices par ions oxyde (à l'exception des apatites) présentent des structures de type fluorine ou perovskite. La structure moyenne des BIMEVOX peut être décrite comme une intercroissance de ces deux types structuraux. Ces composés dérivent de $Bi_4V_2O_{11}$ [3]. La substitution partielle du vanadium par un métal permet de stabiliser à température ambiante la forme la plus conductrice du composé parent, γ, qui n'est stable qu'au dessus de 580°C. Leur structure repose sur des feuillets Bi_2O_2, ordonnés de type fluorine, entre lesquels s'intercalent des feuillets de type perovskite, $V(Me)O_{3,5\pm\delta}\square_{0,5\pm\delta}$,

lacunaires en oxygène. C'est la présence de lacunes d'oxygène et du doublet non-liant du bismuth qui explique les excellentes propriétés de ces matériaux. En 1990, Goodenough a mis en évidence d'excellentes propriétés de conduction pour la Brownmillerite $Ba_2In_2O_5$, au-dessus de 925°C [4, 5].

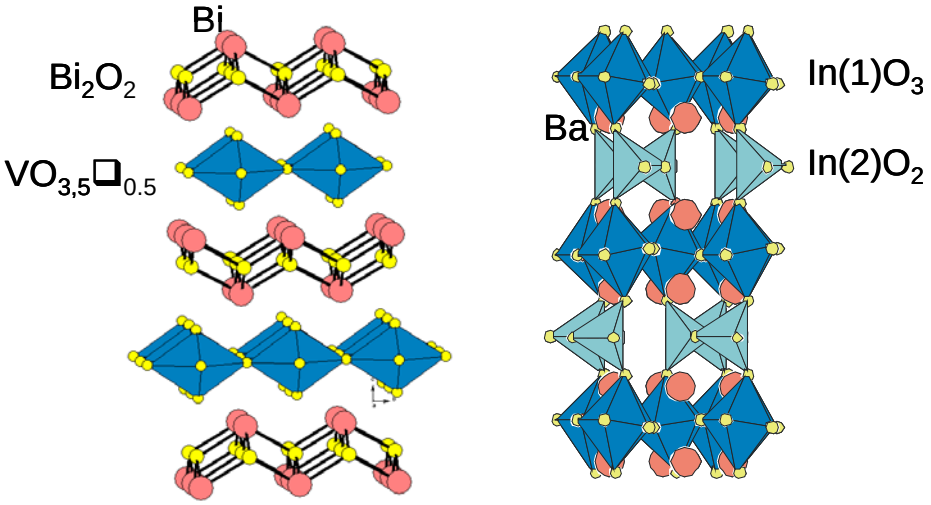

Figure 1. Structures de a) $Bi_4V_2O_{11}$ et de b) la Brownmillerite $Ba_2In_2O_5$

Comme les BIMEVOX, $Ba_2In_2O_5$ présente, à température ambiante, une structure bidimensionnelle. Cette structure dérive de la pérovskite et peut être décrite comme l'alternance de couches d'octaèdre InO_3 et de tétraèdre InO_2, les atomes de baryum se localisant dans les sites placés entre ces couches. Lorsque la température augmente, les lacunes d'oxygène, ordonnées dans les couches de tétraèdres à température ambiante, se désordonnent, le matériau devient conducteur par ions oxyde. En plus de leur structure bidimensionnelle, le point commun entre ces deux familles de composés est la présence d'un élément capable d'accommoder des environnements variés : le vanadium pour les BIMEVOX, l'indium dans le cas des Brownmillerites dérivées de $Ba_2In_2O_5$. De nombreuses études ont été également réalisées pour stabiliser les formes hautes températures de la Brownmillerite à plus basse température par substitution partielle de l'indium [5-16]. Notre équipe a considéré la substitution partielle de l'indium par des éléments de valence supérieure à trois afin d'introduire des ions oxyde supplémentaires dans la structure [17]. L'étain, le vanadium, le molybdène et le tungstène ont été étudiés. Des solutions solides ont été obtenues dans tous les cas et ont conduit à la stabilisation à plus basse température des formes recherchées. Différentes techniques parmi lesquelles la modélisation atomique, la diffraction des neutrons, la spectroscopie d'impédance et l'échange isotopique, ont permis de caractériser le transport de l'oxygène dans ces matériaux de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique.

Transport de l'oxygène à l'échelle atomique – modélisation atomique

Sur la base de modèles d'interactions électrostatiques, l'énergie de réseau d'un système peut être modélisée. La modélisation atomique permet de fournir des informations à l'échelle atomique et en particulier sur les mécanismes de transport de l'oxygène [18]. Ne disposant pas de modèle de potentiel pour le vanadium, les calculs ont été menés sur un composé de structure proche de celle des BIMEVOX : Bi_2WO_6 [19]. Bi_2WO_6 présente comme les BIMEVOX une structure de type Aurivillius mais ses feuillets pervoskite sont non lacunaires en oxygène. Les propriétés de conduction de ce composé, initialement très faibles, sont fortement améliorées lorsque le tungstène est partiellement substitué par du tantale ou du niobium [20]. La diffusion des ions oxyde est un processus thermiquement activé. L'évolution de la conductivité en fonction de la température suit une loi d'Arrhénius du type $\log\sigma T = A\exp(-Ea/T)$. Les conductivités en fonction de la température de ces composés ont été mesurées par spectroscopie d'impédance, elles sont reportées sur la figure 2.

