

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

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

DESCRIPTION SCIENTIFIQUE DU PROJET DE THÈSE

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

Sujet de thèse : Fabrication et caractérisation des cibles de Gd pour la production des radionucléides du terbium pour la médecine nucléaire

L'objectif du sujet de la thèse est d'obtenir des cibles fines (épaisseur jusqu'à 10 μm) et épaisses (épaisseur supérieure à 300 μm) de gadolinium métallique pour la production de terbium radioactif du nombre d'isotopique 155. Ce radio-isotope émet des rayonnements γ qui est utilisé pour une imagerie médicale. Afin de stimuler la production de ^{155}Tb , des mesures de sections efficaces de la production nucléaire devront être effectuées à partir d'une cible fine de gadolinium enrichi en 155 avec des particules de deuton délivrées au cyclotron GIP ARRONAX. Des mesures ont déjà été effectuées par Y.Wang pendant sa thèse [1] mais à partir d'une cible de co-électrodéposition de Gd_2O_3 et Ni, qui n'est pas une cible métallique pure. Pour une production à grande échelle, une cible épaisse doit être obtenue. Un pastillage de Gd_2O_3 a été développé par Y.Wang mais à cause de sa conductivité thermique faible, la production de ^{155}Tb est limitée. Afin d'y remédier, il faut obtenir une cible épaisse de gadolinium métallique. La technique de l'électrodéposition a été choisie pour obtenir une cible fine et épaisse de gadolinium métallique et celle de pastillage pour la cible épaisse.

L'électrodéposition est une technique d'électrochimie qui consiste à réduire les cations pour obtenir une couche métallique, d'oxyde métallique ou encore de sels métalliques. Elle est utilisée dans majorité des cas en solution aqueuse. Elle permet d'obtenir des couches d'épaisseurs variables allant de quelques nanomètres à quelques millimètres, solide dense et avec une forte adhérence sur le support. Ces supports électrodéposés sont des cibles de choix pour la production de radionucléides par irradiation avec des accélérateurs de particules. Au GIP ARRONAX, 4 types de cibles sont fabriquées par électrodéposition en milieu aqueux : Ni, Zn, Tl et Ga_3Ni_2 permettant respectivement la production de Cu-64, Cu-67, Pb-203 et Ge-68. Dans tous ces cas, les métaux en jeu ont des potentiels standards qui permettent la réduction tout en restant dans le domaine de stabilité de l'eau soit entre -2 V/ENH et 2 V/ENH.

Si on souhaite généraliser cette technique aux autres éléments chimiques, on s'aperçoit que les valeurs de potentiels standards ne permettent pas toujours de travailler en milieu aqueux. La figure 1 montre en vert les éléments chimiques qui peuvent être réduits en éléments métalliques tels que Fe [2], Co [3], Ni [4], Cu [5], Ga [6], Ag [5], Au [7], Tl [8] et Pb [9] en solution aqueuse.

IA 1 H 1.0079																	VIIIA 2 He 4.0026																														
IIA 3 Li 6.941		4 Be 9.0122												III A 5 B 10.811	IV A 6 C 12.011	V A 7 N 14.007	VIA 8 O 15.999	VII A 9 F 18.998	10 Ne 20.180																												
11 Na 22.990		12 Mg 24.305		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	IIB	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948																													
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80																														
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29																														
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 La-Lu	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)																														
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 Ac-Lr	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Uun (281)	111 Uuu (272)	112 Uub (285)	114 Uuq (289)																																			
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>57 La 138.91</td> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.91</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.96</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.93</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.93</td> <td>68 Er 167.26</td> <td>69 Tm 168.93</td> <td>70 Yb 173.04</td> <td>71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td>89 Ac (227)</td> <td>90 Th 232.04</td> <td>91 Pa 231.04</td> <td>92 U 238.03</td> <td>93 Np (237)</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (252)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (258)</td> <td>102 No (259)</td> <td>103 Lr (262)</td> </tr> </tbody> </table>																		57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97																																	
89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)																																	

Figure 1. Choix des éléments chimiques possibles à réduire en élément métallique par électrodéposition en milieu aqueux. Les cases vertes signifient qu'ils peuvent être électrodéposés et qu'ils sont utilisés pour la plupart d'autres eux à l'échelle industrielle. Les cases non coloriées

signifient qu'ils ne peuvent pas ou très difficilement électrodéposés. Une case rouge est l'élément qui nous intéresse, Gd, qui n'est pas possible de l'obtenir en élément métallique en milieu aqueux.

