

## DESCRIPTION D'UN PROJET DE THÈSE FINANCÉ - ÉCOLE DOCTORALE « Matière, Molécules, Matériaux & Géosciences »

### ✚ INFORMATIONS GÉNÉRALES

Titre de la thèse : Fabrication et caractérisation des cibles de Gd pour la production des radionucléides du terbium pour la médecine nucléaire
Champ disciplinaire 1 : chimie physique, électrochimie Champ disciplinaire 2 : physique nucléaire
Trois mots-clés : électrochimie, matériaux, nucléaire
Unité d'accueil (préciser si temps partagé entre plusieurs sites) : Subatech et GIP ARRONAX
Nom, prénom du directeur de thèse (HDR indispensable) : Haddad Ferid Adresse mail : ferid.haddad@subatech.in2p3.fr Nom, prénom du co-directeur (le cas échéant) (HDR indispensable) : Adresse mail : Nom, prénom du co-encadrant de thèse 1 (le cas échéant) : Sounalet Thomas Adresse mail : thomas.sounalet@subatech.in2p3.fr Nom, prénom du co-encadrant de thèse 2 (le cas échéant) : Michel Nathalie Adresse mail : nathalie.michel@univ-nantes.fr
Contact(s) (adresse postale) : 4 rue Alfred Kastler, 44300, Nantes

Une fois complété, merci d'enregistrer ce document au format pdf avec le nom suivant : Nom du Directeur thèse\_Unité.pdf

ED 3MG - Direction : Le Mans Université - Avenue Olivier Messiaen - 72085 Le Mans Cedex 09

Tél : 02.43.83.37.41 / 06.05.19.08.00

Mail : [ed-3mg@doctorat-paysdelaloire.fr](mailto:ed-3mg@doctorat-paysdelaloire.fr)

Site Web : <https://ed-3mg.doctorat-paysdelaloire.fr/>

## DESCRIPTION SCIENTIFIQUE DU PROJET DE THÈSE

### Description du sujet : contexte, objectifs, méthodologie (1 page maximum)

Thesis subject: Manufacturing and characterization of high-intensity Gd targets for the production of terbium radionuclides for nuclear medicine.

Electrodeposition is the basis of electrochemistry, which consists of reducing a cation to obtain a solid layer of metal, metal oxide, or metal salts. It is used in the vast majority of cases in an aqueous solution. Electrodeposition makes it possible to obtain layers of dense material with strong adhesion to the cooling support, making it the technique of choice for producing radionuclides by irradiation with particle accelerators. At GIP ARRONAX, 4 types of targets are manufactured by electrodeposition in an aqueous medium: Ni, Zn, Tl, and Ga<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> allowing the production of Cu-64, Cu-67, Pb-203, and Ge-68 respectively. In all these cases, the involved metals have standard potentials that allow the reduction while remaining in the water stability domain, i.e. between -2 V/ENH and 2 V/ENH.

When attempting to apply this technique to other chemical elements, it becomes apparent that working in an aqueous medium is often not feasible due to the limitations imposed by standard potential values. Figure 1 shows that very few chemical elements can be reduced to metallic elements such as Fe [1], Co [2], Ni [3], Cu [4], Ga [5], Ag [4], Au [6], Tl [7] and Pb [8].

IA																				VIIIa									
1																				2									
H																				He									
1.0079																				4.0026									
3	IIA																		5	6	7	8	9	10					
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne						
6.941	9.0122																	10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.180						
11	12																	13	14	15	16	17	18						
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar						
22.990	24.305																	26.982	28.086	30.974	32.065	35.453	39.948						
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr												
39.098	40.078	44.956	47.867	50.942	51.996	54.938	55.845	58.933	58.693	63.546	65.39	69.723	72.64	74.922	78.96	79.904	83.80												
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe												
85.468	87.62	88.906	91.224	92.906	95.94	(98)	101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60	126.90	131.29												
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86												
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn												
132.91	137.33		178.49	180.95	183.84	186.21	190.23	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2	208.98	(209)	(210)	(222)												
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112				114														
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub				Uuq														
(223)	(226)		(261)	(262)	(266)	(264)	(277)	(268)	(281)	(272)	(285)				(289)														
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu															
138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97															
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103															
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr															
(227)	232.04	231.04	238.03	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)															

Figure 1. Choice of possible chemical elements to be reduced to a metallic element by electrodeposition in an aqueous medium. The green boxes mean that they can be easily electrodeposited and are commonly used on an industrial scale. The uncolored boxes represent elements that are difficult or impossible to electrodeposit. The red box is the element that interests us, Gd, which is not possible to obtain as a metallic element in an aqueous medium.