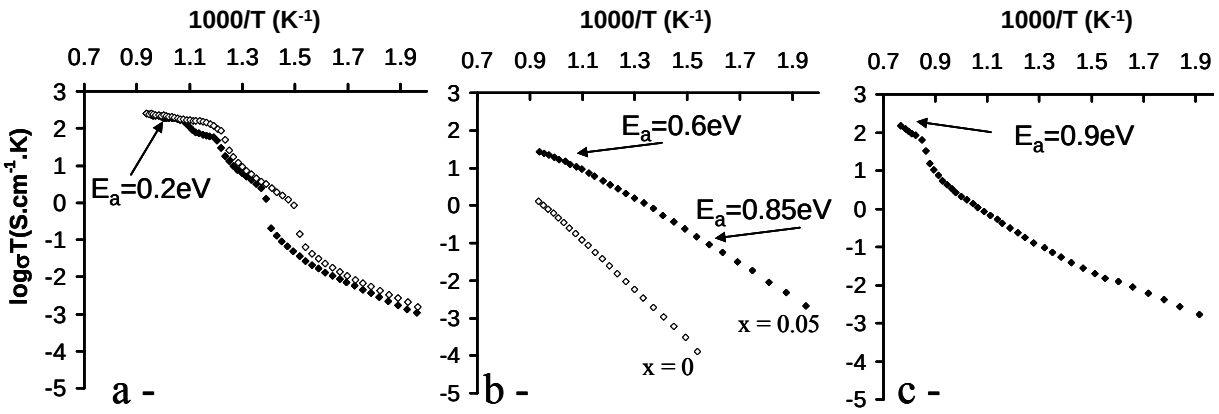

Figure 2. Conductivité de $Bi_4V_2O_{11}$, Bi_2WO_6 substitué et $Ba_2In_2O_5$ en fonction de la température

Une énergie d'activation de 0,9eV est obtenue dans le domaine haute température de $Ba_2In_2O_5$, elle n'est que de 0,2eV pour la forme γ-$Bi_4V_2O_{11}$. Pour l'oxyde mixte de bismuth et de tungstène partiellement substitué avec 5% de tantale, deux domaines sont observés, avec une énergie d'activation de 0,6eV à haute température et 0,85eV en dessous de 500°C.
Plusieurs types de défauts ont été considérés dans les structures de $Ba_2In_2O_5$ et de Bi_2WO_6. Les énergies associées obtenues dans le cas de la Brownmillerite sont reportées dans le tableau 1.

Type d'énergie	eV / défaut
lacune Ba	18,94
lacune In(1)	50,52
lacune In(2)	pas de convergence
lacune O(1)	20,21
lacune O(2)	20,65
lacune O(3)	pas de convergence
interstitiel Ba	-7,59
interstitiel In	pas de convergence
interstitiel O	-18,38

Type d'énergie	eV / défaut
Schottky-O(1)	3,56
Schottky-O(2)	3,8
Frenkel-Ba	5,68
Frenkel-In	pas de convergence
Frenkel-O(1)	0,91
Frenkel-O(2)	1,13

Tableau 1. Energie de défauts atomiques dans $Ba_2In_2O_5$

Le défaut le plus favorable correspond à une lacune placée dans la couche d'octaèdres InO_6 avec un ion oxyde interstitiel dans une lacune intrinsèque de la couche de tétraèdres InO_4. L'énergie de défaut de 0,91eV est en bon accord avec la valeur de 0,9eV, mesurée expérimentalement. Ces calculs sont en bon accord avec l'étude menée précédemment par M.S. Islam [21]. La faible valeur de l'énergie de Frenkel suggère que la concentration de défaut dans les Brownmillerites est significative, les lacunes produites de cette façon expliquent la conductivité dans le domaine haute température. Une explication possible de la conductivité vers 925°C est liée à l'augmentation de la concentration en défauts de Frenkel pour atteindre une concentration critique en défauts à cette température. Les lacunes « ordonnées » sont alors « relâchées » et peuvent diffuser rapidement au sein du matériau.

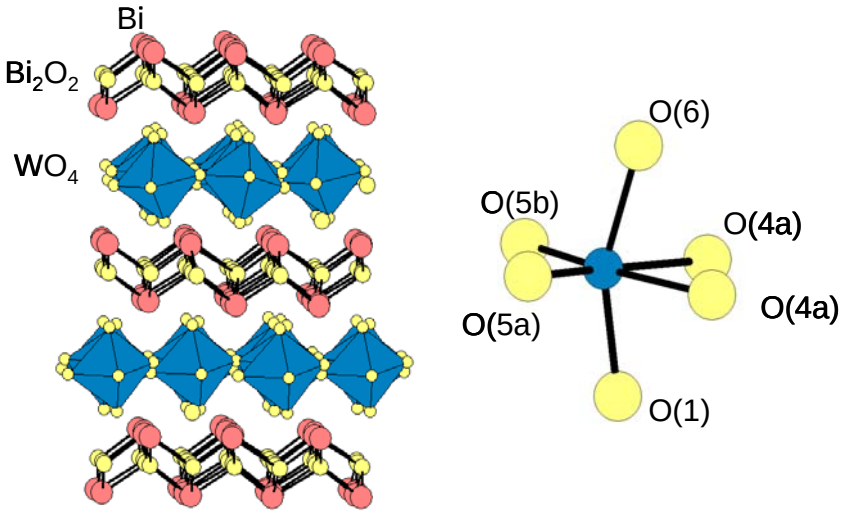

Figure 3. Structure de Bi_2WO_6

Chemin de migration	E_{mig}/eV	Chemin de migration	E_{mig}/eV
WO_6 (apical-équatorial)		WO_6 (équatorial-équatorial)	
O(1)-O(4a)	0,97	O(4a)-O(4b)	1,67
O(1)-O(4b)	0,45	O(4a)-O(5b)	1,61
O(1)-O(5a)	1,73	O(4b)-O(5a)	2,71
O(1)-O(5b)	0,63	O(5a)-O(5b)	1,67
O(6)-O(4a)	0,63		
O(6)-O(4b)	1,73	Dans les couches Bi_2O_2	
O(6)-O(5a)	0,45	O(2)-O(2)	1,60
O(6)-O(5b)	0,97	O(3)-O(3)	1,60

