

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications

**DÉVELOPPEMENT DE CAPTEURS ÉLECTROCHIMIQUES
NON-ENZYMATIQUES POUR LA GESTION DU DIABÈTE**

Par
Maxime Gougis

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor, Ph.D.
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Directeur de recherche	M. Mohamed Mohamedi Professeur à l'INRS-EMT
Codirectrice de recherche	Mme Dongling Ma Professeure à l'INRS-EMT
Examineur interne et président du jury	Mme Ana Tavares Professeure à l'INRS-EMT
Examineur externe	Mme Clara Santato Professeure à l'École Polytechnique de Montréal
Examineur externe	M. Ricardo Izquierdo Professeur à l'UQAM

Remerciements

Il me paraît essentiel de remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse, au sein de l'INRS comme dans la vie de tous les jours. Ainsi, je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse le professeur Mohamed Mohamedi sans qui bien évidemment ce travail n'aurait pas été possible. Il m'a permis de découvrir un domaine de recherche actif sur l'électrochimie et les capteurs. Les excellents moyens matériels et humains mis à disposition ont été très précieux pour réaliser au mieux ce projet. Merci beaucoup.

Je voulais également remercier ma co-directrice de thèse la professeure Dongling Ma pour m'avoir intégré dans son groupe et donné de précieux conseils lors de nos réunions.

J'exprime toute ma gratitude aux professeurs Ana Tavares, Clara Santato et Ricardo Izquierdo pour avoir accepté d'être les examinateurs de ces travaux et de me faire l'honneur d'être membre du jury d'évaluation de cette thèse. Un grand merci pour consacrer de votre temps pour évaluer ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres de mon équipe de recherche, Mmes Amel Tabet-Aoul, Youling Wang, Mouna Moumene, Zéhira Hamoudi, Fatemeh Ataherian et Émilie Armani pour m'avoir aidé à démarrer ce projet et pour les discussions des expériences au laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également à MM. Régis Imbeault, Loick-Alexandre Gautier, Sébastien Vigne, Pierre Vinchon et Xavier Ropagnol pour les repas partagés et les bons moments passés ensemble. Merci aux autres membres de l'INRS et en particulier MM. Christophe Chabanier, Étienne Charette et Léonard Pelletier, pour leur précieux soutien technique et leur disponibilité ainsi que M. Jean-Philippe Masse pour le temps passé ensemble en microscopie électronique en transmission. Merci également à Mmes Hélène Tanguay et Hélène Sabourin pour leur professionnalisme et leur gentillesse.

Je voudrais exprimer mes remerciements à M. Antonio Pereira pour m'avoir accueilli au sein de l'ILM à l'université Claude Bernard Lyon 1 lors de mes stages de collaboration. Nos réunions et discussions sur mes expériences et résultats m'ont été d'une grande aide. Merci au personnel de l'ILM de m'avoir intégré si facilement et merci particulièrement aux doctorants M. Julien Lam, Mme Nora Abdellaoui, M. Antoine Aubret et M. Robson Ferrari Muniz. J'en profite pour leur souhaiter bon courage pour la fin de leur thèse.

Je souhaite également remercier tous mes amis qui m'ont permis de penser à autre chose et avec qui j'ai partagé tant de bons moments. Merci à Redwan, Vivien, Delphine, Amandine, Cylien, Alex, Nicolas, Thomas, Sami, Hugo, Bobo, Romain V., Clothilde, Dorothée, Anaïs, Romain L., Audrey, Tikev, Nini, Brahim, Éloi, Fanny, Arnaud, Tonio, Maël, Guillaume, Élie, Annie, Catherine, les deux Baptiste, Erwan, Charly, Antho et à tous les autres. Votre présence à mes côtés a été et sera toujours très importante pour moi.

Je tiens à remercier du fond du cœur ma compagne Mme Élodie Caplanne pour m'avoir soutenu et encouragé tout au long de cette thèse. Mille mercis.

Enfin je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à ma famille, mes parents, mes frères Paul et Henry et mes nièces Chloé et Camille que j'adore, pour la confiance et les encouragements qu'ils m'ont témoignés et sans qui ce travail ne se serait pas dérouler dans de bonnes conditions. Je dédie cette thèse à mes parents qui m'ont supporté et donné les moyens pour devenir ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain.

Maxime Gougis

Résumé

Le glucose est une biomolécule très importante du point de vue clinique. C'est pourquoi les biocapteurs mesurant le taux de glucose sont un enjeu majeur pour le diagnostic et le contrôle du diabète. Les capteurs usuels enzymatiques utilisent principalement la glucose oxydase pour la détection du glucose ce qui leur confère une bonne sélectivité. Toutefois, cette enzyme souffre d'un problème de stabilité, ce qui rend son utilisation délicate pour les dispositifs implantables. L'oxydation électrochimique non-enzymatique du glucose suscite de l'intérêt par rapport à la détection enzymatique afin d'améliorer la stabilité et la sensibilité des électrodes. Le but de cette étude est de développer de nouvelles électrodes biocompatibles pour les futures générations de biocapteurs électrochimiques non-enzymatiques de glucose implantables. Ces capteurs pourraient permettre une mesure continue de la glycémie facilitant grandement la vie des personnes diabétiques.

Lors de ce doctorat, notre attention s'est portée sur le développement et l'optimisation d'électrodes nanostructurées constituées de plusieurs couches : le collecteur de courant, le support de catalyseur et le catalyseur lui-même. Dans notre cas, le catalyseur se présente en général sous la forme de couches ultrafines d'or. Ce matériau est déposé par ablation laser (PLD) en simple faisceau sur papier carbone seul (réseau tridimensionnel de fibres de carbone), sur des oxydes métalliques tels que des oxydes de cérium ou de tungstène ou encore sur des nanostructures de carbone (nanotubes de carbone ou chaînes de nanosphères de carbone). Les structures de carbone sont synthétisées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) directement sur le substrat collecteur de courant (papier carbone). De plus, un autre type de synthèse est utilisé pour l'association de l'or avec l'oxyde de cérium où les matériaux sont codéposés en utilisant l'ablation laser à flux croisés (CBPLD).

La formation des catalyseurs d'or et d'oxydes métalliques est étudiée en fonction des conditions de dépôt par ablation laser telles que la pression au sein de la chambre de dépôt (sous vide, sous pression d'hélium ou sous pression d'oxygène), le nombre de tirs ou encore la longueur d'onde du laser (248 nm pour un laser à excimère KrF ou 193 nm pour un laser à excimère ArF). Ces différents paramètres permettent de faire varier les morphologies des catalyseurs déposés allant de nanoparticules distinctes de tailles contrôlées à la formation de films denses ou poreux.

Un des objectifs de cette étude est d'établir une relation entre les caractéristiques des nanostructures et les propriétés d'électrooxydation du glucose. Pour cela, les électrodes synthétisées sont étudiées par différents équipements de caractérisation physico-chimiques tels qu'un microscope électronique à balayage (MEB) et un MEB équipé d'un canon à émission de champs (MEB-CEC), un microscope électronique en transmission (MET) et un MET à haute résolution (MET-HR), un spectroscope de photoélectrons induits par rayons X (SPX), un microspectroscope Raman et un diffractomètre de rayons X (DRX). Des études d'électrooxydation du glucose permettent ensuite d'indiquer la performance des électrodes pour leur utilisation potentielle dans le secteur des technologies des biocapteurs électrochimiques. Les électrodes ont été analysées par plusieurs techniques

électrochimiques : cyclovoltammétrie, chronoampérométrie et voltammétrie à vague carrée. Le bon choix des matériaux et de leurs paramètres de dépôt combiné à l'optimisation des paramètres de mesures électrochimiques sont la clé pour avoir une détection de glucose optimale. En effet, lors de cette thèse, les relations entre les mécanismes de formation des dépôts, les caractérisations physico-chimiques et les résultats électrochimiques ont été étudiées et plus particulièrement les tendances observées au niveau électrochimique en fonction des paramètres de dépôts par PLD. Un processus permanent d'optimisation de toutes ces conditions a été employé afin d'améliorer les performances électrochimiques des électrodes vis-à-vis du glucose.

Mots-clés Capteur, non-enzymatique, glucose, diabète, or, nanotubes de carbone, oxyde de cérium, oxyde de tungstène

Abstract

Glucose is a very important biomolecule from a clinical point of view. Indeed, biosensors for the diagnosis and control of diabetes are based on the glucose oxidation reaction. Usual glucose sensors use an enzyme called glucose oxidase for the glucose detection. This enzyme has a problem of stability and so it can not be used for implantable device despite their good selectivity. The non-enzymatic electrochemical glucose oxidation is an interesting alternative to improve the stability and the electrochemical activity. The purpose of this study is to develop new biocompatible electrodes for future generations of implantable non-enzymatic electrochemical glucose biosensors. These sensors could measure continuously the glycaemia and greatly simplify life for people with diabetes.

This research project focuses on the development and the optimization of nanostructured electrodes made of multiple layers : the current collector, the catalyst support and the catalyst itself. Gold is the catalyst used and is made of ultrafine layers. Gold is deposited by means of pulsed laser deposition (PLD) on carbon paper (three-dimensional network of carbon fibers), on metal oxides such as cerium and tungsten oxides, or on carbon nanostructures (carbon nanotubes or chains of carbon nanospheres). These carbon structures are synthesized by chemical vapor deposition (CVD) directly on the current collector substrate (carbon paper). Moreover, another type of synthesis is also studied for gold with ceria. These materials are codeposited using the cross beam pulsed laser deposition (CBPLD).

The formation of the metal oxides and the gold catalysts was studied as a function of the laser deposition parameters such as the pressure in the deposition chamber (vacuum, pressure of helium or pressure of oxygen), the number of pulses or the laser wavelength (248 nm for the KrF excimer laser and 193 nm for the ArF excimer laser). By changing these parameters, it is possible to vary the deposited catalyst morphologies and to obtain nanoparticles of controlled sizes, smooth films or porous films.

An objective of this study is to establish a relationship between the nanostructure characteristics and the properties of glucose electrooxidation. For this purpose, the synthesized electrodes are studied by different physicochemical characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM) and field emission gun SEM (FEG-SEM), transmission electron microscopy (TEM) and high resolution TEM (HR-TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). Electrooxidation studies of glucose indicate the performance of electrodes for their potential utilization as electrochemical biosensors. The properties of the electrodes are analyzed by several electrochemical techniques : cyclic voltammetry, chronoamperometry and square wave voltammetry. In order to obtain a high glucose detection, it is necessary to optimize the deposition parameters of the materials used as well as the parameters of the electrochemical measurements. In this work, the relationship between the mechanisms of deposit formation, the physicochemical characterizations and the electrochemical performances is studied and especially the

behaviour of the electrochemical properties as a function of the deposition parameters by PLD. An ongoing optimization process of all these conditions has been used to improve the electrochemical performances of the electrodes towards glucose.

Keywords Sensor, non-enzymatic, glucose, diabetes, gold, carbon nanotubes, cerium oxide, tungsten oxide

Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vii
Table des matières	ix
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xiii
Liste des abréviations	xv
I Synthèse	1
Introduction	3
Introduction générale	3
Problématique et présentation du sujet de recherche	7
Objectifs de la thèse	13
Plan de la thèse	14
1 Synthèse et structure des électrodes	15
1.1 Méthodes de synthèse des électrodes	15
1.1.1 Dépôt par ablation laser	15
1.1.2 Dépôt par ablation laser à flux croisés	18
1.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur	19
1.2 Concept d'électrodes autoportantes et papier carbone	20
1.3 Support de catalyseur	21
1.3.1 Nanotubes de carbone	21
1.3.2 Oxyde de cérium	25
1.3.3 Oxyde de tungstène	28
1.4 Catalyseur	31
1.4.1 Or	31
1.4.2 Oxyde de fer	34
2 Méthodes de caractérisation	37
2.1 Microscopie électronique à balayage	37

2.2	Microscopie électronique en transmission	38
2.3	Microspectroscopie Raman	40
2.4	Spectroscopie photoélectronique de rayons X	42
2.5	Diffraction des rayons X	44
3	Électrochimie	47
3.1	Introduction	47
3.1.1	Électrodes	47
3.1.2	Grandeurs caractéristiques	48
3.1.3	Solution	49
3.1.4	Modes de transport	50
3.1.5	Thermodynamique et cinétique	50
3.1.6	Cellule électrochimique	51
3.2	Techniques électrochimiques	52
3.2.1	Voltammétrie à balayage linéaire	52
3.2.2	Cyclovoltammétrie	53
3.2.3	Voltammétrie à vague carrée	57
3.2.4	Chronoampérométrie	58
3.3	Procédure pour les mesures électrochimiques des électrodes	60
3.3.1	Électroactivation	60
3.3.2	Oxydation du glucose	61
4	Électrodes synthétisées et principaux résultats	63
4.1	Électrodes synthétisées	63
4.2	Principaux résultats	65
	Conclusion	69
II	Articles	73
	Article 1 : Laser synthesis and tailor-design of nanosized gold onto carbon nanotubes for non-enzymatic electrochemical glucose sensor, <i>Sens. Actuator B-Chem.</i>, 193 (2014) 363–369.	75
	Article 2 : Oxygen gas assisted laser deposition of gold thin films: Electrooxidation of glucose, <i>Int. J. Electrochem. Sci.</i>, 9 (2014) 3588-3601.	91
	Article 3 : Nanostructured cerium oxide catalyst support: Effects of morphology on the electroactivity of gold toward oxidative sensing of glucose, <i>Microchim. Acta</i>, 181 (2014) 1207-1214.	109
	Article 4 : Simultaneous deposition of cerium oxide and gold nanostructures - characterization and analytical properties toward glucose electrooxidation and sensing, <i>RSC Adv.</i>, 4 (2014) 39955-39961.	123
	Article 5 : Tungsten oxide-gold nanosized films composites for glucose oxidation and sensing in neutral medium, <i>Int. J. Nanomedicine</i>, accepté	139
	Références	157

Liste des figures

1	Différences de régulation de la glycémie entre sujets non diabétique (a) et diabétique (b)	4
2	Répartition dans le monde du nombre de personnes diabétiques	5
3	Principales complications du diabète	6
4	Réaction chimique de l'oxydation du glucose	7
5	Mesure de la glycémie à l'aide d'une goutte de sang et d'un capteur de glucose	8
6	Le pancréas artificiel : un système de régulation de glycémie par un capteur de glucose couplé à une pompe à insuline	9
1.1	Montage expérimental du dépôt par ablation laser	15
1.2	Montage expérimental du dépôt par ablation laser à flux croisés	18
1.3	Schéma du montage expérimental de dépôt chimique en phase vapeur	19
1.4	Photographie du montage expérimental de dépôt chimique en phase vapeur	19
1.5	Images MEB de papier carbone seul à plusieurs grossissements : (a) $\times 1000$, (b) $\times 10000$ et (c) $\times 50000$	20
1.6	Structures du graphène (a), d'un nanotube de carbone à simple paroi (b) et d'un nanotube de carbone multi-parois (c)	22
1.7	Étapes lors de la croissance des nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur	24
1.8	Images MEB de papier carbone recouvert de nanotubes de carbone : (a) $\times 1000$ et (b) $\times 20000$	25
1.9	Étapes du mécanisme d'oxydation du glucose sur une électrode d'or : (1) dissociation de l'eau, (2) adsorption d'un ion hydroxyde à la surface de l'or, (3) rupture de la liaison entre l'hydrogène et le carbone hémiacétalique et création d'une espèce adsorbée, (4) réaction de l'espèce adsorbée avec l'hydroxyde d'or, (5) hydrolyse de la gluconolactone en acide gluconique	32
1.10	Étapes de fabrication des électrodes ayant des NTC comme support de catalyseur : (a) papier carbone seul, (b) papier carbone recouvert de Ni par PLD, (c) formation des NTC par CVD et (d) dépôt des nanostructures d'or par PLD sur les NTC	33
1.11	Étapes de fabrication des électrodes d'or avec l'oxyde de cérium comme support de catalyseur : (a) papier carbone seul, (b) papier carbone recouvert d'oxyde de cérium par PLD et (c) dépôt des nanostructures d'or par PLD sur l'oxyde de cérium	34
2.1	Interactions entre le faisceau d'électrons du MEB et l'échantillon à analyser	37
2.2	Fonctionnement d'un microscope électronique à balayage	38
2.3	Microscope électronique à balayage de modèle JEOL-JSM-6300F	38
2.4	Interactions entre le faisceau d'électrons du MET et l'échantillon à analyser	39
2.5	Éléments constituant un microscope électronique en transmission	40
2.6	Microscope électronique en transmission de modèle JEOL-JEM-2100F	40

2.7	Principe des diffusions Rayleigh et Raman	41
2.8	Principe de fonctionnement d'un microscope Raman	42
2.9	Microspectroscope Raman de modèle Renishaw inVia Raman Microscope	42
2.10	Principe d'émission d'un photoélectron après interaction d'un rayon X	42
2.11	Spectrophotomètre à photoélectrons induits par rayons X de modèle VG Escalab 220i-XL et chambre d'analyse (en insert)	44
2.12	Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d	45
2.13	Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X	45
2.14	Diffractomètre de rayons X de modèle Bruker D8 Advance	46
3.1	Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du montage électrochimique avec la cellule à trois compartiments et les trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence (Ag/AgCl) et contre-électrode. Le potentiel est fixé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le courant issu de la réaction électrochimique est quant à lui mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode.	51
3.2	Variation du potentiel au cours du temps pour 5 cycles de cyclovoltammétrie	54
3.3	Réponse en courant en fonction du potentiel : CV d'oxydoréduction du couple ferri-cyanure/ferrocyanure	54
3.4	CV d'oxydation du glucose avec une électrode d'or	56
3.5	Variation du potentiel au cours du temps lors d'une voltammétrie à vague carrée	57
3.6	Réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une voltammétrie à vague carrée	57
3.7	Variation du potentiel au cours du temps lors d'une mesure de chronoampérométrie	59
3.8	Réponse en courant au cours du temps lors d'une mesure de chronoampérométrie	59
3.9	Activation d'une électrode avec un dépôt d'or	60

Liste des tableaux

- 4.1 Récapitulatif des conditions de dépôt, des caractérisations physico-chimiques et des mesures électrochimiques pour chacune des électrodes 64
- 4.2 Conditions de dépôt et résultats électrochimiques des meilleures électrodes de chaque série 65

Liste des abréviations

ACS American Chemical Society

CBPLD Cross-Beam Pulsed Laser Deposition

CFC Cubique à Faces Centrées

CV CycloVoltammogramme

CVD Chemical Vapor Deposition

DRX Diffractométrie des Rayons X

ECS Électrode au Calomel Saturé

ESH Électrode Standard à Hydrogène

MEB Microscope Électronique à Balayage

MEB-CEC Microscope Électronique à Balayage équipé d'un Canon à Émission de Champ

MET Microscope Électronique en Transmission

MET-HR Microscope Électronique en Transmission à Haute Résolution

NTC NanoTubes de Carbone

NTCMP NanoTubes de Carbone Multi-Parois

NTCSP NanoTubes de Carbone à Simple Paroi

PBS Phosphate Buffered Saline

PC Papier Carbone

PLD Pulsed Laser Deposition

SEA Surface ElectroActive

SPX Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

SWV Square Wave Voltammetry

Première partie

Synthèse

Introduction

Introduction générale

Le diabète est une maladie connue depuis déjà très longtemps, les égyptiens sous le règne d'Aménhotep III avaient découvert cette maladie plus de 1500 ans avant notre ère. Le diabète sucré est par définition un dysfonctionnement du système de régulation de la glycémie (concentration de glucose dans le sang) dans lequel l'insuline joue un rôle central. Il existe deux principaux types de diabète. Le premier, le diabète de type 1, également appelé diabète juvénile, est insulino-dépendant. Le corps ne produit plus ou plus assez d'insuline pour réguler la glycémie. Ceci est dû à la destruction des cellules bêta des îlots de Langerhans du pancréas sécrétant l'insuline. Les personnes atteintes de ce type de diabète ont besoin de s'injecter de l'insuline pour que les cellules puissent utiliser le glucose disponible dans le sang comme « carburant ». Le second, le diabète de type 2 ou diabète de la maturité est insulino-résistant et représente 90 % de la maladie. Les récepteurs d'insuline des cellules deviennent défaillants et les cellules n'arrivent plus à utiliser correctement l'insuline pour convertir le glucose en source d'énergie. Les mécanismes en cause pour le diabète de type 2 ne sont pas encore complètement élucidés mais il est certain que le mode de vie et l'alimentation constituent des facteurs de risque pour développer cette maladie. En effet, une prédisposition génétique, un surplus de poids, une alimentation riche en sucre et en gras, l'âge, la sédentarité et le manque d'activité physique peuvent contribuer à l'apparition progressive de ce type de diabète. La figure 1 montre la différence de régulation de glycémie entre des personnes diabétique et non diabétique.

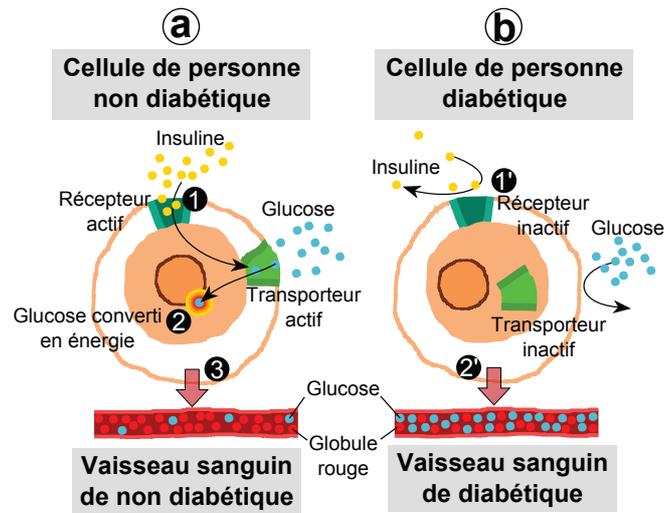


Figure 1 – Différences de régulation de la glycémie entre sujets non diabétique (a) et diabétique (b)

Il est possible de voir sur la figure 1a que chez un individu non diabétique, l'insuline sécrétée par le pancréas permet aux cellules d'utiliser le glucose. En effet, l'insuline se lie à un récepteur spécifique de la cellule (1) qui va activer une protéine de surface ayant pour rôle de transporter le glucose vers l'intérieur. Le glucose pénètre dans la cellule grâce au transporteur activé où il est converti en énergie (2). Ainsi, la glycémie reste contrôlée et stable (3). Pour une personne diabétique (figure 1b), soit l'insuline n'est pas produite en quantité suffisante (diabète de type 1) ou alors elle ne peut pas se lier à son récepteur (diabète de type 2) ce qui laisse le transporteur inactif (1'). Le glucose ne pénètre alors pas dans la cellule, il reste dans la circulation sanguine et la glycémie n'est pas régulée (2'). Dans les deux cas de diabète, la conséquence est un dérèglement de la glycémie et il est alors nécessaire de mesurer et de contrôler le taux de glucose dans le sang.

Il y a de plus en plus de diabétiques sur la planète. En 1985, le nombre de diabétiques dans le monde était estimé à 30 millions selon l'Organisation Mondiale de la Santé (2010). En 1995, ce nombre était passé à 135 millions et à 177 millions en 2000, soit 2.8 % de la population mondiale. Il est de nos jours estimé à plus de 382 millions d'adultes, soit environ 8.3 % de la population mondiale d'adultes sachant que près de la moitié de ces personnes n'en ont pas connaissance (46 %). La répartition du nombre de personnes diabétiques en fonction de la zone géographique dans le monde est présentée sur la figure 2 tirée de l'atlas du diabète de la Fédération Internationale du Diabète (2013).

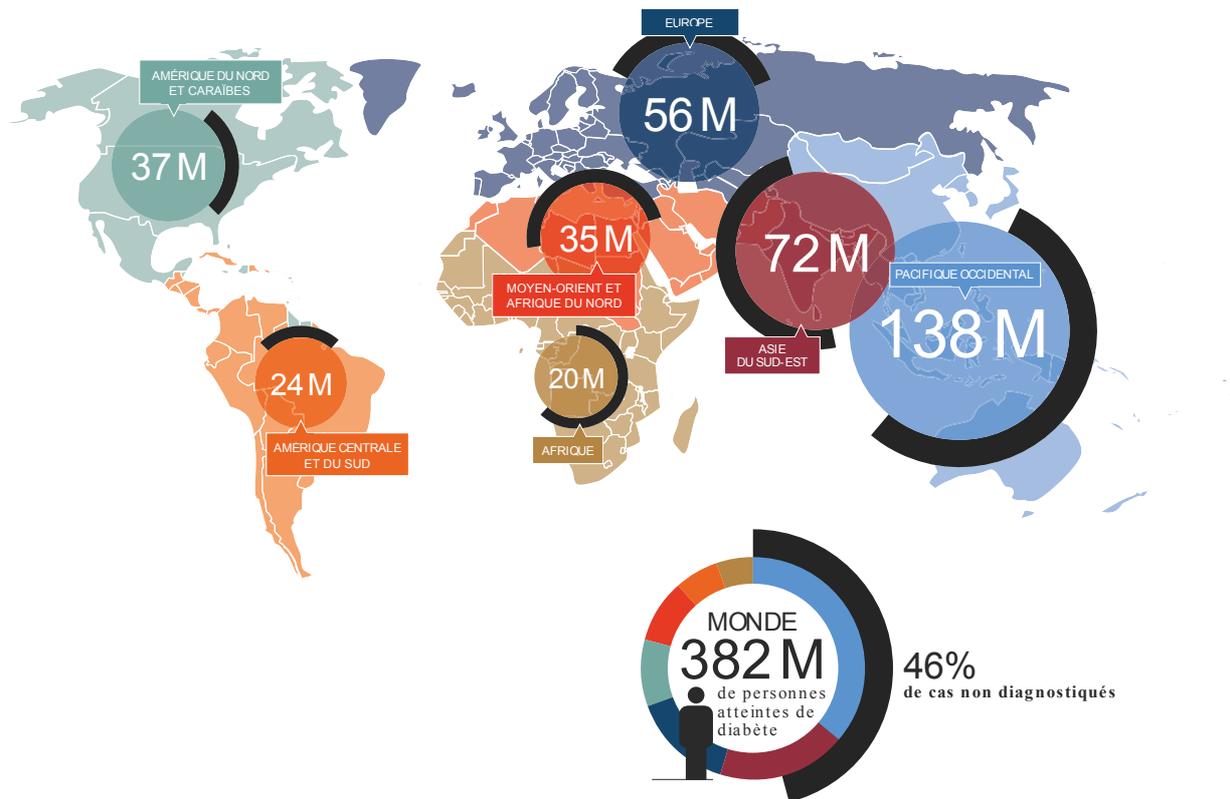


Figure 2 – Répartition dans le monde du nombre de personnes diabétiques

En 2011, 760000 personnes étaient atteintes de diabète au Québec dont 200000 personnes qui n'en avaient pas connaissance (Diabète Québec, 2011). Cette maladie est donc un réel problème de santé publique et si la tendance se maintient, en 2035, il y aura 592 millions de diabétiques dans le monde. Le nombre de décès attribués au diabète est estimé à 5.1 millions pour l'année 2013, soit 9 % de la mortalité mondiale (Fédération Internationale du Diabète, 2013). De plus, le diabète est très coûteux, tant pour l'individu que pour la société. Il perturbe la vie de famille, le travail, diminue la qualité de vie et l'espérance de vie. Les conséquences du diabète peuvent être lourdes pour la santé. Il est un important facteur de risque pour de nombreuses pathologies, maladies coronariennes (infarctus, insuffisance cardiaque), maladies vasculaires périphériques (artérite), maladies cérébro-vasculaires (accident vasculaire cérébral), neuropathie, néphropathie (insuffisance rénale chronique) ou encore de rétinopathie pouvant conduire à la cécité. Les principales pathologies pouvant être liées au diabète sont représentées sur le schéma de la figure 3 tirée de l'atlas du diabète de la Fédération Internationale du Diabète (2013).

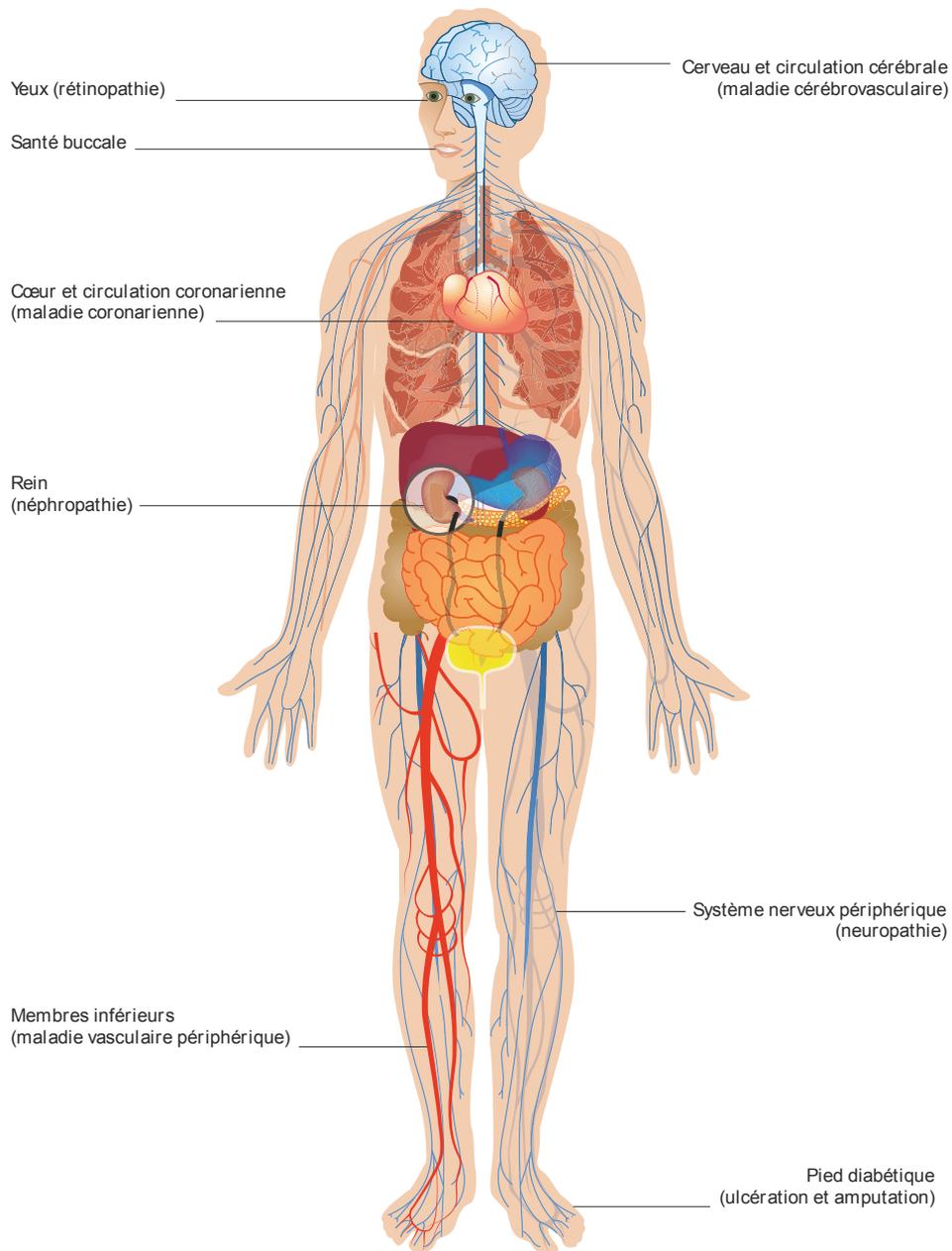


Figure 3 – Principales complications du diabète

Dans la province du Québec, les coûts des soins directs et indirects imputés au diabète sont estimés à trois milliards de dollars canadiens par an (Diabète Québec, 2011). Il faut donc favoriser la prévention et le diagnostic rapide de cette maladie afin de mieux la contrôler et d'en diminuer les conséquences. Le développement de dispositifs de mesure de glycémie pratiques et à bas coût est donc un réel enjeu de société.

Problématique et présentation du sujet de recherche

La réaction d'oxydation du glucose

La mesure électrochimique de la glycémie repose sur la réaction d'électrooxydation du glucose. Lors de cette réaction d'oxydation, le glucose (plus souvent présent sous la forme β -D-glucopyranose) s'oxyde pour donner la gluconolactone. La gluconolactone est ensuite elle-même oxydée et conduit à l'acide gluconique en présence d'eau selon la réaction de la figure 4.

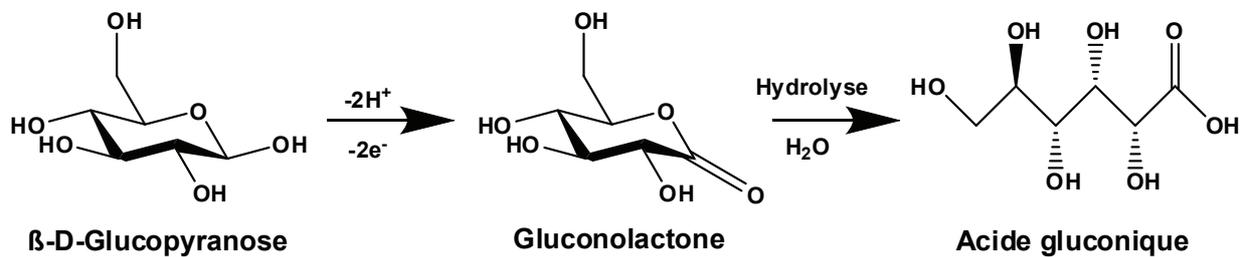


Figure 4 – Réaction chimique de l'oxydation du glucose

Cette réaction d'électrooxydation du glucose est très importante et très étudiée dans divers domaines d'applications : pour les piles à combustible implantables (Heller, 2006), pour déterminer la concentration de glucose avec des applications cliniques telles que les biocapteurs dédiés aux personnes diabétiques (Sljukić *et al.*, 2006; Luo *et al.*, 2009; Toghill & Compton, 2010; Monošík *et al.*, 2012a; Hou *et al.*, 2012; Monošík *et al.*, 2012c) ou dans l'industrie agro-alimentaire lors de la fermentation et la transformation alimentaire (Monošík *et al.*, 2013). Il existe par exemple des capteurs spécifiques pour déterminer la quantité de sucre dans des boissons et des produits alimentaires (Monošík *et al.*, 2012b).

Les capteurs de glucose

Les capteurs de glucose ont beaucoup évolué depuis leur origine jusqu'à ceux disponibles de nos jours sur le marché. Le premier capteur de glucose a été réalisé par Clark Jr & Lyons (1962). L'oxydation catalytique du glucose se faisait en présence d'oxygène et c'était la consommation d'oxygène qui était mesurée. Cependant, la quantité d'oxygène présente dans le sang est variable. Ceci a posé des problèmes de fiabilité et a conduit à un développement de ce type de capteur par

suivi d'oxygène par Updike & Hicks (1967) qui tenait compte de l'oxygène présent naturellement dans le sang. Le premier capteur de glucose par mesure de courant (ampérométrie) a été développé par Guilbault & Lubrano (1973). Initialement et jusqu'à maintenant, c'est une enzyme, la glucose oxydase (GOx) qui est le principal composé catalytique utilisé pour les biocapteurs enzymatiques de glucose. Cette enzyme est le plus souvent extraite d'un champignon, l'*Aspergillus niger*. L'enzyme catalyse la réaction d'oxydation du glucose avec l'oxygène pour produire de la gluconolactone et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Les premiers capteurs de glucose enzymatiques mesuraient la diminution d'oxygène tandis que le capteur de Guilbault & Lubrano (1973) déterminait la glycémie avec la production de peroxyde d'hydrogène à l'anode. La glucose oxydase a été décrite comme l'enzyme idéale pour l'oxydation du glucose dans la revue de Wilson & Turner (1992) en raison de sa haute sélectivité, sensibilité et stabilité comparativement aux autres enzymes.

Pour la majorité des capteurs de glucose disponibles sur le marché, les diabétiques doivent suivre une procédure spécifique pour mesurer leur glycémie. En effet, une piqûre sur l'extrémité d'un doigt à l'aide d'une aiguille leur permet de récolter une goutte de sang qu'il faut alors déposer sur une bandelette pour que l'appareil puisse déterminer la glycémie (figure 5 tirée de Lanfrey (2010)).



Figure 5 – Mesure de la glycémie à l'aide d'une goutte de sang et d'un capteur de glucose

Les diabétiques peuvent ensuite adapter la quantité d'insuline à injecter en fonction de la glycémie mesurée, de l'heure de la mesure et en fonction des repas. Les capteurs de glucose sont devenus au fil des années de plus en plus compacts et précis et la quantité de sang requise a fortement diminuée. Ces capteurs constituent un domaine de recherche très actif et ils compteraient pour environ 85 % de l'industrie des biocapteurs (Wang, 2008). Une revue de Chen *et al.* (2013a) montre

l'avancement dans le domaine des biocapteurs de glucose non-enzymatiques et enzymatiques ainsi que la méthode de fabrication des biocapteurs.

Les capteurs de glucose en continu

Des solutions doivent être trouvées afin de diminuer la pénibilité et la douleur engendrées par la mesure de la glycémie. Une solution consiste à implanter un biocapteur afin que la mesure de glycémie soit faite *in vivo*. Ceci présente l'avantage d'éviter aux personnes diabétiques de répéter plusieurs fois quotidiennement la procédure pour mesurer leur glycémie et d'avoir des mesures quasi-continues de glycémie et non ponctuellement dans la journée. De plus, un tel capteur peut être couplé à une pompe à insuline pour fonctionner en circuit fermé. Le biocapteur peut mesurer la glycémie, et en fonction de la glycémie, la pompe régule la quantité d'insuline à injecter dans le sang. Ce dispositif avec une pompe à insuline joue ainsi le rôle d'un pancréas artificiel et possède en plus l'avantage de retarder le développement des complications chroniques liées au diabète (Diabète Québec, 2010). Une photographie d'un tel dispositif se trouve sur la figure 6 (modifiée de Hanaire (2010)).

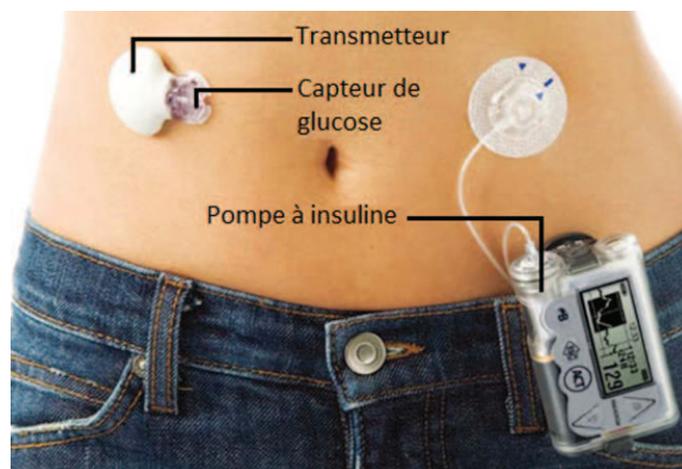


Figure 6 – Le pancréas artificiel : un système de régulation de glycémie par un capteur de glucose couplé à une pompe à insuline

D'autres techniques non invasives pour mesurer la glycémie ont été développées ou sont encore en cours d'élaboration. Le groupe de Steiner *et al.* (2011) a recensé les méthodes optiques utilisées pour la mesure du glucose. Il est notamment possible de mesurer la concentration de glucose par

fluorescence (Saxl *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2012), par spectroscopie infra-rouge (Yu *et al.*, 2013) ou encore en utilisant l'indice de réfraction (Binu *et al.*, 2009). Des dispositifs intégrés à des lentilles de contact peuvent mesurer par fluorescence la concentration de glucose dans le liquide lacrymal (Badugu *et al.*, 2003; Chu *et al.*, 2011). De plus, il est possible de mesurer le taux de glucose dans la lymphe (dispositifs sous-cutanés). Cependant, les valeurs mesurées dans la lymphe peuvent être différées d'un laps de temps par rapport au taux de glucose dans le sang ou être fortement diminuées (Rebrin *et al.*, 1999).

Les caractéristiques du matériau

Les matériaux constituant les capteurs de glucose implantables doivent répondre à un cahier des charges bien précis.