If one wishes to use this technique to manufacture targets by electrodeposition for the elements that are not in green in figure 1, it is essential to explore other electrodeposition techniques. One approach is to modify the solvent, such as DMSO, DMF, ethanol, etc., which can facilitate electrodeposition at very negative potentials. Many authors have already studied electrodeposition in these organic media [11]. Several targets of elements that were not adapted to work in an aqueous medium were obtained in an organic medium. Some studies obtained a metal target of Gd [11] [12]. Another approach is to use molten salts, where metallic salts, such as GdCl<sub>3</sub> in our case, are reduced and electrolyzed. This technique has also been studied by several authors [14] and has the advantage of not taking into account the decomposition of the solvent during electrolysis but requires a particular installation such as working in an inert medium and heating the salts at high temperature. A publication on obtaining Gd from GdCl<sub>3</sub> was published [14] and it showed that it is possible to reduce Gd<sup>3+</sup> to Gd. The thickness obtained by this technique is variable and depends on the physical property of the metal.

Palletizing is a technique that consists of pressing the powders in a mold at an appropriate pressure (high pressure) to obtain a compact pellet. The raw materials can be in the form of metal powder, oxide or salts, it is an interesting technique because the physical forms of the pellet are versatile. However, this technique is not suitable for manufacturing thin targets. The thickness of the pellet is generally greater than 200  $\mu\text{m}$  for a diameter greater than 1 cm to prevent it from being too fragile.

As part of this thesis, we will study the electrodeposition of natural Gd in organic medium and molten salts to obtain a thin and thick metallic layer respectively. When all the parameters are known to obtain a compact and homogeneous deposit, enriched Gd will be used for the measurements of the production cross sections of the different Tb isotopes. At the same time, we will continue our studies on pelleting and on molten salts to prepare the mass production of these same isotopes.

- [2] K.-M. Yin and B.-T. Lin, "Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 78, no. 1, pp. 205–210, Jan. 1996, doi: 10.1016/0257-8972(94)02410-3.
- [3] C. Q. Cui, S. P. Jiang, and A. C. C. Tseung, "Electrodeposition of Cobalt from Aqueous Chloride Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 11, p. 3418, Nov. 1990, doi: 10.1149/1.2086232.
- [4] C. Li, X. Li, Z. Wang, and H. Guo, "Nickel electrodeposition from novel citrate bath," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17, no. 6, pp. 1300–1306, Dec. 2007, doi: 10.1016/S1003-6326(07)60266-0.
- [5] N. Okamoto, F. Wang, and T. Watanabe, "Adhesion of Electrodeposited Copper, Nickel and Silver Films on Copper, Nickel and Silver Substrates," *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 12, pp. 3330–3333, 2004, doi: 10.2320/matertrans.45.3330.
- [6] T. Sounalet, "Élaboration et optimisation de cibles dédiées à la production de radio-isotopes innovants pour la recherche médicale (Cu-67, Ge-68/Ga-68) au cyclotron ARRONAX," phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nantes, 2014. Accessed: Jul. 02, 2018. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01138225/document>
- [7] Y. Tian, H. Liu, G. Zhao, and T. Tatsuma, "Shape-Controlled Electrodeposition of Gold Nanostructures," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 46, pp. 23478–23481, Nov. 2006, doi: 10.1021/jp065292q.
- [8] B. Van den Bossche, G. Floridor, J. Deconinck, P. Van Den Winkel, and A. Hubin, "Steady-state and pulsed current multi-ion simulations for a thallium electrodeposition process," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 531, no. 1, pp. 61–70, Aug. 2002, doi: 10.1016/S0022-0728(02)01047-1.
- [9] S. M. Wong and L. M. Abrantes, "Lead electrodeposition from very alkaline media," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 4, pp. 619–626, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2005.05.021.
- [10] W. Simka, D. Puszczuk, and G. Nawrat, "Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 23, pp. 5307–5319, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.04.028.
- [11] M. L. Gucik, J. R. Pillars, L. Strange, C. L. Arrington, J. J. Coleman, and Y.-Y. Jau, "Electrodeposition of Gadolinium Metal from Organic Solvents," *Meet. Abstr.*, vol. MA2020-02, no. 17, p. 1517, Nov. 2020, doi: 10.1149/MA2020-02171517mtgabs.
- [12] P. Liu, Q. Yang, Y. Tong, and Y. Yang, "Electrodeposition of Gd–Co film in organic bath," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 13, pp. 2147–2152, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(99)00434-X.
- [13] Y. Gu *et al.*, "Electrodeposition of alloys and compounds from high-temperature molten salts," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 690, pp. 228–238, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.104.
- [14] C. Caravaca, G. de Córdoba, M. J. Tomás, and M. Rosado, "Electrochemical behaviour of gadolinium ion in molten LiCl–KCl eutectic," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 360, no. 1, pp. 25–31, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2006.08.009.