Tableau 2. Energies associées à la migration des lacunes d'oxygène dans Bi_2WO_6

La structure de Bi_2WO_6 peut être décrite dans le groupe d'espace $Pca2_1$ [22]. Les ions oxyde se répartissent sur 6 sites cristallographiques distincts (Figure 3). Des énergies de défaut ont été également calculées, le calcul de l'énergie associée à un état intermédiaire en plaçant un ion oxyde entre deux lacunes d'oxygène a permis de déduire des énergies de migration. Plusieurs sauts ont été considérés et les énergies associées sont reportées dans le tableau 2. Avec une énergie d'activation de 1,6eV, la migration des ions oxyde dans les couches Bi_2O_2 est difficile, elle est nettement plus facile d'un site apical à un site équatorial dans les feuillets WO_4. Le calcul conduit à des énergies d'activation de 0,45 et 0,63eV, comparables à la valeur de 0,5eV mesurée expérimentalement au-dessus de 500°C. Cette valeur ne rend compte que de l'énergie associée à des sauts d'oxygène d'un site à un autre, elle ne considère pas la possibilité d'association de défauts. Le calcul de l'énergie de défaut associé à la formation d'une paire dopant-lacunes conduit à une énergie supplémentaire de 0,25eV, en bon accord avec le surcroît d'énergie d'activation observé en-dessous de 500°C. C'est donc probablement un ordre des lacunes d'oxygène, piégées à basse température qui explique ce changement dans l'évolution de la conductivité.

Les énergies d'activation plus faibles observées pour les phases à base de bismuth, 0,5eV contre 1eV pour les Brownmillerite, peuvent s'expliquer par la présence du doublet non liant du bismuth, fortement polarisable qui induit une interaction supplémentaire et contribue à repousser les ions d'un site à l'autre [23].

Transport de l'oxygène à l'échelle de la maille – diffraction neutronique

La diffraction des neutrons confirme le désordre des ions oxyde dans les feuillets VO pour les BIMEVOX et les couches InO_4 pour les Brownmillerite. Pour prendre en compte l'ensemble de la densité de nucléons associés aux ions oxyde, un tenseur anharmonique doit être utilisé pour la modélisation de l'agitation thermique. Des données ont été collectées sur de la poudre de $Bi_4V_2O_{11}$, à 700°C, dans sa forme conductrice γ. Les couches Bi_2O_2 sont ordonnées alors qu'un désordre important des ions oxyde est observé dans les feuillets VO.. Les cartes de densité de probabilité de présence des nucléons autour du vanadium sont reportées dans la figure 3. De ces cartes de densité, des pseudo-potentiels, liés à la fréquence de vibration d'un atome autour de sa position d'équilibre peuvent être déduit. Le calcul de ces potentiels le long du chemin indiqué sur la figure 4, d'un site apical vers un site équatorial dans les feuillets VO conduit à une barrière énergétique de 0,16eV, très faible, et en bon accord avec la valeur de 0,2eV mesurée expérimentalement.

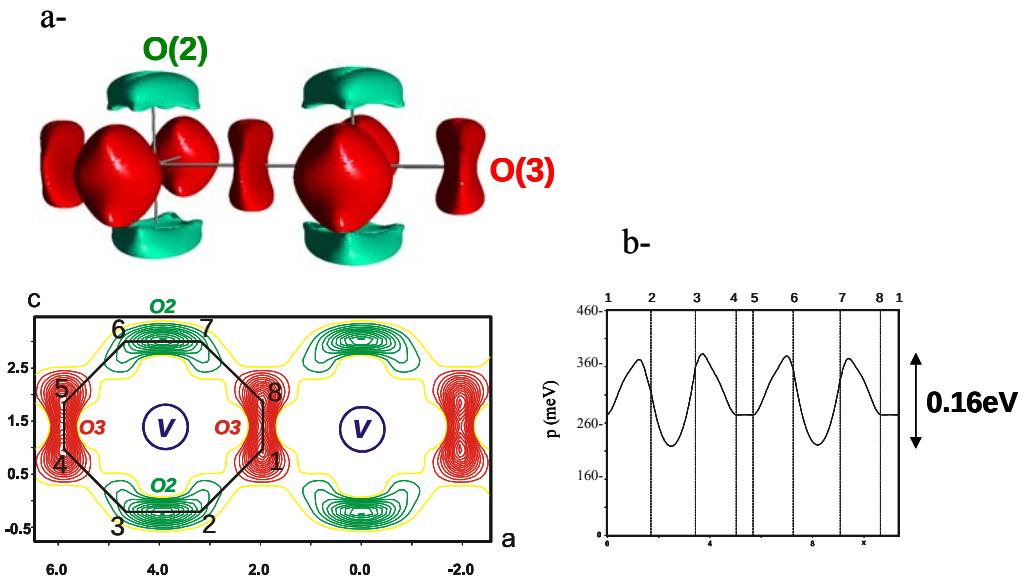

Figure 4. Carte de densité de probabilité de présence des nucléons associés (a) et pseudo-potentiels associés (b) dans la structure de $Bi_4V_2O_{11}$ à 700°C