- Tout d'abord, la sensibilité du catalyseur doit être maximale envers le glucose. Les matériaux les plus électroactifs envers le glucose ont un signal de réponse (en général un courant) supérieur aux autres.
- La réponse des capteurs doit être quantitative, c'est-à-dire que le signal mesuré doit être proportionnel à la concentration de glucose et doit pouvoir permettre de déterminer la concentration de glucose selon une courbe d'étalonnage.
- La mesure doit être stable dans le temps, le courant mesuré par le capteur doit correspondre à une même glycémie quel que soit le moment de la mesure (initialement et après des années d'utilisation).
- L'électrode et donc le matériau ne doit pas subir d'empoisonnement (notamment par les ions chlorures) qui pourrait diminuer la réponse au fur et à mesure du temps d'utilisation.
- La synthèse du matériau doit être reproductible : avec les mêmes conditions de synthèse, le matériau doit avoir les mêmes caractéristiques.
- Le matériau doit être biocompatible : il ne se dégrade pas, n'interfère pas avec le milieu biologique et n'est pas rejeté par le corps humain.
- L'électrode doit être résistante : l'introduction du capteur doit se faire sans qu'il se brise, il ne doit pas s'altérer au cours du temps et il doit résister aux contraintes imposées par le milieu physiologique.

- L'électrode doit pouvoir permettre une mesure du taux de glucose dans un état stationnaire mais également dans un état dynamique (avec le débit sanguin).
- Enfin, la mesure de glucose doit être sélective et doit donc être insensible (ou très peu sensible) aux interférences telles que l'acide urique et l'acide ascorbique.

Notons que pour un individu sain, le taux de glucose dans le sang est de manière générale proche de 5 à 6 mM. En dessous de 4 mM, l'individu se trouve en hypoglycémie tandis qu'au-dessus de 7 mM, la personne est en hyperglycémie (à jeun). L'acide ascorbique et l'acide urique sont présents dans le corps humain à de faibles concentrations, respectivement de 0.02 à 0.08 mM et de 0.18 à 0.42 mM (Toghill & Compton, 2010) mais ils peuvent cependant biaiser la mesure du glucose.

Les capteurs de glucose non-enzymatiques

L'implantabilité d'un capteur pour la mesure de la glycémie ajoute de nouvelles contraintes dont la stabilité (longévité) et la biocompatibilité. Celles-ci s'ajoutent aux exigences des capteurs commercialisés actuellement tels que la sensibilité, la reproductibilité, la sélectivité et l'absence d'empoisonnement. Comme il l'a été préalablement mentionné, les capteurs de glucose *in vitro* disponibles sur le marché sont essentiellement des capteurs enzymatiques utilisant la glucose oxydase comme catalyseur. L'avantage majeur de ces capteurs est leur grande sélectivité grâce aux sites réactionnels spécifiques de la glucose oxydase. Cependant, l'immobilisation de cette enzyme sur l'électrode peut souvent se révéler délicate. En effet, la glucose oxydase n'est pas fixée chimiquement au substrat (elle peut être par exemple liée par adsorption électrostatique). De plus, cette enzyme n'est pas stable sur de longues périodes, elle est plutôt instable du point de vue chimique, les conditions d'utilisation (comme le pH ou la température) ne sont pas toujours optimales et le coût de production des électrodes enzymatiques peut se montrer élevé (Rahman *et al.*, 2010). Les contraintes liées à l'implantabilité sont donc difficile à satisfaire avec les capteurs enzymatiques conventionnels. C'est pourquoi, il faut innover en se tournant vers d'autres matériaux non-enzymatiques pour allonger la durée de vie des électrodes et si possible, élaborer ces électrodes à faible coût. Les principaux avantages des capteurs non-enzymatiques par rapport à leurs homologues enzymatiques sont la sensibilité et la stabilité. Ces capteurs sont en effet très sensibles avec des densités de courant pouvant dépasser les $\text{mA cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ (Toghill & Compton, 2010).

De nombreux matériaux ont été testés pour la réalisation de capteurs non-enzymatiques de glucose. Toghil & Compton (2010) et Park *et al.* (2006) ont recensé une pléthore de matériaux dont notamment l'oxyde de cobalt (Hou *et al.*, 2012), les nanoparticules de palladium associées à du graphène modifié (Lu *et al.*, 2011), les nanoparticules de palladium ou d'oxyde de cuivre (CuO) sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés (Chen *et al.*, 2010; Jiang & Zhang, 2010), les nanofibres d'oxyde de cuivre dopées au palladium (IV) (Wang *et al.*, 2009), les nanostructures tubulaires de palladium (Bai *et al.*, 2010), les nanotubes de diamant dopés au bore (Toghil *et al.*, 2010), les nanoparticules de cuivre fonctionnalisées (Xu *et al.*, 2006), les nanoclusters de cuivre avec des nanotubes de carbone multi-parois (Kang *et al.*, 2007), les composites de nanotubes de Ti/TiO₂ et de nickel (Wang *et al.*, 2010) ou encore les nanoparticules de nickel incorporées dans un film de carbone de type graphite (You *et al.*, 2003). Tous ces matériaux sont d'excellents électrocatalyseurs non-enzymatiques pour la détection de glucose dans des milieux basiques.

Le platine et l'or ont eux aussi beaucoup été utilisés comme catalyseurs non-enzymatiques pour l'électrooxydation du glucose en raison de leur stabilité et de leur biocompatibilité. Le platine est bien connu comme catalyseur notamment pour les piles à combustible mais il a également été étudié en tant que catalyseur pour l'électrooxydation du glucose sous diverses formes avec par exemple des nanoparticules de Pt dispersées sur des nanotubes de carbone (Rong *et al.*, 2007), du platine macroporeux (Song *et al.*, 2005) ou encore des nanocubes de platine (Ren *et al.*, 2012a). De plus, des études pour connaître les intermédiaires de réaction de l'électrooxydation du glucose ont été effectuées par spectroscopie infra-rouge pour le platine (Beden *et al.*, 1996). Cependant, ce métal précieux se révèle être non-sélectif et il est sensible à l'empoisonnement, ce qui inhibe son électroactivité en raison de nombreux composés présents dans le sang et dans d'autres milieux physiologiques. Des résultats intéressants en terme de sélectivité ont tout de même été obtenus en réalisant un nanocomposite de platine et de palladium (Bo *et al.*, 2011).

Les capteurs de glucose non-enzymatiques à base d'or

L'or est un matériau intéressant pour son utilisation en tant que catalyseur d'électrooxydation du glucose (Pasta *et al.*, 2010). En effet, l'or a une meilleure sélectivité que le platine vis-à-vis du glucose (Toghil & Compton, 2010) et il possède l'avantage d'avoir un potentiel d'oxydation dans des conditions neutres (physiologiques) et alcalines plus négatif comparé à d'autres matériaux.

Les catalyseurs sont de manière générale des matériaux onéreux et la quantité utilisée doit être la plus faible possible pour que les capteurs soient produits à un prix abordable. L'once d'or (environ 31.1 g) s'achète plus de 1200 dollars américains (en septembre 2014) et les prix vont probablement augmenter sur le long terme. Il est donc nécessaire d'optimiser les propriétés du catalyseur utilisé en variant par exemple les conditions de dépôt. De plus, il est important de choisir le meilleur support de catalyseur pour tirer au maximum profit de ce catalyseur. Ceci a pour but d'obtenir des capteurs plus performants et de réduire les quantités d'or déposées. La stratégie adoptée est donc d'avoir une surface massique électroactive d'or la plus grande possible avec des substrats nanostructurés. En effet, il a été montré que l'augmentation de la surface du support de catalyseur avec la même quantité de catalyseur améliore les propriétés électrocatalytiques de celui-ci (Qiao & Li, 2011).

Objectif de la thèse

L'objectif de cette thèse est de développer de nouveaux capteurs électrochimiques de glucose non-enzymatiques à base de couches minces d'or nanostructurées pour la gestion du diabète. L'or est un très bon catalyseur pour l'oxydation du glucose mais il est très onéreux. C'est pourquoi dans un premier temps, l'objectif a été d'optimiser les propriétés du catalyseur utilisé. Pour cela, nous avons fait varier différents paramètres lors de la synthèse des électrodes. Nous avons étudié les propriétés directement reliées à l'or en s'intéressant à l'influence de la morphologie et de l'épaisseur des couches d'or sur ses propriétés électrocatalytiques envers le glucose. Puis, nous nous sommes intéressés à l'influence du substrat sur les propriétés électrocatalytiques de l'or. La morphologie mais également la nature du substrat (porosité, propriétés électroniques) a une grande influence sur le catalyseur lui-même. Cette thèse a également pour but de proposer de nouvelles perspectives pour la fabrication d'électrodes par ablation laser et d'étudier le potentiel de cette technique de synthèse pour l'élaboration de capteurs de glucose. En effet, l'usage du dépôt par ablation laser pour la fabrication de capteurs de glucose non-enzymatiques n'est pas reporté dans la littérature. Cette technique de dépôt a donc été utilisée pour déposer de l'or qui est un matériau déjà connu pour ses propriétés électrocatalytiques vis-à-vis du glucose. La suite de ce projet est de développer des matériaux novateurs (FeOx), beaucoup moins onéreux que l'or.

Plan de la thèse

Dans cette première partie, nous allons décrire les matériaux et les méthodes utilisés au cours de cette thèse. Tout d'abord, les méthodes de synthèse des électrodes (dépôt par ablation laser, dépôt chimique en phase vapeur) ainsi que les matériaux utilisés pour fabriquer les électrodes seront passés en revue dans le chapitre 1 avec les supports de catalyseur (nanotubes de carbone, oxyde de cérium et oxyde de tungstène) et les catalyseurs (or et oxyde de fer). Puis, les méthodes de caractérisation physico-chimiques seront détaillées dans le chapitre 2 avec notamment la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique en transmission, la microspectroscopie Raman, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X et la diffraction des rayons X. Le chapitre 3 aura pour but de décrire le dispositif électrochimique (cellule, solution), les techniques électrochimiques utilisées (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie et voltammétrie à vague carrée) ainsi que la procédure pour effectuer les analyses électrochimiques (activation puis mesure dans des solutions contenant du glucose). Ensuite, les électrodes synthétisées et les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse seront regroupés dans le chapitre 4. Enfin, une discussion ainsi que les perspectives de ce travail seront développées en conclusion de ce manuscrit.

Dans une seconde partie, les résultats seront présentés sous forme d'articles. Ces résultats ont été obtenus avec différents substrats pour réaliser les dépôts d'or, nanotubes de carbones sur papier carbone, oxyde de cérium (CeO_2) sur papier carbone et oxyde de tungstène (WO_x) sur papier carbone. Les conditions de dépôt par ablation laser (nombre de tirs et pression au sein de la chambre de dépôt) ainsi que le type de dépôt (simple faisceau ou double faisceaux à flux croisés) avec toutes les caractérisations et les résultats électrochimiques sont détaillés dans chacun des articles.

Chapitre 1

Synthèse et structure des électrodes

1.1 Méthodes de synthèse des électrodes

1.1.1 Dépôt par ablation laser

Il existe une multitude de méthodes tant physiques que chimiques afin de déposer des matériaux. Le dépôt par ablation laser est mieux connu sous son acronyme anglais PLD (pour Pulsed Laser Deposition) et a la particularité d'utiliser un laser pulsé afin d'ablater une cible pour déposer le matériau voulu sur un substrat. Le montage expérimental de la PLD est détaillé sur la figure 1.1.

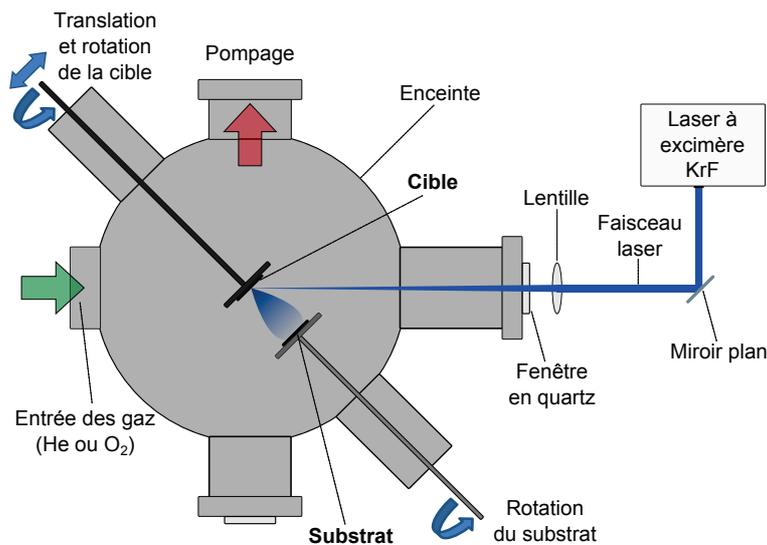


Figure 1.1 – Montage expérimental du dépôt par ablation laser

Principe du dépôt par ablation laser

Cette technique est conceptuellement simple puisqu'elle consiste à utiliser un laser pour irradier une cible placée dans une enceinte à vide. Pour chaque impulsion laser, il y a formation d'un plasma si l'énergie est suffisante et les espèces éjectées se déposent sur un substrat placé en face de la cible. Ce procédé se déroule en trois étapes :

- **Interaction laser-matière :** Premièrement, l'énergie des photons est absorbée par le matériau de la cible ce qui induit une élévation rapide de la température au point d'impact. Une couche mince de matière liquéfiée se forme, appelée couche de Knudsen. Ensuite, si le taux d'élévation de la température est très grand par rapport à la capacité du matériau de la cible à diffuser cette énergie, il y a vaporisation quasi-simultanée de la couche de Knudsen. Le seuil d'ablation du matériau est alors atteint.
- **Formation du plasma et dynamique d'expansion de la cible vers le substrat :** La vaporisation de la couche de Knudsen crée une onde de choc qui se propage dans la cible. L'association de la réabsorption du faisceau laser par la vapeur avec le fort taux de collisions au voisinage de la cible entraîne la formation d'un plasma. Au sein du plasma, il est possible d'observer la formation d'atomes puis de molécules et enfin d'agrégats. La densité des espèces composant le plasma décroît rapidement, éliminant presque entièrement les interactions entre ions, atomes, électrons et agrégats.
- **Croissance des films minces et nanoparticules :** Les particules provenant de la cible forment une région très dense où les collisions peuvent induire la condensation. Cette condensation peut aussi avoir lieu sur le substrat dans le cas d'un dépôt sous vide. Lorsque le taux de condensation est assez grand, la croissance du film peut commencer. L'ablation laser se distingue des autres techniques de dépôt pour deux raisons : le dépôt se fait de manière discontinue (laser pulsé) et le taux de dépôt par impulsion est élevé.

Paramètres des dépôts par ablation laser

Certains paramètres de dépôt par ablation laser sont fixes dans la mesure où ils dépendent directement des propriétés intrinsèques des matériaux et du montage. De manière générale, il est possible de déposer tous types de matériaux par ablation laser. Le matériau de la cible est déposé différemment selon ses propriétés notamment thermiques et optiques. Plus le taux d'absorption

du matériau est élevé à la longueur d'onde du laser et plus le taux de dépôt est important. De plus, il est plus facile d'ablater un matériau qui conduit peu la chaleur (réfractaire). Le laser joue un rôle primordial dans la formation du plasma. Sa longueur d'onde et la durée d'impulsion sont notamment deux paramètres importants. Dans notre cas, nous utilisons un laser à excimère KrF de longueur d'onde de 248 nm et d'une durée d'impulsion de 17 ns¹. Le faisceau laser est rectangulaire et l'énergie est répartie de façon homogène sur toute la surface.

D'autres paramètres de dépôt peuvent être modifiés. Il est possible de faire varier des paramètres tels que la fluence, l'atmosphère au sein de la chambre de dépôt, la température du substrat ou la distance entre la cible et le substrat.

- La **fluence** correspond à l'énergie délivrée par unité de surface (en J cm⁻²). Afin de créer un plasma, la fluence doit être supérieure à la fluence du seuil d'ablation du matériau de la cible. La variation de la fluence a plus d'influence sur le taux d'ablation lorsque celle-ci est proche du seuil d'ablation.
- Il est possible de modifier et contrôler l'**atmosphère** à l'intérieur de l'enceinte et de réaliser des dépôts sous vide, avec atmosphère neutre (ex : He ou Ar) ou sous atmosphère oxydante (ex : O₂). Afin de modifier la morphologie du dépôt, la pression du gaz à l'intérieur de la chambre de dépôt peut être ajustée. Lorsque la pression de gaz augmente, le plasma est plus confiné, les particules ont moins d'énergie cinétique lorsqu'elles arrivent sur la surface, il y a donc moins de diffusion de celles-ci sur la surface ce qui entraîne la formation d'un film plus poreux. Le confinement du plasma est relié à la masse moléculaire du gaz ambiant.
- La **température** du substrat peut être modifiée à l'aide d'un chauffe-substrat pour déposer le matériau à haute température et modifier la cristallinité du dépôt. Cependant, tout au long de cette thèse, les dépôts ont été effectués à température ambiante.
- La **distance entre la cible et le substrat** peut être ajustée afin de modifier le taux de dépôt et la cristallinité. Plus le substrat est proche de la cible et plus le taux de dépôt est important. La distance cible-substrat a été fixée pour tous les dépôts à 5 cm.

Notons qu'il est également possible d'effectuer des traitements post-dépôts tel qu'un recuit afin de modifier la cristallinité du matériau déposé.

1. Certains échantillons ont été réalisés à l'ILM (Institut Lumière Matière à l'Université Claude Bernard Lyon 1) à l'aide d'un laser à excimère ArF de longueur d'onde de 193 nm et d'une durée d'impulsion de 25 ns. Pour simplifier l'écriture de ce manuscrit, lorsque le type de laser n'est pas précisé, il s'agira du laser à excimère KrF. Une mention ArF sera ajoutée pour les échantillons réalisés avec le laser à excimère ArF.

Les principaux avantages de l'ablation laser sont la possibilité d'obtenir des films de haute densité à une stœchiométrie et une épaisseur contrôlées, de manière relativement simple (par rapport à d'autres techniques de dépôt sous vide) et sans contamination extérieure (comparativement à des techniques chimiques). Même si son développement industriel reste limité, c'est une technique intéressante pour la synthèse et l'étude de nouveaux matériaux et de nanostructures fonctionnelles.

1.1.2 Dépôt par ablation laser à flux croisés

Le dépôt par ablation laser à flux croisés (ou CBPLD pour l'anglais Cross Beam Pulsed Laser Deposition) repose sur le même concept que le dépôt par ablation laser en simple faisceau. Le montage expérimental est détaillé sur la figure 1.2.

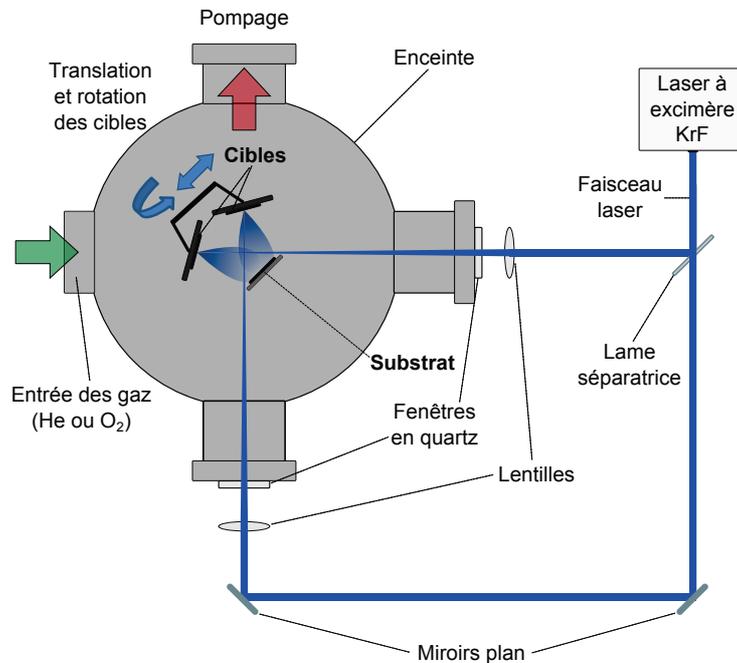


Figure 1.2 – Montage expérimental du dépôt par ablation laser à flux croisés

Les mécanismes physiques de cette technique de dépôt ont été étudiés par Tselev *et al.* (2001). Le faisceau est divisé par une lame séparatrice, ce qui permet d'obtenir deux faisceaux pouvant ablater deux cibles différentes. Cette méthode de dépôt est utilisée pour déposer deux matériaux simultanément afin de réaliser des matériaux composites ou des alliages. Certains alliages de métaux sont très difficiles à réaliser par d'autres méthodes de synthèse. Par exemple, des alliages d'or et de platine ont pu être réalisés par CBPLD (Irissou *et al.*, 2010). Ces alliages métastables possèdent

une seule structure cubique à faces centrées (CFC) et après recuit ils passent à deux structures CFC distinctes des deux métaux présents dans l'alliage, à savoir l'or et le platine.

1.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur connu sous l'acronyme CVD (pour l'anglais Chemical Vapor Deposition) est une technique couramment utilisée pour la croissance de nanotubes de carbone (NTC). Cette technique est relativement simple et peu coûteuse par rapport à d'autres techniques de fabrication de NTC. Le principe est basé sur une réaction chimique des précurseurs pour synthétiser un matériau solide. Le produit de synthèse peut prendre la forme de poudre, de film continu ou dans notre cas de nanotubes de carbone sur la surface de notre substrat.

De nombreux paramètres influencent la nature des espèces carbonées produites par dépôt chimique en phase vapeur. La durée de la synthèse, la température, la composition et le débit du mélange gazeux vont jouer un rôle. Les espèces carbonées produites sont différentes en fonction de ces conditions de synthèse. Il est possible de synthétiser du carbone amorphe, des particules de carbone encapsulant ou non des particules métalliques, des nanotubes, des fibres, des chaînes de sphères de carbone ou diverses structures fibreuses. Sur le schéma de la figure 1.3 et la photographie de la figure 1.4, il est possible de distinguer les différents éléments composant le montage expérimental de dépôt chimique en phase vapeur. Le four que nous utilisons est un four programmable Lindberg Blue M de la marque ThermoScientific.

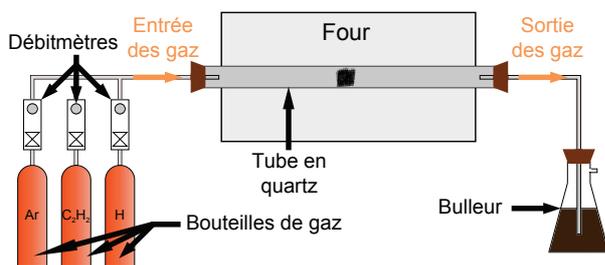


Figure 1.3 – Schéma du montage expérimental de dépôt chimique en phase vapeur

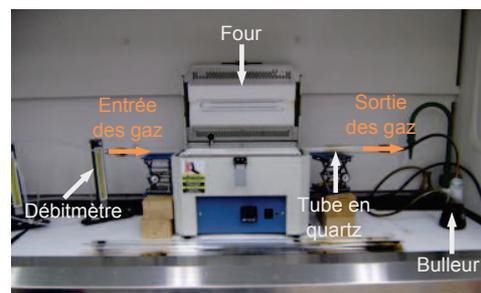


Figure 1.4 – Photographie du montage expérimental de dépôt chimique en phase vapeur

Il existe différentes sources de carbone afin de synthétiser des NTC. Ces sources peuvent être liquides (à température ambiante) telles que le toluène ou le benzène ou elles peuvent être gazeuses,

ce qui est le cas pour le méthane ou encore l'acétylène que nous utilisons. L'acétylène de formule C_2H_2 est le plus simple des alcynes, il est constitué de deux atomes de carbone reliés par une triple liaison et de deux atomes d'hydrogène répartis sur chacun des deux atomes de carbone. Cette molécule linéaire a un rapport entre nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène de 1, ce qui est très élevé et est bien supérieur à celui du méthane (un atome de carbone pour quatre atomes d'hydrogène).

1.2 Concept d'électrodes autoportantes et papier carbone

De manière générale, lors de cette thèse, les électrodes sont constituées de trois matériaux différents : le papier carbone (PC), un matériau intermédiaire servant de support de catalyseur et enfin le catalyseur lui-même (l'or). Pour la synthèse de ces électrodes, il faut passer par plusieurs étapes. Nous avons toujours utilisé le papier carbone comme substrat de départ. Le PC est un réseau de fibres de carbone enchevêtrées de diamètre moyen d'environ $8 \mu m$ comme le montrent les images MEB de la figure 1.5.

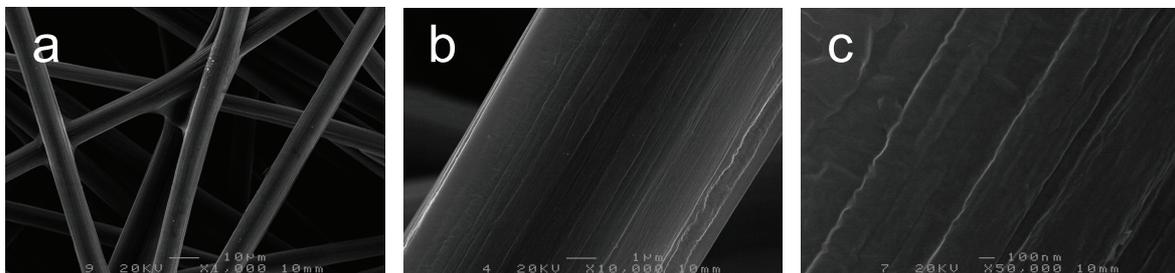


Figure 1.5 – Images MEB de papier carbone seul à plusieurs grossissements : (a) $\times 1000$, (b) $\times 10000$ et (c) $\times 50000$

La particularité de ce substrat est qu'il est conducteur, il peut donc servir de collecteur de courant. Les matériaux carbonés servent de support pour une multitude de capteurs, notamment le carbone vitreux (Lu *et al.*, 2009), le graphène (Shan *et al.*, 2010b; Liao *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2013), les nanotubes de carbone (Rong *et al.*, 2007; Shamsipur *et al.*, 2010; Arvinte *et al.*, 2011; Nie *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2013), le carbone Vulcan XC-72R (Abdel Hameed, 2013), la pâte de carbone (Ojani *et al.*, 2008; Mu *et al.*, 2011) ou le diamant (Toghill *et al.*, 2010).

Les matériaux étudiés comme support de catalyseur (situés entre le papier carbone et le catalyseur lui-même) dans ce travail sont les NTC et les oxydes de cérium et de tungstène. Le catalyseur peut ensuite être déposé par ablation laser sur ce support. Les électrodes ainsi fabriquées n'ont pas besoin de liant entre le support et le catalyseur, elles sont dites autoportantes.

1.3 Support de catalyseur

Le support de catalyseur est présent dans l'architecture de nos électrodes pour améliorer les propriétés du catalyseur. Il peut permettre d'une part d'accroître la surface électroactive du catalyseur en augmentant la surface sur laquelle il peut être déposé. D'autre part, il peut être actif et jouer directement un rôle sur les propriétés électrochimiques du catalyseur. La section qui suit a pour but de détailler les propriétés et les raisons du choix des différents supports de catalyseur à savoir, les nanotubes de carbone, l'oxyde de cérium et l'oxyde de tungstène.

1.3.1 Nanotubes de carbone

Découverte

En 1991, le microscopiste Sumio Iijima, du laboratoire de l'entreprise NEC au Japon a observé au microscope électronique en transmission des sous-produits d'une synthèse de fullerènes par arc électrique, en particulier la partie centrale du dépôt fixée à la cathode (Iijima, 1991). Ce dépôt noirâtre contenait des fibres creuses de carbone moléculaire qu'il a identifiées comme étant des objets tubulaires composés de carbone graphitique. Ces tubes issus de la sublimation de graphite pur étaient constitués de plusieurs cylindres imbriqués les uns dans les autres et ayant quelques nanomètres de diamètre. Bien que d'autres scientifiques avaient déjà observé de telles structures, cette découverte a été attribuée à S. Iijima car il les a nommé nanotubes de carbone (Banks & Compton, 2006). Ces premiers nanotubes de carbone étaient décrits comme multi-parois (NTCMP). Il faudra attendre deux ans (en 1993) pour que les nanotubes de carbone à simple paroi (NTCSP) soient découverts simultanément par deux équipes (celle de D.S. Bethune et ses collaborateurs au centre de recherche d'IBM aux États-Unis (Bethune *et al.*, 1993) et celle de S. Iijima et T. Ichihashi au sein de l'entreprise NEC au Japon (Iijima & Ichihashi, 1993)). Les NTCSP possèdent

un seul feuillet d'atomes de carbone entouré sur lui-même et ont été synthétisés en dopant l'une des électrodes de graphite de l'arc électrique par un métal de transition (fer ou cobalt). Suite à la découverte des NTC, il y a eu un vif intérêt de la communauté scientifique pour ces structures en raison de leurs propriétés, aussi variées qu'attractives, et la perspective de nombreuses applications commerciales.

Structure

Le graphène est un cristal bidimensionnel (monoplan) de carbone dont l'empilement constitue le graphite. Les atomes de carbone sont hybridés sp^2 et chaque atome de carbone est lié à trois atomes de carbone voisins, ce qui confère au graphène des conductivités électrique et thermique et une résistance mécanique remarquables. Les nanotubes de carbone à simple paroi sont constitués d'un seul feuillet de graphène enroulé sur lui-même pour former un cylindre. Les nanotubes de carbone multi-parois sont quant à eux constitués de plusieurs cylindres de feuillets de graphène concentriques. La figure 1.6 montre la différence de structure entre le graphène (a), les nanotubes de carbone à simple paroi (b) et les nanotubes de carbone multi-parois (c).

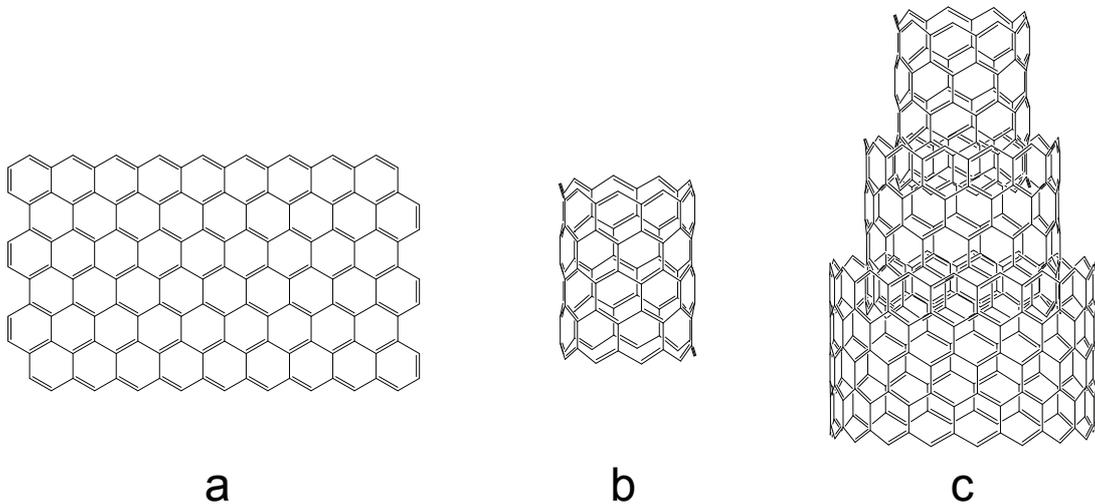


Figure 1.6 – Structures du graphène (a), d'un nanotube de carbone à simple paroi (b) et d'un nanotube de carbone multi-parois (c)

Les NTC sont fermés à leurs extrémités par des calottes de forme hémisphérique d'atomes de carbone. Le diamètre des NTCMP peut aller de moins de 1 nm à plus de 100 nm. Leur longueur est en général de l'ordre du micromètre, mais peut atteindre plusieurs millimètres (Pan *et al.*, 1998).

Propriétés

- **Propriétés électriques** : Selon la direction dans laquelle le feuillet de graphène est enroulé sur lui-même pour former le cylindre (hélicité), les nanotubes de carbone à simple paroi peuvent avoir un comportement métallique ou semi-conducteur. Les propriétés électroniques d'un nanotube de carbone multi-parois parfait sont proches de celles d'un NTCSP, en raison du faible couplage entre les différents cylindres. Le courant passe principalement dans le cylindre extérieur. Les nanotubes de carbone peuvent supporter des densités de courant pouvant atteindre $4 \cdot 10^9 \text{ A cm}^{-2}$ ce qui est plus de 1000 fois supérieur à ce que peut supporter le cuivre (Hong & Myung, 2007).
- **Propriétés thermiques** : Dans la direction axiale, les nanotubes de carbone ont une conductivité thermique très élevée qui peut dans certains cas s'approcher voire dépasser celle du diamant ($20 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (Pop *et al.*, 2006).
- **Propriétés mécaniques** : Les nanotubes de carbone possèdent d'excellentes propriétés mécaniques. En effet, l'énergie de dissociation de la double liaison C=C est une des plus élevées (612 kJ mol^{-1}). Ceci confère aux NTC un module d'Young très élevé pouvant être supérieur à 1 TPa (Terrones, 2003).

Les nanotubes de carbone conjuguent donc des propriétés électriques, thermiques et mécaniques associées à une faible densité et une structure unidimensionnelle. De plus, ils ont un grand rapport hauteur/largeur. Ainsi, la communauté scientifique porte un grand intérêt aux nanotubes de carbone grâce à leurs propriétés exceptionnelles et aux nombreuses applications possibles, notamment en tant que support de catalyseur pour les dispositifs électrochimiques. Dans cette optique, nous voulons tirer profit de toutes ces propriétés pour créer un substrat résistant, électriquement conducteur et avec une grande surface spécifique. Le catalyseur pourrait donc en théorie être déposé sur une grande surface ce qui augmenterait conséquemment le nombre de sites électroactifs. Les nanotubes de carbone ont déjà été utilisés pour la réalisation de capteurs de glucose et plus particulièrement pour des capteurs de glucose non-enzymatiques (Sljukić *et al.*, 2006; Kang *et al.*, 2007).

Synthèse des nanotubes de carbone

Pour notre synthèse des nanotubes de carbone, il y a deux étapes différentes. La première consiste à déposer par ablation laser le catalyseur de croissance des nanotubes de carbone. Le catalyseur de

croissance des NTC utilisé dans ce travail est du nickel, il est déposé sous vide sur du papier carbone pour obtenir un film continu de Ni. Les conditions de dépôt par ablation laser sont les suivantes : fluence de 4 J cm^{-2} , dépôt sous vide, le nombre de tirs est fixé à 5000, la fréquence est de 50 Hz et la distance cible-substrat est de 5 cm.

Une fois que le catalyseur de croissance des NTC a été déposé, le dépôt chimique en phase vapeur peut être utilisé pour synthétiser les nanotubes de carbone. Le procédé de croissance des NTC débute par une décomposition thermique de la source de carbone pour libérer des atomes et des molécules de carbone. La formation des nanotubes de carbone suit le mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide en trois étapes :

- **Diffusion et absorption** : Les molécules sont diffusées vers le substrat chauffé et recouvert de catalyseur. Les espèces carbonées sont absorbées et forment un alliage avec le catalyseur.
- **Saturation** : Lorsque la concentration en éléments carbonés est supérieure à la solubilité du catalyseur, il y a saturation.
- **Extrusion** : Chaque particule de catalyseur peut alors commencer à s'extruder pour former des nanotubes de carbone. Il existe deux possibilités concernant l'extrusion : soit le nanotube croît avec la particule de catalyseur au sommet, soit celle-ci reste à la base du nanotube et le NTC croît seul.

Les étapes de la croissance des NTC par dépôt chimique en phase vapeur sont schématisées sur la figure 1.7.

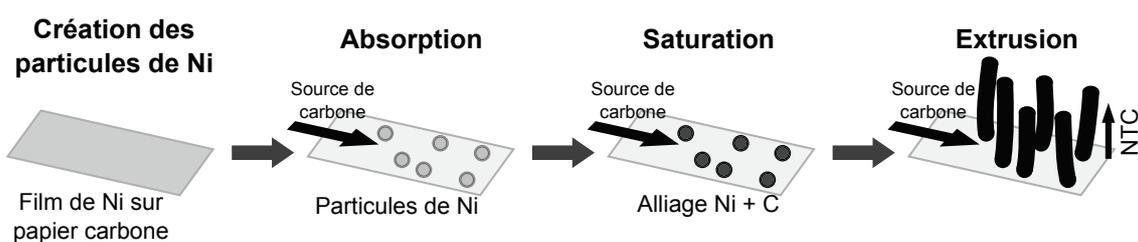


Figure 1.7 – Étapes lors de la croissance des nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur

Pour obtenir des nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur, le mélange gazeux et la température sont fixés et contrôlés. Dans un premier temps, une rampe de température de 30 min est programmée pour atteindre une température 700 °C avec un débit de $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ d'hydrogène ce qui permet la coalescence et la formation des nanoparticules de Ni à partir du film

continu de nickel. Le diamètre de ces nanoparticules influence le diamètre des NTC. Lorsque la température au sein du four atteint 700 °C, le mélange gazeux est modifié et devient pour une durée de 35 min, 140 cm³ min⁻¹ d'argon, 100 cm³ min⁻¹ d'hydrogène et 20 cm³ min⁻¹ d'acétylène (source de carbone). L'acétylène permet la croissance des nanotubes de carbone. Pour finir, les débits d'argon et d'acétylène sont arrêtés pour laisser un débit de 60 cm³ min⁻¹ d'hydrogène pour le refroidissement. Lorsque la température du four descend au-dessous de 100 °C, il n'y a alors plus aucun débit de gaz. Les NTC ainsi synthétisés sont multi-parois, ils sont conducteurs et forment une « forêt » comme le montrent les images MEB de la figure 1.8.

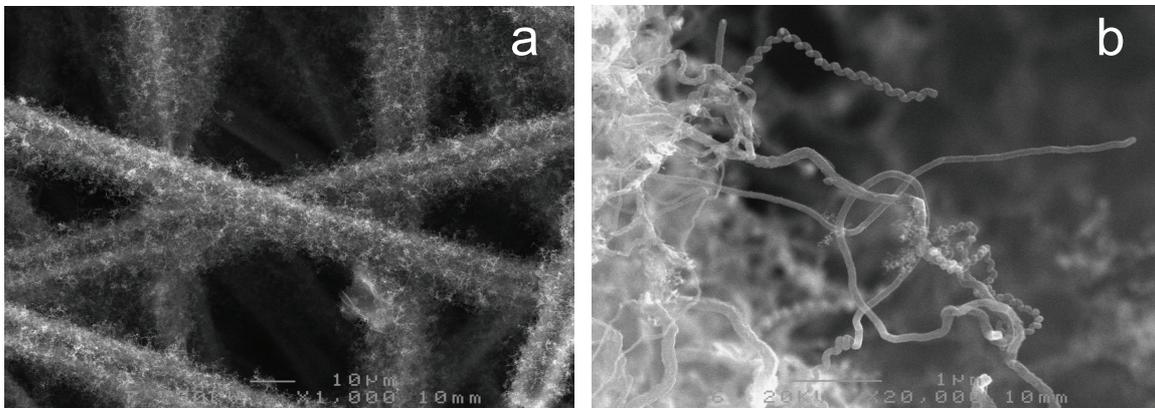


Figure 1.8 – Images MEB de papier carbone recouvert de nanotubes de carbone : (a) $\times 1000$ et (b) $\times 20000$

1.3.2 Oxyde de cérium

Structure

Le cérium est l'élément le plus abondant dans la famille des terres rares et il est également plus abondant dans la croûte terrestre que le cuivre ou l'étain (Lawrence *et al.*, 2011). La cristallisation de la cérine (CeO_2) se fait selon la structure cristalline de la fluorite depuis la température ambiante jusqu'au point de fusion. La structure de la fluorite se compose d'une maille élémentaire cubique à faces centrées de cations avec des anions occupant les sites octaédriques interstitiels. Dans cette structure, chaque cation de cérium est coordonné par huit anions d'oxygène voisins, tandis que chaque anion d'oxygène est coordonné par quatre cations de cérium voisins (Schwarz, 2006). La couleur du CeO_2 est jaune pâle, tandis que le CeO_{2-x} non-stœchiométrique ($0 < x < 0.5$) est bleu

et peut virer presque au noir (Mogensen *et al.*, 2000). Lorsque l'oxyde de cérium est réduit au maximum, il devient un sesquioxyde (Ce_2O_3) hexagonal.