**Compétences scientifiques et techniques requises pour le candidat :**

L'étudiant en thèse étudiera 3 méthodes de la fabrication des cibles, l'électrodéposition en milieu organique, l'électrodéposition en sels fondus et le pastillage. Son étude sur électrodéposition sera basée sur la détermination des solvants adaptés pour notre étude et sur l'étude des analyses électrochimiques pour comprendre les réactions électrochimiques mises en jeu. Cette étude servira par la suite à déterminer les paramètres adaptés pour réduire les cations  $Gd^{3+}$  en Gd métallique. Les techniques électrochimiques permettront de préparer des cibles pour la mesure de sections efficaces de production de Tb en utilisant des cibles enrichies. Ce travail de mesure sera réalisé par une personne en thèse. La dernière technique permettra de préparer les cibles épaisses indispensables à une production de masse.

Une fois maîtrisée, ces techniques, nous permettront d'ouvrir de nouveaux champs potentiels d'obtention de cibles tels que  $^{226}Ra$  pour la production de  $^{225}Ac$  et  $^{96}Mo$  pour la production de  $^{97}Ru$ .

**ENCADREMENT DE LA THÈSE<sup>1</sup>**

<b>Nom de l'unité d'accueil : Subatech</b>	<b>Nom de l'équipe d'accueil : PRISMA</b>
<b>Nom du directeur de l'unité : Gines Martinez</b>	<b>Nom du responsable de l'équipe : Vincent Métivier</b>
<b>Coordonnées du directeur de l'unité : martinez@subatech.in2p3.fr</b>	<b>Coordonnées du responsable de l'équipe : metivier@subatech.in2p3.fr</b>
<b>Directeur de thèse</b> Nom, prénom : Haddad Ferid Fonction : Professeur de l'UN Date d'obtention de l'HDR : 30/11/2010 Employeur : Taux d'encadrement doctoral dans le présent sujet : 40% Taux d'encadrement doctoral en cours (directions et co-directions) : Nombre de directions/co-directions de thèse en cours : 1	
<b>Co-directeur (le cas échéant)</b> Nom, Prénom : Fonction :	

<sup>1</sup> Dans l'ED 3MG, si 1 scientifique dans la direction de la thèse = 100% d'encadrement doctoral ; si 2/3 personnes impliquées dans l'encadrement de la thèse, un taux de 40% minimum est exigé pour l'HDR directeur et 30% pour les autres encadrants.

<p>Date de l'obtention de l'HDR :</p> <p>Employeur :</p> <p>École doctorale de rattachement :</p> <p>Taux d'encadrement doctoral dans le présent projet :</p> <p>Taux d'encadrement doctoral en cours (directions/co-directions/co-encadrements):</p> <p>Nombre de directions/co-directions/co-encadrements de thèse en cours :</p>
<p><b>Co-encadrant de thèse 1 (le cas échéant)</b></p> <p>Nom, prénom : Sounalet Thomas</p> <p>Fonction : Chargé de Recherche</p> <p>Titulaire de l'HDR : <input type="checkbox"/>oui <input type="checkbox"/>non Si oui, date d'obtention de l'HDR :</p> <p>Employeur : CNRS</p> <p>École doctorale de rattachement :</p> <p>Taux d'encadrement doctoral dans le présent projet : 30%</p> <p>Taux d'encadrement doctoral en cours (directions/co-directions/co-encadrements):</p> <p>Nombre de directions/co-directions/co-encadrements de thèse en cours : 0</p>
<p><b>Co-encadrant de thèse 2 (le cas échéant)</b></p> <p>Nom, prénom : Michel Nathalie</p> <p>Fonction : Ingénieur de recherche</p> <p>Titulaire de l'HDR : <input type="checkbox"/>oui <input type="checkbox"/>non Si oui, date d'obtention de l'HDR :</p> <p>Employeur : Université de Nantes</p> <p>École doctorale de rattachement :</p> <p>Taux d'encadrement doctoral dans le présent projet : 30%</p> <p>Taux d'encadrement doctoral en cours (directions/co-directions/co-encadrements) :</p> <p>Nombre de directions/co-directions/co-encadrements de thèse en cours : 1</p>
<p><b>Partenaire privé (si financement CIFRE, privé...)</b></p> <p>Nom, prénom :</p> <p>Fonction :</p> <p>Entreprise :</p> <p>Taux d'encadrement doctoral dans le présent projet :</p> <p>Taux d'encadrement doctoral en cours (directions/co-directions/co-encadrements) :</p> <p>Nombre de directions/co-directions/co-encadrements de thèse en cours :</p>

**Partenaire international (si thèse en co-tutelle)**

Nom, prénom :

Fonction :

Employeur :

Taux d'encadrement doctoral dans le présent projet :

Taux d'encadrement doctoral en cours (directions/co-directions/co-encadrements) :

Nombre de directions/co-directions/co-encadrements de thèse en cours :

 FINANCEMENT DE LA THÈSE

<b>Origine(s) du financement de la thèse : CNRS</b>
<b>Montant brut mensuel : 2135</b>
<b>État du financement de la thèse : CNRS</b>
<b>Date du début/durée du financement de la thèse : 01/10/2023</b>