De la même façon, des données ont été collectées sur la composition $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$, avec x=0,1, à 700°C et 950°C. La symétrie de ce composé est orthorhombique à température ambiante, elle devient quadratique à 600°C puis cubique au-dessus de 925°C. La forme quadratique à 700°C peut être décrite comme une double perovskite correspondant à l'alternance de feuillets non lacunaires en oxygène (In(1)) et de feuillets lacunaires (In(2)). L'affinement des taux d'occupation montre clairement que le molybdène occupe les sites In(2). Les cartes de densités de probabilité de présence et les pseudo-potentiels associés aux chemins de migration possibles sont donnés figure 5. Alors qu'un désordre important des ions oxyde est observé dans les couche In(2), il est moindre dans les couches In(1), confirmant ainsi, à cette température, un mécanisme de diffusion bi-dimensionnel dans les couches lacunaires en oxygène. Une barrière de diffusion de 0,4eV semble indiquer une mobilité facilitée dans le plan équatorial des couches In(2)O.

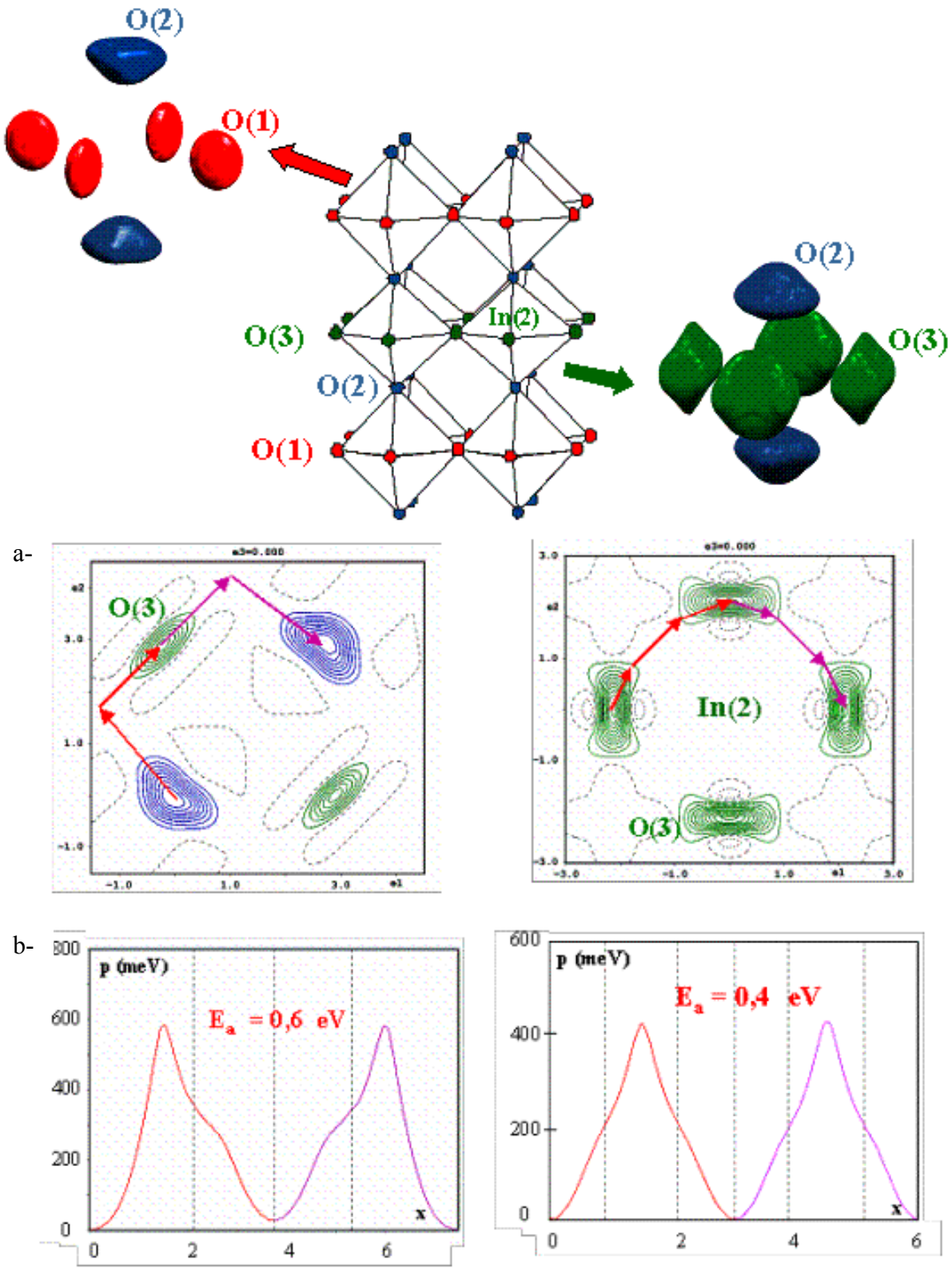

Figure 5. Carte de densité de probabilité de présence des nucléons associés (a) et pseudo-potentiels associés (b) dans la structure de $Ba_2In_2O_5$ à 700°C

A 950°C, les lacunes d'oxygène se répartissent sur tous les sites, la symétrie devient cubique. Le calcul conduit à une barrière à la diffusion de 1,1eV, en bon accord avec la valeur mesurée expérimentalement (figure 7). D'après les données obtenues par spectroscopie d'impédance, une valeur du même ordre de grandeur aurait pu être attendue à 700°C, la valeur calculée par simulation

est plus faible 0,4-0,6 eV. Il est probable que les mécanismes à longues distances dans la céramique soient plus complexes que les mécanismes à l'échelle atomique. Il faut cependant rester prudent quant aux valeurs déduites de ces pseudo-potentiels et garder à l'esprit qu'elles n'apportent qu'une information qualitative sur la possibilité de migration.

