

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : « *Chimie inorganique* »

Par

« **Simon GUILLONNEAU** »

« Etudes de phases spinelles infiltrées à la surface d'oxydes à conduction mixte pour le contrôle des cinétiques d'échange d'oxygène – Lien entre propriétés redox et énergie d'activation »

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 08/12/2025

Unité de recherche : Nantes Université – Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel

Rapporteurs avant soutenance :

Rose-Noëlle Vannier	Professeure des universités, ENSCL-Lille
Pierre Marie Geffroy	Directeur de recherche, CNRS, CNRS-Limoges

Composition du Jury :

Examineurs : Florent Boucher
Jacinthe Gamon

Directeur de recherche, CNRS, -Nantes
Chargée de recherche, CNRS, -Bordeaux

Dir. de thèse : Olivier Joubert
Co-encadrant : Clément Nicollet

Professeur des universités, Nantes université, -Nantes
Chargé de recherche, CNRS, -Nantes

Titre : Etudes de phases spinelles infiltrées à la surface d'oxydes à conduction mixte pour le contrôle des cinétiques d'échange d'oxygène – lien entre propriétés redox et énergie d'activation

Mots clés : Relaxation de Conductivité, Potentiel Rédox, Spinnelle, Surface, Energie d'Activation

Cette thèse explore l'impact de l'infiltration d'oxyde de métaux de transition sur la cinétique de réaction de l'oxygène à la surface d'un oxyde à conduction mixte, une cérine substituée par du praséodyme ($\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ notée PCO). Les mesures de cinétique d'échange d'oxygène, réalisées par relaxation de conductivité électrique sur des échantillons de PCO infiltrés par des oxydes de fer et de cobalt, ont montré un effet marqué sur l'énergie d'activation de la cinétique d'échange en fonction de la température, contrairement aux oxydes à valence fixe qui n'induisent pas de changement significatif de ce paramètre. Afin d'isoler les propriétés redox des oxydes infiltrés, la structure spinelle a été choisie comme base pour établir un lien entre propriétés redox et énergie d'activation de l'échange d'oxygène.

Après avoir étudié les effets de substitutions de métaux de transition et de l'occupation des sites dans les spinelles MgMe_2O_4 et MeAl_2O_4 sur l'énergie d'activation, la spinelle LiMn_2O_4 a été utilisée comme matrice principale. Les propriétés électrochimiques de cette spinelle, sans substitution et avec ($\text{LiMe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) ont été étudiées par voltamétrie cyclique. A partir de ces mesures les potentiels rédox des matériaux ont été calculés et comparés avec les énergies d'activation déterminées par relaxation de conductivité. Un résultat contre intuitif montre que la spinelle avec le potentiel rédox le plus élevé entraîne l'énergie d'activation la plus basse et donc la cinétique d'échange la plus rapide. Plusieurs propositions de mécanismes réactionnels sont proposées et discutées pour expliquer ces observations.

Title : Studies of spinel phases infiltrated on the surface of mixed ionic–electronic conductors for the control of oxygen exchange kinetics – Correlation between redox properties and activation energy

Keywords : Conductivity Relaxation, Redox Potential, Spinel, Surface, Activation Energy

Abstract : This thesis investigates the impact of transition metal oxide infiltration on the oxygen reaction kinetics at the surface of mixed ionic–electronic conductors, specifically praseodymium-doped ceria ($\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$). Initial measurements of oxygen exchange kinetics, performed by conductivity relaxation on PCO samples infiltrated with iron and cobalt oxides, revealed a pronounced effect on the activation energy, unlike fixed-valence oxides which did not induce significant changes. To isolate the influence of the redox properties of the infiltrated oxides, the spinel structure was selected as a model system to establish a correlation between redox potential and activation energy for oxygen exchange.

After examining the effects of transition metals substitution and their cationic site occupation in spinels of the type MgMe_2O_4 and MeAl_2O_4 , LiMn_2O_4 was employed as the main matrix. The electrochemical properties of this spinel, both unsubstituted and substituted (with $\text{LiMe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ spinel), were investigated by cyclic voltammetry. From these measurements, the redox potentials of the materials were determined and compared with activation energies obtained from conductivity relaxation. A counterintuitive result was observed: the spinel with the highest redox potential exhibited the lowest activation energy, and thus the fastest oxygen exchange kinetics. Several mechanistic hypotheses are proposed and discussed to rationalize these findings.