Propriétés

Les propriétés de l'oxyde de cérium sont intimement liées à sa stoechiométrie et à sa morphologie. Le CeO_2 possède des lacunes ou des défauts d'oxygène dans sa structure cristalline par perte d'oxygène et/ou de ses électrons. La structure de valence et de défauts du CeO_2 est dynamique et peut changer spontanément ou en réponse à des paramètres physiques tels que la température, la pression partielle d'oxygène, un champ électrique (Gao *et al.*, 2010) ou une contrainte en surface (Sheldon & Shenoy, 2011). Aussi, il est possible d'augmenter la déficience en oxygène par dopage en substituant des atomes de cérium du sous-réseau cationique avec des éléments de valence inférieure (Herman, 1999; Mamontov *et al.*, 2000).

Le cérium peut adopter deux degrés d'oxydation : Ce^{4+} ([Xe] 4f⁰) et Ce^{3+} ([Xe] 4f¹). La fraction de Ce^{3+} , soit le rapport entre la quantité de Ce^{3+} et la quantité de cérium totale ($\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$), permet de décrire l'état de valence du cérium. L'oxygène a un nombre d'oxydation de -2 dans le CeO_2 stœchiométrique. Donc si l'oxyde de cérium a une densité plus élevée en lacunes d'oxygène, alors il y aura une augmentation de la fraction de Ce^{3+} afin de maintenir l'électroneutralité dans le matériau (Land, 1973; Lawrence *et al.*, 2011). Les atomes de cérium peuvent facilement changer leur état d'oxydation en partie grâce à la proximité énergétique des états électroniques 4f et 5d (Sun *et al.*, 2012). Cette capacité du cérium à changer d'état d'oxydation et la grande mobilité des ions O^{2-} font de l'oxyde de cérium un excellent tampon d'oxygène avec une grande capacité de stockage d'oxygène.

Applications

L'oxyde de cérium est un des oxydes métalliques les plus étudiés et il est largement utilisé dans diverses applications. Les lacunes d'oxygène jouent par exemple un rôle important dans la réactivité de surface de l'oxyde de cérium pour l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone (Campbell & Peden, 2005; Zhang *et al.*, 2009). La substitution des atomes de cérium est utilisée pour les

électrolytes dans les piles à combustible à oxydes solides (Hibino, 2000; Steele, 2000; Gao *et al.*, 2014).

Parmi les autres applications, nous pouvons citer : l'énergie propre, la protection environnementale, l'assainissement, l'élimination de gaz toxiques des fumées d'échappement, la conversion catalytique de l'eau en gaz à basse température, la réduction solaire thermochimique de CO₂, le reformage de la biomasse ainsi que la biotechnologie, la chimie environnementale et la médecine. La plupart de ces applications sont possibles grâce à la formation et à l'élimination rapide des lacunes d'oxygène dans le CeO₂ et à sa grande capacité de stockage d'oxygène (Sun *et al.*, 2012).

La cérine est également connue comme support actif pour métaux nobles améliorant leur activité et leur dispersion (Bernal *et al.*, 1999) et pour l'or en particulier (Schubert *et al.*, 2001; Lai *et al.*, 2006). Les lacunes d'oxygène sont cruciales pour la liaison entre le catalyseur et la cérine. Il est donc important de contrôler à la fois la densité et la nature de ces lacunes (Esch *et al.*, 2005). Le rôle du degré d'oxydation du cérium concernant la réactivité des catalyseurs ayant comme support la cérine a été étudié (Zhang *et al.*, 2011) mais il n'est pas encore totalement compris.

Le CeO₂ nanostructuré peut se révéler être un excellent matériau pour électrode de capteur non-enzymatique. Il est non toxique, chimiquement inerte, biocompatible et il possède une grande densité de surface comme d'autres matériaux nanostructurés (Rahman *et al.*, 2010; Ball *et al.*, 2014). De plus, l'oxyde de cérium est potentiellement un antioxydant envers presque toutes les espèces intracellulaires nuisibles réactives à l'oxygène. Les nanoparticules d'oxyde de cérium sont même apparues comme étant un matériau intéressant dans les domaines biologiques tels que la bioanalyse, la biomédecine, l'administration de médicaments et les biostructures (Xu & Qu, 2014).

L'association du CeO₂ avec de l'or a déjà été étudiée pour la réaction d'oxydation de l'isobutane (Ying *et al.*, 2010). L'oxyde de cérium a déjà été associé à de l'or et de la glucose oxydase pour réaliser un capteur de glucose enzymatique sans médiateur (Ansari *et al.*, 2008). Par contre, l'association d'or et d'oxyde de cérium n'a pas été étudiée pour la détection non-enzymatique de glucose. Cependant, des structures de CeO₂-Al₂O₃ en forme de monolithe avec de l'or ont été élaborées et testées dans des microréacteurs pour mesurer leur activité catalytique avec la réaction d'oxydation du glucose (Gawel *et al.*, 2012).

Conditions de synthèse

Lors de cette thèse, des structures couche par couche de CeO₂ et d'or sur PC (CeO₂/Au) ont été réalisées. Des codépôts de CeO₂ et d'or (CeO₂+Au) ont aussi été effectués sur PC. Pour ces deux architectures différentes, le CeO₂ doit permettre d'améliorer les propriétés électrocatalytiques de l'or envers le glucose (comparé à de l'or déposé directement sur du PC). Pour cela, il faut mieux comprendre les propriétés du CeO₂ qui influencent l'électrochimie de l'or (structure, morphologie et stœchiométrie du CeO₂). Ces paramètres dépendent de la technique d'élaboration et peuvent être modifiés en faisant varier les paramètres expérimentaux (Zheng *et al.*, 2011).

Les dépôts de CeO₂ ont été réalisés par ablation laser. Les conditions de dépôt de l'oxyde de cérium par ablation laser vont changer et influencer les propriétés de ce matériau. Une atmosphère oxydante permet de conserver plus facilement la stœchiométrie du CeO₂. Cela dit, des lacunes sont créées lorsque sa stœchiométrie n'est pas respectée, ce qui peut faciliter le transfert de charge par les ions O²⁻.

Les conditions fixées pour les dépôts de CeO₂ seul et les codépôts de CeO₂ avec l'or (CeO₂+Au) étaient les suivantes : la fluence utilisée était de 4 J cm⁻², la distance cible-substrat était de 5 cm, la fréquence était fixée à 50 Hz et le nombre de tirs était de 20000. La cible utilisée lors des dépôts était une cible de CeO₂ pure à 99.99 % (Kurt J. Lesker Co.). Le paramètre qui a varié pour les dépôts de CeO₂ et les codépôts de CeO₂+Au est la pression au sein de l'enceinte. Les dépôts de CeO₂ seul ont été effectués sous vide, sous 0.5 et 2 Torr d'hélium et sous 10 mTorr d'oxygène. Les pressions utilisées pour les codépôts de CeO₂+Au étaient : sous vide, sous hélium (0.1, 0.5, 1 et 2 Torr) et sous oxygène (10, 50 et 200 mTorr).

1.3.3 Oxyde de tungstène

Structure

Le trioxyde de tungstène (WO₃) montre une structure de type perovskite cubique basée sur le partage des coins de l'octaèdre régulier WO₆ (Granqvist, 1993). Dans le cas de WO₃, le centre de la maille élémentaire est inoccupée en raison de la valence de l'atome de tungstène (valence 6) et de son orbitale 5d vide. Le réseau cristallin de WO₃ peut également être perçu comme le résultat

de la superposition alternée de plans de WO_2 et d'atomes d'oxygène. L'oxyde de tungstène WO_3 a plusieurs transitions de phase qui dépendent de la température. Il peut adopter au moins cinq structures cristallographiques distinctes de 900 à -180 °C en changeant les conditions de refroidissement. Il passe de la structure quadratique ($\alpha\text{-WO}_3$) à orthorhombique ($\beta\text{-WO}_3$) puis à monoclinique ($\gamma\text{-WO}_3$) ensuite à triclinique ($\delta\text{-WO}_3$) et à monoclinique ($\epsilon\text{-WO}_3$). Le WO_3 stœchiométrique est de couleur jaune pâle (Zheng *et al.*, 2011).

La structure de l'oxyde de tungstène comporte plusieurs types de défauts. Comme dans la plupart des oxydes métalliques et l'oxyde de cérium, les principaux défauts sont des lacunes en oxygène. Ainsi, le WO_3 peut aisément former des composés sous-stœchiométriques WO_x (avec $x < 3$) qui sont de couleur bleue (Granqvist, 1995). Comme nous l'avons déjà évoqué, la maille élémentaire de WO_3 sous forme pérovskite a un centre vacant. Ceci lui permet de pouvoir intégrer dans sa structure des métaux alcalins, des ions ammonium ou de l'hydrogène et il peut alors former des bronzes de tungstène tels que le Na_xWO_3 .

Propriétés

L'oxyde de tungstène (WO_3) a de nombreuses propriétés intéressantes dans les domaines de l'optique et de l'électronique grâce à sa structure et à ses défauts au sein de sa structure. L'intérêt porté à ce matériau remonte à 1837 lorsque Wohler a observé pour la première fois un intense éclat métallique avec du LiWO_3 . Il pensait que cet éclat était dû à la formation d'un alliage métallique, et il a alors utilisé le terme « bronze de tungstène » pour décrire ce matériau. Ce n'est que bien plus tard, dans les années 1950 et 1960, que Mott et Sienko ont effectué une quantité importante de travaux expérimentaux et théoriques sur des monocristaux de sodium associés à des bronzes de tungstène pour leurs propriétés électriques singulières telles que des transitions de phase métal-isolant et la supraconductivité à très basse température. Des études effectuées au milieu des années 1960 sur des films minces de WO_3 et de MoO_3 ont permis la découverte d'un matériau inorganique à coloration et décoloration réversibles par effet de photochromisme (Deb, 2008). Le photochromisme est la capacité d'un matériau à modifier ses propriétés optiques par une transformation réversible d'une espèce chimique après absorption d'un rayonnement électromagnétique. Suite à cette découverte, des couches minces hautement désordonnées de ces mêmes matériaux (WO_3 et MoO_3) ont été étudiées et ont montré un effet d'électrochromisme (la modification réversible des propriétés optiques du

matériau se fait par application d'un courant électrique). La revue de Bange (1999) détaille les propriétés électrochrome et photochrome de l'oxyde de tungstène.

Applications

Le WO_3 est un matériau très utilisé pour ses propriétés chromogènes. La première « fenêtre intelligente » (qui régule la chaleur solaire) électrochromique disponible dans le commerce a été réalisée avec ce matériau et ceci montre un grand potentiel pour diminuer notre consommation d'énergie. Nous retrouvons également le WO_3 dans de nombreuses autres applications dont il est possible de voir un aperçu dans l'article de Deb (2008). En effet, l'oxyde de tungstène peut être utilisé pour réaliser des dispositifs optiques, des capteurs d'humidité ou de gaz comme CO et H_2 (Annanouch *et al.*, 2012) ou de NO_2 (Zhang *et al.*, 2012), des photocatalyseurs (Granqvist, 2000; Qu & Wlodarski, 2000; Santato *et al.*, 2001; Solis *et al.*, 2001; Baeck *et al.*, 2003), des supports électrocatalytiques pour piles à combustibles à membranes échangeuses d'ions, des anodes pour les batteries lithium-ion (Yoon *et al.*, 2011a) ou en tant que matériau pour électrodes de supercondensateurs (Yoon *et al.*, 2011b).

Au-delà du développement de la technologie, beaucoup de travaux de recherche ont été effectués sur les propriétés physiques et chimiques de WO_3 . Des études théoriques (en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité connue sous son acronyme anglais DFT) ont été menées pour améliorer la compréhension des effets catalytique et photocatalytique de WO_3 (Di Valentin *et al.*, 2013).

L'oxyde de tungstène WO_3 a déjà été utilisé avec du platine pour l'oxydation du glucose (Zhang *et al.*, 1997). Cependant, l'oxyde de tungstène n'avait pas encore été associé à l'or pour l'étude de l'oxydation du glucose.

Conditions de synthèse

Dans la revue de Zheng *et al.* (2011) les propriétés et les applications possibles de WO_3 sont détaillées. De plus, les techniques de synthèse de ce matériau sont également décrites. Nous pouvons citer entre autres le dépôt par pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, le procédé sol-gel ou encore l'électrodéposition. Les propriétés de WO_3 dépendent beaucoup de la technique de synthèse utilisée.

Dans notre étude, nous avons déposé l'oxyde de tungstène par ablation laser en utilisant une cible de tungstène métallique pur à 99.95 % (Kurt J. Lesker Co.) sous une atmosphère d'oxygène. L'atmosphère oxydante est utilisée afin de réaliser un oxyde de tungstène que nous appellerons WOx. Les conditions fixées pour les dépôts de WOx étaient les suivantes ; fluence de 4 J cm^{-2} , distance cible-substrat de 5 cm, fréquence de 50 Hz, 20000 tirs et la pression au sein de l'enceinte était de 10 mTorr d'oxygène.

1.4 Catalyseur

1.4.1 Or

Propriétés

L'or est un métal noble non-magnétique de couleur jaune brillant, il adopte préférentiellement une structure cubique à faces centrées (CFC), il a une température de fusion de 1063 °C et une densité de 19.32 g cm^{-3} (Siegel *et al.*, 2011). Cependant, les propriétés de l'or comme celles de beaucoup de matériaux, peuvent dépendre de la taille des particules. En effet, des particules d'or avec une taille de 10 nm absorbent la lumière verte et apparaissent rouge. De plus, une diminution de la taille des particules d'or engendre une diminution de la température de fusion (Sun, 2007).

Les nanoparticules d'or sont les nanoparticules métalliques les plus stables et elles présentent des aspects très intéressants pour la science des matériaux, grâce à leurs propriétés électroniques, magnétiques et optiques. De nos jours, l'or est utilisé dans une vaste gamme d'applications telles que les capteurs, la biologie, la catalyse (Daniel & Astruc, 2004) ou les dispositifs de diffusion Raman de surface exaltée (Lal *et al.*, 2008).

Oxydation du glucose

L'or a grandement été étudié pour la réalisation de capteurs de glucose non-enzymatiques. Il peut être présent sur les électrodes sous différentes formes et notamment de l'or nanoporeux (Li *et al.*, 2007; Yin *et al.*, 2008; Bai *et al.*, 2008; Huang, 2009), des nanofils d'or (Liu *et al.*, 2008), des alliages d'or avec de l'argent (Tominaga *et al.*, 2006, 2008a; Liu *et al.*, 2009), avec du cuivre (Tominaga

et al., 2008b) ou avec de l'oxyde de nickel (NiO) (Ding *et al.*, 2011). De plus, plusieurs études ont été menées sur la compréhension du mécanisme impliqué lors de la réaction d'oxydation du glucose par une électrode d'or dont notamment l'étude de Pasta *et al.* (2010). Même si le mécanisme d'oxydation du glucose par une électrode d'or n'est pas totalement élucidé, l'hydroxyde d'or AuOH est considéré comme l'une des principales composantes catalytiques lors de cette réaction.

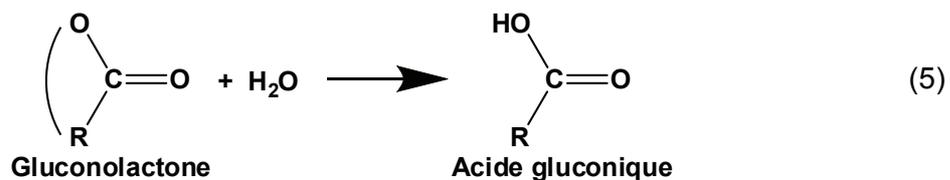
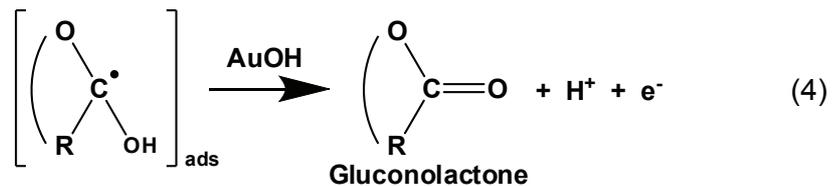
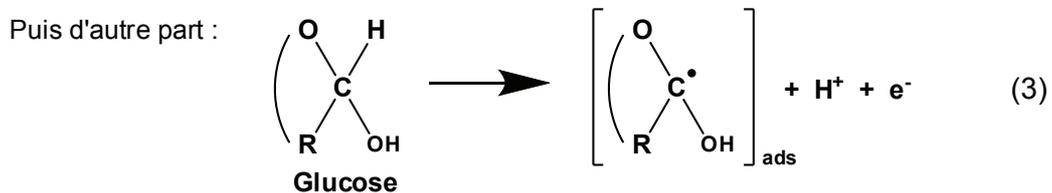


Figure 1.9 – Étapes du mécanisme d'oxydation du glucose sur une électrode d'or : (1) dissociation de l'eau, (2) adsorption d'un ion hydroxyde à la surface de l'or, (3) rupture de la liaison entre l'hydrogène et le carbone hémiacétalique et création d'une espèce adsorbée, (4) réaction de l'espèce adsorbée avec l'hydroxyde d'or, (5) hydrolyse de la gluconolactone en acide gluconique

L'hydroxyde d'or est formé par la chimisorption d'anions hydroxyde à la surface de l'or (réaction 2 de la figure 1.9), cette réaction est plus prononcée à des pH élevés. Les ions hydroxyde chimisorbés participent à l'oxydation du glucose, comme le montre le mécanisme réactionnel le plus probable représenté sur la figure 1.9. Ce mécanisme expliquerait la dépendance au pH de la réaction catalytique (Toghill & Compton, 2010). En effet, le pH influence le courant d'oxydation et pour une même concentration de glucose, un pH plus élevé induit un courant plus élevé (Pasta *et al.*, 2010).

De plus, l'augmentation du nombre de sites électroactifs tels que les joints de grain ou les défauts cristallins permettent de diminuer le potentiel d'oxydation de la surface d'or et donc l'électrooxydation du glucose pourrait se faire à plus faible potentiel (Toghill & Compton, 2010). Une étude a également été réalisée sur l'oxydation du glucose en fonction des plans cristallins de l'or (Adzic *et al.*, 1989). Cette étude révèle que les plans (111) et (100) sont plus actifs pour l'oxydation du glucose que le plan (110).

Synthèse

De même que le nickel et les oxydes de cérium et de tungstène, l'or a été déposé par ablation laser. Certaines conditions ont été fixées telles que la fluence de 4 J cm^{-2} , la distance cible-substrat de 5 cm, la fréquence de 50 Hz et ceci pour tous les dépôts sur les différents substrats (NTC, oxyde de cérium et oxyde de tungstène). Cependant, en fonction des substrats, d'autres conditions de dépôt ont été modifiées afin d'influencer la morphologie des dépôts et les propriétés de l'or.

Dépôts d'or sur nanotubes de carbone Pour les dépôts effectués sur nanotubes de carbone, nous avons fait varier le nombre de tirs ainsi que la pression au sein de la chambre de dépôt. Ainsi, nous avons travaillé avec deux nombres de tirs, 10000 et 50000 tirs. Pour ces deux nombres de tirs, des dépôts ont été réalisés sous 5 atmosphères différentes : sous vide (SV), sous 0.5 Torr d'hélium, sous 2 Torr d'hélium, sous 10 mTorr d'oxygène et sous 50 mTorr d'oxygène. Les étapes pour l'élaboration des électrodes avec des dépôts d'or sur NTC sont schématisées sur la figure 1.10.

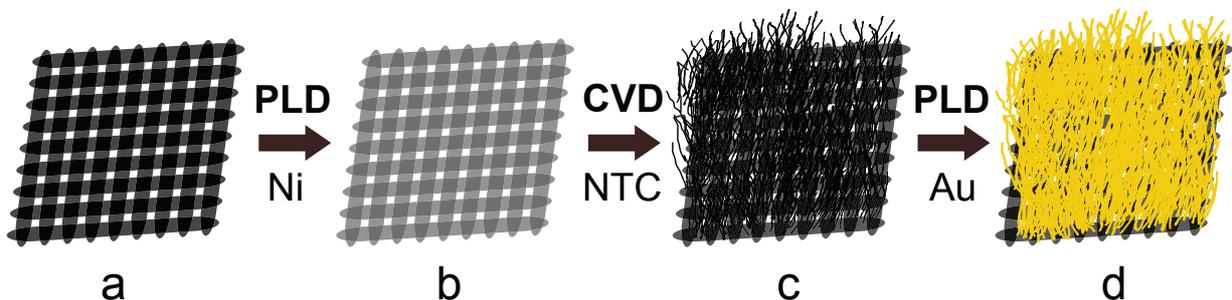


Figure 1.10 – Étapes de fabrication des électrodes ayant des NTC comme support de catalyseur : (a) papier carbone seul, (b) papier carbone recouvert de Ni par PLD, (c) formation des NTC par CVD et (d) dépôt des nanostructures d'or par PLD sur les NTC

Dépôts d'or sur oxyde de cérium Quatre dépôts d'oxyde de cérium (20000 tirs) effectués sous vide, sous 0.5 Torr d'hélium, sous 2 Torr d'hélium et sous 10 mTorr d'oxygène ont servi de support pour l'or. L'or a été déposé sur ces substrats avec 50000 tirs sous trois atmosphères de dépôt différentes : sous vide, sous 0.5 Torr d'hélium et sous 2 Torr d'hélium. Ce qui fait en totalité 12 dépôts différents d'oxyde de cérium et d'or couche sur couche. Les étapes d'élaboration de ces électrodes sont schématisées sur la figure 1.11.

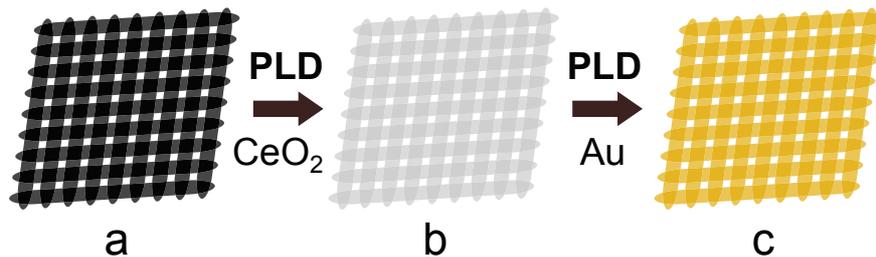


Figure 1.11 – Étapes de fabrication des électrodes d'or avec l'oxyde de cérium comme support de catalyseur : (a) papier carbone seul, (b) papier carbone recouvert d'oxyde de cérium par PLD et (c) dépôt des nanostructures d'or par PLD sur l'oxyde de cérium

Codépôts d'or et d'oxyde de cérium Les codépôts d'or et d'oxyde de cérium (20000 tirs) ont été réalisés par CBPLD directement sur le papier carbone et sous les atmosphères suivantes : sous vide, 0.1 Torr d'hélium, 0.5 Torr d'hélium, 1 Torr d'hélium, 2 Torr d'hélium, 10 mTorr d'oxygène, 50 mTorr d'oxygène et 200 mTorr d'oxygène.

Dépôts d'or sur oxyde de tungstène Pour les dépôts d'or sur l'oxyde de tungstène, les étapes sont les mêmes que pour le dépôt d'or sur l'oxyde de cérium en couche sur couche (figure 1.11). Cependant, nous avons un seul substrat d'oxyde de tungstène (WO_x) de 20000 tirs effectué sous 10 mTorr d'oxygène. Comme pour les substrats d'oxyde de cérium, l'or a été déposé sur ce substrat de WO_x avec 50000 tirs sous trois pressions différentes : sous vide, sous 0.5 Torr d'hélium et sous 2 Torr d'hélium.

1.4.2 Oxyde de fer

Pour la commercialisation d'un produit fini, il est bien sûr très important de considérer le coût de fabrication. A l'instar du platine pour les piles à combustible, les catalyseurs utilisés pour les

capteurs sont souvent des métaux nobles afin d'avoir une bonne activité catalytique et une bonne stabilité. L'utilisation de ce type de matériau accroît considérablement le coût de fabrication du dispositif. C'est pourquoi il est important de se tourner vers des matériaux non nobles. Cao & Wang (2011) ont développé un capteur de glucose non-enzymatique à partir de nanofils de Fe_2O_3 . Ce capteur a une sensibilité de $726.9 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$ et est linéaire sur la gamme allant de 0.015 à 8 mM. Nous avons donc voulu tenter de réaliser ce type de capteur à partir de notre substrat et de nos méthodes de synthèse. Ainsi, nous avons réalisé une électrode à partir de papier carbone et en déposant par ablation laser du fer sous une atmosphère oxydante afin de synthétiser un oxyde de fer (FeOx). Les conditions de dépôt étaient les suivantes : fluence de 4 J cm^{-2} , distance cible-substrat de 5 cm, fréquence de 50 Hz et nombre de tirs de 1000, 10000 ou 50000. La pression au sein de l'enceinte pour les dépôts de FeOx était de 10 mTorr d'oxygène. La cible utilisée est une cible de fer métallique pur à 99.99 % (Kurt J. Lesker Co.).

Chapitre 2

Méthodes de caractérisation

2.1 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil de caractérisation très utilisé pour observer la morphologie des structures (films, nanoparticules) et étudier leur rugosité. Lors de l'analyse, un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à étudier. L'interaction entre le faisceau et l'échantillon génère des rayons X et arrache des électrons de différents types dont des électrons secondaires. Un schéma des interactions entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon à analyser se trouve sur la figure 2.1.

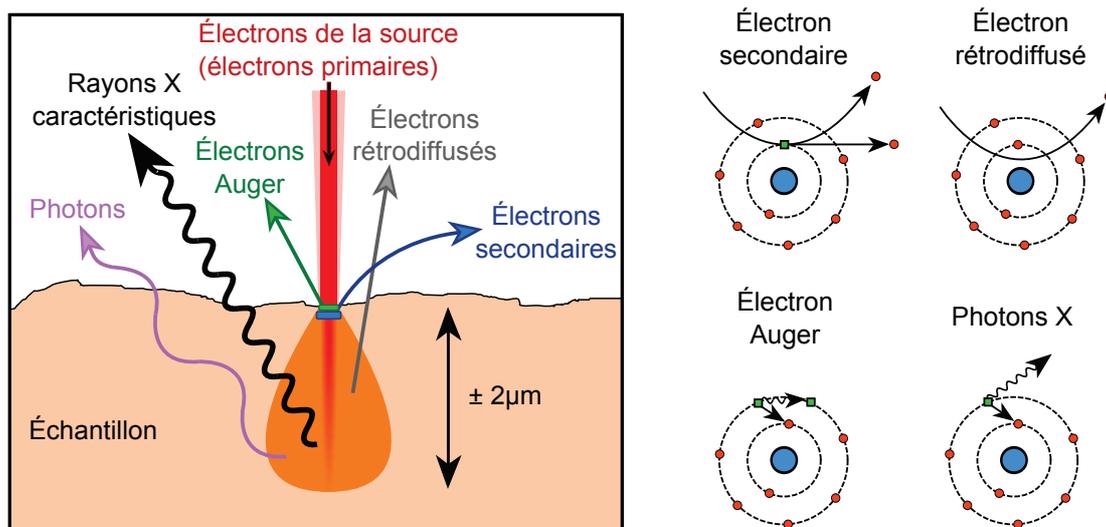


Figure 2.1 – Interactions entre le faisceau d'électrons du MEB et l'échantillon à analyser

Les électrons secondaires de basse énergie sont accélérés vers un détecteur d'électrons qui mesure un signal électrique. Plusieurs facteurs influencent l'intensité de ce signal dont la topographie de l'échantillon au point d'impact ainsi que la nature de l'échantillon qui détermine le rendement en électrons secondaires. Une cartographie de la zone étudiée peut alors être obtenue en balayant le faisceau sur la surface de l'échantillon. Le schéma de la figure 2.2 montre les éléments qui constituent un MEB. Plusieurs MEB ont été utilisés lors de cette thèse. Le premier MEB est un MEB JEOL-JSM-6300F de l'INRS, une photographie de ce MEB se trouve sur la figure 2.3. Le second se situe également à l'INRS et il s'agit d'un MEB équipé d'un canon à émission de champs (MEB-CEC) de type JEOL-JSM-7401F. Le dernier est un MEB-CEC de l'école Polytechnique de Montréal de modèle JEOL-JSM-7600F.

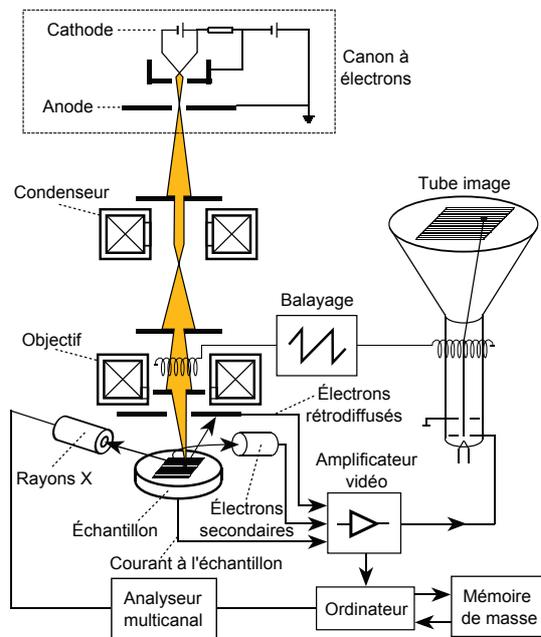


Figure 2.2 – Fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

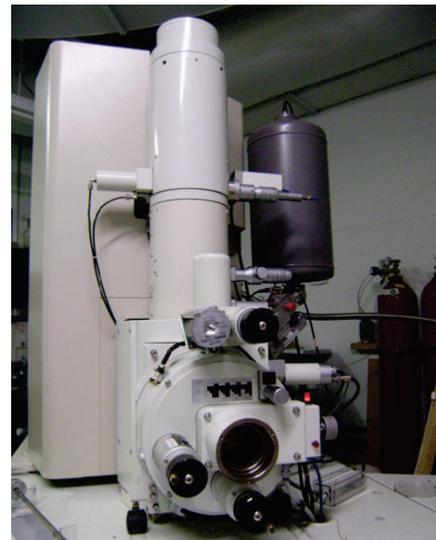


Figure 2.3 – Microscope électronique à balayage de modèle JEOL-JSM-6300F

2.2 Microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission (MET) est un outil de caractérisation permettant d'explorer la matière à l'échelle atomique notamment pour analyser la répartition de nanoparticules en fonction de leur nature et de leur morphologie. Ainsi, il est possible de mesurer la taille de ces na-

nanoparticules mais également de faire de la diffraction d'électrons pour identifier leur structure. Il est d'autre part possible de distinguer les plans cristallins des nanoparticules observées. Le microscope électronique en transmission utilise un faisceau d'électrons rapides (dans notre cas 200 keV) dont la longueur d'onde est de l'ordre du picomètre pour former l'image d'un échantillon mince (épaisseur inférieure à 500 nm) par transmission. Un schéma de l'interaction entre le faisceau d'électrons du MET et le matériau analysé se trouve sur la figure 2.4.

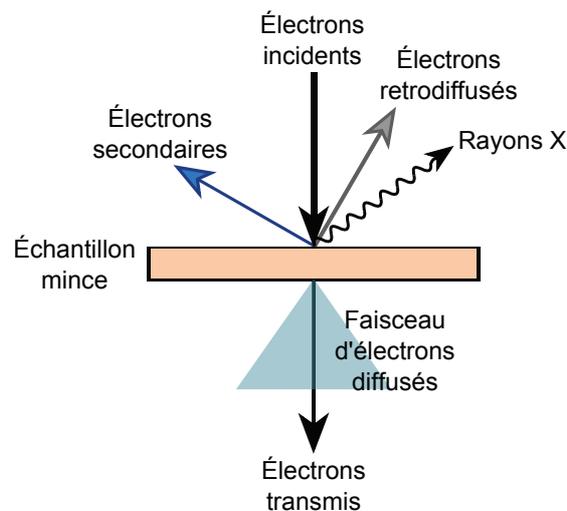


Figure 2.4 – Interactions entre le faisceau d'électrons du MET et l'échantillon à analyser

Pour la microscopie électronique en transmission, une partie des électrons est diffusée ou transmise à travers le matériau. Ce sont ces électrons qui sont utilisés pour former une image dans le plan image de la lentille objectif. Un schéma regroupant les différents éléments constituant un microscope électronique en transmission se trouve sur la figure 2.5. Ce type de microscope peut permettre d'obtenir des images à très fort grossissement pour les modèles à très haute résolution (MET-HR pour microscope électronique en transmission à haute résolution). Le MET-HR utilisé lors de cette thèse se situe à l'école Polytechnique de Montréal. Une photographie de ce microscope de modèle JEOL-JEM-2100F se trouve sur la figure 2.6.

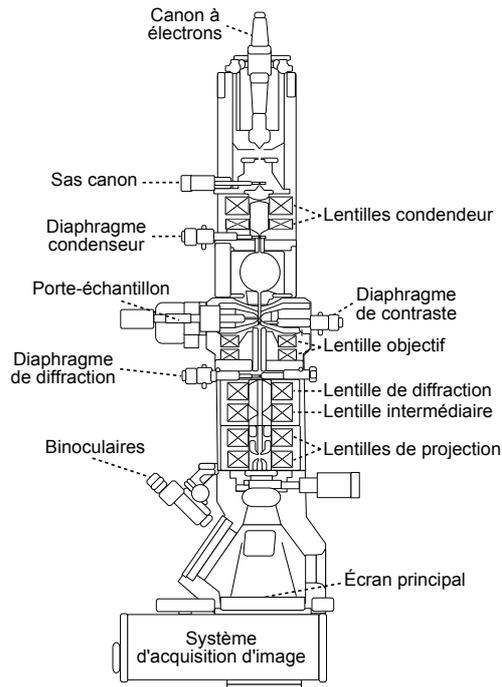


Figure 2.5 – Éléments constituant un microscope électronique en transmission



Figure 2.6 – Microscope électronique en transmission de modèle JEOL-JEM-2100F

2.3 Microspectroscopie Raman

Un spectre Raman permet d'obtenir des informations qualitatives du matériau analysé et de déterminer la composition de l'échantillon grâce à la position des pics sur le spectre Raman. D'autres paramètres peuvent également donner des indications sur les défauts ou la structure du matériau (élargissement des pics par exemple). La spectroscopie Raman présente comme avantage la rapidité de mesure, l'absence de préparation de l'échantillon et le caractère non destructif de la mesure.

La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur un échantillon et à analyser la lumière diffusée. Elle repose sur le principe de la diffusion inélastique de la lumière par le matériau étudié. Le schéma de la figure 2.7 montre le principe des diffusions Rayleigh et Raman.

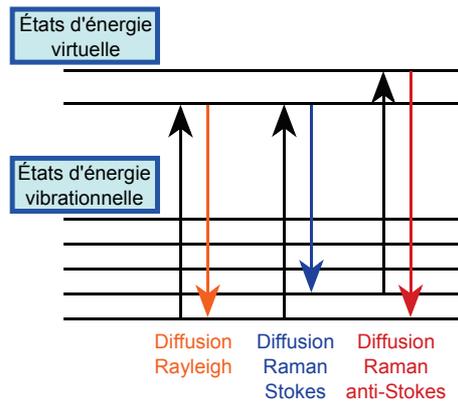


Figure 2.7 – Principe des diffusions Rayleigh et Raman

Lorsqu'un échantillon est soumis à une source excitatrice monochromatique de type laser, la grande majorité des photons incidents n'interagissent pas avec le matériau. Ces photons conservent la même fréquence et la diffusion est dite élastique ou Rayleigh. Cependant, une très faible proportion de photons incidents échange de l'énergie avec le matériau analysé (de l'ordre de un pour un million). Ainsi, une partie de la lumière diffusée change de fréquence par rapport à la lumière incidente, cette diffusion est appelée inélastique ou Raman. Il existe deux types de diffusion Raman. La diffusion Raman est dite Stokes lorsque l'état vibrationnel final de la molécule est plus énergétique que l'état initial, le photon émis a donc une fréquence plus faible que le photon incident. Le déplacement Raman qui est égal à la différence d'énergie entre celle du photon incident et celle du photon émis est alors positif. Au contraire, si l'état vibrationnel final de la molécule est moins énergétique que l'état initial alors le photon émis a une fréquence plus grande que le photon incident, le déplacement Raman est négatif et est nommé anti-Stokes. Généralement, seule la diffusion Stokes est considérée car son intensité est nettement supérieure à celle de la diffusion anti-Stokes. Le principe de mesure lors d'une acquisition d'un spectre Raman se trouve sur la figure 2.8.

La microspectroscopie Raman repose sur le même principe mais le faisceau laser est focalisé sur une petite surface de l'échantillon (proche du μm^2). Le microspectroscope Raman utilisé est un modèle Renishaw inVia Raman Microscope (figure 2.9) avec un laser à ions Ar^+ de longueur d'onde de 514.5 nm (2.41 eV) et une polarisation circulaire.

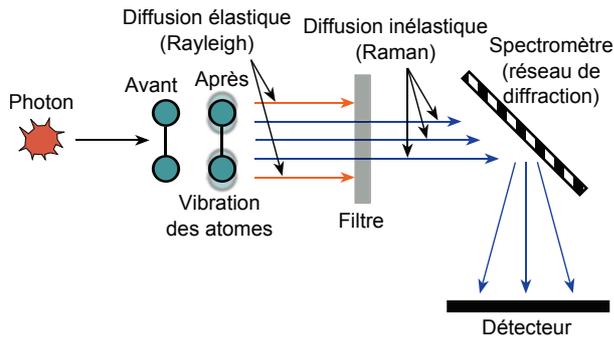


Figure 2.8 – Principe de fonctionnement d'un microscope Raman



Figure 2.9 – Microspectroscopie Raman de modèle Renishaw inVia Raman Microscope

2.4 Spectroscopie photoélectronique de rayons X

Les analyses de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) permettent d'obtenir des informations sur la composition à la surface des échantillons (sur une profondeur de 10 nanomètres environ). Le principe de l'analyse repose sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'irradiation de rayons X monochromatiques d'énergie $h\nu$ représenté sur la figure 2.10.

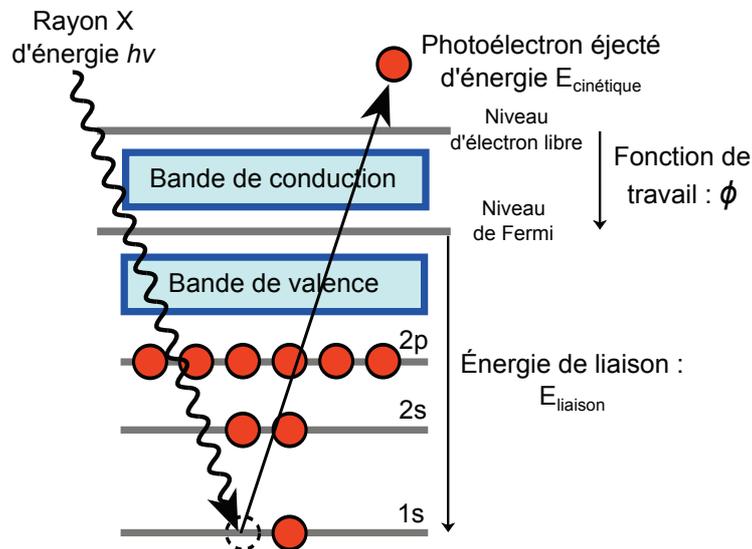


Figure 2.10 – Principe d'émission d'un photoélectron après interaction d'un rayon X

Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. L'énergie permettant d'éjecter un électron suite à l'interaction du rayon X avec l'atome correspond à l'énergie de liaison ($E_{liaison}$) de l'électron. Le reste de l'énergie du rayon X est transféré à ce même électron sous forme d'énergie cinétique ($E_{cinétique}$). L'énergie de liaison est caractéristique d'un niveau énergétique atomique d'un élément constituant l'échantillon analysé et il est possible de la retrouver avec la relation d'Einstein-Planck et la loi de conservation de l'énergie :

$$E_{liaison} = h\nu - (E_{cinétique} + \phi) \quad (1)$$

où : h est la constante de Planck (6.63×10^{-34} J s)

ν est la fréquence de radiation (s^{-1})

ϕ est une constante correspondant à la fonction de travail du spectromètre (J)

Les énergies des électrons de cœur sont caractéristiques des atomes et les pics du spectre obtenu permettent de déterminer les éléments de l'échantillon étudié. Des analyses quantitatives de la composition chimique de la surface du matériau peuvent être extraites des spectres en intégrant les pics et en pondérant les aires par des facteurs de sensibilité (1 pour le pic de C 1s). L'environnement chimique de l'atome joue un rôle sur l'énergie de liaison des niveaux de cœur. Ainsi, des changements d'états électroniques, de degrés d'oxydation ou de nature des liaisons chimiques se traduisent par des variations d'énergie de liaison. Ce déplacement chimique peut aller du dixième d'eV à quelques eV. Dans certains cas, il est possible de déconvoluer les pics d'un spectre pour mesurer les proportions de chaque espèce oxydée d'un élément chimique. Les analyses de SPX ont été réalisées avec un appareil VG Escalab 220i-XL et une source Al $K\alpha$ (1486.6 eV) que nous pouvons observer sur la figure 2.11.