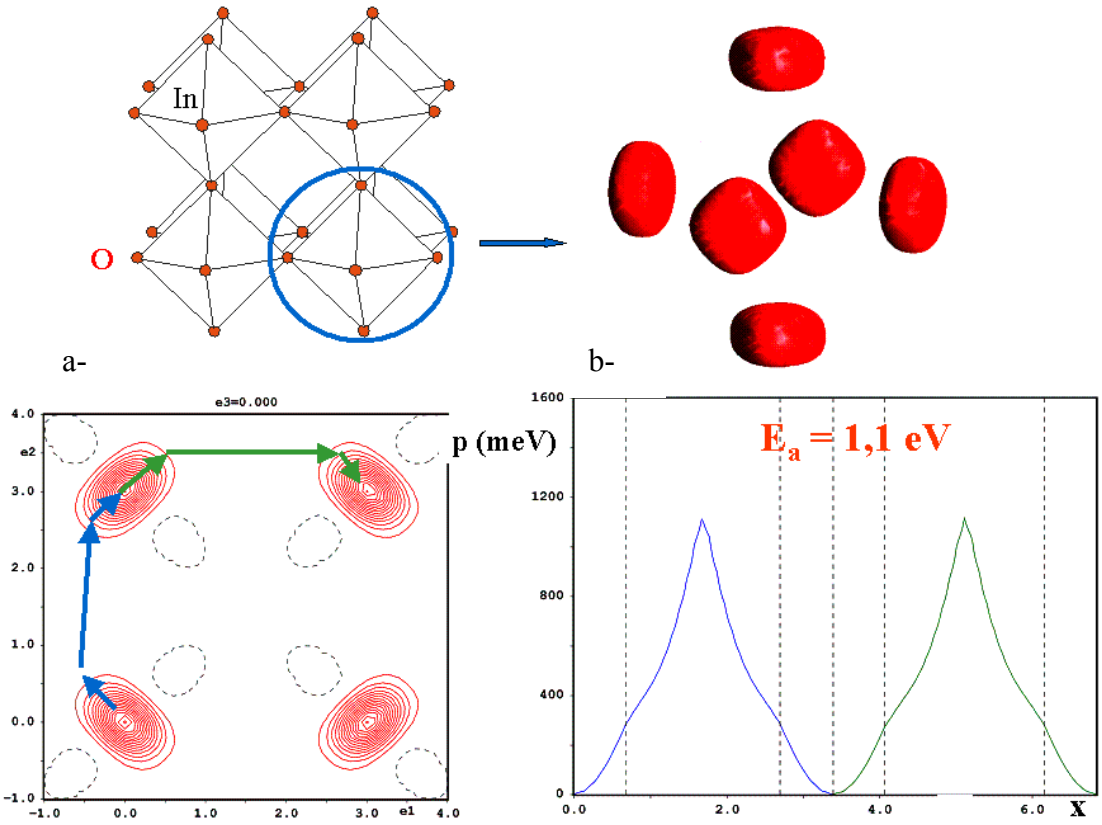

Figure 6. Carte de densité de probabilité de présence des nucléons (a) et pseudo-potentiels associés (b) dans la structure de $Ba_2In_2O_5$ à 950°C

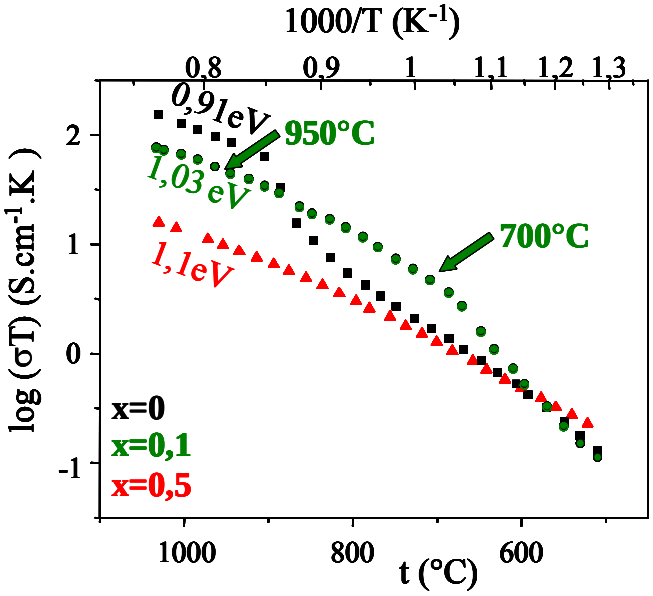

Figure 7. Conductivité de $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$, avec x=0, 0,1 et 0,5 en fonction de la température

Transport de l'oxygène à l'échelle macroscopique – conductivités, flux par semi-perméabilité

Pour les applications, des céramiques denses sont nécessaires. Si des céramiques avec des compacités supérieures à 95% sont facilement obtenues pour les BIMEVOX [24, 25], nous n'avons pas réussi à optimiser la densité des phases dérivées de la Brownmillerite malgré plusieurs essais de frittage. Ces phases absorbent puis désorbent l'eau entre 100 et 400°C, ce qui complique leur mécanisme de frittage. Leurs conductivités ont été mesurées sur des céramiques présentant des compacités comprises entre 60 et 80%. Celles obtenues sur les composés substitués avec de l'étain, $Ba_2In_{2-x}Sn_xO_{5+x/2}$, mesurées sous air sec sont reportées figure 8. Les compacités des céramiques sont données entre parenthèse pour permettre l'interprétation. Les compositions x=0, 0,2 et 0,3 présentent des densités relatives comparables, la composition x=0,3 est moins dense.