Pour utiliser cette technique pour fabriquer des cibles par électrodéposition pour les autres éléments de la classification périodique, il est indispensable d'explorer d'autres milieux d'électrodéposition. Ainsi, en changeant de solvant (DMSO, DMF, éthanol...), il est possible de travailler à des potentiels très négatifs. L'électrodéposition dans ces milieux organiques a déjà été étudié par bon nombre d'auteurs [10]. Plusieurs cibles d'éléments qui n'étaient pas adaptées à travailler en milieu aqueux ont déjà été obtenues en milieu organique Parmi elle, des dépôts métalliques du Gd [11] [12]. Une autre technique d'électrodéposition utilise les sels fondus. Elle consiste à réduire des sels métalliques, en ce qui nous concerne $GdCl_3$, puis à électrolyser dans ce sel. Cette technique a également été étudiée par plusieurs auteurs [13] et a l'avantage de ne pas tenir compte de la décomposition du solvant pendant l'électrolyse mais nécessite une installation particulière pour travailler en milieu inerte et chauffer les sels à haute température. Une publication sur l'obtention de Gd à partir de $GdCl_3$ a été publiée [14] et a montrée qu'il est possible de réduire Gd^{3+} en Gd. L'épaisseur obtenue par cette technique est variable et dépend de la propriété physique du métal support.

En parallèle, pour obtenir des cibles épaisses, le pastillage est une technique qui consiste à presser les poudres dans un moule à une pression adaptée (haute pression) pour obtenir une pastille compacte. Les matières premières peuvent être sous forme de poudre métallique, d'oxyde ou de sels, c'est une technique intéressante parce que les formes physiques de la pastille sont polyvalentes. L'épaisseur de la pastille est généralement supérieure à 200 μm pour un diamètre supérieur à 1 cm et éviter qu'elle ne soit trop fragile.

Dans le cadre de cette thèse, nous étudierons l'électrodéposition du Gd naturel en milieu organique et en sels fondus pour obtenir des couches métalliques d'épaisseurs variables de 10 μm à 300 μm . Une fois un dépôt compact et homogène obtenu, des cibles en Gd enrichi seront réalisées afin de mesurer les sections efficaces de production des différents isotopes du Tb. En parallèle, nous poursuivrons nos études sur le pastillage et sur les sels fondus afin de préparer la production de masses de ces mêmes isotopes.

- [1] Y. Wang, T. Sounalet, A. Guertin, F. Haddad, N. Michel, and E. Nigrón, "Electrochemical co-deposition of Ni-Gd₂O₃ for composite thin targets preparation: Production of ¹⁵⁵Tb as a case study," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 186, p. 110287, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.apradiso.2022.110287.
- [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 THÈSE¹

Nom de l'unité d'accueil : Subatech	Nom de l'équipe d'accueil : PRISMA
Nom du directeur de l'unité : Gines Martinez	Nom du responsable de l'équipe : Vincent Métivier
Coordonnées du directeur de l'unité : martinez@subatech.in2p3.fr	Coordonnées du responsable de l'équipe : metivier@subatech.in2p3.fr
Directeur de thèse 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	
Co-directeur (le cas échéant) Nom, Prénom : Fonction :	

¹ 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>Co-encadrant de thèse 1 (le cas échéant)</p> <p>Nom, prénom : Sounalet Thomas</p> <p>Fonction : Chargé de Recherche</p> <p>Titulaire de l'HDR : <input type="checkbox"/>oui <input checked="" 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>Co-encadrant de thèse 2 (le cas échéant)</p> <p>Nom, prénom : Michel Nathalie</p> <p>Fonction : Ingénieur de recherche</p> <p>Titulaire de l'HDR : <input type="checkbox"/>oui <input checked="" 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>Partenaire privé (si financement CIFRE, privé...)</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

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