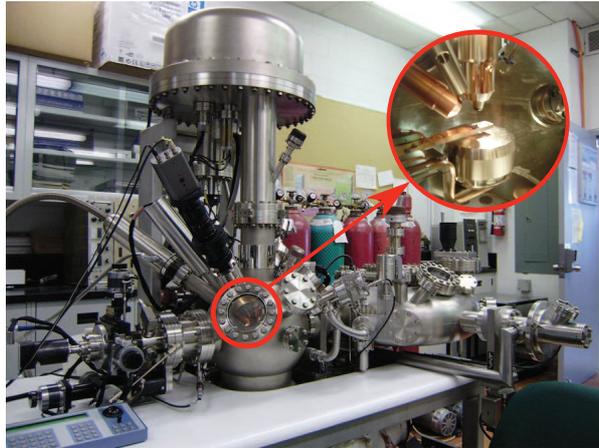


Figure 2.11 – Spectrophotomètre à photoélectrons induits par rayons X de modèle VG Escalab 220i-XL et chambre d’analyse (en insert)

Pour l’ensemble des mesures, l’anode fonctionnait à 10 kV et 20 mA et l’énergie de passage de l’analyseur était fixée à 20 eV. La tâche focale était de $250 \times 1000 \mu\text{m}$. Pour tous les échantillons, un spectre de survol a été enregistré en premier et des spectres de plus hautes résolutions ont été effectués ensuite (O 1s et C 1s pour tous les échantillons et Au 4f, Ce 3d, W 4f et/ou Fe 2p en fonction de l’échantillon). La quantification des éléments a été réalisée à l’aide du logiciel CasaXPS (Casa Software Ltd.).

2.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive permettant de déterminer la composition (sans connaître les proportions) et la structure cristalline d’un échantillon ainsi que la taille de ses cristallites. Un cristal est une répétition périodique tridimensionnelle d’éléments (atomes ou molécules) schématisés sur la figure (figure 2.12). La DRX consiste à irradier l’échantillon cristallin avec un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles et à mesurer l’intensité de rayons X qui est diffusée selon l’orientation dans l’espace grâce à un détecteur (figure 2.13). En effet, lorsque l’échantillon est irradié par un faisceau de rayons X, les éléments du cristal diffusent des ondes, celles-ci se propagent dans toutes les directions et interfèrent entre elles.

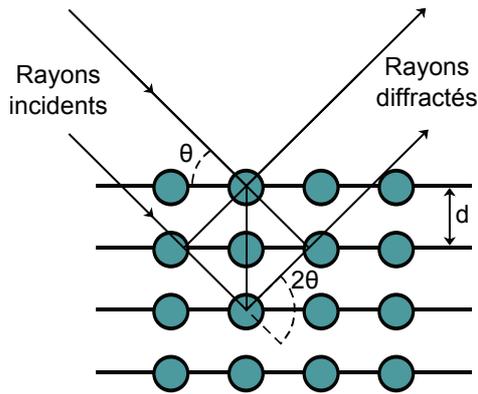


Figure 2.12 – Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

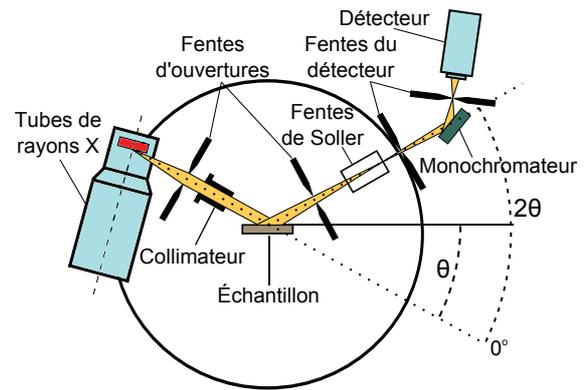


Figure 2.13 – Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

L'intensité des rayons X détectés est tracée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ce qui permet d'obtenir un diffractogramme. De plus, deux rayons lumineux particuliers interfèrent de manière constructive lorsque la différence de chemin optique est égale à un nombre entier n de longueur d'onde. Grâce à la loi de Bragg et à une banque de données de spectres, il est possible d'identifier les pics obtenus et de les relier à la phase cristalline de l'échantillon analysé (orientation et distance inter-planaire). La loi de Bragg relie l'angle de déviation du faisceau à la distance inter-planaire et s'écrit :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

- où :
- d est la distance inter-planaire (nm)
 - θ est l'angle de Bragg ($^{\circ}$)
 - n est l'ordre de diffraction (sans unité)
 - λ est la longueur d'onde des rayons X (nm)

L'angle de Bragg θ est l'angle d'incidence du faisceau parallèle de rayons X sur les plans réticulaires de l'échantillon analysé et est égal à la moitié de l'angle de déviation du faisceau.

De plus, la diffractométrie des rayons X peut être utilisée pour l'estimation de la taille des cristallites τ (diamètre pour des particules sphériques) d'un échantillon grâce à la relation de Debye-

Scherrer. Cette relation s'applique à un pic donné du diffractogramme et peut s'écrire de la façon suivante :

$$\tau = \frac{K \times \lambda}{(H - S) \times \cos(\theta)} \quad (3)$$

- où :
- τ est la taille moyenne des cristallites (nm)
 - K est une constante (sans unité)
 - λ est la longueur d'onde des rayons X (nm)
 - H est la largeur à mi-hauteur du pic (radian)
 - S est une constante due à l'appareil de mesure (radian)
 - θ est l'angle de Bragg ($^{\circ}$)

Le diffractomètre utilisé est un modèle Bruker D8 Advance équipé d'une source Cu $K\alpha$ que nous pouvons voir sur la figure 2.14.

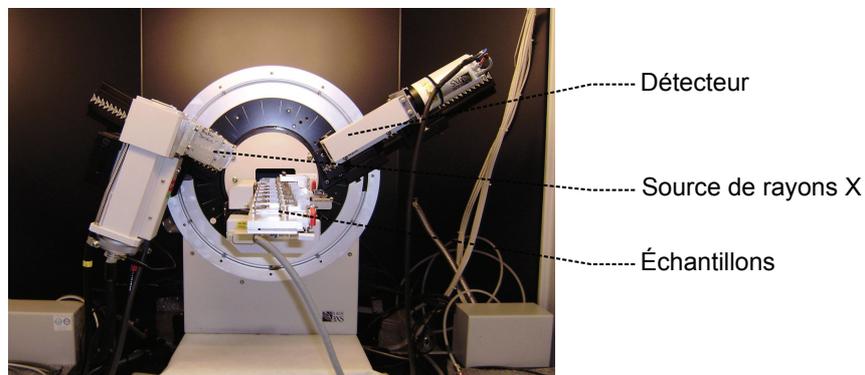


Figure 2.14 – Diffractomètre de rayons X de modèle Bruker D8 Advance

Pour nos mesures, le diffractomètre fonctionnait à 40 kV et 40 mA. Les diffractogrammes ont été obtenus en incidence rasante avec un angle d'incidence de 2° , un pas angulaire 2θ de 0.05° et un temps d'acquisition de 5 s par pas.

Chapitre 3

Électrochimie

3.1 Introduction

3.1.1 Électrodes

Lors d'une réaction électrochimique, deux demi-réactions se produisent à deux électrodes différentes. La demi-réaction d'oxydation a lieu à l'anode tandis que la demi-réaction de réduction se produit à la cathode. En chimie électroanalytique, une électrode alterne souvent en étant l'anode puis la cathode. Ainsi, les termes « anode » et « cathode » sont des appellations peu usitées. En effet, il y a une électrode où les espèces chimiques qui nous intéressent (analytes) réagissent, qui est nommée l'électrode de travail. De plus, comme il n'est pas possible de mesurer le potentiel électrique d'une seule électrode, une seconde électrode est utilisée pour mesurer la tension (différence de potentiels) entre l'électrode de travail et cette électrode. Cette seconde électrode est appelée électrode de référence. L'électrode de référence est une demi-cellule d'un système dont le potentiel doit être connu et constant. Le potentiel d'une électrode particulière (demi-cellule) a été assigné arbitrairement à une valeur de zéro volt à toutes températures. Cette électrode est l'électrode standard à hydrogène (ESH). Il n'est cependant pas pratique de l'utiliser comme électrode de référence et deux autres électrodes sont couramment usitées, l'électrode au calomel saturé (ECS) et l'électrode d'argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl). Ces deux électrodes utilisent des solides et des solutions ioniques (généralement saturées). L'électrode au calomel saturée est constituée de mercure liquide dans une solution saturée de chlorure de mercure (I) (calomel) et de chlorure de potassium et elle est connec-

tée à la solution à analyser par un pont salin. Cette électrode a été largement utilisée parce qu'elle est facile à préparer et disponible dans le commerce. Toutefois, cette électrode est de moins en moins usitée en raison des problèmes de toxicité du mercure. L'électrode d'argent/chlorure d'argent se compose d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent et immergé dans une solution saturée de chlorure de potassium. L'électrode est reliée à la solution étudiée par un pont salin. Le potentiel de cette électrode est de +0.210 V par rapport à ESH (avec une solution 3M de KCl). L'électrode de référence utilisée lors des expériences au cours de cette thèse est une électrode Ag/AgCl. Ainsi afin d'alléger l'écriture, les potentiels pourront être mentionnés en volts (V) au lieu de volts versus Ag/AgCl (V vs. Ag/AgCl).

3.1.2 Grandeurs caractéristiques

Potentiel En électrochimie, le potentiel reflète la force à laquelle les électrons se déplacent entre les électrodes et il est lié à l'énergie libre de la réaction globale. Le potentiel dépend pour une réaction spécifique, des concentrations (ou plus précisément des activités) des produits et des réactifs et de la température selon l'équation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (4)$$

- où :
- E est le potentiel expérimental mesuré (V)
 - E^0 est le potentiel standard de la réaction (V)
 - R est la constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
 - T est la température (K)
 - n est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction (sans unité)
 - \mathcal{F} est la constante de Faraday (96485 C mol^{-1})
 - a_{ox} est l'activité de la forme oxydée de l'analyte (sans unité)
 - a_{red} est l'activité de la forme réduite de l'analyte (sans unité)

Si d'autres espèces (telles que les ions H^+) participent à la réaction, leurs activités doivent également être incluses dans l'équation pour le calcul du potentiel.

La modification du potentiel peut forcer des réactions non spontanées à se produire et augmenter la vitesse d'une réaction. Une augmentation du potentiel va induire ou accélérer une oxydation tandis qu'une diminution du potentiel va induire ou accélérer une réduction.

Charge La charge correspond à une mesure du nombre d'électrons. La constante de Faraday (en coulombs par mole, $C \text{ mol}^{-1}$), représente la charge électrique par mole d'électrons et vaut $\mathcal{F} = 96485 C \text{ mol}^{-1}$.

Courant Le courant reflète la vitesse à laquelle se déplacent les électrons, il est exprimé en ampères (A) ou en coulombs par seconde ($C \text{ s}^{-1}$). Le courant est proportionnel à la vitesse instantanée de la réaction électrochimique. Il existe de nombreux facteurs qui influent sur la vitesse de réaction et notamment la surface électroactive (SEA) de l'électrode, la concentration des réactifs, la température, la viscosité de la solution et le potentiel appliqué.

Le courant mesuré lors d'une mesure électrochimique peut provenir de la réaction d'oxydoréduction (courant faradique) et/ou d'un courant de fond. Ce courant de fond peut être dû à l'électrolyse des impuretés, à l'électrolyse du solvant, à l'électrolyse du matériau à la surface de l'électrode et au courant capacitif. L'électrolyse du solvant et l'électrolyse de l'électrode peuvent être minimisées ou éliminées en travaillant uniquement à des potentiels dans lesquels ces réactions ne se produisent pas de façon significative. Cette gamme de potentiels est appelée la fenêtre de potentiel. Le courant capacitif est quant à lui dû à l'interface électrode-solution qui se comporte comme un condensateur électrique en stockant une charge. La solution utilisée a donc une importance lors d'une mesure électrochimique.

3.1.3 Solution

Afin de minimiser le courant capacitif, la solution utilisée lors de la réaction électrochimique doit être ioniquement conductrice de sorte qu'un excès de charge ne s'accumule pas au niveau des électrodes. L'eau pure n'est pas suffisamment conductrice et les analytes lorsqu'ils sont ioniques sont souvent à des concentrations trop faibles pour être suffisamment conducteurs. La solution est donc habituellement conductrice grâce à l'addition d'ions en solution qui n'affectent pas la mesure (appelés électrolytes). La concentration de l'électrolyte est généralement supérieure à celle de l'analyte et

elle est de l'ordre de 0.1 M. Une concentration élevée de l'électrolyte permet également de maintenir une force ionique élevée et constante de la solution malgré de petites variations de concentration en analyte lors de la réaction électrochimique. L'activité de l'analyte est ainsi proportionnelle à la concentration pour que le potentiel dépende directement de la concentration. Il est important de choisir un électrolyte qui n'interfère pas avec la mesure. Dans notre cas, nous avons fait les mesures dans une solution de tampon phosphate salin PBS (pour l'anglais phosphate buffered saline) de $\text{pH} = 7.2$ (pH physiologique). Le pouvoir tampon de cette solution repose sur le couple dihydrogénophosphate/hydrogénophosphate ($\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{PO}_4^-$) et la concentration du tampon phosphate est de 100 mM.

3.1.4 Modes de transport

L'analyte doit se rendre à la surface de l'électrode pour qu'il puisse réagir. Il y a trois modes de transport de masse pour que cela puisse se produire : la migration, la convection et la diffusion. La migration correspond au mouvement d'une espèce chargée sous l'influence d'un champ électrique. La grande concentration en électrolyte rend ce mode de transport peu important. La convection se réfère à une agitation ou à un transport hydrodynamique. Il est difficile de déterminer le taux de convection ou de le maintenir constant. Ainsi, la majorité des techniques électrochimiques nécessitent une solution au repos. La diffusion provient du mouvement d'une espèce dans un gradient de concentration. La plupart des mesures électrochimiques sont basées sur l'hypothèse d'un contrôle du système par diffusion. Dans certains cas, la substance à analyser est fortement attirée vers l'électrode et elle s'adsorbe à la surface de l'électrode. Les molécules adsorbées ne montrent pas d'effet de transport de masse. De nombreux analytes peuvent à la fois diffuser et adsorber.

3.1.5 Thermodynamique et cinétique

Le potentiel est lié à la fois à la concentration et à l'énergie potentielle intrinsèque des réactifs et des produits, sa mesure rend compte principalement d'un aspect thermodynamique. En revanche, le courant mesure le taux instantané de réaction et représente donc une mesure cinétique. Comme le taux de réaction dépend de la concentration des espèces, le courant peut être utilisé pour déterminer la concentration des espèces en solution. Ceci à condition que les autres facteurs affectant le taux de réaction soient maintenus constants. Ces facteurs sont par exemple la température ou le mécanisme

réactionnel mais ils peuvent également être d'origine électrochimique. En effet, toutes les réactions électrochimiques se produisent à la surface de l'électrode donc le taux de réaction est fonction de la surface spécifique de l'électrode. En augmentant la surface, il peut y avoir plus d'analyte qui réagit à un instant donné et le courant augmente alors proportionnellement. En outre, la substance à analyser doit atteindre la surface de l'électrode donc le taux de réaction (ou le courant) dépend de la vitesse à laquelle l'analyte peut atteindre la surface de l'électrode. Une réaction qui est chimiquement rapide et pour laquelle le mode de transport est l'étape limitante est appelée réversible. Au contraire, lorsque l'étape limitante est une étape dans le mécanisme réactionnel (telle que le transfert d'électrons), alors la réaction est irréversible. La réversibilité électrochimique se réfère à la cinétique du processus et ne doit pas être confondue avec la réversibilité thermodynamique ou chimique qui fait référence à la capacité des produits à redevenir des réactifs.

3.1.6 Cellule électrochimique

D'après la loi d'Ohm ($E = R \times i$), les variations de courant affectent le potentiel. Ainsi, les techniques pour lesquelles il y a une variation de courant nécessitent une configuration à trois électrodes. Les trois électrodes sont l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre-électrode (ou électrode auxiliaire). Un schéma et une photographie du montage et de la cellule électrochimique utilisés pour effectuer les mesures électrochimiques sont présentés sur la figure 3.1.

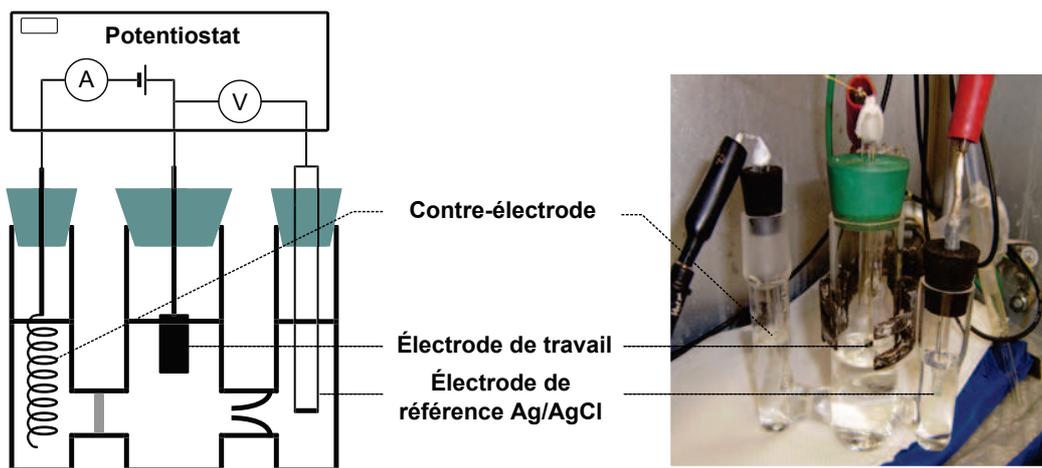


Figure 3.1 – Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du montage électrochimique avec la cellule à trois compartiments et les trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence (Ag/AgCl) et contre-électrode. Le potentiel est fixé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le courant issu de la réaction électrochimique est quant à lui mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

L'électrode de travail est l'électrode où les analytes réagissent et la demi-réaction d'intérêt se produit. Le transfert d'électron dû à la réaction se déroule à la surface de l'électrode de travail. L'électrode de référence permet d'appliquer un potentiel connu à l'électrode de travail. La seconde demi-réaction se produit à la contre-électrode et le courant issu de la réaction globale est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La réaction qui se produit à la contre-électrode ne doit pas être déterminante, elle ne doit pas régir le courant global. Ainsi, la contre-électrode doit avoir une grande surface (de sorte que le courant ne soit pas limité par sa surface) et elle doit être suffisamment éloignée de l'électrode de travail pour que la réaction à la contre-électrode n'interfère pas avec la réaction se produisant à l'électrode de travail. Habituellement, un fil de platine est utilisé en tant que contre-électrode.

3.2 Techniques électrochimiques

3.2.1 Voltammétrie à balayage linéaire

La voltammétrie ou voltampérométrie est un ensemble de techniques pour lesquelles le potentiel est contrôlé et le courant est mesuré. Lors d'une voltammétrie à balayage linéaire, le courant est mesuré pendant que le potentiel appliqué est varié à vitesse constante. La vitesse à laquelle le potentiel change est appelée vitesse de balayage (v) et elle est généralement comprise entre 1 mV s^{-1} et 1 V s^{-1} . La courbe de la variation du courant en fonction du potentiel est appelée voltammogramme. Les voltammogrammes sont tracés avec des valeurs positives de potentiel sur la droite de l'axe des abscisses. Les courants sont quant à eux représentés graphiquement sur l'axe des ordonnées avec des valeurs positives pour les courants dus à l'oxydation et des valeurs négatives pour les courants dus à la réduction. Le balayage est initialisé à un potentiel auquel il n'y a aucune réaction (potentiel de circuit ouvert). Ce potentiel de circuit ouvert peut être mesuré grâce au potentiostat utilisé lors de nos mesures.

La voltammétrie à balayage linéaire est utilisée pour mesurer le courant de pic i_p (le courant maximum), le potentiel de pic E_p correspondant au potentiel du courant de pic et le potentiel de demi-pic $E_{1/2}$ qui est le potentiel auquel le courant est égal à la moitié du courant de pic. Le potentiel de pic est caractéristique de la réaction d'oxydoréduction et du système étudié. La valeur du courant de pic dépend de plusieurs facteurs, y compris la concentration de l'analyte, la cinétique

de transfert d'électrons et le transport de masse de l'analyte. Dans un système où la diffusion est le seul mode de transport de masse (diffusion contrôlée) et la cinétique de transfert d'électrons est rapide (réaction réversible), l'équation de Randles-Sevcik permet de calculer le courant de pic :

$$i_p = 0.4463 \times n \mathcal{F} A C^* \left(\frac{n \mathcal{F} v D}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

où : i_p est le courant de pic (A)

n est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction (sans unité)

\mathcal{F} est la constante de Faraday ($9.65 \cdot 10^4$ C mol⁻¹)

A est la surface de l'électrode (cm²)

C^* est la concentration de l'analyte dans la solution (mol cm⁻³)

v est la vitesse de balayage (V s⁻¹)

D est le coefficient de diffusion (cm² s⁻¹)

R est la constante des gaz parfaits (8.31 J mol⁻¹ K⁻¹)

T est la température (K)

Et si la solution est à température ambiante (25 °C) alors la relation peut s'écrire :

$$i_p = 2.69 \times 10^5 \times n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C^* \quad (6)$$

Notons que le courant est dépendant de la concentration de l'analyte au sein de la solution et non de la concentration à la surface de l'électrode ce qui permet de pouvoir utiliser le courant de pic pour des mesures quantitatives de l'analyte en solution.

3.2.2 Cyclovoltammétrie

La technique de mesure électroanalytique la plus utilisée est la cyclovoltammétrie ou voltammétrie cyclique. Cette technique repose sur le même principe que la voltammétrie à balayage linéaire mais avec plusieurs cycles de mesure. Pour cela, il y a tout d'abord un premier balayage de potentiel (aller) puis ensuite la direction du balayage de potentiel est inversée (retour). Les produits

du balayage aller peuvent réagir lors du balayage retour. Un aller-retour de balayage de potentiel constitue un cycle et plusieurs cycles peuvent se succéder. Sur la figure 3.2, il est possible de voir comment varie le potentiel en fonction du temps lors d'une cyclovoltammétrie. Sur cet exemple, l'amplitude est de 0.8 V (potentiels des bornes de -0.15 et 0.65 V) et la durée d'un cycle est de 32 s (la vitesse de balayage est de 1.6 V en 32 s soit 0.05 V s^{-1} ou 50 mV s^{-1}).

Les paramètres principaux qu'il est possible de faire varier pour la cyclovoltammétrie sont la vitesse de balayage v et les potentiels de bornes. Le courant est tracé en fonction du potentiel afin d'obtenir un cyclovoltammogramme (CV) où $i = f(E)$. Les potentiels et les courants de pics sont mesurés et désignés E_{pa} (potentiel du pic anodique) et i_{pa} (courant de pic anodique) pour les balayages de potentiels croissants lors de l'oxydation de l'analyte et E_{pc} (potentiel du pic cathodique) et i_{pc} (courant de pic cathodique) pour les balayages de potentiels décroissants lors de la réduction de l'analyte. Un exemple de CV se trouve sur la figure 3.3.

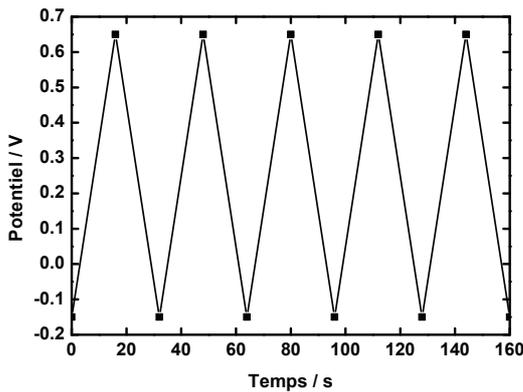


Figure 3.2 – Variation du potentiel au cours du temps pour 5 cycles de cyclovoltammétrie

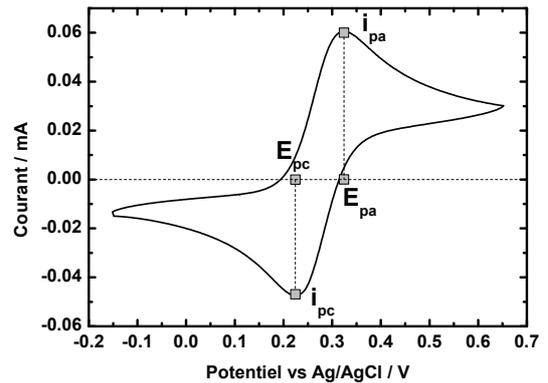
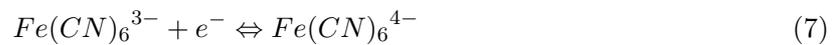


Figure 3.3 – Réponse en courant en fonction du potentiel : CV d'oxydoréduction du couple ferricyanure/ferrocyanure

Le cyclovoltammogramme de la figure 3.3 est typique d'une réaction rapide et thermodynamiquement réversible. L'équation de cette réaction d'oxydoréduction entre les ions du couple ferricyanure ($Fe(CN)_6^{3-}$) et ferrocyanure ($Fe(CN)_6^{4-}$) s'écrit :



Sur le CV de la figure 3.3, nous pouvons voir qu'il y a une légère augmentation du courant de fond au début du balayage de potentiel. Lorsque le potentiel se rapproche d'une valeur où la demi-réaction de l'analyte commence à se produire, le courant va sensiblement augmenter. Le potentiel continue alors d'augmenter pour arriver à un moment où tout l'analyte à la surface de l'électrode a réagi. L'analyte doit donc diffuser vers l'électrode pour qu'il puisse réagir. La concentration d'analyte à la surface diminue légèrement ainsi que le courant issu de la réaction. Lorsque l'analyte est épuisé tout autour de l'électrode, la concentration de l'analyte qui réagit dépend uniquement de la diffusion et le courant atteint une valeur constante.

La cyclovoltammétrie est donc une technique permettant d'obtenir des informations sur les procédés électrochimiques de la réaction d'oxydoréduction tel que le mode de transport des espèces du système. Pour que les espèces puissent réagir à l'électrode, soit elles doivent diffuser pour se rendre jusqu'à l'électrode, soit elles sont adsorbées à l'électrode. Dans un système contrôlé par l'adsorption, l'analyte ne se déplace pas à l'électrode. Ainsi, lorsque le potentiel requis pour la réaction est atteint, le courant augmente et diminue beaucoup plus rapidement que lorsque l'analyte doit atteindre la surface de l'électrode (diffusion). Le résultat est un pic étroit avec un courant élevé (tout l'analyte peut réagir en même temps). Cette rapidité de réaction fait que les pics anodique et cathodique sont plus proches l'un de l'autre que dans un système contrôlé par la diffusion.

Une autre méthode peut être utilisée pour déterminer le type de transport en faisant varier la vitesse de balayage v . Pour les réactions contrôlées par la diffusion, le courant de pic i_p est proportionnel à $v^{1/2}$ selon l'équation de Randles-Sevcik. Pour une réaction contrôlée par l'adsorption, i_p est proportionnel à v selon l'équation :

$$i_p = \frac{n^2 \mathcal{F}^2}{4RT} v A G^* \quad (8)$$

où : G^* est le nombre de moles d'analyte adsorbées sur l'électrode (mol cm^{-2})

Si le courant de pic est tracé en fonction de la vitesse de balayage et que le courant est proportionnel à la vitesse de balayage, la réaction est contrôlée par l'adsorption. Au contraire, si la pente de la droite est proportionnelle à $v^{1/2}$ alors la réaction est contrôlée par la diffusion.

La cyclovoltammétrie peut fournir des informations sur la cinétique du système en calculant $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. ΔE_p est utilisé pour évaluer la vitesse de réaction de la manière suivante. Si les réactions dans les sens direct et inverse sont réversibles (rapides) et contrôlées par l'adsorption alors $E_{pa} = E_{pc}$ et donc $\Delta E_p = 0$. Pour les réactions réversibles contrôlées par la diffusion, les espèces doivent se rendre à l'électrode pour réagir. La réponse du courant est donc plus lente. Ainsi, le potentiel de pic anodique est supérieur au potentiel de pic cathodique. Si la diffusion régit la vitesse de la réaction alors $\Delta E_p = 59/n$ mV, où n est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction et cette valeur de ΔE_p est indépendante de la vitesse de balayage. Si la réaction est lente, le potentiel lors du balayage va continuer d'augmenter avant que le maximum de la vitesse de réaction ne soit atteint. Dans ce cas, plus la vitesse de balayage est grande et plus la valeur de ΔE_p augmente. Par conséquent, pour toute réaction pour laquelle ΔE_p augmente avec la vitesse de balayage et $\Delta E_p > 59/n$ mV alors l'étape limitante pour la vitesse de réaction est le transfert d'électrons plutôt que la diffusion de l'analyte. Les systèmes pour lesquels $\Delta E_p > 200$ mV par électron transféré sont des systèmes irréversibles. Lorsque ΔE_p est compris entre 60 et 200 mV, les réactions sont dites quasi-réversibles.

L'allure du CV de la réaction d'électrooxydation du glucose est différente de celle présentée sur la figure 3.3. La figure 3.4 montre un CV typique de l'oxydation du glucose par une électrode d'or.

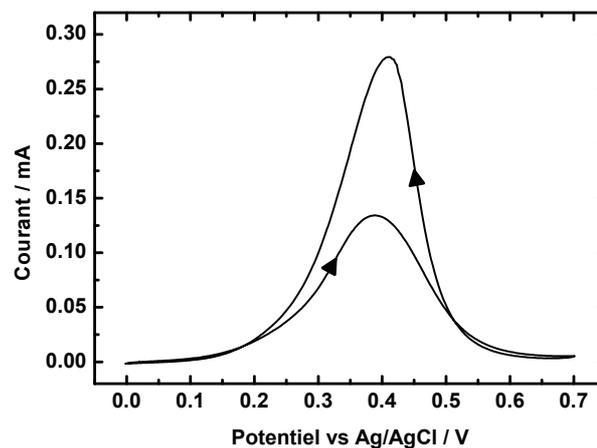


Figure 3.4 – CV d'oxydation du glucose avec une électrode d'or

La réaction d'oxydation du glucose du CV de la figure 3.4 a été effectuée dans une solution de PBS avec une concentration de 100 mM de glucose et l'électrode utilisée est une électrode de papier

carbone recouvert d'un dépôt d'or de 10000 tirs effectué par ablation laser sous vide. Ce CV montre une oxydation à la place d'une réduction lors du balayage retour. En effet, le glucose peut être de nouveau oxydé et réadsorbé, générant ainsi le pic d'oxydation lors du balayage retour. La réaction d'oxydation du glucose est une réaction lente et elle est irréversible au sens chimique, les espèces oxydées ne sont pas réduites.

3.2.3 Voltammétrie à vague carrée

La voltammétrie à vague carrée (ou SWV pour l'anglais square wave voltammetry) utilise des impulsions rectangulaires de potentiel d'amplitude constante et de durée égale à la moitié de la période de la « vague ». La hauteur de l'impulsion de la vague ou amplitude est notée A . La hauteur du pas de potentiel qui correspond à la différence de hauteur entre deux impulsions consécutives s'écrit ΔE . Le courant est mesuré à la fin de l'impulsion (I_1) et avant l'impulsion suivante (I_2). Sur la figure 3.5, nous pouvons voir comment varie le potentiel en fonction du temps lors d'une voltammétrie à vague carrée. De manière générale, la différence $\Delta I = I_1 - I_2$ est tracée en fonction de $E + A/2$, où E est le potentiel du début de la vague. Un exemple se trouve sur la figure 3.6.

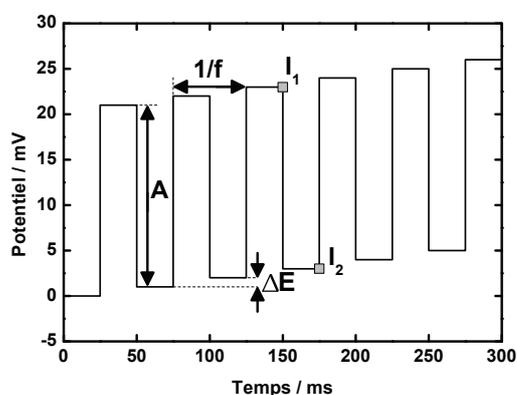


Figure 3.5 – Variation du potentiel au cours du temps lors d'une voltammétrie à vague carrée

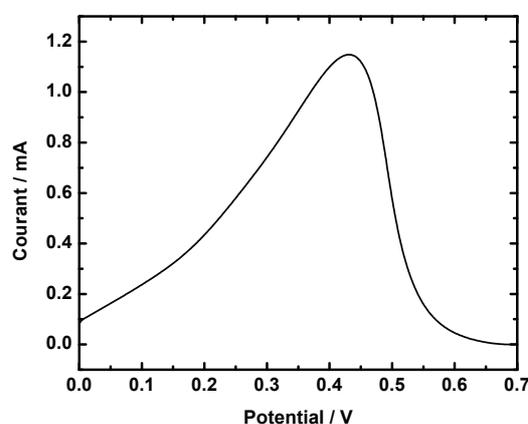


Figure 3.6 – Réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une voltammétrie à vague carrée

Il est possible de faire varier plusieurs paramètres pour une mesure de voltammétrie à vague carrée. Tout d'abord, il faut fixer les potentiels de bornes comme pour la cyclovoltammétrie. Ensuite, il faut optimiser les paramètres de vague, l'amplitude A , le pas de potentiel ΔE et la fréquence de

la vague f . L'exemple de réponse en courant de la figure 3.6 a été réalisé avec une électrode de papier carbone recouvert de nanotubes de carbone et d'un dépôt d'or par ablation laser (dépôt de 10000 tirs sous vide). Les paramètres d'échantillonnage lors de la voltammétrie à vague carrée sont une amplitude de 20 mV, un pas de potentiel de 1 mV et une fréquence de 20 Hz.

Pour la voltammétrie à vague carrée, c'est la différence entre I_1 et I_2 qui est tracée en fonction du potentiel afin de s'affranchir du courant capacitif dû à la double couche électrode-solution. De plus, la voltammétrie à vague carrée est une technique électrochimique qui peut être utilisée dans le cas où des espèces chimiques possèdent des potentiels d'oxydation proches. Les pics d'oxydation peuvent être séparés et il est alors possible de mesurer les concentrations de chaque espèce. Cette méthode possède donc l'avantage de séparer les pics d'oxydation et d'être relativement rapide par rapport à la cyclovoltammétrie classique mais il peut être assez long et difficile d'optimiser les paramètres de mesure pour obtenir un bon signal.

3.2.4 Chronoampérométrie

Pour la chronoampérométrie, un saut de potentiel est appliqué entre deux valeurs E_1 et E_2 et l'évolution du courant issu de la réaction électrochimique est suivi en fonction du temps à partir de ce saut de potentiel. Le potentiel E_1 est choisi tel qu'à ce potentiel le courant faradique soit nul (potentiel de circuit ouvert). Au potentiel E_1 , seul un courant de fond peut être mesuré et la réaction électrochimique a lieu à partir du moment où il y a le saut de potentiel au temps t_1 . La mesure du courant est effectuée jusqu'à la fin du saut de potentiel (t_2). Un exemple de saut de potentiel est représenté sur la figure 3.7. Pour cet exemple, le saut de potentiel est de 0.3 V vs Ag/AgCl (avec $E_1 = 0$ V vs Ag/AgCl et $E_2 = 0.3$ V vs Ag/AgCl) et le temps de mesure est de 60 s. La réponse en courant d'une électrode de papier carbone avec des nanotubes de carbone recouverts d'un dépôt d'or par ablation laser de 10000 tirs sous vide se trouve sur la figure 3.8.

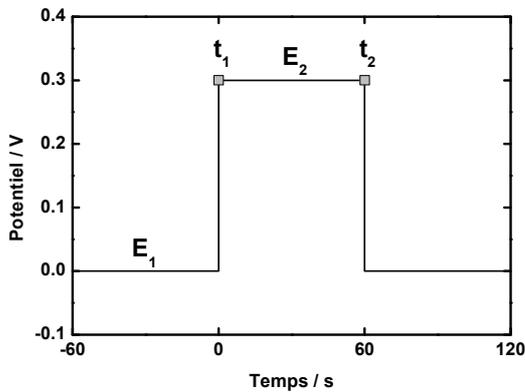


Figure 3.7 – Variation du potentiel au cours du temps lors d'une mesure de chronoampérométrie

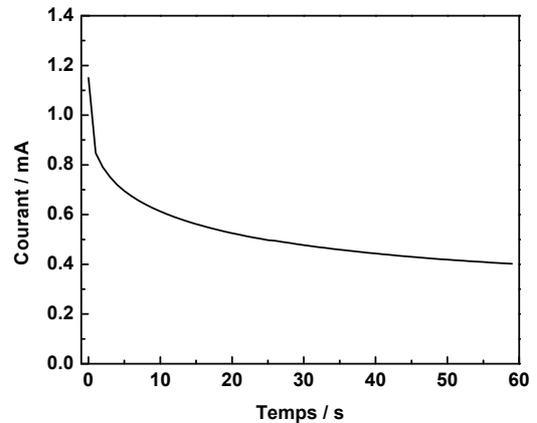


Figure 3.8 – Réponse en courant au cours du temps lors d'une mesure de chronoampérométrie

Sur la figure 3.8, il est possible de voir que le courant dû à la réaction atteint sa valeur maximale dès le début de la mesure. Le courant tend ensuite à diminuer de façon exponentielle avec la diminution de la quantité d'analyte à la surface de l'électrode. Dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction réversible régit par la diffusion, la relation entre le courant et le temps est exprimée selon l'équation de Cottrell :

$$i = n\mathcal{F}AC^* \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

où : i est le courant (A)

n est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction (sans unité)

\mathcal{F} est la constante de Faraday (C mol^{-1})

A est la surface de l'électrode (cm^2)

C^* est la concentration de l'analyte dans la solution (mol cm^{-3})

D est le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

t est le temps à partir du début du saut de potentiel (s)

Notons que le courant mesuré en chronoampérométrie augmente avec l'amplitude du saut de potentiel et décroît exponentiellement avec le temps. La chronoampérométrie permet de voir si le

courant est stable et si l'électrode ne se détériore pas au cours du temps. Cette technique peut donc permettre d'analyser la stabilité de l'électrode sur des périodes relativement longues. Cependant, la chronoampérométrie peut également être employée pour de la détection lorsqu'elle est utilisée à des temps courts (dans notre cas 1 min).

3.3 Procédure pour les mesures électrochimiques des électrodes

3.3.1 Electroactivation

Après avoir synthétisé les électrodes et avant d'effectuer les mesures dans une solution de glucose, il est important de faire une électroactivation. Ce polissage électrochimique permet d'activer les sites électroactifs. L'électroactivation est effectuée dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 0.5 M par cyclovoltammétrie avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} jusqu'à ce que le dernier CV soit quasiment identique au précédent (une quinzaine de cycles). Un exemple de cyclovoltammogramme d'électroactivation est présenté sur la figure 3.9.