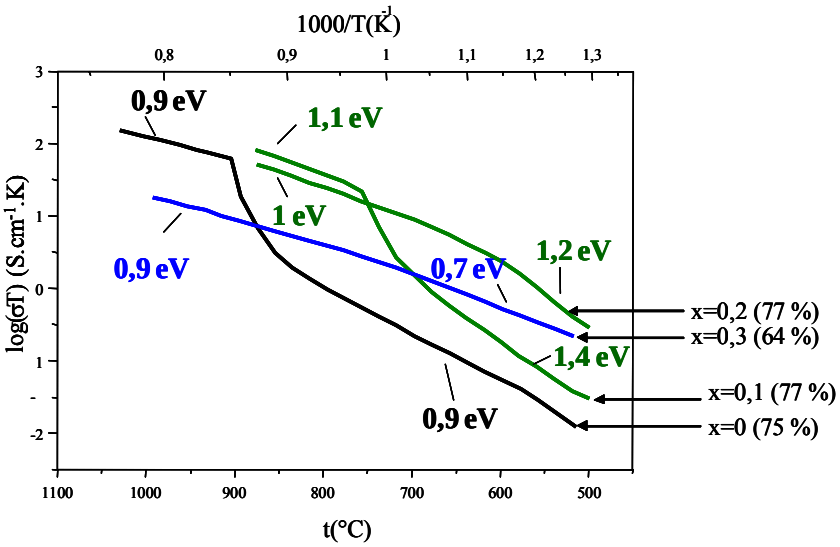

Figure 8. Conductivité de $Ba_2In_{2-x}Sn_xO_{5+x/2}$, avec x=0, x=0,1, x=0,2 et x=0,3 en fonction de la température, les compacités des échantillons sont données entre parenthèse

Un abaissement de la température de transition ordre-désordre est observé lorsque le taux de substitution augmente. Les conductivités des compositions x=0,1 et x=0,2 restent comparables à celle du composé parent mais elles sont maintenues à plus basse température. Elles diminuent lorsque le taux de substitution augmente. La composition x=0,3 présente des conductivités plus faibles mais, la pastille étant moins dense, il est difficile de comparer les valeurs. L'énergie d'activation dans le domaine haute température varie peu avec le taux de substitution, elle est proche de 1eV. La même observation est faite pour les autres substituants.

Les courbes d'Arrhénius correspondant à plusieurs BIMEVOX sont reportées Figure 9. A l'image des phases dérivées de Bi_2WO_6, les formes γ stabilisées à température ambiante, présentent deux régimes caractérisés par une énergie d'activation de 0,3 eV au-dessus de 500°C et 0,5, 0,6 et 0,7 eV en dessous de 400°C pour BICUVOX.10, BICOVOX.10 et BITAVOX.20, respectivement.

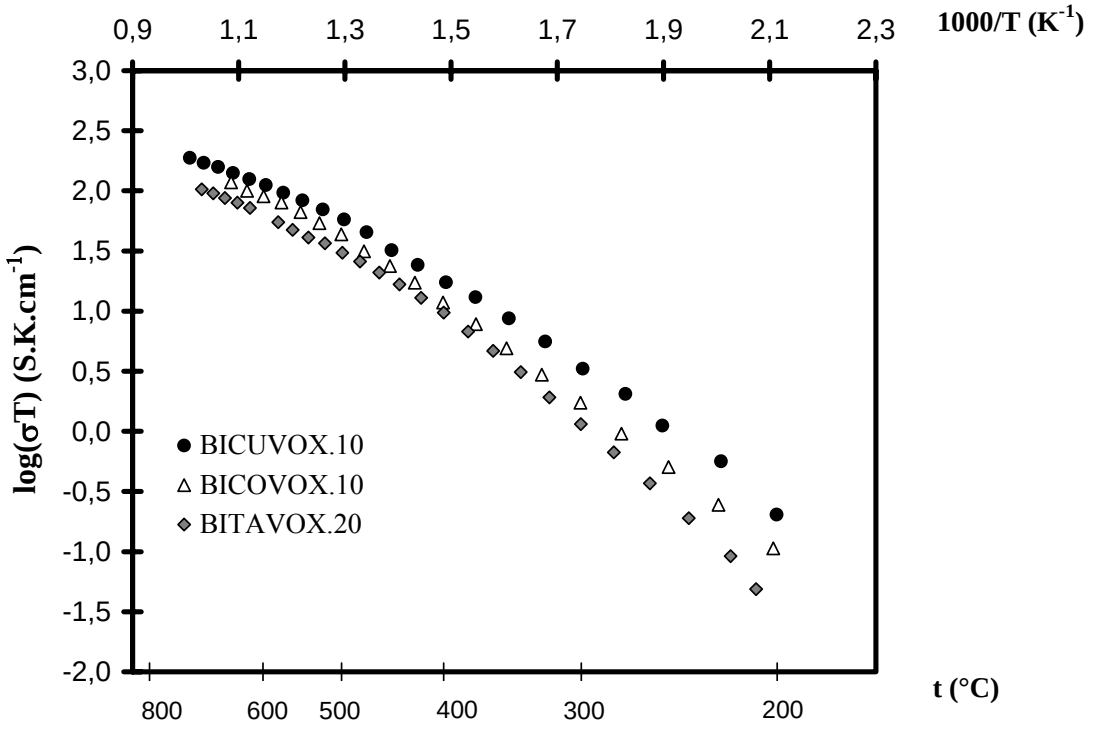

Figure 9. Conductivité de BICUVOX.10, BICOVOX.10 et BITAVOX.20 en fonction de la température

Des membranes de BIMEVOX ont été placées entre deux atmosphères, l'une riche en oxygène (air ou oxygène pur), l'autre pauvre en oxygène (argon ou hélium). Malgré des propriétés de diffusion élevées, ces mesures ont conduit à des flux par semi-perméabilté extrêmement faibles [26, 27]. Pour diffuser à travers une telle membrane, les molécules d'oxygène doivent d'abord se dissocier en surface puis se réduire en ions oxyde. Le transport de l'oxygène est donc non seulement limité par la diffusion des ions à travers la membrane mais également par les cinétiques de l'échange moléculaire en surface. Pour caractériser ces mécanismes de transport de l'oxygène des céramiques de BIMEVOX ont été placées dans une atmosphère d'oxygène 18. Des mesures de profils de pénétration de l'oxygène marqué par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS), ont révélé de très faibles concentrations sous oxygène sec, les coefficients de diffusion de l'oxygène sont en très bon accord avec les conductivités mesurées, largement supérieurs à ceux de la zircone stabilisée, de la cérine et des gallates de lanthane. Au contraire, les coefficients de transfert, qui caractérisent les cinétiques d'échange en surface, sont très faibles [28]. Les mêmes mesures ont été réalisées sous courant imposé en déposant une électrode d'or en surface [29]. En présence de courant, les concentrations en oxygène marqués sont considérablement augmentées, la réduction partielle du matériau en surface permet le transfert de l'oxygène.

Conclusion

La combinaison de la modélisation atomique et de techniques d'analyse telles que la diffraction des neutrons, la spectroscopie d'impédance, l'échange isotopique, nous a permis de comprendre les mécanismes de transport de l'oxygène de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Ces techniques ont été appliquées à deux familles de matériaux, les BIMEVOX et des composés dérivés de la Brownmillerite $Ba_2In_2O_5$. Ces deux familles de composés ont comme point commun une structure en couche et la présence d'un élément, le vanadium pour la première, l'indium pour la

seconde, qui s'accommode facilement de plusieurs environnements. Cette flexibilité en fait la richesse. Cependant pour les applications, des céramiques denses sont nécessaires, la difficulté à densifier les Brownmillerite limite leur développement. Ces céramiques doivent également être stables en conditions réductrices, c'est le point faible des phases à base d'oxyde de bismuth. En absence de courant le transfert de l'oxygène est limité en surface, l'oxygène a du mal à s'échapper, cet inconvénient devient un avantage lorsque ces matériaux sont utilisés comme réacteur à membrane dense pour l'oxydation des alcanes. Les atomes d'oxygène bloqués en surface et disponibles pour la catalyse permettent de maintenir une activité en oxygène élevée protégeant ainsi la membrane de la réduction [30, 31].

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier à travers cet article les professeurs Jean-Claude Boivin et Gaëtan Mairesse qui ont fortement contribué à l'étude des phases à bases de bismuth et aux BIMEVOX en particulier. Ils en furent les initiateurs, les catalyseurs. Les auteurs se doivent également d'associer à ces travaux, les Professeur M. Sailful Islam, de l'Université de Bath, Olivier Isnard et Emmanuelle Suard pour les données de diffraction, ainsi que l'Institut Laue Langevin et le groupe du Professeur John Kilner à l'Imperial College pour les expériences d'échange isotopique, ainsi que tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la caractérisation de ces matériaux.

References:

[1] J.C. Boivin, G. Mairesse, Recent material developments in fast oxide ion conductors, Chemistry of Materials, Vol10, p. 2870-288, 1998.

[2] F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, The BIMEVOX series: a new family of high performances oxide ion conductors, Solid State Ionics, 40/41, p. 934-937, 1990.

[3] F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Phase transitions and ionic conductivity in $Bi_4V_2O_{11}$, an oxide with a layered structure, Solid State Ionics, 28-30, p. 529-532, 1988.

[4] J.B. Goodenough, J.E. Ruiz-Diaz, Y.S. Zhen, Oxide-ion conduction in $Ba_2In_2O_5$ and $Ba_3In_2MO_8$ (M=Ce, Hf, or Zr), Solid State Ionics, 44, p. 21-31, 1990.

[5] J.B. Goodenough, A. Manthiram, P. Paranthaman, Y. S. Zhen, Fast oxide-ion conduction in intergrowth structures. Solid State Ionics, 52, p.105-109, 1992.

[6] T. Yao, Y. Uchimoto, M. Kinuhata, T. Inagaki and H. Yoshida., Crystal structure of Ga-doped $Ba_2In_2O_5$ and its oxide ion conductivity, Solid State Ionics, 132, p. 189-198, 2000.

[7] M. Yoshinaga, M. Yamaguchi, T. Furuya, S. Wang, T. Hashimoto, The electrical conductivity and structural phase transitions of cation-substituted $Ba_2In_2O_5$., Solid State Ionics, 169, p. 9-13. 2004

[8] Y. Uchimoto, Y., M. Kinuhata, T. Yao, EXAFS study of coordination structures of Gd-doped $Ba_2In_2O_5$. Japanese Journal of Applied Phys., 38(1), p. 111,1999.

[9] H. Yamamura, Y. Yamada, T. Mori, T. Atake, Order-disorder transition of oxygen vacancy in the brownmillerite system, Solid State Ionics, 108, p. 377-381,1998.