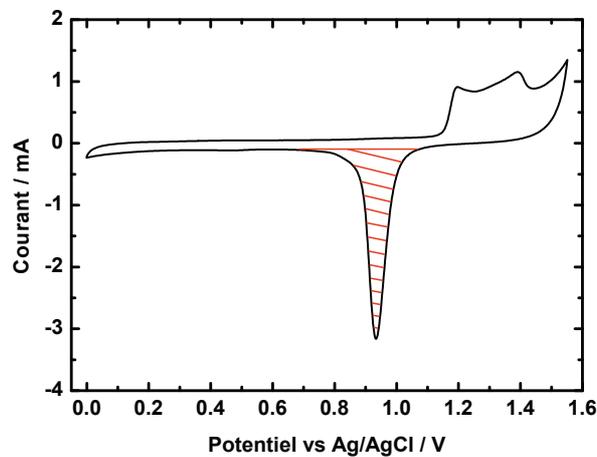


Figure 3.9 – Activation d'une électrode avec un dépôt d'or

Le CV de la figure 3.9 a été réalisé avec une électrode ayant comme substrat le papier carbone recouvert de NTC et d'un dépôt d'or de 10000 tirs sous vide. Les pics entre 1.1 et 1.5 V vs Ag/AgCl lors du balayage aller correspondent à la formation d'oxydes d'or et le pic lors du balayage retour entre 1.1 et 0.8 V vs Ag/AgCl (pic hachuré en rouge) est dû à la réduction des oxydes d'or.

La surface électroactive de l'électrode utilisée peut être calculée grâce à l'électroactivation. En effet, en connaissant la vitesse de balayage, il est possible d'intégrer par rapport au temps le courant dû à la réduction des oxydes d'or (surface hachurée en rouge) afin d'obtenir la charge nécessaire à la réduction de ces oxydes. De plus, la surface d'or nécessaire à la réduction d'une couche d'oxydes d'or requière $400 \mu\text{C cm}^{-2}$ selon Angerstein-Kozłowska *et al.* (1987). Par division, nous pouvons donc obtenir la surface électroactive d'or de l'électrode. De plus, le facteur de rugosité de l'électrode peut être calculé en divisant la surface électroactive par la surface géométrique de l'électrode. Ce facteur rend compte de la quantité surfacique de sites électroactifs.

3.3.2 Oxydation du glucose

Test d'oxydation du glucose dans une solution de concentration 100 mM

Une fois l'étape d'électroactivation achevée, l'électrode est prête pour effectuer des mesures dans une solution de glucose. Mais avant de faire les mesures électrochimiques dans une solution de glucose, il faut réaliser un bullage de cette solution. Le but de ce bullage est d'enlever l'oxygène de la solution en faisant passer un flux d'argon pendant environ 30 min afin d'éviter de possibles interférences de l'oxygène pendant les mesures.

Les mesures électrochimiques sont effectuées après le bullage dans la solution contenant le glucose. Une première série de mesures de cyclovoltammétrie permet de mesurer le courant (ou la densité de courant) dû à l'oxydation du glucose. Ces mesures sont effectuées dans une solution de PBS de pH 7.2 avec une concentration de 100 mM de glucose. Lors de cette étape, le but est d'obtenir le matériau avec le plus grand courant d'oxydation possible (donc le plus électroactif vis-à-vis du glucose) et avec le potentiel de pic d'oxydation le plus bas possible (cinétique de réaction plus rapide). Toutes les électrodes ont été testées dans cette solution et cette première mesure permet de réaliser une première sélection des échantillons réalisés.

Le glucose utilisé est du D-(+)-glucose de Sigma-Aldrich de qualité ACS (pour l'anglais American Chemical Society) et la solution de PBS de pH 7.2 est fournie par Sigma-Aldrich également. Pour commencer la série de mesures de cyclovoltammétrie, une première mesure d'essai est réalisée avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} afin d'ajuster les bornes des potentiels de mesure. Puis, des cyclovoltammogrammes sont réalisés à des vitesses de balayage de 2, 5, 10, 20, 50, 100 et 200 mV s^{-1} .

Des mesures de voltammétrie à vague carrée ont également été effectuées pour confirmer la tendance des résultats obtenus en cyclovoltammétrie avec une amplitude de 20 mV, un pas de potentiel de 1 mV et une fréquence de 20 Hz.

Enfin, deux mesures de chronoampérométrie d'une minute étaient effectuées avec un potentiel de mesure de 0.25 V pour la première et de 0.3 V vs Ag/AgCl pour la seconde. Ces deux chronoampérométries sont courtes mais elles permettent néanmoins d'observer l'aptitude des électrodes à oxyder le glucose.

Test de linéarité

Les tests de linéarité ont été réalisés avec les électrodes donnant les plus grands courants de pic d'oxydation du glucose dans les solutions de concentration 100 mM. Les mesures effectuées sont tout d'abord une cyclovoltammétrie à 50 mV s^{-1} pour tester l'électrode puis une cyclovoltammétrie à 2 mV s^{-1} . Ensuite, une mesure de voltammétrie à vague carrée et deux mesures de chronoampérométrie courtes ont été effectuées avec les mêmes paramètres de mesure que pour le test d'oxydation du glucose (avec une concentration de 100 mM). Toutes ces mesures ont été réalisées dans des solutions de PBS avec différentes concentrations de glucose, à savoir 0 mM (PBS seul), 0.01 mM, 0.1 mM, 0.2 mM, 0.5 mM, 1 mM, 2 mM, 3 mM, 4 mM, 5 mM, 7 mM, 10 mM, 15 mM, 20 mM, 30 mM, 50 mM et 100 mM. Les mesures des courants de pic d'oxydation de glucose peuvent être reportées sur une courbe en fonction de la concentration de glucose. Nous pouvons alors déduire la zone de linéarité de mesure et la sensibilité de l'électrode exprimée en $\mu\text{A mM}^{-1}$ ou en $\mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ (ou des unités équivalentes).

Chapitre 4

Électrodes synthétisées et principaux résultats

4.1 Électrodes synthétisées

Les électrodes fabriquées au cours de cette thèse ont été réalisées sur plusieurs supports (papier carbone seul, NTC, oxyde de cérium, oxyde de tungstène) avec différentes conditions de dépôt pour l'or (différentes atmosphères lors des dépôts, différents nombres de tirs). L'or a également été codéposé avec l'oxyde de cérium ($\text{CeO}_2 + \text{Au}$). Afin de remplacer l'or par d'autres catalyseurs, l'oxyde de fer a été envisagé. Les conditions d'ablation laser pour chaque dépôt ainsi que les caractérisations physico-chimiques et les mesures électrochimiques sont résumées dans le tableau 4.1. Rappelons que tous les échantillons ont été synthétisés avec le papier carbone comme substrat de départ.

Tableau 4.1 – Récapitulatif des conditions de dépôt, des caractérisations physico-chimiques et des mesures électrochimiques pour chacune des électrodes

Série d'électrodes	Nombre de tirs laser	Atmosphère lors du dépôt	Caractérisations physico-chimiques	Électrochimie
PC/Au	10000 et 50000	SV ^a , 0.5 et 2T ^b He	DRX, SPX, MEB, MET	CV, SWV
PC/NTC/Au	10000 et 50000	SV, 0.5 et 2T He, 10 et 50mT O ₂	DRX, SPX, MEB, MET	CV, CA ^c , SWV
PC/Au-ArF	10000	SV, 0.5 et 2T He, 10 et 50mT O ₂	DRX, SPX, MEB, MET	CV, CA, SWV
PC/NTC/Au-ArF	10000	SV, 0.5 et 2T He, 10 et 50mT O ₂	DRX, SPX, MEB, MET	CV, CA, SWV
PC/CeO ₂	20000	SV, 0.5 et 2T He, 10mT O ₂	DRX, SPX, MEB, MET, Raman	-
PC/CeO ₂ /Au	50000	SV, 0.5 et 2T He	DRX, SPX, MEB, MET	CV, CA, SWV
PC/CeO ₂ +Au	20000	SV, 0.1, 0.5, 1 et 2T He, 10, 50 et 200mT O ₂	DRX, SPX, MEB, MET, Raman	CV, CA, SWV
PC/NTC/CeO ₂ +Au	20000	SV, 0.1, 0.5, 1 et 2T He, 10, 50 et 200mT O ₂	DRX, SPX, MEB, Raman	CV
PC/WO _x	20000	10mT O ₂	DRX, SPX, MEB, MET, Raman	-
PC/WO _x /Au	50000	SV, 0.5 et 2T He	DRX, SPX, MEB, MET	CV, CA, SWV
PC/FeO _x	1000, 10000 et 50000	10mT O ₂	DRX, SPX, MEB, MET, Raman	CV, CA
PC/NTC/FeO _x	1000, 10000 et 50000	10mT O ₂	DRX, SPX, MEB, Raman	CV

^aSV : sous vide; ^bT : Torr; ^cCA : chronoampérométrie

Les caractérisations physico-chimiques ou les méthodes électrochimiques utilisées uniquement pour les échantillons des séries avec les plus grandes densités de courant lors des tests d'oxydation du glucose (à 100mM) figurent en italique dans le tableau 4.1. Toutes les électrodes ont été réalisées par ablation laser avec un laser KrF à l'INRS sauf les électrodes des séries PC/Au-ArF et PC/NTC/Au-ArF qui ont été réalisées par ablation laser avec un laser à excimère ArF à l'ILM (Université Claude Bernard Lyon 1) de longueur d'onde 193 nm.

4.2 Principaux résultats

Les électrodes avec les meilleurs résultats et leurs conditions de dépôt ont été regroupées dans le tableau 4.2. Pour chaque électrode, les sensibilités (S, en $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$), les gammes de linéarité (GL, en mM) et les limites de détection (LD, en μM) sont indiquées pour les techniques électrochimiques correspondantes (cyclovoltammétrie, chronoampérométrie à 0.25 V vs Ag/AgCl et voltammétrie à vague carrée).

Tableau 4.2 – Conditions de dépôt et résultats électrochimiques des meilleures électrodes de chaque série

Meilleure électrode	CV			CA			SWV		
	S ^a	GL ^b	LD ^c	S	GL	LD	S	GL	LD
PC/Au-SV-10kt ^d	3.6	0.1-20	100	-	-	-	-	-	-
PC/NTC/Au-SV-10kt	18.6	0.1-20	100	-	-	-	25.0	0.1-50	100
PC/NTC/Au-10mTO ₂ -50kt	24.6	0.01-20	10	32.9	0.01-10	10	43.6	0.01-20	10
PC/NTC/Au-ArF-SV-10kt	32.5	0.1-20	100	25.0	0.01-10	10	56.2	0.1-20	100
PC/CeO ₂ -10mTO ₂ -20kt /Au-SV-50kt	27.0	0.1-15	10	14.2	0.1-20	10	44.0	0.1-20	10
PC/CeO ₂ +Au-10mTO ₂ -20kt	26.7	0.1-10	10	25.2	0.1-10	10	57.5	0.1-10	10
PC/WO _x -10mTO ₂ -20kt /Au-SV-50kt	30.8	0.01-15	10	24.5	0.01-10	10	65.7	0.01-10	10

^aS : sensibilité / $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$; ^bGL : gamme de linéarité / mM ; ^cLD : limite de détection / μM ; ^dkt : kilotirs = 1000 tirs

Les premiers résultats (que nous pouvons appeler de référence) ont été obtenus avec les dépôts d'or de 10000 ou de 50000 tirs directement sur le papier carbone sous vide, sous 0.5 Torr d'hélium ou sous 2 Torr d'hélium. Le but a été de systématiquement chercher à améliorer les propriétés électrocatalytiques de ces échantillons de référence. En effet, il ne faut pas que l'ajout d'une étape ou d'un matériau lors du procédé de fabrication de l'électrode révèle une dégradation des propriétés électrochimiques des électrodes.

Une des stratégies pour améliorer les propriétés de l'or pour l'oxydation du glucose est d'augmenter la surface spécifique de l'électrode et donc la surface de dépôt de l'or en ajoutant des nanotubes de carbone comme support de catalyseur entre le papier carbone et l'or. Les résultats des dépôts d'or effectués sous vide ou sous pression d'hélium sur les nanotubes de carbone sont présentés dans l'article 1 (dépôts de 10000 ou de 50000 tirs sous vide, sous 0.5 ou 2 Torr d'hélium). Les caractérisations physico-chimiques des échantillons sont détaillées avec les images MEB, les images MET, les diffractogrammes DRX et les spectres SPX. De plus, les CV d'activation des électrodes apparaissent dans l'article 1 avec le calcul des surfaces électroactives et des facteurs de rugosité. Les CV de toutes les électrodes à 2 mV s^{-1} dans des solutions de 100 mM de glucose figurent également dans cet article ainsi que les résultats de sensibilité de la meilleure électrode de la série, le dépôt d'or de 10000 tirs sous vide avec les NTC comme support. Nous pouvons voir que le fait d'augmenter la surface spécifique de l'électrode avant le dépôt d'or a grandement amélioré la sensibilité de l'électrode envers le glucose. En effet, les résultats de cyclovoltammétrie montrent que l'ajout des nanotubes de carbone en tant que support de catalyseur a permis une amélioration de la sensibilité de 3.6 à $18.6 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ avec les mêmes gammes de linéarité (de 0.1 à 20 mM) et les mêmes limites de détection ($100 \mu\text{M}$). De plus, des mesures par voltammétrie à vague carrée ont permis d'obtenir une meilleure sensibilité ($25.0 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$) avec une linéarité jusqu'à 50 mM .

Comme nous l'avons préalablement mentionné, les oxydes d'or sont présents lors d'une étape clé de la réaction d'oxydation du glucose. Nous avons donc voulu déposer de l'or sous une forme oxydée (ou partiellement oxydée) pour améliorer les propriétés électrocatalytiques des dépôts vis-à-vis du glucose. Les résultats des dépôts d'or effectués par ablation laser sous atmosphère oxygénée sur les nanotubes de carbone sont présentés dans l'article 2 (dépôts de 10000 ou de 50000 tirs sous 10 ou 50 mTorr d'oxygène). La même stratégie que pour l'article 1 a été adoptée pour les résultats de l'article 2. Ainsi, nous retrouvons dans l'article 2, les caractérisations physico-chimiques (images MEB et MET, diffractogrammes DRX et spectres SPX), les CV d'activation des électrodes avec les

calculs des surfaces électroactives et des facteurs de rugosité et les résultats d'oxydation du glucose. Les sensibilités ont été améliorées par rapport au dépôt sous vide avec des valeurs par cyclovoltammétrie de $24.6 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ et par voltammétrie à vague carrée de $43.6 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$. Nous pouvons remarquer que la limite de détection est de $10 \mu\text{M}$ pour cette électrode au lieu de $100 \mu\text{M}$ précédemment.

Les oxydes d'or sont restés au centre de notre attention et nous avons déposé l'or sur un matériau actif pour faciliter la formation des oxydes d'or et donc les étapes d'oxydation du glucose. Nous avons donc déposé l'or sur de l'oxyde de cérium pour que les oxydes d'or soient stabilisés avec les lacunes d'oxygène du CeO_2 . Les images MEB et les diffractogrammes DRX des dépôts de CeO_2 et des dépôts d'or sont présentés dans l'article 3 ainsi que les spectres SPX des dépôts d'or. Les électrodes sélectionnées pour cet article ont été réalisées par ablation laser avec la même atmosphère pour le dépôt d'or (sous vide) mais avec quatre atmosphères différentes de dépôt pour le CeO_2 (sous vide, sous 0.5 et 2 Torr d'hélium et sous 10 mTorr d'oxygène). Comme pour les articles précédents, les CV d'activation des électrodes sont reportés dans l'article 3 avec les calculs des surfaces électroactives et des facteurs de rugosité. Les CV d'oxydation du glucose à 2 mV s^{-1} dans une solution de concentration 100 mM et les courants de pic d'oxydation des quatre électrodes permettent de repérer l'électrode la plus active envers le glucose. Le support de l'or le plus actif s'est révélé être le dépôt de CeO_2 sous 10 mTorr d'oxygène. La sensibilité de l'électrode avec les dépôts successifs d'oxyde de cérium sous 10 mTorr d'oxygène et d'or sous vide a été mesurée à l'aide de plusieurs techniques électrochimiques et les résultats par cyclovoltammétrie et voltammétrie à vague carrée figurent dans l'article 3. La meilleure sensibilité a été obtenue par voltammétrie à vague carrée avec une valeur de $44.0 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$. Le facteur de rugosité est plus faible dans le cas du meilleur dépôt couche par couche d'oxyde de cérium et d'or que pour le meilleur dépôt d'or sous O_2 sur NTC (facteur de rugosité de 10.6 contre 34.2). Cependant, le caractère actif du substrat d'oxyde de cérium aide la formation des oxydes d'or et permet d'améliorer les propriétés d'oxydation de l'or envers le glucose.

Pour que les lacunes d'oxygène de l'oxyde de cérium soient encore mieux dispersées par rapport aux particules d'or, nous avons réalisé des codépôts d'oxyde de cérium et d'or. Ces codépôts ont l'avantage d'être effectués en une seule étape par rapport à des dépôts couche par couche réalisés en deux étapes (deux dépôts par ablation laser successifs). Les codépôts ont été réalisés sous différentes atmosphères, l'article 4 reporte les résultats du codépôt d'oxyde de cérium et d'or effectué

sous 10 mTorr d'oxygène. Les caractérisations physico-chimiques de ce codépôt avec les meilleures propriétés électrocatalytiques vis-à-vis du glucose apparaissent également dans l'article 4 (images MEB et MET, diffractogramme DRX et spectres SPX). Les CV d'activation de l'électrode et d'oxydation du glucose dans une solution de concentration 100 mM à 2 mV s^{-1} ainsi que les sensibilités obtenues par les différentes techniques électrochimiques (cyclovoltammétrie, chronoampérométrie et voltammétrie à vague carrée) sont également reportés dans cet article. La meilleure sensibilité obtenue est de $57.5 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ pour un codépôt de 20000 tirs effectué sous 10 mTorr d'oxygène. En plus de la meilleure dispersion entre les particules d'oxyde de cérium et d'or pour un codépôt par rapport à un dépôt couche sur couche, le codépôt a permis d'obtenir des particules avec des oxydes d'or en surface ce qui a également dû permettre d'améliorer les propriétés électrocatalytiques de l'électrode vis-à-vis du glucose.

Enfin, un autre substrat actif a été expérimenté pour améliorer les propriétés d'oxydation envers le glucose de l'or. En effet, l'oxyde de tungstène (WOx) a été utilisé comme support pour l'or. L'électrode avec le tungstène déposé sous oxygène (10 mTorr d'oxygène) recouvert d'or déposé sous vide a permis d'obtenir une sensibilité par voltammétrie à vague carrée de $65.7 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$. Ces résultats sont exposés dans l'article 5 ainsi que les caractérisations physico-chimiques (MEB, MET, DRX, SPX et microspectroscopie Raman) et les CV d'activation de l'électrode et d'oxydation du glucose dans une solution de concentration 100 mM à 2 mV s^{-1} . L'oxyde de tungstène s'est donc révélé être un meilleur substrat actif que l'oxyde de cérium. Cependant, il reste d'autres expériences à réaliser afin d'optimiser les propriétés de l'oxyde de tungstène associé à l'or et des études devront être effectuées pour démontrer la biocompatibilité du WOx .

Les meilleures sensibilités des électrodes ont donc été obtenues par voltammétrie à vague carrée. De plus, l'électrode avec comme substrat le papier carbone recouvert d'un dépôt de 20000 tirs d'oxyde de tungstène réalisé sous 10 mTorr d'oxygène et un dépôt d'or de 50000 tirs effectué sous vide montre les meilleures propriétés électrochimiques envers le glucose. Sa sensibilité par voltammétrie à vague carrée est de $65.7 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ de 0.01 à 10 mM.

Conclusion

Les processus mesurés en chimie électroanalytique se produisent à la surface de l'électrode. Par conséquent, les mesures électrochimiques reflètent intrinsèquement un processus de surface plutôt qu'une réaction en solution. Ainsi, la vitesse à laquelle l'analyte atteint la surface, les interactions de l'analyte avec la surface et la surface de l'électrode (morphologie, porosité) sont des paramètres qui influencent les mesures. Lors de nos travaux, nous avons fait varier la surface électroactive des électrodes en modifiant les paramètres de dépôt de l'or et les supports sur lesquels l'or a été déposé. De plus, les interactions de l'analyte avec la surface d'or ont été modifiées en ajoutant un autre matériau tel que l'oxyde de cérium ou l'oxyde de tungstène. Ces associations de matériaux se sont révélées être très intéressantes pour la détection de glucose et n'avaient pas encore été rapportées pour ce type d'application.

Nous pouvons déduire de nos mesures que les propriétés électrochimiques de l'or envers l'oxydation du glucose sont étroitement liées à plusieurs paramètres. Premièrement, les conditions de dépôt elles-mêmes telles que la pression au sein de l'enceinte d'ablation laser influencent la porosité et la structure du dépôt et de ce fait les propriétés électrochimiques de l'or. De plus, le support sur lequel le dépôt est effectué influence également les propriétés du catalyseur. En effet, des supports tels que les nanotubes de carbone permettent d'avoir une surface spécifique importante et donc potentiellement une grande surface électroactive d'or. D'autre part, une diminution de la taille moyenne des cristallites offre un plus grand nombre de sites électroactifs et améliorent les propriétés de l'or pour l'oxydation du glucose. D'autres supports peuvent être actifs et améliorer les propriétés électrocatalytiques du matériau associé (notamment le CeO_2 et le WO_x avec l'or). Les lacunes d'oxygène à la surface de ces supports peuvent être des sites propices pour la stabilisation de l'or sous une forme oxydée et aider l'or pour la réaction d'oxydation du glucose. Par ailleurs, il est possible de déposer de l'or partiellement oxydé en réalisant des codépôts d'or et d'oxyde de cérium.

Cet oxyde d'or peut directement réagir avec le glucose et augmente donc la sensibilité de l'électrode. Ainsi, les deux types de support choisis (NTC et oxydes) améliorent significativement les propriétés électrochimiques de l'or vis-à-vis du glucose. Enfin, le nombre de tirs et donc l'épaisseur du dépôt sont importants et il faut adapter le nombre de tirs en fonction du substrat et de sa porosité. Nos résultats de sensibilité d'oxydation du glucose obtenus avec les électrodes synthétisées dépassent les $\mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ à pH neutre avec une sensibilité allant jusqu'à $65.7 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ pour la meilleure électrode associant l'oxyde de tungstène et l'or. Ces sensibilités dépassent celles de leurs homologues enzymatiques. Les oxydes de fer synthétisés au cours de cette thèse ont montré qu'ils pouvaient être utilisés pour l'oxydation du glucose mais n'ont pas permis d'obtenir une bonne sensibilité vis-à-vis du glucose. Il reste donc beaucoup de travail pour optimiser les paramètres de dépôt afin d'obtenir une bonne sensibilité pour des électrodes réalisées avec ce type de matériau.

De manière générale, les sensibilités des électrodes non-enzymatiques sont élevées mais ces électrodes peuvent rencontrer un problème de sélectivité. Les principales interférences connues et reportées dans la littérature pour le glucose sont l'acide urique et l'acide ascorbique (Toghill & Compton, 2010). Les électrodes développées dans cette thèse devront donc être testées en présence d'interférences pour observer l'influence de celles-ci sur la sensibilité. De plus, il reste encore beaucoup d'améliorations à réaliser pour les capteurs de glucose non-enzymatiques. Ainsi, des développements technologiques tels que l'association de l'électrode à une membrane sélective seront nécessaires pour mesurer la concentration réelle de glucose dans le sang, ne pas subir d'influence des interférences et éviter des problèmes d'encrassement. Cet encrassement peut être de deux natures différentes. Un encrassement peut provenir d'espèces au sein de la solution telles que les acides aminés, des espèces adsorbées ayant réagi avec l'or ou d'autres espèces inhibant la surface (ions chlorures). Le deuxième type d'encrassement est plutôt d'ordre biologique. L'ajout d'un corps étranger dans le corps humain pourrait amener à la formation d'une poche de tissus autour de l'électrode et empêcherait la bonne circulation du sang jusqu'à l'électrode. Une alternative serait de mesurer la glycémie dans un autre liquide biologique que le sang. La grande gamme de linéarité de nos électrodes pourrait permettre leur utilisation dans des liquides tels que la salive, la sueur, les larmes, l'urine ou le sérum. La concentration de glucose dans ces liquides biologiques est plus faible que dans le sang (jusqu'à plus de 10 fois plus faible pour les larmes par exemple) mais il y a moins d'interférences possibles. Par ailleurs, les électrodes synthétisées dans cette thèse sont potentiellement prometteuses pour d'autres types d'applications, comme les piles à combustible à glucose et les analyses dans le domaine alimentaire.

Deuxième partie

Articles

Article 1

Laser synthesis and tailor-design of nanosized gold onto carbon nanotubes for non-enzymatic electrochemical glucose sensor

Synthèse par ablation laser et contrôle de la réalisation de nanostructures d'or sur des nanotubes de carbone pour la conception d'un capteur de glucose électrochimique non-enzymatique.

Auteurs

Maxime Gougis, Amel Tabet-Aoul, Dongling Ma and Mohamed Mohamedi

INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec, Canada J3X 1S2

Contribution

J'ai effectué la totalité des mesures expérimentales, la synthèse des électrodes, les mesures électrochimiques et toutes les caractérisations (DRX, SPX et MEB) mises à part les analyses MET qui ont été faites conjointement avec un technicien. J'ai également réalisé l'analyse et l'interprétation des résultats. J'ai participé à la rédaction de l'article avec l'aide des autres auteurs.

Publication

Sensors and Actuators B : Chemical, 193 (2014) 363-369. DOI: 10.1016/j.snb.2013.12.008.

Reçu le 20 octobre 2013, reçu sous sa forme révisée le 28 novembre 2013, accepté le 2 décembre 2013 et publié en ligne le 8 décembre 2013.

Article sélectionné par Global Medical Discovery comme article clé pour le diagnostic médical.

Résumé traduit

La détection non-enzymatique de glucose par voltammétrie cyclique et pulsée avec des nanostructures d'or déposées par ablation laser sur des électrodes recouvertes de nanotubes de carbone est

décrite pour la première fois dans cet article. Les conditions de synthèse de l'or ont été modifiées afin d'obtenir différentes morphologies. Parmi toutes les nanostructures d'or synthétisées, le film d'or déposé sous vide avec 10000 tirs laser présente une surface électroactive élevée de 6.55 cm^2 et un facteur de rugosité de 13.2. De plus, cette électrode montre un faible potentiel de début de réaction pour l'oxydation du glucose de -0.28 V par rapport à Ag/AgCl. Une réponse linéaire pour l'oxydation du glucose a été observée par voltammétrie à vague carrée jusqu'à une concentration de 50 mM de glucose avec une sensibilité de $25 \mu\text{A cm}^2 \text{ mM}^{-1}$ et une limite de détection de 0.1 mM . Enfin, l'ablation laser a différents avantages tels que le contrôle de la morphologie de surface, le contrôle de la stœchiométrie et la très faible quantité de catalyseur noble déposée. Il est possible d'envisager que le dépôt par ablation laser (PLD) devienne un outil de fabrication pour la réalisation de capteurs miniatures dans un avenir proche.

Mots clés

Nanostructures d'or, Nanotubes de carbone, Dépôt par ablation laser, Capteur de glucose non-enzymatique, Voltammétrie, Voltammétrie à vague carrée

Abstract

The non-enzymatic cyclic and pulse voltammetric detection of glucose using pulsed laser deposited gold nanostructures onto carbon nanotubes electrodes is described for the first time. Several synthesis conditions have been considered in order to obtain various morphologies for the Au film. Among all the synthesized Au nanostructures, it is found that an Au film deposited under vacuum with 10,000 laser pulses displays a high electroactive surface area of 6.55 cm^2 and a roughness factor of 13.2. In addition, this electrode exhibits a low onset potential of -0.28 V vs. Ag/AgCl for glucose oxidation. A linear square-wave voltammetric response for oxidation of glucose was observed up to a glucose concentration of 50 mM with a sensitivity of $25 \mu\text{A cm}^2 \text{ mM}^{-1}$ and a detection limit of 0.1 mM . Finally, owing to its versatile capabilities such as robust control of the surface morphology, control of the stoichiometry and ultra-low loading of noble catalyst, it can be expected that the pulsed laser deposition (PLD) technique will emerge as a fabrication tool for on chip miniature-sized sensors in the near future.

Keywords

Gold nanostructures, Carbon nanotubes, Pulsed laser deposition, Enzyme-free glucose sensor, Voltammetry, Square-wave voltammetry

Introduction

Highly sensitive and selective glucose detection is critical in point of care and clinical diagnostics, such as diabetes diagnostics and management (Heller & Feldman, 2008). Non-enzymatic electrochemical oxidation of glucose is being considered and explored as an alternative to enzymatic glucose oxidation but also in the hope of improving the sensitivity and selectivity towards the oxidation of glucose. Platinum was the first material discovered showing an electrocatalytic effect in response to glucose oxidation (De Mele *et al.*, 1983). However, a glucose sensor using a Pt electrode suffers from poisoning by adsorbed intermediates. Indeed, the kinetics and mechanism of glucose electro-oxidation to gluconic acid on pure Pt surfaces involve the formation of some intermediates (e.g., adsorbed CO) (Park *et al.*, 2003), which poison the electrode surface, and interfering species, such as acetaminophen, ascorbic acid (AA) and uric acid (UA) resulting in low sensitivity and poor selectivity. Alloys-based amperometric glucose sensors containing Pt, Ru, Pb, Au, Cu, Bi, Tl, and W have been reported as promising enzyme-free sensors with the goal of improving the sensitivity and selectivity of the electrodes towards the electro-oxidation of glucose ((Chen *et al.*, 2013a) and references therein). Nevertheless, the application of these sensors is hindered either by the toxicities of heavy metal elements present in the alloys or by their instability and easy dissolution at normal operation conditions. In contrast, an Au electrode appears to be a more active electrocatalyst for glucose oxidation in neutral and alkaline electrolytes and does not exhibit the strong poisoning effect of adsorbed intermediates (Adzic *et al.*, 1989). Over the past two decades the development of non-enzymatic glucose sensors has risen at a significant rate. The fabrication of a wide variety of nanomaterials has introduced a plethora of selective and highly responsive glucose sensors. The reader is encouraged to read the excellent reviews of Chen *et al.* (Chen *et al.*, 2013a), Park *et al.* (Park *et al.*, 2006) and Toghil and Compton (Toghil & Compton, 2010) for more information. Partially due to its excellent biological compatibility, gold is one of the most inspiring materials for the fabrication of different kinds of biosensors. In order to improve the electrocatalytic activity and sensitivity of gold towards glucose oxidation in non-enzymatic sensors, several strategies have been explored towards the use of nanostructured Au in electrodes in recent years. Works earlier than 2010 are reported in the review of Toghil and Compton (Toghil & Compton, 2010). After 2010, a number of new and promising approaches have been reported including sputtered gold particles layers (Habrioux *et al.*, 2011), gold nanoparticle and conducting polymer–polyaniline-based nanocomposites (Mazeiko *et al.*, 2013), nanoporous black gold surfaces (Jeong & Kim, 2012), gold

nanostructures on phosphorus doped diamond-like carbon surfaces (Liu *et al.*, 2012), ordered gold nanowires synthesized by utilizing anodic aluminium oxide (AAO) templates in combination with direct electrodeposition (Wang *et al.*, 2013b), aligned carbon nanotube modified carbon fibres coated with gold nanoparticles embedded in a polymer film (Sebez *et al.*, 2012), and gold nanoparticles anchored onto polypyrrole nanofibers by hydrogen bonding (Li *et al.*, 2012). In this work, we report the development of a multi-layered electrode that includes the current collector (a conducting carbon paper), the catalyst support (carbon nanotubes, CNTs) and the nanostructured Au catalyst. The Au films were fabricated by pulsed laser deposition (PLD), whereas CNTs were grown by chemical vapour deposition (CVD). The formation of Au film catalysts was studied as a function of the PLD deposition conditions, such as background atmosphere (i.e., vacuum vs. helium (He) gas), which allowed us to obtain various morphologies of the deposited Au. Thus synthesized Au films were then characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photo-electron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM). The electroactive surface area (ESA) of the Au films was evaluated in H₂SO₄ solution with cyclic voltammetry (CV), whereas the glucose electrooxidation was studied with CV and square wave voltammetry (SWV) in a pH 7.2 phosphate buffer containing various concentrations of glucose.

Materials and methods

Material synthesis

PLD-deposited nickel film was used as the catalyst for the growth of CNTs onto carbon paper (CP, Toray). The CNTs were grown by CVD at 700 °C using acetylene (carbon source), hydrogen and argon (gas carrier) with flow rates of 20, 140 and 100 sccm, respectively. Full experimental details regarding the synthesis of the CNTs can be found elsewhere (Tabet-Aoul & Mohamedi, 2012). Gold was deposited on CNTs by PLD at room temperature by means of a pulsed KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm, pulse width = 17 ns, and repetition rate = 50 Hz) and by using a pure polycrystalline Au target (99.99 %, Kurt J. Lesker Co.). Prior to deposition, the PLD chamber was evacuated with a turbo pump (2×10^{-5} Torr). The fluence was fixed to 4 J.cm⁻² and the target-to-substrate distance was set to 50 mm. The Au catalyst films were deposited under vacuum (UV), under 0.5 Torr of He and under 2 Torr of He with the number of pulses being 10,000 (10 kp) or

50,000 (50 kp). During deposition, the Au target was continuously rotated and translated in order to obtain a uniform ablation over the entire target surface. A detailed description of the PLD setup has been given elsewhere (Irissou *et al.*, 2006). Table 1 summarizes the synthesis conditions used for the deposition of the Au samples under current investigations.

Table 1 Au samples and their corresponding synthesis conditions.

Denotation ^a	Number of laser pulses	Au loading ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Background pressure
Au10kp _{UV}	10,000	53	Under vacuum
Au10kp _{0.5T}	10,000	53	0.5 Torr of He
Au10kp _{2T}	10,000	53	2 Torr of He
Au50kp _{UV}	50,000	265	Under vacuum
Au50kp _{0.5T}	50,000	265	0.5 Torr of He
Au50kp _{2T}	50,000	265	2 Torr of He

^a kp, UV and T stand for kilo pulses, under vacuum and Torr, respectively.

Material characterization

The morphologies of the CNT/Au structures were examined by means of SEM (JEOL-JSM-6300F or JEOL, JSM-7401F) and TEM (JEOL-JEM-2100F operating at 200 kV). The surface composition was studied by XPS via a VG Escalab 220i-XL equipped with an Al K α source (1486.6 eV). The anode was operated at 10 kV and 20 mA. The pass energy of the analyzer was fixed at 20 eV. All samples were analyzed with a spot size of $250\ \mu\text{m} \times 1000\ \mu\text{m}$ located approximately in the centre of the samples. A survey spectrum ranging from 0 to 1300 eV was first acquired and then higher resolution multiplex scan spectra of Au 4f were obtained. The crystalline structure of all samples was determined by XRD using a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Cu K α source. The diffractometer was operated at 40 kV and 40 mA. All diffractograms were acquired in the grazing incidence diffraction (GID) scan mode with an incident angle of 2° , 2θ angular step size of 0.05° and acquisition time of 5 s per step.

Electrochemical measurements

Prior to the electrochemical measurements, the surface of the working electrode was cleaned electrochemically by potential cycling in 0.5 M H₂SO₄. The electrochemical properties of the Au electrodes were investigated using CV and SWV in a deaerated phosphate buffer saline (PBS) solution (pH 7.2, Sigma–Aldrich) with glucose (D-(+)-glucose, ACS reagent grade, Sigma–Aldrich). All

the electrochemical measurements were carried out at room temperature using a three-compartment electrochemical cell with an Ag/AgCl, 3 M NaCl reference electrode and a platinum coil as a counter electrode. Measurements and data acquisition were conducted with an Autolab potentiostat/galvanostat from Eco Chemie.

Results and discussion

Structure characterization

Fig. 1 shows typical SEM images of Au deposited onto CNTs under different conditions.

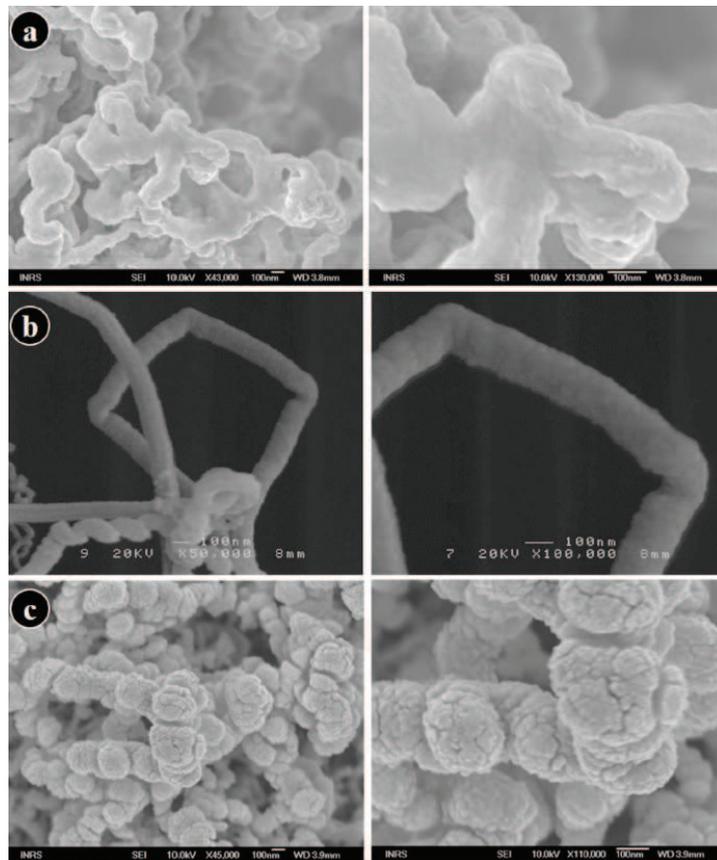


Fig. 1. SEM images of gold deposited with 50,000 laser pulses onto carbon nanotubes by PLD under: (a) vacuum, (b) 0.5 Torr of He, and (c) 2 Torr of He.

Considerable differences in the surface morphology can be noticed between the various deposits. Fig. 1a shows that the surface of CNTs is homogeneously coated with a rough Au film. The CNT/Au

morphology is reminiscent of a coral. Gold films deposited under He atmosphere (Fig. 1b and c) are made of particles that tend to gather into highly compacted large grains in a fashion reminiscent of cauliflower or broccoli-like arrangements at high He pressure (Fig. 1c). The PLD involves complex physical processes of laser–material interaction during the impact of the high-power pulsed radiation on a solid target under different background gas pressure that yield to different morphologies. The study of such processes is beyond the scope of this paper. More details regarding the influence of the atmosphere on the physical processes of laser–material interaction can be found elsewhere (Chrissey & Hubler, 1994; Dolbec *et al.*, 2004; Pereira *et al.*, 2007). The XRD pattern (Fig. 2a) shows four peaks corresponding to the (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) crystallographic planes of the face-centred cubic (fcc) gold, indicating the deposited gold has the fcc crystalline structure. The average crystallite size was estimated to range between 20 and 35 nm from the (1 1 1) diffraction peak using the Debye–Scherrer equation, whereas the lattice parameter was found to be 4.076 for all the Au samples. Typical high-resolution XPS Au 4f core level spectrum shown in Fig. 2b displays two peaks whose maximum intensities are located at binding energy of 84.1 and 87.7 eV. These two maxima correspond to Au 4f_{7/2} and 4f_{5/2} core levels, respectively. The binding energy difference of 3.6 eV is consistent with Au in a metallic state (Seah *et al.*, 1990).

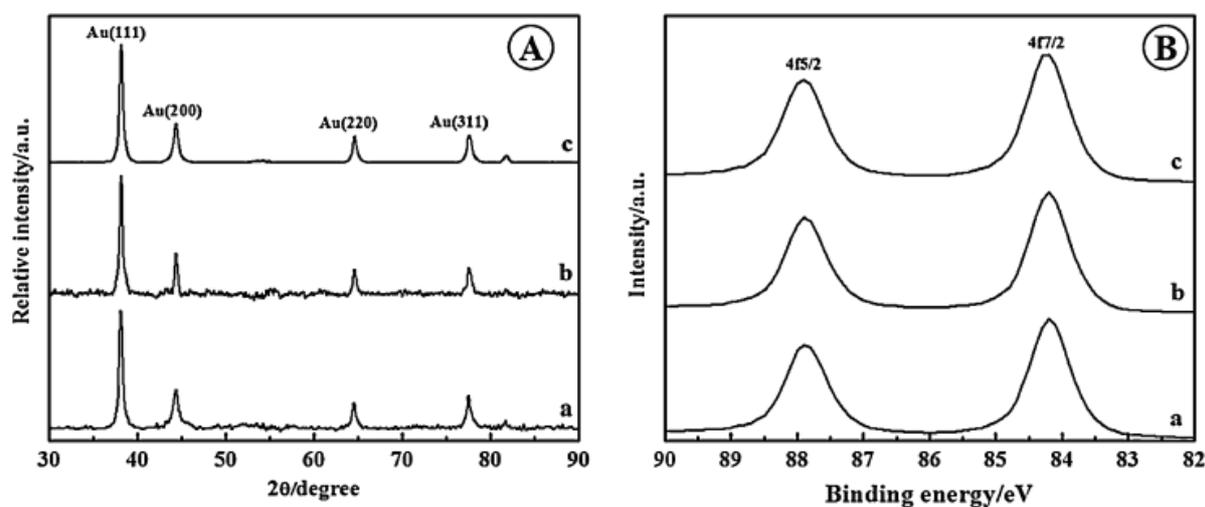


Fig. 2. Typical (A) XRD and (B) XPS spectra of PLD deposited gold: (a) under vacuum, (b) under 0.5 Torr of He, and (c) under 2 Torr of He.

TEM images of the CNT/Au films synthesized under various PLD conditions are shown in Fig. 3.

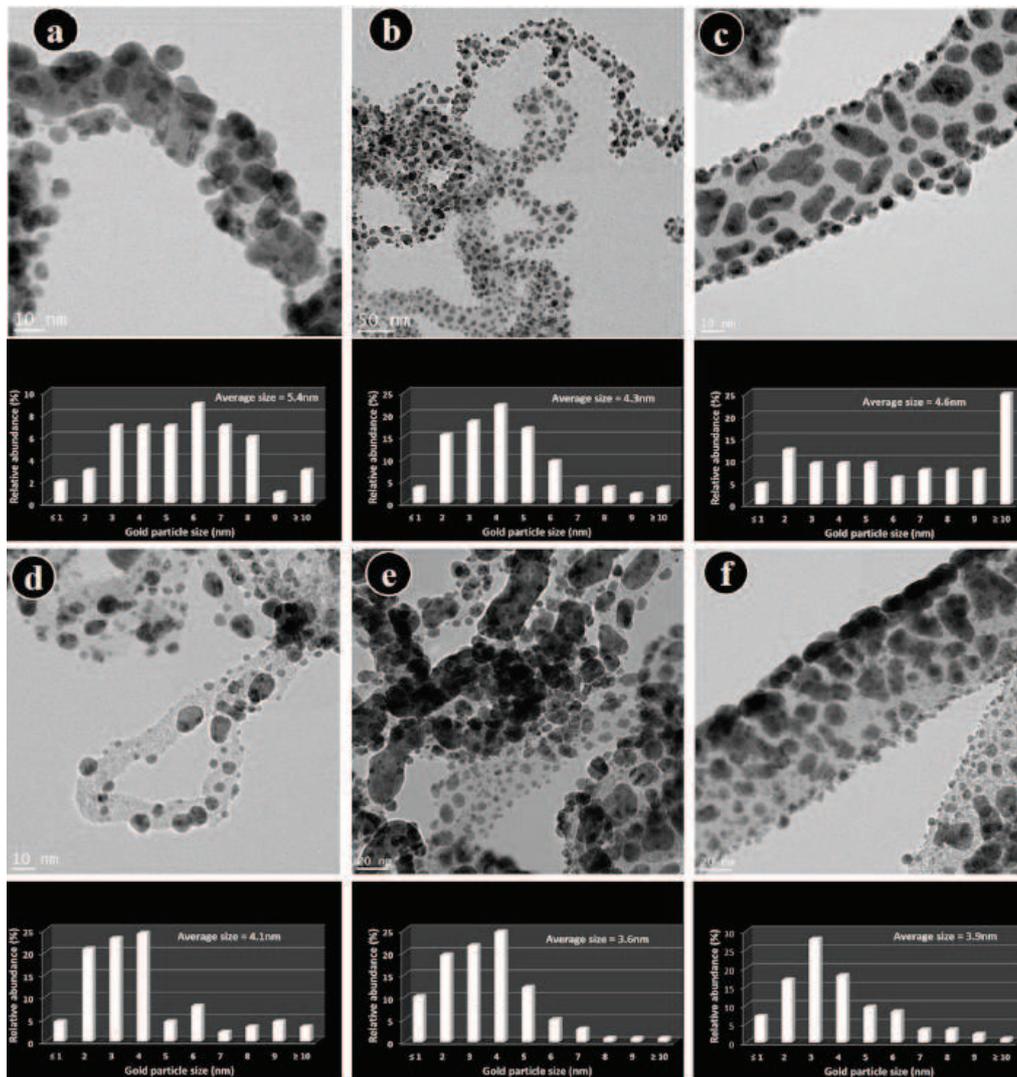


Fig. 3. TEM analyses with particle size distribution of PLD deposited gold onto CNTs: (a) Au50kp_{UV}, (b) Au50kp_{0.5T}, (c) Au50kp_{2T}, (d) Au10kp_{UV}, (e) Au10kp_{0.5T}, and (f) Au10kp_{2T}.

We should emphasize that our samples were subjected to TEM analyses as prepared and it is indeed very challenging to analyze because of the compactness of the Au films (Fig. 1), the high agglomeration of the particles, the dark underneath carbon fibres substrate, and the CNTs that move a lot during analysis, particularly during the high-resolution analysis. A great deal of effort and time was taken to obtain the best analyzable images particularly for areas that can be exploited for the sake of measuring the particle size. As shown in Fig. 3 Au films deposited with 50 kp (higher loading) exhibit high frequency of particles having sizes greater than 4 nm, whereas Au films deposited with 10 kp display a size distribution between 1 and 4 nm.

Electroactive surface area determination and roughness factor

ESA was characterized by CV at 50 mV s^{-1} potential scan rate in a $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution in the potential range of $0\text{--}1.5 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl. The corresponding CV profiles are shown in Fig. 4.

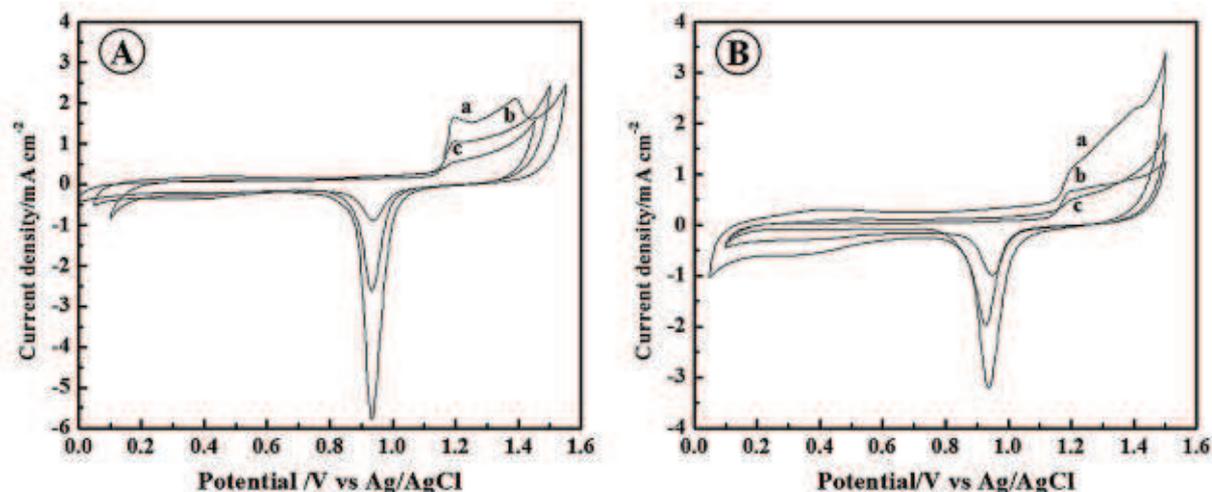


Fig. 4. CV recorded with 50 mV s^{-1} potential scan rate in a de-aerated solution of $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at the various Au electrodes. (A)—(a) Au10kp_{UV}, (b) Au10kp_{0.5T}, and (c) Au10kp_{2T}. (B)—(a) Au50kp_{UV}, (b) Au50kp_{0.5T}, and (c) Au50kp_{2T}.

The anodic currents starting at 1.10 V are due to the formation of Au oxides (Trasatti & Petrii, 1991). Subsequently, in the negative potential scan, they are reduced, as indicated by the appearance of a peak at about 0.95 V . Note that CV of the Au10kp_{UV} displayed a prominent second oxidation peak at around 1.4 V . By integrating the charge consumed for reducing the Au oxides formed in the positive scan, the ESAs of the electrodes were calculated by assuming that the reduction of a monolayer of Au oxides requires $400 \mu\text{C cm}^{-2}$ (Angerstein-Kozłowska *et al.*, 1987) and the results are listed in Table 2. First, it can be seen that for a given number of pulses (either 50 kp or 10 kp), Au deposits made under vacuum displayed ESA higher than those deposited under He. Second, all samples showed ESA much greater than commercial flat Au electrode ($\text{ESA} = 0.155 \text{ cm}^2$) (Cheng *et al.*, 2010) and pure Au wire electrode ($\text{ESA} = 0.138 \text{ cm}^2$) (Tabet-Aoul & Mohamedi, 2011). Among all samples, the Au10kp_{UV} showed the highest ESA, 6.55 cm^2 . This value is among the highest value reported for Au. For comparison, an ESA of 4 cm^2 was obtained with a flower-like submicrometer gold particles (Shan *et al.*, 2010a), 2.5 cm^2 with CNT/Au-NPs–glassy carbon spheres (Dai *et al.*, 2006), 2.23 cm^2 with 3D ordered microporous Au film (Wu *et al.*, 2010), 1.08 cm^2 with electrodeposited Au NPs onto InO₂ film coated glass (Dai & Compton, 2006), 2 cm^2 with cylindrical

and macro-porous Au microelectrodes (Reclusa *et al.*, 2011), 5 cm^2 with Au deposited onto carbon spheres chains (Tabet-Aoul & Mohamedi, 2011), and 1.81 cm^2 obtained with Au nanocoral electrode (Cheng *et al.*, 2010) to name a few. The roughness factor (RF) was estimated by dividing the ESA by the geometric area of the electrode and the results are summarized in Table 2. It can be observed that roughness depended strongly on the background pressure deposition parameter; deposition made under vacuum provided rougher surfaces of Au. The Au10kp_{UV} electrode had the highest RF of 13.2.

Table 2 ESA and RF parameters estimated from CVs of Fig. 4.

Electrode	ESA (cm^2)	RF
Au10kp _{UV}	6.55	13.20
Au10kp _{0.5T}	4.49	10.75
Au10kp _{2T}	0.96	2.25
Au50kp _{UV}	3.88	8.13
Au50kp _{0.5T}	2.33	5.17
Au50kp _{2T}	1.28	2.75

Electrocatalytic oxidation of glucose by CNT/Au electrodes

The glucose electrooxidation was undertaken first in pH 7.2 PBS containing 100 mM of glucose. Fig. 5a and b shows the forward anodic scan taken at a slow scan rate of 2 mV s^{-1} (quasi-steady state) at Au10kp and Au50kp electrodes, respectively.

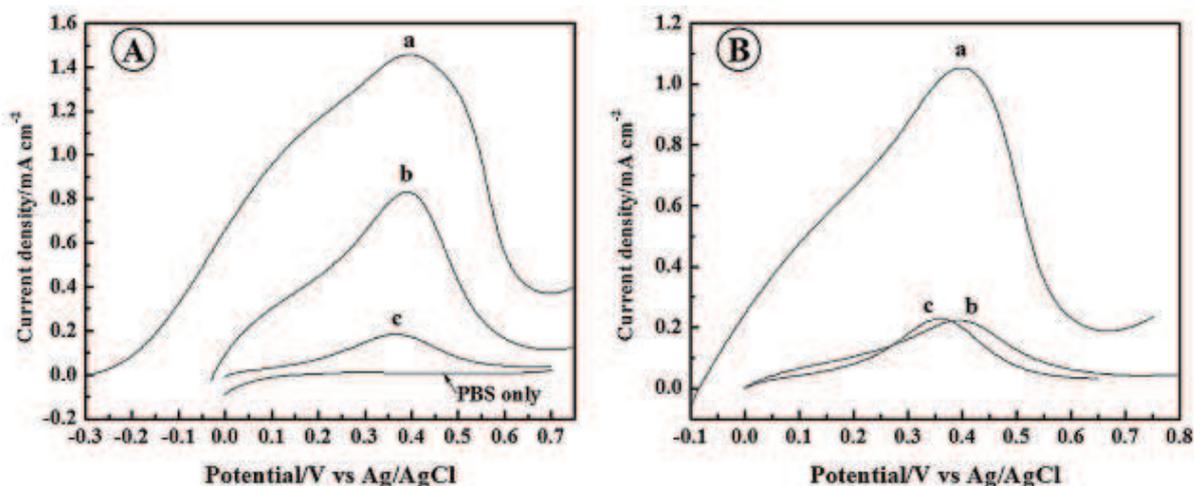


Fig. 5. Forward voltammograms recorded with 2 mV s^{-1} potential scan rate in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing 100 mM of glucose at the various Au electrodes. (A)—(a) Au10kp_{UV}, (b) Au10kp_{0.5T}, and (c) Au10kp_{2T}, and (d) in PBS solution only. (B)—(a) Au50kp_{UV}, (b) Au50kp_{0.5T}, and (c) Au50kp_{2T}.

The response of PBS without glucose is reported in Fig. 5a for referencing. All electrodes displayed the typical response of glucose oxidation at Au electrode (Cheng *et al.*, 2010). The characteristic parameters such as the onset potential (E_{onset}) for glucose oxidation, the peak current density (i_p) and the peak potential (E_p) extracted from Fig. 5a and b are gathered in Table 3. E_{onset} is defined here as the potential value at which the anodic current (current due to glucose oxidation) starts to flow.

Table 3 Voltammetric parameters extracted from Fig. 5a and b.

Electrode	E_{onset} (V vs. Ag/AgCl)	E_p (V vs. Ag/AgCl)	i_p (mA.cm ⁻²)
Au10kp _{UV}	-0.280	0.395	1.46
Au10kp _{0.5T}	-0.030	0.390	0.83
Au10kp _{2T}	0.010	0.365	0.18
Au50kp _{UV}	-0.100	0.398	1.05
Au50kp _{0.5T}	-0.030	0.396	0.22
Au50kp _{2T}	0.020	0.359	0.23

It can be seen in Table 3 that the results show no significant difference in the peak potential between all the electrodes and E_p is situated in between 0.36 and 0.40 V. E_{onset} , providing information about the kinetics of glucose oxidation, varied significantly between Au films made under vacuum and those made under He pressure. This variation indicates that the nature of the active sites on the surface of Au is not identical. E_{onset} was very negative at the Au_{UV} electrodes compared to the Au_{He} electrodes. The Au10kp_{UV} showed the more negative E_{onset} of -0.280 V vs. Ag/AgCl. The behaviour of the Au10kp_{UV} is comparable to the reported performance of Au (1 1 0) surface towards glucose oxidation in PBS (Hsiao *et al.*, 1996) and similar to the behaviour of (1 1 0) exposed Au nanocoral electrode (Cheng *et al.*, 2010). It can be further noticed that voltammograms at the Au10kp_{UV} electrode are very broad, indicative of the overlap of peaks. On the other hand, Au electrodes made under He showed more positive E_{onset} , observed in -0.030 to 0.020 V range for glucose electrooxidation. These results are similar to those reported for an Au (1 1 1) electrode, suggesting that (1 1 1) planes are the major exposed surfaces (Hsiao *et al.*, 1996). The current peak density i_p varied with the structure of the Au electrode. As can be seen from Table 3, the Au films made under vacuum displayed electroactivity higher than those made under He pressure. It is further important to observe that Au10kp_{UV} was superior to Au50kp_{UV} which contained higher loading of Au. The Au10kp_{UV} electrode exhibited remarkably large peak current of about 1460 $\mu\text{A cm}^{-2}$, which is higher than that of the Au50kp_{2T} supported on carbon spheres chains (Tabet-Aoul & Mohamedi, 2011) and that of macroporous Au film electrode under similar conditions of glucose concentration

(Li *et al.*, 2007) recorded however with potential scan rates higher than 2 mV s^{-1} . The higher performance displayed by the Au10kp_{UV} electrode is attributed to its high surface area. Afterwards the focus was on the Au10kp_{UV} electrode to evaluate its catalytic glucose oxidation capabilities. Slow cyclic voltammetry with 2 mV s^{-1} potential scan rate was conducted in a PBS solution containing various concentrations of glucose. For each concentration of glucose the maximum current (peak current) was measured and is reported as function of glucose concentration in Fig. 6.

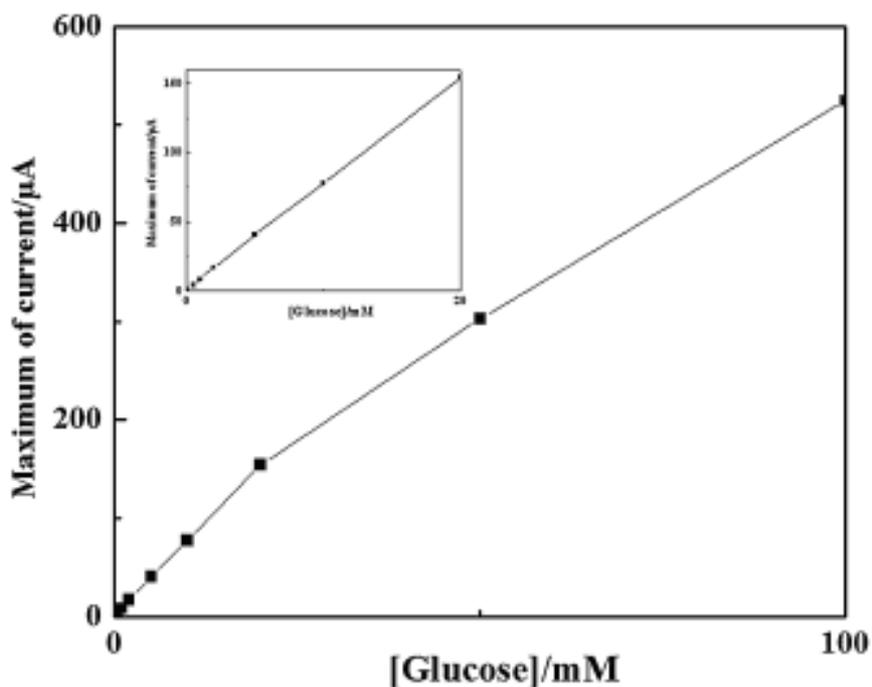


Fig. 6. The dependence of the peak current of the glucose oxidation on the concentration of glucose with a CNT/Au10kp_{UV} electrode extracted from CVs recorded with 2 mV s^{-1} potential scan rate. The inset shows the linearity domain up to 20 mM of glucose.

The figure shows a linear range ($R^2 = 0.99974$) from 0 to 20 mM far beyond the physiological level (3–8 mM). The electrode also possessed a high sensitivity of $18.6 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ and a low detection limit of 0.1 mM. In addition, the peak current of oxidation of glucose was proportional to the square root of the potential scan rate, indicating that the reaction is diffusion controlled, which is ideal for quantitative analysis in practical applications.

Electrocatalytic oxidation of glucose by square-wave voltammetry

SWV technique was employed in order to explore possible sensitivity enhancements. SWV is a technique that discriminates between the charging currents and the faradaic process (Lovric, 2005) particularly at very low concentrations of the solute. Fig. 7 shows SWVs recorded with an amplitude of 20 mV, a step potential of 1 mV and a frequency of 20 Hz at the Au10kp_{UV} electrode in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing various concentrations of glucose varying from 0.1 mM to 100 mM.

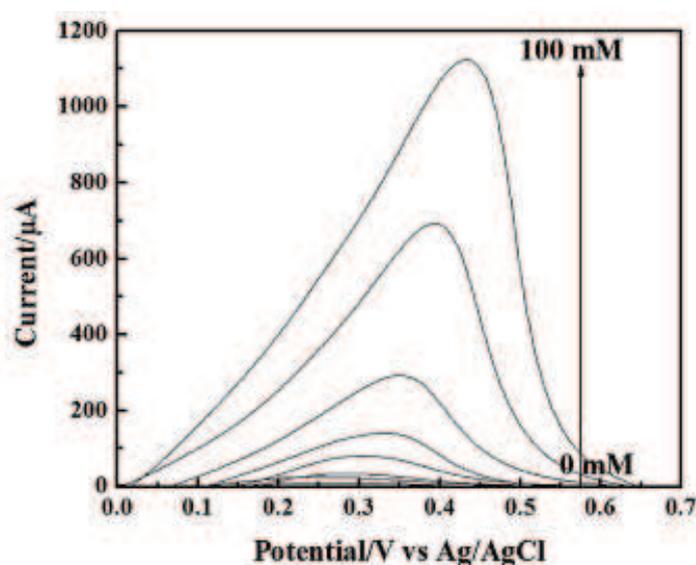


Fig. 7. Square-wave voltammograms recorded with an amplitude of 20 mV, a step potential of 1 mV and a frequency of 20 Hz at the CNT/Au10kp_{UV} electrode in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing concentrations of glucose varying from 0.1 mM to 100 mM.

Well-defined SWV peaks were obtained. The maximum current as function of the glucose concentration is reported in Fig. 8.

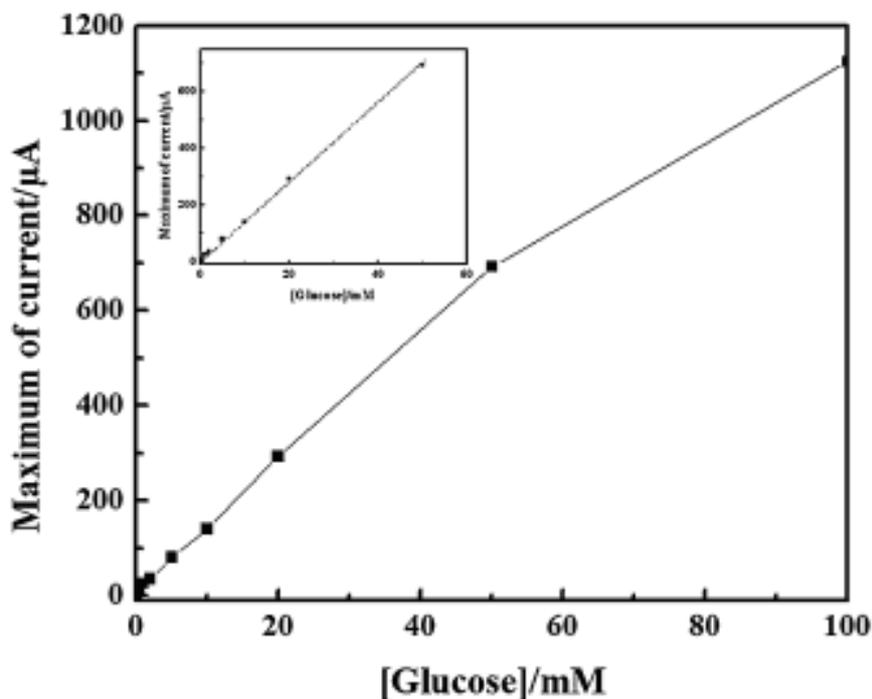


Fig. 8. Plot of the main glucose oxidation SWV-peak current versus glucose concentration. The inset shows the linearity domain up to 50 mM of glucose.

One can obtain a linearity from 0 to 50 mM with a regression factor of 0.99933. The sensitivity was found to be $25 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$, which is much better than the one determined by cyclic voltammetry and the acquisition time is also much shorter.

Conclusions

In this study, the pulsed laser deposition method has been developed to synthesize gold nanostructures on carbon nanotubes electrodes. Different morphologies, including rough and porous, can be grown successfully by changing the background pressure. Among the electrodes fabricated, the Au10kp_{UV} electrode synthesized under vacuum with 10,000 laser pulses shows the highest electroactive surface area and roughness factor and by that the greater electrochemical activity towards glucose oxidation. By using the Au10kp_{UV} electrode, the highest sensitivity for glucose oxidation was estimated to be $25 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ based on SWV results, whereas the detection limit was observed at 0.1 mM. Another important feature of the Au10kp_{UV} electrode is that it can oxidize

glucose at potentials much more negative than all other Au electrodes prepared in this work. This behaviour is highly likely due to the presence of exposed Au (1 1 0) planes on the electrode surface. This property thus makes the Au10kp_{UV} electrode suitable for selectivity towards the interfering signals of ascorbic acid and uric acid. Work is underway to study such processes. Further significant feature of the Au10kp_{UV} electrode is that it contains ultra-low amount of Au (53 $\mu\text{g cm}^{-2}$), which is appealing for commercial applications. All these properties suggest that the CNT/Au10kp_{UV} electrode is a promising candidate for non-enzymatic glucose sensor. Finally, owing to its unique capabilities proven in this work, it is expected that PLD technique will emerge as a production tool for on chip miniature-sized sensors in the near future.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Natural Sciences Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds Québécois pour la Recherche en Nature et Technologie (FQRNT), and the Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels (CQMF).

Biographies

Maxime Gougis is a Ph.D. candidate in Energy and Materials, Institut National de la Recherche Scientifique, Université d'Avant-garde. He obtained his Master of Sciences in advanced materials from Cranfield University, UK in 2009. His current research is the development of non-enzymatic glucose sensors and its application to diabetes diagnostics and management.

Amel Tabet-Aoul, Ph.D. is currently a postdoctoral fellow in the Institut National de la Recherche Scientifique, Université d'Avant-garde. She received her Ph.D. in Engineering Science from the Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM) and the University of Franche-Comté (UFC), France. Her main research interests are the synthesis, characterization and electrochemical evaluation of nanomaterials and nanostructures for fuel cells and biomedical applications.

Dongling Ma has been a professor at Institut National de la Recherche Scientifique, Canada since 2006. Her main research interest consists in the development of various nanomaterials (e.g., semiconductor quantum dots, transition metal nanoparticles, plasmonic nanostructures and nanohybrids) for applications in energy, catalysis and biomedical sectors. She was awarded Natural Sciences and Engineering Research Council Visiting Fellowships and worked at National Research Council of Canada during 2004-2006. She received her Ph.D. in Materials Science & Engineering from Rensselaer Polytechnic Institute, USA in January 2004. She is an Editorial board member for several journals.

Mohamed Mohamedi received his Ph.D. in electrochemistry from the Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), France. He is a Professor-Researcher at Institut National de la Recherche Scientifique, Université d'Avant-garde where he develops nanomaterials and micro/nano energetic systems for electrochemical and biomedical applications. Dr. Mohamedi has published over 123 research articles. He is the recipient of the Tajima Prize from the International Society of Electrochemistry (ISE) and the Electrochemistry Communications Award 2007. He is an Editorial board member for several journals and is an active member of the American NanoSociety, the Electrochemical Society and the ISE.

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.

Article 2

Oxygen gas assisted laser deposition of gold thin films : Electrooxidation of glucose

Dépôt de films minces d'or par ablation laser sous oxygène : Électrooxydation du glucose.

Auteurs

Maxime Gougis¹, Antonio Pereira², Dongling Ma¹ and Mohamed Mohamedi¹

¹Institut National de la Recherche Scientifique (INRS)-Énergie, Matériaux et Télécommunications (EMT), 1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada.

²Institut Lumière Matière - UMR 5306, Université Claude Bernard Lyon 1, 10 rue Ada Byron, 69622, Villeurbanne cedex, France

Contribution

J'ai effectué la totalité des mesures expérimentales, la synthèse des électrodes et les mesures électrochimiques ainsi que toutes les caractérisations (DRX, SPX et MEB) mises à part les analyses MET qui ont été faites conjointement avec un technicien. J'ai également réalisé l'analyse et l'interprétation des résultats. J'ai participé à la rédaction de l'article avec l'aide des autres auteurs.

Publication

International Journal of Electrochemical Science, 9 (2014) 3588-3601.

Reçu le 18 janvier 2014, accepté le 3 mars 2014 et publié le 14 avril 2014.

Résumé traduit

Des films minces d'or ont été déposés par ablation laser sur des nanotubes de carbone en présence de pressions modérées d'oxygène (10 et 50 mTorr). L'analyse structurale des films déposés a été réalisée par diffraction des rayons X et par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. Ces analyses n'ont pas révélé la formation d'oxyde d'or. Les propriétés electrocatalytiques des couches minces

Article 3

Nanostructured cerium oxide catalyst support : Effects of morphology on the electroactivity of gold toward oxidative sensing of glucose

Support de catalyseur nanostructuré d'oxyde de cérium : Effets de la morphologie sur l'électroactivité de l'or envers la détection du glucose

Auteurs

Maxime Gougis, Amel Tabet-Aoul, Dongling Ma and Mohamed Mohamedi

INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec, Canada J3X 1S2

Contribution

J'ai effectué la totalité des mesures expérimentales, la synthèse des électrodes ainsi que les mesures électrochimiques et toutes les caractérisations (DRX, SPX et MEB) mises à part les analyses MET qui ont été faites conjointement avec un technicien. J'ai également réalisé l'analyse et l'interprétation des résultats. J'ai participé à la rédaction de l'article avec l'aide des autres auteurs.

Publication

Microchimica Acta, 181 (2014) 1207-1214. DOI: 10.1007/s00604-014-1283-9.

Reçu le 25 février 2014, accepté le 9 mai 2014 et publié en ligne le 24 mai 2014.

Résumé traduit

Nous rapportons une étude sur la fabrication d'électrodes de CeO₂-Au nanostructurées au moyen de l'ablation laser. Les conditions de synthèse ont été modifiées afin d'obtenir des morphologies différentes de CeO₂. Les propriétés physiques et chimiques des échantillons ont été étudiées par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et spectroscopie photoélectronique

induits par rayons X. L'effet de la morphologie de CeO₂ sur l'oxydation électrocatalytique du glucose a été étudié par cyclovoltammétrie et voltammétrie à vague carrée. Parmi les différentes électrodes fabriquées, le film de CeO₂ produit sous 10 mTorr d'oxygène a montré les meilleures propriétés catalytiques de support pour l'or. La sensibilité de cette électrode pour l'oxydation du glucose est de 44 $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ à pH neutre et ceci avec une faible limite de détection de 10 μM . Cette activité électrochimique rend l'électrode nanostructurée optimisée potentiellement intéressante pour la détection non-enzymatique de glucose.

Mots clés

Oxyde de cérium, Or, Dépôt par ablation laser, Électrochimie, Capteur non-enzymatique, Glucose

Abstract

We report on the fabrication of nanostructured CeO₂-gold electrodes by means of laser ablation. The synthetic conditions were varied in order to obtain different morphologies of CeO₂. The physical and chemical properties of the samples were studied by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy. The effect of the morphology of CeO₂ on the electrocatalytic oxidation of glucose was studied by cyclic voltammetry and square-wave voltammetry. Among the various electrodes fabricated, the CeO₂ coating produced under 10 mTorr of oxygen showed the best supporting catalytic properties for gold by displaying 44 $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ sensitivity for glucose oxidation at near neutral pH values. The detection limit is as low as 10 μM . This electrochemical activity makes the optimized nanostructured electrode potentially useful for non-enzymatic sensing of glucose.

Keywords

Ceria, Gold, Pulsed laser deposition, Electrochemistry, Non-enzymatic sensor, Glucose

Introduction

Gold is a key component in the advancement of the future of some technologies including biomedical and electrochemical ones. Examples include electrochemical glucose sensors (Wang, 2012; Toghill & Compton, 2010), implantable glucose biofuel cells (Gutiérrez-Sánchez *et al.*, 2013; McEwan *et al.*, 2010), and heterogeneous catalysis (Pan *et al.*, 2013). CeO₂ is another important rare earth material, which is being extensively investigated for many technological applications including

catalysis, luminescence, fuel cells, and solar cells due to its chemical stability, high oxygen storage capacity (Trovarelli, 1996; Wang *et al.*, 2011; Deluga *et al.*, 2004; Corma *et al.*, 2004; Jiang *et al.*, 2012) and bioelectrochemistry (Gao *et al.*, 2011; Qiu *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2007). Because of the strong interaction of ceria with gold (Fu *et al.*, 2003), nanostructured CeO₂/Au is intensively studied for several applications such as catalysts for the water-gas shift reaction (Si & Flytzani-Stephanopoulos, 2008), oxidation of isobutane (Ying *et al.*, 2010), the oxidative dehydrogenation of alcohols and amines in liquid phase (Wang *et al.*, 2014), and CO oxidation at very low temperature (Wang *et al.*, 2006). Still, detailed investigations on the physico-chemical properties of the CeO₂/Au system are scarce in the literature because the interest raised towards the chemistry of CeO₂ combined with Au in electrochemical applications is very recent. To the best of our knowledge, the CeO₂/Au electrode system has not been investigated for its electrocatalytic properties toward glucose oxidation. Herein, we present the synthesis of CeO₂/Au nanostructured layers, each layer constructed upon the one below. The CeO₂ and Au layers are synthesized by a pulsed laser deposition (PLD) technique. This physical method permits the synthesis of complex materials of different surface morphologies by changing the nature of the background gas deposition chamber, and allows a robust control of the particles dispersion from discrete nanoparticles as small as 2 nm to formation of a continuous ultra-thin layered or multi-layered film with controlled thickness (from 2 to few hundreds of nm) (Chrisey & Hubler, 1994). An additional crucial characteristic of the PLD is that the stoichiometry of the target is retained in the produced films which is a benefit over other thin film synthesis techniques. Therefore, the morphologies of CeO₂ is systematically investigated by considering three background atmospheres, vacuum, inert (He gas) and oxygen. Such PLD-produced materials are characterized with scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction (XRD) techniques. The first focus of this paper will be on the effect of the surface morphology of CeO₂ support on the microstructural properties of Au. The second focus will be on the CeO₂'s morphology effect with respect to the electronic transfer properties of Au. For that aim, we have chosen the glucose oxidation reaction (GOR) system, a reaction of importance in the field of non-enzymatic glucose sensors or non-enzymatic biofuel cells.

Experimental

Material synthesis

Both CeO₂ and Au nanostructures were synthesized by PLD at room temperature by means of a pulsed KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm, pulse width = 17 ns, and repetition rate = 50 Hz). A pure CeO₂ target (99.99 %, Kurt J. Lesker Co.) was used to deposit CeO₂ using a laser fluence of 4 J cm⁻² and 20, 000 laser pulses onto a carbon paper substrate (CP, Toray). CeO₂ was deposited under four different background gas pressures, namely under vacuum, 10 mTorr of oxygen, 0.5 Torr and 2 Torr of helium to obtain different surface morphologies. Afterwards, onto each obtained morphology of CeO₂, pure gold target (99.99 %, Kurt J. Lesker Co., <http://www.lesker.com>) was ablated and deposited under vacuum (UV) using a laser fluence of 4 J cm⁻² and 50,000 laser pulses. During either Au or CeO₂ deposition, the target-to-substrate distance was set to 50 mm. Prior to deposition, the PLD chamber was evacuated with a turbo pump (2×10^{-5} Torr). Helium or oxygen was subsequently introduced in the deposition chamber. During deposition, the CeO₂ or Au target was continuously rotated and translated in order to obtain a uniform ablation over the entire target surface. A detailed description of the PLD setup is given elsewhere (Irissou *et al.*, 2006). In the present work, the samples are denoted as (CeO₂)_x where x indicates the pressure of background gas. For instance, (CeO₂)_{UV}, (CeO₂)_{0.5THe}, (CeO₂)_{2THe}, and (CeO₂)_{10mTO2} are the CeO₂ samples prepared under vacuum, 0.5 Torr of He, 2 Torr of He and 10 mTorr of O₂, respectively.

Material characterization

The surface morphology of the samples was examined by means of SEM (JEOL, JSM 7401F apparatus). The crystalline structure of all samples was determined by XRD using a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Cu K α source. The diffractometer was operated at 40 kV and 40 mA. All diffractograms were acquired in the Grazing Incidence Diffraction (GID) scan mode with an incident angle of 2°, 2 θ angular step size of 0.05° and acquisition time of 5 seconds per step. The surface composition was studied by XPS via a VG Escalab 220i-XL equipped with an Al K α source (1486.6 eV). The anode was operated at 10 kV and 20 mA. The pass energy of the analyzer was fixed at 20 eV. All samples were analyzed with a spot size of 250 x 1000 μ m located approximately in the center of the samples. A survey spectrum ranging from 0 to 1300 eV was first

acquired and then higher resolution multiplex scan spectra of Au 4f were obtained. Quantification of the elements was carried out with CasaXPS software (Casa Software Ltd.) by fitting the core level spectra after a Shirley background removal. The C 1s core level peak at 284.6 eV, resulting from hydrocarbon contaminants at the surface, was used as an internal reference. All spectra have been recalibrated with respect to the C 1s core level peak of adventitious carbon contamination.

Electrochemical measurements

Prior to the electrochemical measurements, the surfaces of the (CeO₂)/Au working electrodes were cleaned and activated electrochemically by potential cycling in 0.5 M H₂SO₄. The electrochemical properties of the Au electrodes were investigated using cyclic voltammetry (CV) and square-wave voltammetry (SWV) in a deaerated phosphate buffered saline (PBS) solution (pH = 7.2, Sigma-Aldrich, www.sigmaaldrich.com) with glucose (D-(+)-Glucose, ACS reagent grade, Sigma-Aldrich). All the electrochemical measurements were carried out at room temperature using a three compartment electrochemical cell with an Ag/AgCl, 3 M NaCl reference electrode and a platinum coil as a counter electrode. Measurements and data acquisition were conducted with an Autolab potentiostat/galvanostat from Eco Chemie (www.ecochemie.nl).

Results and discussion

Characterization of CeO₂ supports

SEM images corresponding to (CeO₂)_{UV} are reported elsewhere (Moumene *et al.*, 2014). Fig. 1a, b, and c show SEM images of (CeO₂)_{0.5THe}, (CeO₂)_{2THe}, and (CeO₂)_{10mTO2}, respectively deposited on CP substrate. The images demonstrate that irrespective of the processing conditions, the carbon microfibers are densely covered by CeO₂. However, it is evident that the background gas atmosphere affects the morphology of the CeO₂ deposits. CeO₂ film produced in presence of low pressure of He (Fig. 1a) is fashioned into regular segments made of clusters of particles, whereas at higher pressure of He (Fig. 1b), a fluffy-like texture of CeO₂ layer is obtained. On the other hand, CeO₂ film deposited in presence of oxygen is made of a group of lamellae-like structure also constituted of clusters of particles (Fig. 1c). The XRD profiles of the CP/CeO₂ films show the presence of

diffraction peaks (111), (200), (220), and (311) corresponding to the fcc fluorite structure of CeO_2 (JCPDS file 13-1002) (Fig. 1d). The lattice constant of the different CeO_2 samples is close to theoretical calculations (5.411 Å) (Gerward *et al.*, 2005). By using the Debye-Scherrer equation and the most intense (111) diffraction peaks, the average crystallite size was found to range between 7 and 32 nm (Fig. 1e).