[10] C.A.J Fisher, B. Derby, R.J. Brook, Oxygen ion conductivity in brownmillerite-structured oxides, $Ba_2In_{2-x}M_xO_5$, where M = Y, Yb, Sc, Ga, Br. Ceram. Proc., 56, p. 25-33. 1996.

[11] K. Kakinuma, H. Yamamura, T. Atake, Oxide-ion conductivity of the oxygen deficient perovskite solid-solution system, $(Ba_{0.5-x}Sr_xLa_{0.5})_2(In_{1-y}M_y)O_{5.5}$ (M=Y or Ga), Journal of thermal analysis and calorimetry, 69, p. 897-904, 2002.

[12] K.R. Kendall, C. Navas, J. K. Thomas, H.C. Loye, Recent developments in perovskite-based oxide ion conductors, Solid State Ionics, 82, p. 215-223. 1995.

[13] P. Berastegui, S. Hull, F. J. García-García and S. -G. Eriksson., The crystal structures, microstructure and ionic conductivity of $Ba_2In_2O_5$ and $Ba(In_xZr_{1-x})O_{3-x/2}$, Journal of Solid State Chemistry, 164, p. 119-130. 2002.

[14] V. Jayaraman, A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, M. Ganne, Y. Piffard, L. Brohan, Characterization of perovskite systems derived from $Ba_2In_2O_5\square$ Part I: The oxygen-deficient $Ba_2In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{5+x}\square_{1-x}$ ($0\leq x\leq 1$)compounds, Solid State Ionics, 170, p. 17-24, 2004.

[15] V. Jayaraman, A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, F. Taulelle, J. Rodriguez-Carvajal, Y. Piffard, L. Brohan, Characterization of perovskite systems derived from $Ba_2In_2O_5\square$ Part II: The proton compounds $Ba_2In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{4+2x}(OH)_y$[$0\leq x\leq 1$; $y\leq 2(1-x)$], Solid State Ionics,. 170, p. 25-32, 2004.

[16] T. Shimura, T. Yogo, Electrical properties of the tungsten-doped $Ba_2In_2O_5$, Solid State Ionics, 175, p. 345-348, 2004.

[17] A. Rolle, R.N. Vannier, N.V. Giridharan, F. Abraham, Structural and electrochemical characterisation of new oxide ion conductors for oxygen generating systems and fuel cells, Solid State Ionics, 176, p. 2095-2103, 2005.

[18] J.D.Gale, Journal of Chemical Society Faraday Trans., 93, p. 629, 1997.

[19] M.S. Islam, S. Lazure, R.N. Vnnaier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Structural and computational studies of Bi2WO6 based oxygen ion conductors, J. Mater. Chem., 8(3), p. 655-660, 1998.

[20] N. Baux, R.N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Oxide ion conductivity in $Bi_2W_{1-x}ME_xO_{6-x/2}$ (ME=Nb, Ta), Solid State Ionics, 91, p. 243-248, 1996.

[21] C.A.J. Fisher, M.S. Islam, Defect, protons and conductivity in browmillerite-structured $Ba_2In_2O_5$, Solid State Ionics,. 118, p. 355-363, 1999.

[22] K.S. Knight, the crystal structure of russellite; a re-determination using neutron powder diffraction of synthetic Bi_2WO_6, Mineral. Mag. 56, p. 399-409, 1992.

[23] C. Pirovano, M.S. Islam, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Modelling the crystal structures of Aurivillius phase, Solid State Ionics,. 140, p. 115-123, 2001.

[24] C. Pirovano, M.C. steil, E. capoen, G. Nowogrocki, R.N. Vannier, Impedance study of the microstructure dependence of the electrical properties of BIMEVOXes, Solid State Ionics,. 176, p. 2079-2083, 2005.

[25] M.C. Steil, F. Ratajczak, E. Capoen, C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Mairesse, Thermal Stability and preparation of dense membrane ceramics of BIMEVOX, Solid State Ionics,. 176, p. 2305-2312, 2005.

[26] E. Capoen, M.C. Steil, G. Nowogrocki, M. Malys, C. Pirovano, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, J.C. Boivin, G. Mairesse, R.N. Vannier, Oxygen permeation in bismuth-based materials part I: Sintering and oxygen permeation fluxes, Solid State Ionics,. 177, p. 483-488, 2006.

[27] A. Löfberg, S. Boujmiai, E. capoen, M.C. steil, C. Pirovano, R.N. Vannier, G. mairesse, E. Bordes-Richard, Oxygen permeation versus catalytic properties of bismuth-based oxide ion conductors used for propene oxidation in a catalytic dense membrane reactor, Catalysis Today, 91-92, p. 79-83, 2004.

[28] R.N. Vannier, S.J. Skinner, R.J. Chater, J.A. Kilner, G. Mairesse, Oxygen transfer in BIMEVOX materials, Solid State Ionics,. 160, p. 85-92, 2003.

[29] R.N. Vannier, S.J. Skinner, R.J. Chater, J.A. Kilner, G. Mairesse, Characterisation of the oxygen transfer in BIMEVOX membranes under applied current conditions, Solid State Ionics,. 160, p. 327-334, 2003.

[30] A. Löfberg, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, Transient behaviour of dense membranes of BICUVOX catalysts in the oxidation of propane, Catalysis Today, Vol 112, p. 8-11, 2006.

[31] A. Löfberg, H. Bodet, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, $Bi_2V_{1-x}Me_xO_{5.5-\delta}$ (Me = Ta, Ni) membranes for selective oxidation of C_1–C_3 alkanes in a catalytic dense membrane reactor, Catalysis Today, Vol 117, p. 168-173, 2006.