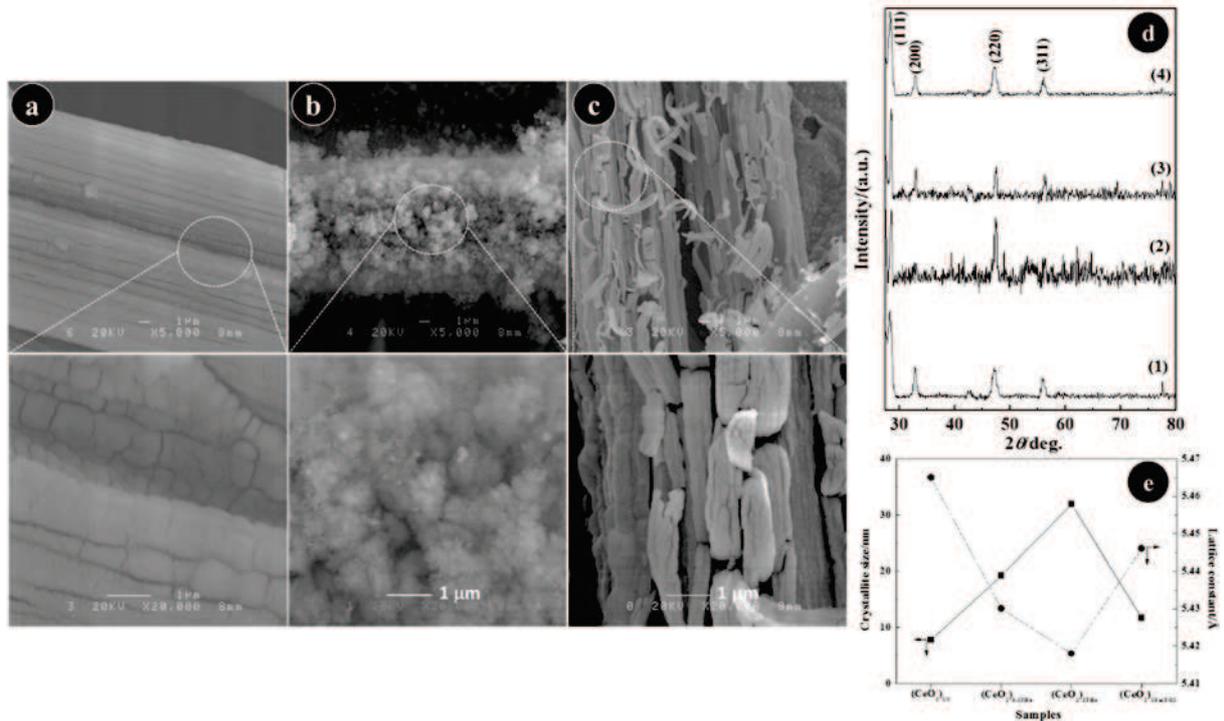


Fig. 1. SEM images at different magnifications of CeO_2 PLD-deposited onto carbon paper: (a) $(\text{CeO}_2)_{0.5THE}$, (b) $(\text{CeO}_2)_{2THE}$, (c) $(\text{CeO}_2)_{10mTO2}$. (d) XRD patterns of CeO_2 deposited onto carbon paper: (1) $(\text{CeO}_2)_{UV}$, (2) $(\text{CeO}_2)_{0.5THE}$, (3) $(\text{CeO}_2)_{2THE}$, (4) $(\text{CeO}_2)_{10mTO2}$. (e) Crystallite size (full squares) and lattice constant (full circles)

Characterization of CeO_2/Au deposits

SEM images of Au deposited onto CeO_2 layers are shown in Fig. 2. These images demonstrate that the ceria morphology strongly affects that of Au. The following observations can be made: (i) Au films deposited onto $(\text{CeO}_2)_{UV}$ possess a surface morphology that is smooth and of closed structure (Fig. 2a). (ii) Au films deposited onto $(\text{CeO}_2)_{0.5THE}$ present a more open and porous surface (Fig. 2b). (iii) This porosity is increased for Au films deposited onto $(\text{CeO}_2)_{2THE}$ where Au particles

gather into highly compacted large grains (Fig. 2c). (iv) Au films deposited onto $(\text{CeO}_2)_{10m\text{TO}_2}$ reveal that the surface of the product is smooth with a topography resembling a jigsaw (Fig. 2d).

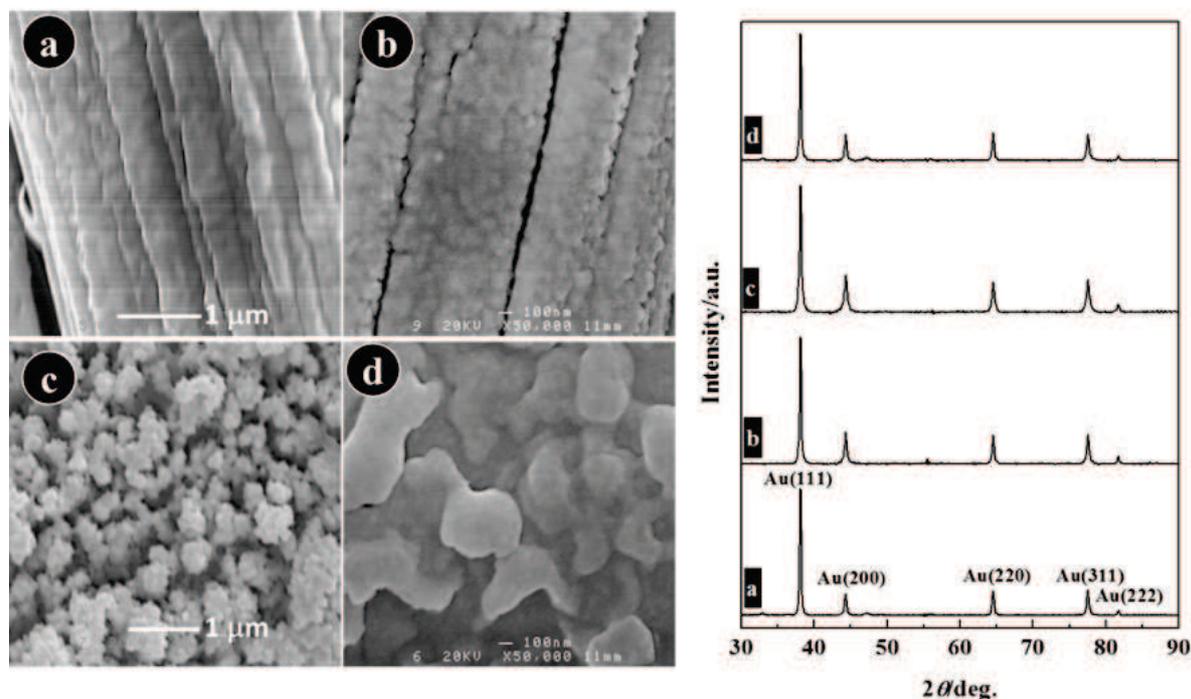


Fig. 2. SEM images (left figure) and XRD patterns (right figure) of Au deposited under vacuum onto various morphologies of CeO_2 supports: (a) $(\text{CeO}_2)_{\text{UV}}/\text{Au}$, (b) $(\text{CeO}_2)_{0.5\text{The}}/\text{Au}$, (c) $(\text{CeO}_2)_{2\text{The}}/\text{Au}$, and (d) $(\text{CeO}_2)_{10m\text{TO}_2}/\text{Au}$.

The relationship between the various deposition parameters (background gas, gas pressure) and the structure of the CeO_2 and Au thin films is extremely complex. It can only be understood by conducting a comprehensive investigation of the plasma expansion dynamics in the PLD deposition conditions leading to the production of the films. The analysis of these modifications is too specialized and is outside the scope of this work. Nevertheless, the obtaining of each morphology is easily reproducible by PLD technique, which is more of our interest in term of electrochemical applications (as can be seen later in this work). The XRD patterns of Au films onto CeO_2 grown under various background gas pressures are shown in Fig. 2 (right figure). The patterns are similar patterns to those of polycrystalline Au, that is to say the diffraction peaks at $2\theta = 38.2^\circ$, 44.4° , 64.6° , 77.5° , and 81.8° corresponding to (111), (200), (220), (311), and (222) reflections, respectively (JCPDF 89-3697). This indicates that only metallic gold is present in all films deposited onto the different CeO_2 samples.

Next, the XPS technique was used to analyze the surface constituent phases and to gain additional information relative to the interaction between the different CeO_2 and Au layers. Fig. 3a shows XPS survey scans of Au deposited onto CeO_2 made under different background gas pressure. In all cases, the spectra present peaks only for Au, C and O. Note that no Ce component is detected at the surface of the $(\text{CeO}_2)/\text{Au}$ materials, which confirms the uniform coating of CeO_2 by Au. In Fig. 3b are reported the high-resolution XPS spectra in the Au 4f region. The spectra display two $4f_{7/2}$ and $4f_{5/2}$ core levels whose maximum intensities are located at binding energies of 84.0 ± 0.1 and 87.7 ± 0.1 eV. The 3.7 ± 0.1 eV energy difference between the $4f_{7/2}$ and $4f_{5/2}$ components is consistent with gold being in the metallic state (Seah *et al.*, 1990). No other chemical states of Au were identified and satisfactory fitting of each core level peak was obtained using only one component with an asymmetric profile. Thus XPS results are in accordance with those of XRD indicating that the chemical state of Au is not affected by the morphology of the ceria support under the conditions of synthesis considered in this work.

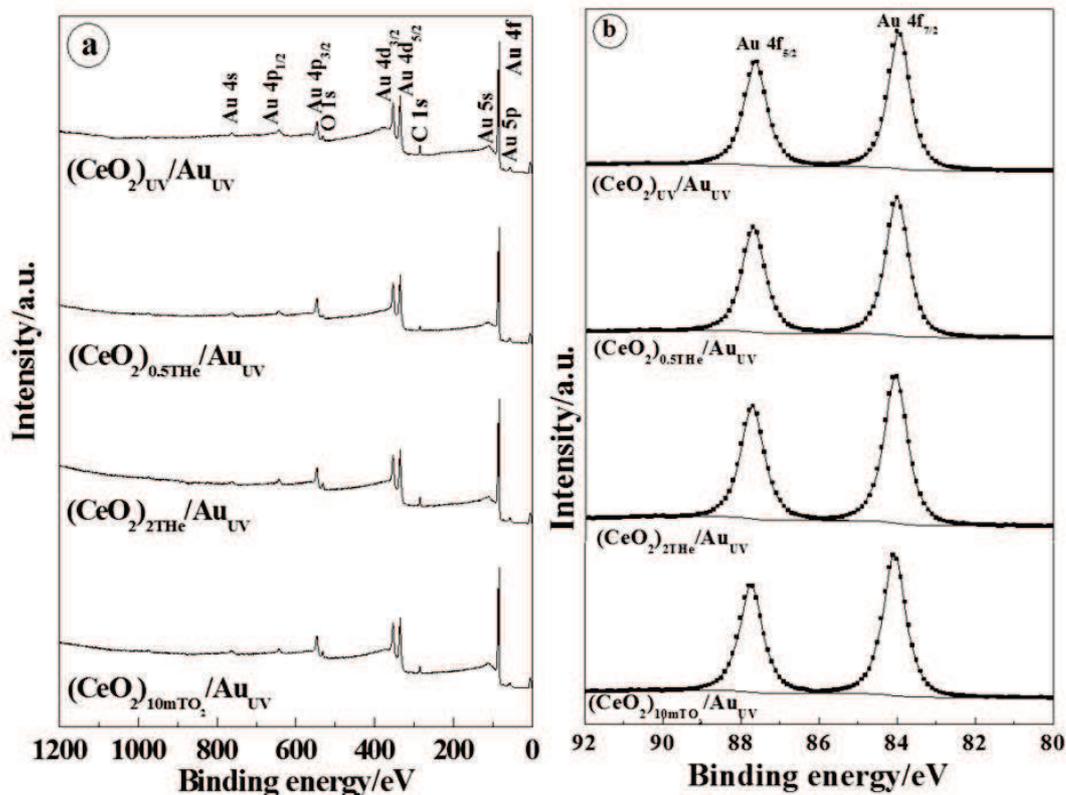


Fig. 3. XPS analysis of $(\text{CeO}_2)/\text{Au}$ samples. (a) Survey spectra and (b) High-resolution XPS spectra in the Au 4f region.

The full width at half maximum (FWHM) of the gold component and the intensity ratio ($I_{Au4f5/2}/I_{Au4f7/2}$) estimated from Fig. 3b are reported in Table 1. An insignificant difference of tenths or even hundredths of eV can be noted in the FWHM of the $4f_{7/2}$ and $4f_{5/2}$ peaks of gold, as well as the intensity ratio ($I_{Au4f5/2}/I_{Au4f7/2}$) was constant for all the samples.

Table 1 XPS parameters extracted from Fig. 3b.

	FWHM (eV)		Intensity ratio
	Au $4f_{5/2}$	Au $4f_{7/2}$	$I_{Au4f5/2}/I_{Au4f7/2}$
$(CeO_2)_{UV}/Au$	0.677	0.627	0.796
$(CeO_2)_{0.5THE}/Au$	0.684	0.670	0.800
$(CeO_2)_{2THE}/Au$	0.701	0.686	0.820
$(CeO_2)_{10mTO2}/Au$	0.689	0.673	0.801

Electroactivity of CeO_2/Au deposits

To assess the influence of the morphology of CeO_2 on the electroactivity of Au, we conducted CVs in 0.5 M H_2SO_4 solution. Figure 4 shows typical CVs recorded with $(CeO_2)_{10mTO2}/Au$ electrodes altogether with CVs of CP/Au and pure Au wire for comparison.

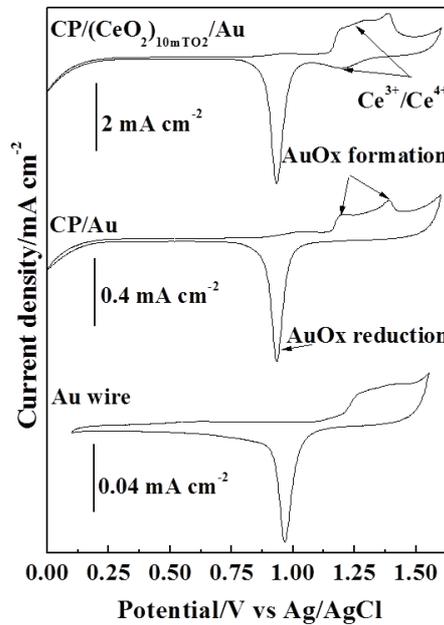


Fig. 4. CVs recorded with 50 mV s^{-1} potential scan rate in a de-aerated solution of 0.5 M H_2SO_4 at Au wire, Au deposited onto carbon paper and Au deposited onto CeO_2 support.

Besides the redox process due to Au oxide formation and reduction, a typical $(\text{CeO}_2)/\text{Au}$ electrode displayed additional oxidation and reduction peaks at 1.27 V and 1.19 V vs Ag/AgCl, respectively. The new redox couple is ascribed to $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ in CeO_2 (Sharma *et al.*, 2011). Furthermore, the $(\text{CeO}_2)/\text{Au}$ electrode showed prominent current densities as compared with the CP/Au electrode or the Au wire. It is thus clear that CeO_2 has conferred to Au an enhanced electronic conductivity. This can be further ascertained with the electroactive surface area (ESA), which can be estimated by integrating the charge consumed for reducing the Au oxides formed in the positive scan by assuming that the reduction of a monolayer of Au oxides requires $400 \mu\text{C cm}^{-2}$ (Angerstein-Kozłowska *et al.*, 1987). Thus determined ESA for various $(\text{CeO}_2)/\text{Au}$ samples synthesized under different processing conditions are reported in Table 2, which shows that higher ESAs were obtained with Au supported by $(\text{CeO}_2)_{0.5\text{THe}}$ and $(\text{CeO}_2)_{10\text{mTO}_2}$. The roughness factor (RF) estimated by dividing the ESA by the geometric area of the electrode is also reported in Table 2. Here too, Au supported by $(\text{CeO}_2)_{0.5\text{THe}}$ and $(\text{CeO}_2)_{10\text{mTO}_2}$ showed RF higher than Au supported by CeO_2 grown in presence of a helium atmosphere.

Table 2 ESA and RF parameters estimated from CVs recorded in 0.5 M H_2SO_4 solution.

Electrode	ESA/cm ²	RF
$(\text{CeO}_2)_{UV}/\text{Au}$	1.22	3.06
$(\text{CeO}_2)_{0.5\text{THe}}/\text{Au}$	4.55	10.88
$(\text{CeO}_2)_{2\text{THe}}/\text{Au}$	1.13	2.77
$(\text{CeO}_2)_{10\text{mTO}_2}/\text{Au}$	4.30	10.64

Electrocatalytic oxidation of glucose by $(\text{CeO}_2)/\text{Au}$ electrodes

The glucose electrooxidation was first compared at the various $(\text{CeO}_2)/\text{Au}$ electrodes in a pH 7.2 PBS solution containing 100 mM of glucose. Figure 5 shows the forward anodic scan taken at a slow scan rate of 2 mV s^{-1} at the various $(\text{CeO}_2)/\text{Au}$ electrodes. All electrodes displayed the typical response of glucose oxidation at Au electrode (Cheng *et al.*, 2010). On the other hand, it is evident that the morphology of the CeO_2 support has greatly affected the anodic current response of Au. This can be seen in Fig. 5b that reports the peak current extracted from Fig. 5a and shows that among all the electrodes, it is the $(\text{CeO}_2)_{10\text{mTO}_2}/\text{Au}$ electrode that delivered the highest peak current value.

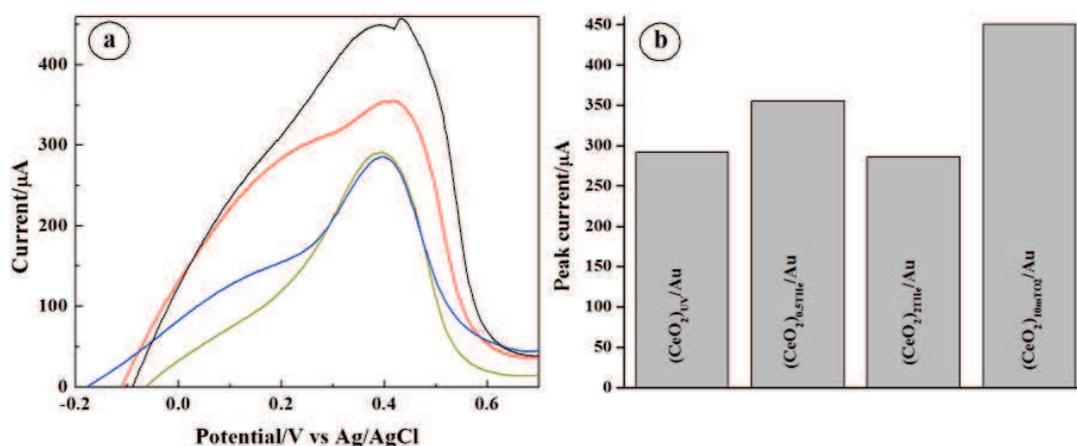


Fig. 5. (a) Voltammetry measurements recorded with 2 mV s^{-1} at the $(\text{CeO}_2)/\text{Au}$ electrodes in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing 100 mM of glucose: (dark yellow line) $(\text{CeO}_2)_{UV}/\text{Au}$, (red line) $(\text{CeO}_2)_{0.5THE}/\text{Au}$, (blue line) $(\text{CeO}_2)_{2THE}/\text{Au}$, (black line) $(\text{CeO}_2)_{10mTO2}/\text{Au}$. (b) Peak current extracted from Fig. 5a.

Subsequently, slow scan cyclic voltammetry with 2 mV s^{-1} was conducted in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing various concentrations of glucose (0.01 mM to 100 mM) at the $(\text{CeO}_2)_{10mTO2}/\text{Au}$ electrode (Fig. 6a). The maximum current (peak current) extracted from Fig. 6a was then plotted against glucose concentration and the corresponding curve is shown in Fig. 6b.

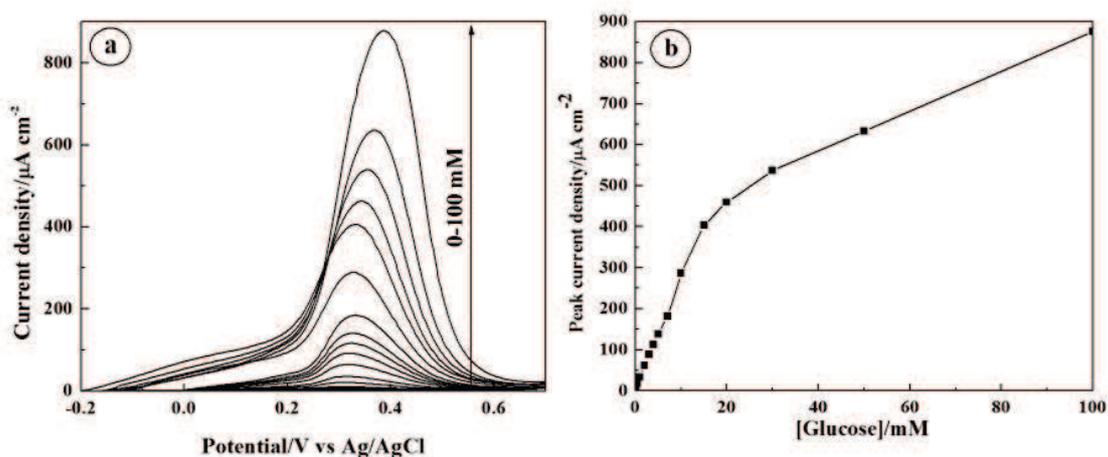


Fig. 6. (a) Voltammetry measurements recorded with 2 mV s^{-1} at the $(\text{CeO}_2)_{10mTO2}/\text{Au}$ electrode in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing glucose concentrations of glucose varying from 0.01 mM to 100 mM. (b) The dependence of the peak current over the whole range of glucose concentration.

It can be seen that the peak current increases as the concentration of glucose increases. The current response varied linearly with glucose concentration from 0.01 mM to 15 mM with a regression equation of $y = 27x + 3.73$ (x: concentration/mM, y: current/ $\mu\text{A cm}^{-2}$) and a correlation coefficient of $R^2 = 0.9978$. The sensitivity was found to be of $27 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ and a low detection limit of $10 \mu\text{M}$.

The SWV technique was also employed to explore possible sensitivity improvements because the technique differentiates between the charging currents and the faradaic process mainly at very low concentrations of the analyte (Lovric, 2005). Figure 7a reports SWVs recorded with an amplitude of 20 mV, a step potential of 1 mV and a frequency of 20 Hz at the $(\text{CeO}_2)_{10\text{mTO}_2}/\text{Au}$ electrode in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing various concentrations of glucose varying from 0.01 mM to 100 mM. The maximum current as function of the glucose concentration is reported in Fig. 7b.

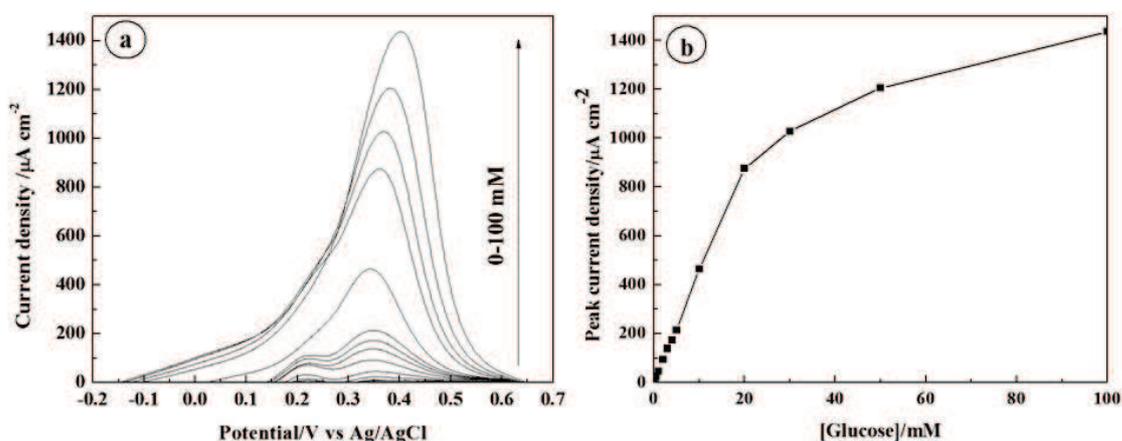


Fig. 7. (a) SWV recorded with an amplitude of 20 mV, a step potential of 1 mV and a frequency of 20 Hz at the $(\text{CeO}_2)_{10\text{mTO}_2}/\text{Au}$ electrode in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing glucose concentrations of glucose varying from 0.01 mM to 100 mM. (b) The dependence of the peak current over the whole range of glucose concentration.

The current response varied linearly with glucose concentration from 0.01 mM to 20 mM with a regression equation of $y = 44.04x + 3.01$ (x: concentration/mM, y: current/ $\mu\text{A cm}^{-2}$) and a correlation coefficient of $R^2 = 0.9990$. The sensitivity was found to be $44 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$, which is far greater than the one obtained by CV and the acquisition time is also much shorter.

The sensitivity and the LOD of some results from Au glucose sensors are summarized in Table 3. For a more exhaustive list, the reader is strongly encouraged to read the comprehensive reviews of Chen *et al.* (2013b) and Wang *et al.* (2013a).

Table 3 List of gold-based non enzymatic glucose sensors

Electrode composition	Sensitivity ($\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$)	LOD (μM)	Ref.
Au film/carbon nanotubes	25	100	(Gougis <i>et al.</i> , 2014c)
AuO _x film/carbon nanotubes	43.6	10	(Gougis <i>et al.</i> , 2014a)
Au Nanocoral	22.6	10	(Cheng <i>et al.</i> , 2010)
Porous Au electrode	16	6	(Cho & Kang, 2007)
Au nanotube arrays	1.13	10	(Zhou <i>et al.</i> , 2009)
Macroporous Au	11.8	0.05	(Li <i>et al.</i> , 2007)
CeO ₂ /Au	44	10	This work

Conclusions

In this work, the pulsed laser deposition method has been employed to synthesize CeO₂/Au nanostructures. As demonstrated by SEM analyses, various morphologies of CeO₂ were successfully grown by changing the background gas pressure, namely, vacuum, helium and oxygen gases. XPS results showed that only metallic Au was present at the surface of all the CeO₂/Au materials, signifying that the CeO₂ support did not affect the electronic structure of Au. Among the electrodes fabricated and based on SWV results, the (CeO₂)_{10mTO2}/Au electrode exhibits the highest electrochemical activity showing a good linear response of the current with glucose concentration over 10 μM to 20 mM, which is far beyond the physiological level (3-8 mM). The best sensitivity for glucose oxidation was estimated to be 44 $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$, whereas the detection limit was observed at 10 μM . This interesting electrochemical activity makes the (CeO₂)_{10mTO2}/Au electrode potentially promising for non-enzymatic glucose electrochemical sensors. Future work will be to simultaneously deposit gold and CeO₂ under various background gas pressures. Such variant of synthesis might lead to a further enhancement in the electrocatalytic activity and sensing of glucose. In addition, it would be interesting from a fundamental point of view to compare the microstructural interactions of co-deposited CeO₂-Au structures to the layer onto layer structures CeO₂/Au developed in this work.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Natural Sciences Engineering Research Council of Canada (NSERC), and the Fonds Québécois pour la Recherche en Nature et Technologie (FQRNT).

Article 4

Simultaneous deposition of cerium oxide and gold nanostructures - characterization and analytical properties toward glucose electrooxidation and sensing

Dépôt simultané d'oxyde de cérium et d'or pour la réalisation de nanostructures - caractérisation et propriétés analytiques envers l'électrooxydation et la détection du glucose.

Auteurs

Maxime Gougis,^a Antonio Pereira,^b Dongling Ma^a and Mohamed Mohamedi^a

^aINRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec, Canada J3X 1S2

^bInstitut Lumière Matière - UMR 5306, Université Claude Bernard Lyon 1, 10 rue Ada Byron, 69622, Villeurbanne cedex, France

Contribution

J'ai effectué la totalité des mesures expérimentales, la synthèse des électrodes, les mesures électrochimiques et toutes les caractérisations (MEB, DRX et SPX) mises à part les analyses MET qui ont été faites conjointement avec un technicien. J'ai également réalisé l'analyse et l'interprétation des résultats. J'ai participé à la rédaction de l'article avec l'aide des autres auteurs.

Publication

RSC Advances, 4 (2014) 39955-39961. DOI: 10.1039/C4RA05374E.

Reçu le 5 juin 2014, accepté le 7 août 2014 et publié en ligne le 8 août 2014.

Résumé traduit

Dans cet article, la synthèse d'un nanocomposite d'oxyde de cérium codéposé avec de l'or par ablation laser à flux croisés en présence d'une faible pression d'oxygène (1.33 Pa) est rapportée

pour la première fois. La structure et la morphologie du codépôt réalisé sur papier carbone ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie photoélectronique de rayons X (SPX), microscope électronique à balayage (MEB) et microscope électronique en transmission (MET). La méthode de dépôt par ablation laser à flux croisés influence les propriétés de l'or, notamment avec la diminution de la taille des cristallites et l'apparition d'or à l'état oxydé (Au^{3+}). En effet, l'analyse SPX montre que l'interaction de CeO_2 avec Au au cours du dépôt induit une redistribution de charge dans les nanoparticules d'oxyde de cérium (Ce^{3+} et Ce^{4+}) et entraîne l'apparition d'espèces Au chargées positivement (Au^{3+}). L'analyse MET révèle que les plans de base des fibres de carbone sont revêtus d'une couche unique de nanoparticules interconnectées tandis que leurs parois extérieures sont recouvertes d'un film ultra-mince (≈ 40 nm d'épaisseur) formé de nanoparticules en colonnes. L'oxydation électrocatalytique du glucose en milieu neutre (avec une solution tampon de phosphate salin de $\text{pH} = 7.2$) a été étudiée par cyclovoltammétrie, chronoampérométrie et voltammétrie à vague carrée. Une sensibilité élevée de $57.5 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ a été obtenue par voltammétrie à vague carrée jusqu'à une concentration de 10 mM de glucose avec une faible limite de détection de 10 μM . Une telle activité électrocatalytique peut être attribuée à la présence d'or sous forme cationique (effet électronique) et à la réduction de la taille des particules d'or (effet de taille). En plus de cette performance analytique intéressante, nous pouvons souligner la faible quantité d'or déposée ($100 \mu\text{g cm}^{-2}$).

Mots clés

Nanostructures d'or, Oxyde de cérium, Dépôt par ablation laser à flux croisés, Capteur de glucose non-enzymatique, Voltammétrie, Voltammétrie à vague carrée

Abstract

Here, we present for the first time Au- CeO_2 nanocomposite synthesized in presence of mild pressure of oxygen (1.33 Pa) by means of the cross-beam laser deposition technique. The deposit was grown on a conductive (current collector) substrate made of a porous network of carbon microfibers. The structure and morphology of the deposit were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). XPS analysis demonstrated that the interaction of Au with CeO_2 during deposition induced charge redistribution in the ceria nanoparticles ($\text{Ce}^{3+,4+}$), resulting in positively charged Au species (Au^{3+}). TEM analysis revealed that the basal planes of the carbon fibers are coated with a monolayer of interconnected nanoparticles, whereas their outer walls are covered with

an ultra-thin film (\approx nm thickness) formed of nanoparticles gathering into columns. The direct electrocatalytic oxidation of glucose in neutral medium such as phosphate buffered saline (pH = 7.2) solution has been investigated with cyclic voltammetry, chronoamperometry and square-wave voltammetry. Sensitivity as high as $57.5 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ up to 10 mM of glucose and a low detection limit of 10 μM were obtained with square-wave voltammetry. Such electrocatalytic activity is due to the presence of cationic gold (electronic effect) and to size reduction of gold particles (size effect). This interesting analytical performance in addition to the low loading of gold ($100 \mu\text{g cm}^{-2}$) makes the laser fabricated Au-CeO₂ nanocomposite electrode potentially promising for glucose fuel cells, assessment of glucose in biological fluids, as well as food and beverage analysis.

Keywords

Gold nanostructures, Cerium oxide, Cross-beam pulsed laser deposition, Enzyme-free glucose sensor, Voltammetry, Square-wave voltammetry

Introduction

Glucose electrooxidation reaction (GER) is very important in implantable fuel cells (Saleh *et al.*, 2012), and in heterogeneous catalysis (Choudhary *et al.*, 2013). As well as the determination of glucose concentrations is vital in clinical applications such as biosensors for diabetes requiring regular measurements of blood glucose levels (Sljukić *et al.*, 2006; Toghil & Compton, 2010; Hou *et al.*, 2012), as well as in food processing and fermentation (Monošík *et al.*, 2012b). Gold is an attractive catalyst for the GER, because of its excellent biological compatibility and of its oxidation potential in neutral and alkaline medium that is more negative compared to the other metals (Pasta *et al.*, 2010), and therefore has been extensively examined (Toghil & Compton, 2010; Wang, 2012; Park *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2013a). Numerous metal oxides are inexpensive, largely available, and environmentally benign and thus are developing as a distinctive class of electrode materials for a broad range of applications such as photoelectrochemical cells and energy storage and conversion devices (Singh *et al.*, 2013; Nuraje *et al.*, 2012; Ren *et al.*, 2012b). Among metal oxides, ceria is one of the cheapest and most abundant rare earth oxides. Hence, nanostructured CeO₂ is one of the very extensively studied in materials applications owing to improvements in the redox properties, oxygen transport properties and surface to volume ratio with reference to the bulk materials (Sun *et al.*, 2012). Combinatorial utilization of Au and CeO₂ materials as composite catalyst toward glucose

GER is rather new. To the best of our knowledge, we were the first to consider this system for this electrochemical reaction. In our recent publication, we reported a single-beam pulsed laser deposition (PLD) of layer onto layer (*lol*) CeO₂/Au nanostructures (Gougis *et al.*, 2014d). Various morphologies of CeO₂ were synthesized under three different background atmospheres, namely, vacuum, inert (He gas) and oxygen gas. The effect of the obtained morphologies (regular segments made of clusters of particles, fluffy-like texture, lamellae-like texture) of the CeO₂ layer on the electroactivity of gold (itself deposited by PLD) towards GER was presented. Among the electrodes fabricated, CeO₂ synthesized in presence of 1.33 Pa of oxygen exhibited the best electrocatalytic supporting properties to Au towards GER with a sensitivity of $44 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$, and a detection limit of $10 \mu\text{M}$ within 0.01 and 10 mM of glucose concentration range. In the present study, we present the synthesis and characterization of simultaneously deposited CeO₂ and Au materials by means of cross-beam pulsed laser deposition (CBPLD) method in presence of 1.33 Pa pressure of oxygen. The objective here is twofold: from a fundamental point of view is to investigate the microstructural interactions of co-deposited CeO₂ and Au as compared with the previously developed *lol* architecture. From a practical point of view is to seek for gold a further enhancement in the electrocatalytic activity and sensing of glucose. XRD, XPS, SEM and TEM techniques were employed to study the structural properties of the Au-CeO₂ composite. Cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry and square-wave voltammetry (SWV) electrochemical techniques were employed to study the activity towards GER conducted in phosphate buffered saline (PBS, pH = 7.2) solution containing glucose concentrations varying from 0.01 mM to 100 mM.

Experimental

Synthesis

Gold and CeO₂ were deposited onto carbon paper (CP, Toray) by CBPLD at room temperature using a pulsed KrF excimer laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$, pulse width = 17 ns, and repetition rate = 50 Hz). A pure polycrystalline Au target (99.99 %, Kurt J. Lesker Co.) and a pure polycrystalline CeO₂ target (99.99 %, Kurt J. Lesker Co.) were used as raw materials for the co-deposition. Prior to laser ablation, the PLD chamber was evacuated with a turbo pump (2×10^{-5} Torr). The fluence was fixed to 4 J cm^{-2} and the target-to-substrate distance was set to 50 mm. The composite Au-CeO₂ was

deposited under 1.33 Pa of oxygen with 20000 laser pulses. The gold loading of about $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ was estimated by weighing the substrate before and after deposition of gold with 20000 laser pulses using a single-beam PLD. During deposition, the Au and CeO₂ targets were continuously rotated and translated in order to obtain a uniform ablation over the entire targets surfaces. A detailed description of the CBPLD setup has been given elsewhere (Tselev *et al.*, 2001).

Material characterization

The morphologies of the Au-CeO₂ structures were observed with SEM (JEOL JSM-6300F operating at 20 kV) and TEM (JEOL JEM-2100F operating at 200 kV). The samples were subjected as produced to SEM and TEM analyses. XPS measurements were carried out via a VG Escalab 220i-XL equipped with an Al K α source (1486.6 eV). The anode was operated at 10 kV and 20 mA and the pass energy of the analyzer was fixed at 20 eV. The samples were analyzed with a spot size of $250 \times 1000 \mu\text{m}$ located approximately in the center of the sample. A survey spectrum ranging from 0 to 1300 eV was first acquired and then higher resolution multiplex scan spectra (Au 4f, Ce 3d, O 1s, and C 1s core levels) were obtained. Quantification of the elements was performed with CasaXPS software version 2.3.15 (Casa Software Ltd.) by fitting the core level spectra to several Pseudo-Voigt functions (sum of Gaussian-Lorentzian function) after a Shirley background removal. The C 1s core level peak at 284.6 eV, resulting from hydrocarbon contaminants at the surface, was used as an internal reference. All spectra have been recalibrated with respect to the C 1s core level peak of adventitious carbon contamination. The crystalline structure of the samples was determined by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Cu K α source. The diffractometer was operated at 40 kV and 40 mA. Diffractograms were carried out in the Grazing Incidence Diffraction (GID) scan mode with an incident angle of 2° and a 2θ angular step size of 0.05° with an acquisition time of 5 s per step.

Electrochemical characterization

Prior to the electrochemical measurements, the surface of the working electrode was cleaned electrochemically by potential cycling in 0.5 M H₂SO₄ (96% purity from Acros Organics). The electrochemical properties of the Au-CeO₂ electrodes were investigated using CV, chronoamperometry and SWV in a deaerated PBS solution (pH = 7.2, Sigma-Aldrich) with glucose (D-(+)-Glucose,

ACS reagent grade, Sigma-Aldrich). All the electrochemical measurements were carried out at room temperature using a three-compartment electrochemical cell with an Ag/AgCl, 3 M KCl reference electrode and a platinum coil as a counter electrode. Measurements and data acquisition were conducted with an Autolab potentiostat/galvanostat from Eco Chemie.

Results and discussion

Structure characterization

Figure 1a is a SEM image at nominal magnification $\times 200$ showing general feature of Au-CeO₂ deposited in presence of 1.33 Pa of oxygen on carbon paper substrate. Images 1b and 1c are at nominal magnifications from $\times 5,000$ to $\times 20,000$ of selected area from the whole sample. The images show an Au-CeO₂ layer of rough morphology fully covering the carbon paper substrate. The corresponding XRD profile of the Au-CeO₂ composite is shown in Fig. 1d.

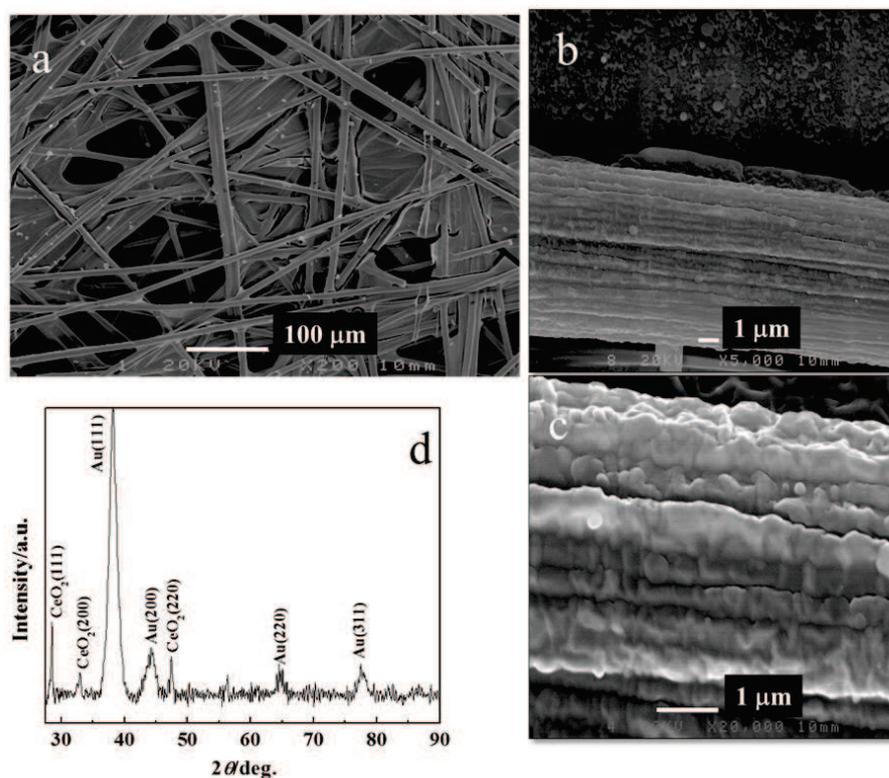


Fig. 1. (a)-(b)-(c) SEM images at increasing magnifications of Au-CeO₂ deposited onto carbon paper by CBPLD under 1.33 Pa of oxygen partial pressure. (d) Corresponding XRD pattern.

The XRD pattern shows peaks corresponding to the (111), (200), (220), and (311) crystallographic planes of the face centered cubic (fcc) gold (JCPDF 89-3697). In addition, the XRD profile exhibits the presence of diffraction peaks (111), (200), and (220) corresponding to the fcc fluorite structure of CeO_2 (JCPDS file 13-1002). By using the Debye-Scherrer equation and the most intense (111) diffraction peak for Au and CeO_2 , the average crystallite sizes was estimated to be 36.9 nm and 6.2 nm for CeO_2 and Au, respectively. The lattice constant of CeO_2 is equal to 5.416 Å (close to theoretical calculations (5.411 Å)), whereas that of gold is of 4.077 Å (close to theoretical calculations (4.080 Å)).

In Figure 2a, is the TEM image taken on one of the microfibrs composing the carbon paper substrate. The high resolution TEM images show that the morphology of Au- CeO_2 deposit is a mixture of an ultra-thin layer made of strongly interconnected nanoparticles along the basal plane of the carbon fiber (Fig. 2b) and a thicker film of about 40 nm of thickness on the outer walls of the carbon fiber (Fig. 2c). A closer look shows that the thicker film assembles into columns of nanoparticles. HR-TEM image of Fig. 2d shows that it is difficult to distinguish between Au and CeO_2 particles. The particle average diameter estimated from Fig. 2d was 5.5 ± 0.8 nm.

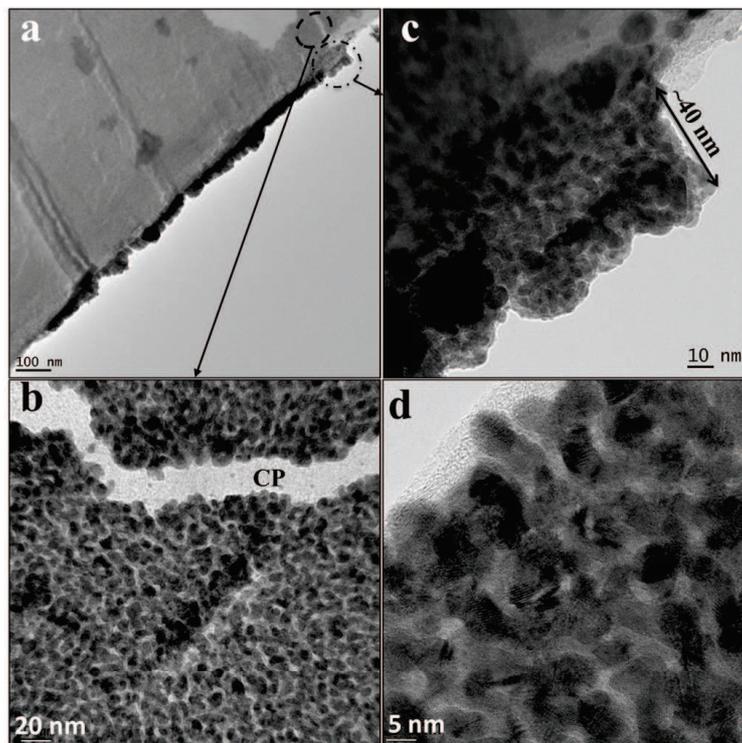


Fig. 2. TEM and HR-TEM analyses of Au- CeO_2 deposited onto carbon paper by CBPLD under 1.33 Pa of oxygen partial pressure.

Afterwards, the XPS technique was employed to examine the surface constituent phases and to obtain further information on the interaction between CeO₂ and Au. The XPS survey (not shown) presented peaks only for C, O, Ce and Au with a surface composition of 31.04, 38.08, 12.16 and 18.71 at.%, respectively. In Fig. 3a is reported the high-resolution XPS Au 4f core level spectrum, which reveals that Au is present in more than one oxidation state. The Au 4f spectrum is composed of two doublets at energies 83.9/87.7 eV and 86/89.6 eV, respectively. The first doublet corresponds to metallic Au⁰ while the second oxidation state can be linked with oxidized Au³⁺ species. Fitting the spectrum with two doublets gave an Au³⁺/Au⁰ ratio of 0.26. Au-CeO₂ composites exhibiting ionized gold have been observed by some researchers (Matolín *et al.*, 2009; Carabineiro *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2014), and it is the first time observed for Au-CeO₂ films prepared by CBPLD technique. The Ce 3d core level XPS spectrum of the Au-CeO₂ composite reported in Fig. 3b consist of three 3d_{5/2}-3d_{3/2} doublets characteristic of Ce⁴⁺ (CeO₂) and two doublets of Ce³⁺ (Matolín *et al.*, 2008). The multiplets are due to spin-orbit coupling energies due to different 4f electron configuration in the final state. The results of Fig. 3 show that cerium oxide was partially reduced. The Ce³⁺/Ce⁴⁺ ratio obtained by calculating sums of areas of the Ce 3d doublets was found equal to 0.07.

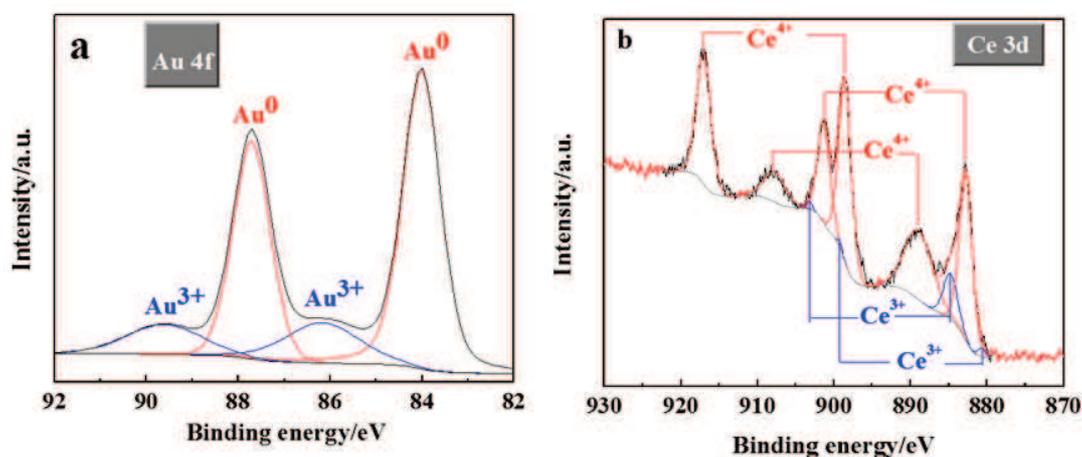


Fig. 3. XPS analysis of Au-CeO₂ deposit. (a) High-resolution XPS spectrum in the Au 4f region and (b) High-resolution XPS spectrum in the Ce 3d region.

Electrochemical and glucose determination studies

The synthesized Au-CeO₂ nanocomposite was first characterised by CV to confirm the typical electrochemical response for Au. Fig. 4a shows the CV profile for Au-CeO₂ in a de-aerated solution

of 0.5 M H_2SO_4 at a scan rate of 50 mV s^{-1} . The voltammetric profile shows the characteristic redox processes due to Au oxide formation within 1.1 V and 1.47 V potential range, and a reduction peak centered at 0.94 V vs Ag/AgCl, which confirm the cleanliness of Au in the synthesized Au-CeO₂ nanocomposite. The electroactive surface area (ESA), estimated by integrating the charge consumed for reducing the Au oxides formed in the positive scan by assuming that the reduction of a monolayer of Au oxides requires $400 \mu\text{C cm}^{-2}$ (Angerstein-Kozłowska *et al.*, 1987), was found equal to 6.03 cm^2 , which is higher than ESA obtained with the lol electrode structure CeO₂/Au (4.30 cm^2) (Gougis *et al.*, 2014d). The glucose electrooxidation was first investigated at the Au-CeO₂ nanocomposite electrode in a pH 7.2 PBS solution containing 100 mM of glucose. Figure 4b shows the CV taken at a slow scan rate of 2 mV s^{-1} (quasi-steady state). The electrode displayed the typical response of glucose oxidation at Au electrode (Cheng *et al.*, 2010). The peak current in the forward scan equals to $674 \mu\text{A}$ that is 1.45 times larger than that delivered by the lol CeO₂/Au electrode ($450.45 \mu\text{A}$) (Gougis *et al.*, 2014d).

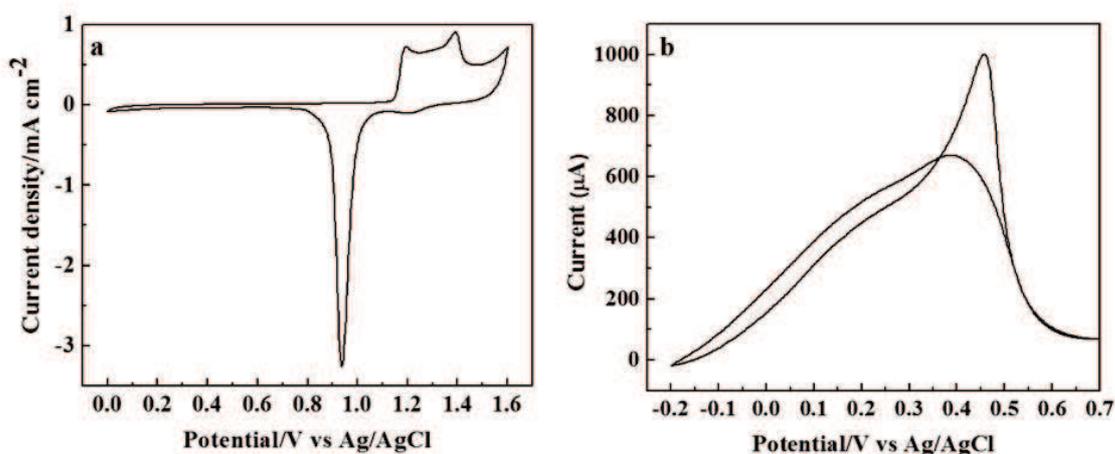


Fig. 4. CVs recorded at Au-CeO₂ electrode in argon-saturated solution of: (a) 0.5 M H_2SO_4 recorded with 50 mV s^{-1} potential scan rate, and (b) 0.01 M PBS (pH = 7.2) containing 100 mM of glucose recorded with 2 mV s^{-1} .

Afterwards, slow scan CV with 2 mV s^{-1} was conducted in argon-saturated PBS solution containing various concentrations of glucose (0.01 mM to 100 mM) at the Au-CeO₂ nanocomposite electrode (Fig. 5a). The maximum current (peak current) extracted from Fig. 5a was then plotted against glucose concentration and the corresponding curve is shown in Fig. 5b. It can be seen that the peak current increases as the concentration of glucose increases. The current response varied linearly with glucose concentration from 0.01 mM to 10 mM with a regression equation of

$y = 26.7x + 4.21$ (x : concentration/mM, y : current/ $\mu\text{A cm}^{-2}$) and a correlation coefficient of $R^2 = 0.9982$. The sensitivity and the low detection limit were found to be of $26.7 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ and $10 \mu\text{M}$, respectively. For glucose concentrations higher than 10 mM , a non-linear dependence was noticed because of the saturation of the active adsorption sites with glucose.

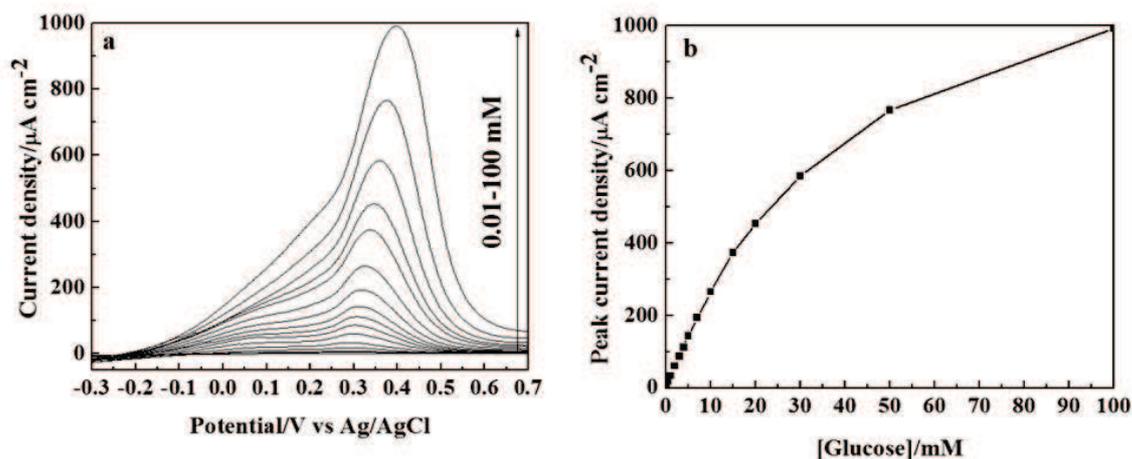


Fig. 5. (a) Voltammetry measurements recorded with 2 mV s^{-1} at the Au-CeO₂ electrode in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing concentrations of glucose varying from 0.01 mM to 100 mM. (b) The dependence of the peak current over the whole range of glucose concentration.

The chronoamperometry was also employed as a detection method. Fig. 6a shows chronoamperometric measurements of glucose using the Au-CeO₂ nanocomposite electrode. This figure represents the current-time profiles obtained by setting the working electrode at $+0.25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ for various concentrations of glucose. The stationary current signals recorded after 60 s depended linearly on glucose concentration up to 10 mM of glucose (Fig. 6b) with a regression equation of $y = 25.2x + 2.86$ (x : concentration/mM, y : current/ $\mu\text{A cm}^{-2}$) and a correlation coefficient of $R^2 = 0.9973$. The sensitivity and the low detection limit were found to be of $25.2 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ and $10 \mu\text{M}$, respectively. These results are almost similar to those obtained with voltammetry.

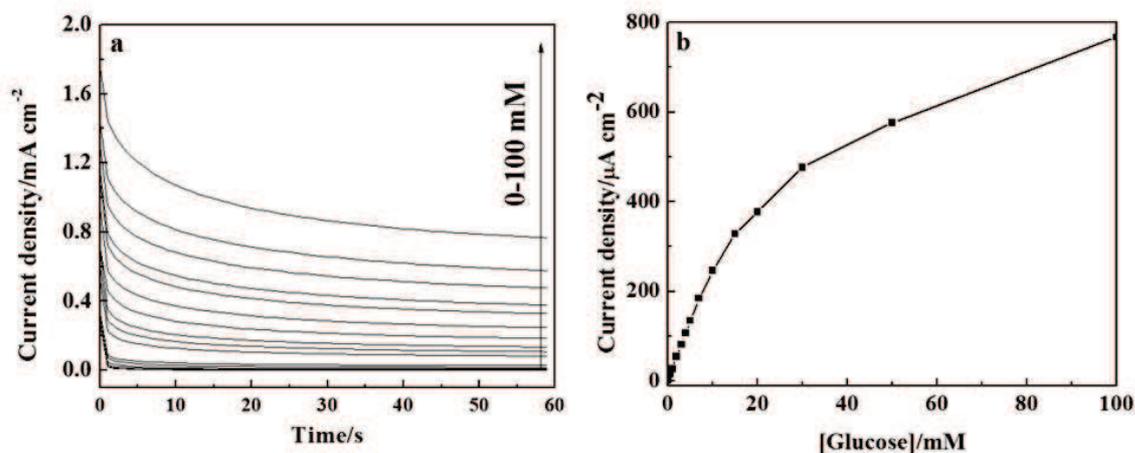


Fig. 6. (a) Chronoamperograms recorded at an applied potential of 0.25 V vs Ag/AgCl, at the Au-CeO₂ electrode in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing concentration of glucose varying from 0 mM to 100 mM. (b) The dependence of the steady-state current density over the whole range of glucose concentration.

Square-wave voltammetric techniques are widely used to improve the electroanalytical parameters for the direct measurements of concentrations, e.g., the lowest limit of detection and the sensitivities. Fig. 7a shows SWV responses recorded with the Au-CeO₂ nanocomposite electrode for various concentrations of glucose under optimized conditions, i.e., frequency of 20 Hz, square-wave amplitude of 20 mV, and step potential of 1 mV. Fig. 7b corresponds to the analytical curve, that is, the dependence of peak current density with glucose concentration for the interval ranged between 0.01 and 100 mM glucose. The current response varied linearly with glucose concentration from 0.01 mM to 10 mM with a regression equation of $y = 57.5x + 8.86$ (x : concentration/mM, y : current/ $\mu\text{A cm}^{-2}$) and a correlation coefficient of $R^2 = 0.9971$. The sensitivity was found to be $57.5 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ and a low detection limit $10 \mu\text{M}$ was obtained. The sensitivity obtained with SWV technique is twice greater than those obtained by CV and chronoamperometry and the acquisition time is also much shorter with the former technique. The linearity from 0 to 10 mM is far beyond the physiological level (3–8 mM). Further work will be performed to study the interference species such uric acid and ascorbic acid in real samples envisaging practical glucose analysis.

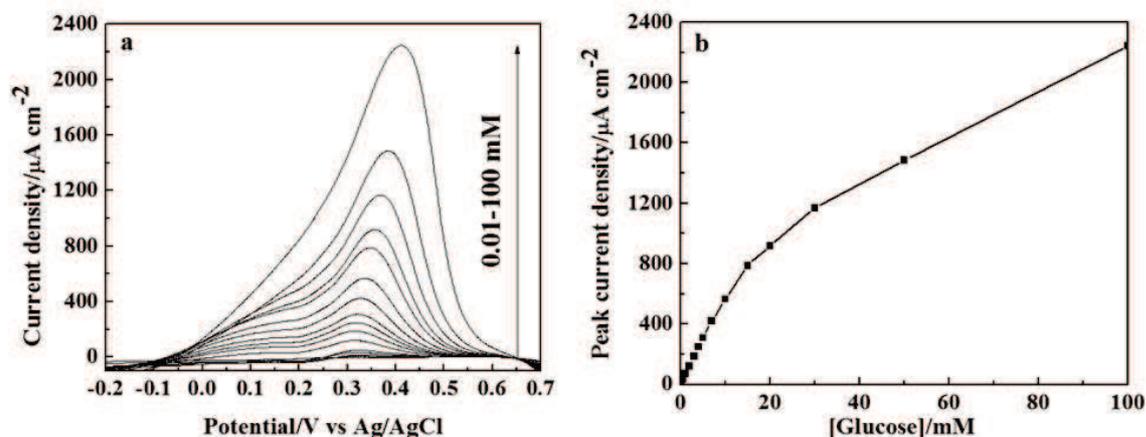


Fig. 7. (a) SWV recorded with an amplitude of 20 mV, a step potential of 1 mV and a frequency of 20 Hz at the Au-CeO₂ electrode in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing concentration of glucose varying from 10 μM to 100 mM. (b) The dependence of the peak current over the whole range of glucose concentration.

Comparison with other laser synthesized Au based electrodes

The PLD technique is one of the most suitable techniques for the synthesis of model materials for fundamental studies because the technique allows a robust control of the morphology, the dimensions and the retaining of the stoichiometry of the target in the deposited film (Chrisley & Hubler, 1994). In addition ultra-low loading together with planar deposition are two other essential characteristics that could make the PLD promising as a future-manufacturing route for on-chip miniaturized biomedical devices including analytical sensors. It is also well known that the method of synthesis enormously affects the performance of a given material. It would therefore be more appropriate to compare the performance of gold-based electrodes produced by the same method of synthesis at least from a fundamental standpoint. Hence, Table 1 compares sensitivities performances obtained by SWV of gold towards glucose with different catalytic supports (carbon paper (CP), carbon nanotubes (CNTs) and CeO₂). In all cases, gold and CeO₂ were synthesized by means of the PLD technique. In light of the results shown in Table 1, it is clear that CeO₂ brings an improved effect to gold vis-à-vis the GER as compared to CP or CNTs supports. Table 1 further shows that within the two architectures of CeO₂ and Au system, the lol architecture delivered an electroactivity of gold toward oxidative sensing of glucose lower than the simultaneously deposited Au-CeO₂ nanocomposite (this work). This shows the importance in the designing of the Au-CeO₂ architecture to fully benefit

from the promoting properties of CeO₂. XPS analysis of the lol CeO₂/Au structure did not show a change in the electronic structure of Au deposited onto the CeO₂ layer in the presence of 1.33 Pa of oxygen (Gougis *et al.*, 2014d). On the contrary, XPS shown in this work revealed that when CeO₂ is simultaneously deposited with Au, the latter is partially oxidized to Au³⁺ and Ce⁴⁺ is moderately reduced to Ce³⁺. It should be noted that we have conducted the co-deposition by CBPLD of Au and CeO₂ under vacuum and under an inert atmosphere of helium gas and no cationic gold was detected by XPS (Figure S1). Thus, it can be expected that PLD deposition in an atmosphere of oxygen would result in the dissociation of O₂ molecules and the production of ionized oxygen, which would react with the gold to form an oxide (Camposo *et al.*, 2001). However, such mechanism was observed only for oxygen pressures higher than 100 mTorr (Gougis *et al.*, 2014a; Irissou *et al.*, 2005). Like this, in the case of CeO₂ and Au co-deposited under 1.33 Pa of oxygen partial pressure, a part of this oxygen dissociates and ionizes with the laser during deposition and there is added ionized oxygen coming from the CeO₂ target. Consequently, the proportion of oxygen is larger during the deposition, which makes possible the occurrence of gold oxide. Therefore, despite that the concentration of Au³⁺ is low, its presence in the co-deposited Au-CeO₂ sample seems to have contributed somewhat to the enhancement of electroactivity towards GER as compared to the CeO₂/Au lol structure. However, the presence of gold ions cannot be solely responsible for the good electrochemical performance of the co-deposited CeO₂-Au nanocomposites. Indeed, there is the size of crystallites of gold, which is another obvious parameter that had a more positive impact on the activity toward GER. This can be understood by looking at Table 1, which summarizes crystallites sizes of gold determined by XRD with different catalyst supports and electrodes structures.

Table 1 Comparison of the sensitivity and crystallite size of various gold-based electrodes structures

Electrode structure	Sensitivity ($\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$)	Crystallite size (nm)	References
CP/Au	3.6 (Figure S3a)	34.8 (Figure S3b)	-
CNT/Au	25	20-35	(Gougis <i>et al.</i> , 2014c)
CNT/AuO _x	43.6	12-20	(Gougis <i>et al.</i> , 2014a)
CeO ₂ /Au (<i>lol</i>)	44	37.86	(Gougis <i>et al.</i> , 2014d)
Au-CeO ₂	57.5	6.2	This work

As it can be seen, co-deposition of CeO₂ with Au yielded crystallites sizes of the later far much smaller than in other electrodes structures. This indicates that CeO₂ affects the dispersion quality of Au nanoparticles. We have conducted control syntheses by co-depositing Au and CeO₂ by CBPLD under vacuum or inert gas (He) and obtained an average crystallites size for Au of 8 nm and 6 nm, respectively (Figure S2). Therefore, small crystallites sizes of Au are only obtained when CeO₂

and Au are simultaneously deposited irrespective of the background atmosphere in the deposition chamber. It is known that as the grain size is reduced, the reactive sites are increased and exhibit enhanced catalytic activity (van Hardeveld & Hartog, 1972). Further significant improvement of the Au-CeO₂ electrode is that it contains less amount of Au (100 μg cm⁻²) as compared to the CeO₂/Au lol architecture (265 μg cm⁻²), which is appealing for commercial applications considering the cost of gold.

Conclusion

The CBPLD method is employed to synthesize for the first time Au-CeO₂ nanocomposite on a substrate made of a porous network of carbon microfibers. The synthesis was performed in a presence of a mild pressure of oxygen (1.33 Pa) in the deposition chamber. TEM analysis showed that the basal planes of the carbon fibers were coated with monolayer of strongly interconnected nanoparticles, whereas their outer walls were coated with an ultra-thin film (~40 nm) formed of nanoparticles assembling into columns. Ceria particles possessed Ce both in the 3+ and 4+ oxidation states as detected by XPS with the former being in very low concentration. The gold deposit exhibited a polycrystalline structure and revealed a low concentration of Au³⁺ ions. These results suggest that the interaction of Au with CeO₂ in presence of oxygen involves charge redistribution in the ceria nanoparticles, resulting in positively charged Au species. The analytical application of such composites towards oxidation and detection of glucose was conducted using CV, chronoamperometry and SWV techniques. A sensitivity as high as 57.5 μA cm⁻² mM⁻¹ was obtained with SWV up to 10 mM of glucose and a low detection limit of 10 μM. This performance constitutes a very good enhancement as compared with the layer onto layer Au/CeO₂ architecture and carbon support-based gold electrodes due to the presence of cationic gold (electronic effect) and to size reduction of gold particles (size effect). This interesting analytical performance makes the laser fabricated Au-CeO₂ nanocomposite electrode potentially promising for glucose fuel cells, biomedical analysis (assessment of glucose in biological fluids, such as blood, saliva, sweat, urine, and serum), as well as food and beverage analysis.

Acknowledgement

This work was financially supported by the Natural Sciences Engineering Research Council of Canada (NSERC), and the Fonds Québécois pour la Recherche en Nature et Technologie (FQRNT).

Supporting informations

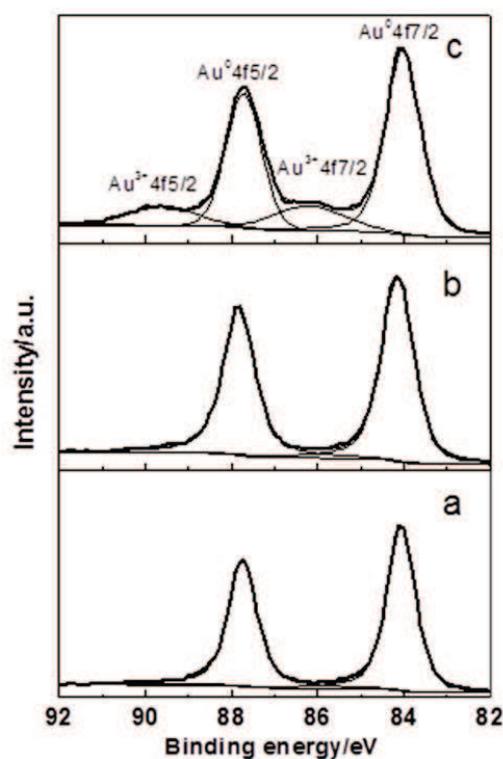


Figure S1: High-resolution XPS spectra in the Au 4f region of PLD codeposited gold with ceria: (a) under vacuum, (b) under 0.5 Torr of He, and (c) under 10 mTorr of O₂.

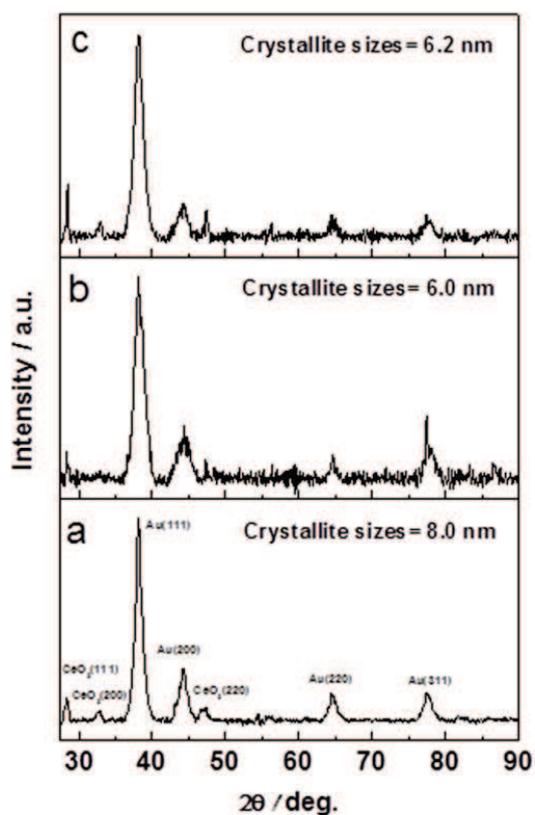


Figure S2: XRD patterns of PLD codeposited gold with ceria: (a) under vacuum, (b) under 0.5 Torr of He, and (c) under 10 mTorr of O₂.

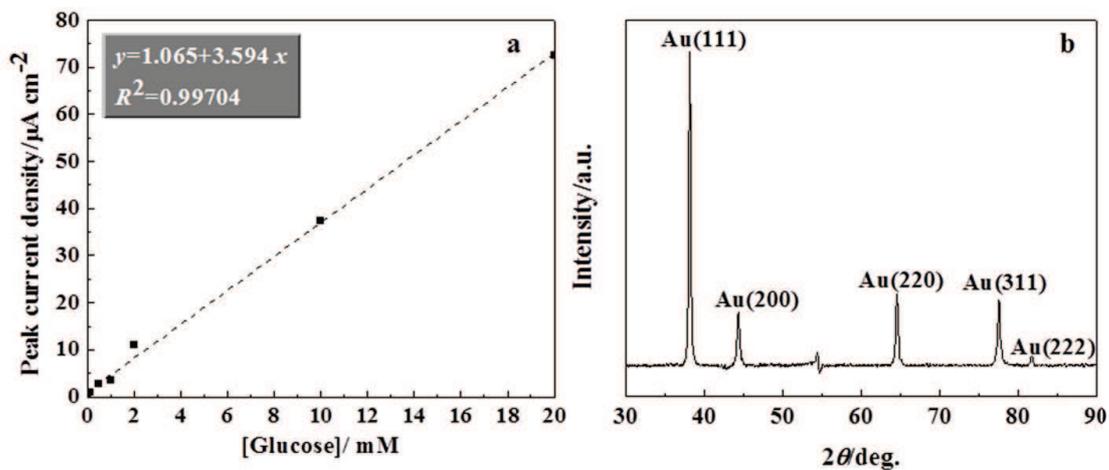


Figure S3: PLD deposited gold with 10000 pulses under vacuum onto carbon paper. (a) The linearity domain of the peak current density of voltammetry measurements recorded with 2 mV s^{-1} in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing concentrations of glucose varying from 0.1 mM to 20 mM and (b) XRD pattern.

A linear relationship with a regression equation of $y = 1.07x + 3.59$ (x : concentration/mM, y : current/ $\mu\text{A cm}^{-2}$) and a correlation coefficient of $R^2 = 0.9970$ was observed from 10 μM to 20 mM (Fig. S3a). The sensitivity was found to be $30.8 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ with a detection limit of 100 μM .

Article 5

Thin film tungsten oxide as novel catalyst support for gold toward glucose oxidation and sensing in neutral medium

Film mince d'oxyde de tungstène en tant que nouveau support de catalyseur d'or pour l'oxydation et la détection du glucose en milieu neutre.

Auteurs

Maxime Gougis, Dongling Ma and Mohamed Mohamedi

INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec, Canada J3X 1S2

Contribution

J'ai effectué la totalité des mesures expérimentales, la synthèse des électrodes, les mesures électrochimiques et toutes les caractérisations (MEB, DRX, microspectroscopie Raman et SPX) mises à part les analyses MET qui ont été faites conjointement avec un technicien. J'ai également réalisé l'analyse et l'interprétation des résultats. J'ai participé à la rédaction de l'article avec l'aide des autres auteurs.

Publication

International Journal of Nanomedicine, accepté.

Résumé traduit

Dans ce travail, nous rapportons pour la première fois l'utilisation de WO_x comme support de catalyseur pour l'or pour l'électrooxydation directe du glucose. Les électrodes nanostructurées de WO_x/Au ont été synthétisées par ablation laser. La microspectroscopie Raman et la microscopie électronique en transmission (MET) ont montré que le film mince de WO_x est amorphe et constitué

de particules ultrafines de dimensions sub-nanométriques. D'autre part, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie photoélectronique de rayons X (SPX) ont révélé que seulement de l'or métallique était présent à la surface du composite WO_x/Au, ce qui suggère que le support de WO_x n'a pas modifié la structure électronique de Au. L'oxydation électrocatalytique directe du glucose en milieu neutre, dans une solution tampon de phosphate salin (pH = 7.2), a été étudiée par voltammétrie cyclique, chronoampérométrie et voltammétrie à vague carrée. Une grande sensibilité de 65,7 $\mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ a été obtenue par voltammétrie à vague carrée jusqu'à 10 mM de glucose et avec une faible limite de détection de 10 μM . Cette performance analytique intéressante rend l'électrode de WO_x/Au fabriquée par ablation laser potentiellement prometteuse pour les piles à combustible de glucose, les analyses biomédicales telles que l'évaluation de la concentration de glucose dans les liquides biologiques, ainsi que pour les analyses des aliments et des boissons.

Mots clés

Or, Oxyde de cérium, Nanostructures, Dépôt par ablation laser, Détection et oxydation du glucose, Film mince

Abstract

In this work, we report for the first time the use of WO_x as catalyst support for gold towards the direct electrooxidation of glucose. The nanostructured WO_x/Au electrodes were synthesized by means of laser ablation technique. Both micro-Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) showed that the produced WO_x thin film is amorphous and made of ultra-fine particles of sub-nanometer sizes. Whereas, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that only metallic Au was present at the surface of the WO_x/Au composite, suggesting that the WO_x support did not alter the electronic structure of Au. The direct electrocatalytic oxidation of glucose in neutral medium such as phosphate buffered saline (pH = 7.2) solution has been investigated with cyclic voltammetry, chronoamperometry and square-wave voltammetry. Sensitivity as high as 65.7 $\mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ up to 10 mM of glucose and a low detection limit of 10 μM were obtained with square-wave voltammetry. This interesting analytical performance makes the laser fabricated WO_x/Au electrode potentially promising for glucose fuel cells, biomedical analysis as the evaluation of glucose concentration in biological fluids, as well as food and beverage analysis.

Keywords

Gold, Tungsten oxide, Nanostructures, Pulsed laser deposition, Glucose oxidation and sensing, Thin film

Introduction

Owing to their abundance, low cost and environmental friendliness several metal oxides (MOx) (TiOx, WOx, MnOx, MoOx, SnOx and CeO₂) have wide applications in various electrochemical technologies such as polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) (Zhang *et al.*, 2014), photoelectrochemical cells (Singh *et al.*, 2013; Nuraje *et al.*, 2012), and energy storage devices (Ren *et al.*, 2012b). Indeed, MOx exist as a high oxidative state and are difficult to further lose electrons to be oxidized, which makes them more resistant to corrosion in electrochemical environments such as these of PEFCs compared with carbon (Zhang *et al.*, 2014). They can perform as supports to improve catalyst dispersion and its durability against sintering and particles aggregation. MOx can also promote certain electrocatalytic reactions via electronic effect or even function as co-catalysts via a bifunctional mechanism. In addition, several MOx possess high isoelectric point (IEP > 9) and can be helpful to immobilize through electrostatic interactions enzymes with low IEP, which helps to retain the bioactivity of the enzyme, an important issue for mediator free enzymatic electrodes for biological fuel cells (Bellino & Soler-Illia, 2014). The glucose electrooxidation reaction (GER) has generated much interest over the years (Pasta *et al.*, 2010). It has been extensively studied for applications in glucose–oxygen fuel cells (Cosnier *et al.*, 2014), as well as the determination of glucose concentrations is vital in clinical applications such as biosensors for diabetes requiring regular measurements of blood glucose levels (Chen *et al.*, 2013a), or in food processing and fermentation (Monošík *et al.*, 2012b). Gold is an attractive metal for the GER, because of its biological compatibility and its oxidation potential in neutral and alkaline medium is more negative compared to the other metals and therefore has been extensively examined (Zhang, 2013). However, improved sensitivity associated to cost is needed for applying Au as an effective catalyst for the GER. In order to overcome these problems, numerous approaches were sought towards the use of nanostructured Au in electrodes in recent years. More recent promising approaches include, Au nanoparticle-modified glassy carbon electrodes (Ben Aoun, 2013), Au Nanoparticles/Polyaniline Composites (Guerra-Balcázar *et al.*, 2011), nanoporous gold surfaces (Seo & Kim, 2010), gold nanostructures on phosphorus do-

ped diamond-like carbon surfaces (Liu *et al.*, 2012), ordered gold nanowires fabricated by employing anodic aluminum oxide (AAO) templates in combination with direct electrodeposition (Wang *et al.*, 2013b), carbon nanotubes (CNTs) coated with gold nanoparticles (Sebez *et al.*, 2012; Gougis *et al.*, 2014c,a), and anodic fabrication of nanoporous gold films from pure gold in oxalic acid (Xu *et al.*, 2013). In our previous publications, we reported the electrocatalytic performance towards GER of gold nanoparticles when combined with CeO₂ (Gougis *et al.*, 2014b,d). As compared to gold nanoparticles supported by carbon nanotubes, the Au-CeO₂ system was much more performing in term of glucose oxidation and sensing in neutral medium such as phosphate buffered saline (PBS, pH = 7.2) solution. Sensitivity as high as 57.5 $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ up to 10 mM of glucose (far beyond the physiological level 3–8 mM) and a low detection limit of 10 μM were obtained. Tungsten oxide (WO_x) is another material that is of great interest due to its application to several devices such as photoelectrochromic ‘smart’ windows, optical devices, gas/humidity sensors, photocatalysts (Santato *et al.*, 2001; Granqvist, 2000; Baeck *et al.*, 2003; Solis *et al.*, 2001; Qu & Wlodarski, 2000), and others like electrocatalyst support in PEFCs (Zhang *et al.*, 2014), anode for lithium ion batteries (Yoon *et al.*, 2011a) or as a material electrode for supercapacitors (Yoon *et al.*, 2011b).

To the best of our knowledge, WO_x has never been investigated as electrode material towards glucose oxidation or sensing. WO_x alone is not active towards GER, it can be however an efficient catalyst support for gold nanoparticles. This work is thus the first to investigate and demonstrate the supporting electrocatalytic properties of WO_x for gold towards GER yielding a high detection sensitivity of glucose. Both WO_x and Au are synthesized using the pulsed laser deposition (PLD) technique. WO_x is first produced onto an electrically conductive and porous carbon paper substrate, CP (the current collector), which is the type of carbon paper used in several electrochemical devices. Afterward gold nanoparticles are deposited onto WO_x. Such synthesized materials are first characterized with field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), micro-Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy (TEM). Next, the electroactivity and sensing properties of the WO_x/Au system are investigated by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry and square-wave voltammetry (SWV) electrochemical techniques in phosphate buffered saline (PBS, pH = 7.2) solution containing glucose concentrations varying from 10 μM to 100 mM.

Material and methods

Material synthesis

Both WO_x and Au nanostructures were synthesized with PLD at room temperature by means of a pulsed KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm, pulse width = 17 ns, and repetition rate = 50 Hz) and a laser fluence of 4 J cm⁻². A pure W target (99.95 %, Kurt J. Lesker Co.) was ablated under 10 mTorr of oxygen and 20,000 laser pulses were used to deposit WO_x onto a carbon paper substrate (CP, Toray). Subsequently, gold was deposited under vacuum on WO_x by ablating a pure polycrystalline Au target (99.99 %, Kurt J. Lesker Co.) with 50,000 laser pulses. Before deposition, the PLD chamber was evacuated with a turbo pump (2×10^{-5} Torr). In all cases, the target-to-substrate distance was set to 5 cm. During deposition, the target was continuously rotated and translated so as to attain a uniform ablation over the whole target surface. A detailed description of the PLD setup and its working principle can be found elsewhere (Chrissey & Hubler, 1994).

Material characterization

The morphologies of the WO_x and WO_x/Au structures were examined by means of FE-SEM (JEOL-JSM- 7600F) and TEM (JEOL-JEM-2100F operating at 200kV). The surface composition was studied by XPS via a VG Escalab 220i-XL equipped with an Al K α source (1486.6eV). The anode was operated at 10kV and 20 mA. The pass energy of the analyzer was fixed at 20 eV. All samples were analyzed with a spot size of 250 μ m x 1000 μ m located approximately in the centre of the samples. A survey spectrum ranging from 0 to 1300 eV was first acquired and then higher resolution multiplex scan spectra of W 4f and Au 4f were obtained. Quantification of the elements was carried out with CasaXPS software (Casa Software Ltd.) by fitting the core level spectra after a Shirley background removal. The C 1s core level peak at 284.6 eV, resulting from hydrocarbon contaminants at the surface, was used as an internal reference. All spectra have been recalibrated with respect to the C 1s core level peak of adventitious carbon contamination. The crystalline structure of all samples was determined by XRD using a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Cu K α source. The diffractometer was operated at 40 kV and 40 mA. All diffractograms were acquired in the grazing incidence diffraction (GID) scan mode with an incident angle of 2°, 2 θ angular step size of 0.05° and acquisition time of 5 s per step. Micro-Raman spectroscopy was performed using the

514.5 nm (2.41 eV) laser radiation of an Ar⁺ laser with a circular polarization. The laser beam was focused onto the sample to a spot size of 1 μm in diameter (micro-Raman spectroscopy, Renishaw Imaging Microscope WireTM).

Electrochemical measurements

Before the electrochemical measurements, the surface of the WO_x/Au working electrode was cleaned electrochemically by potential cycling in 0.5 M H₂SO₄. The electrochemical properties of the Au electrodes were investigated using CV, chronoamperometry and SWV in a deaerated phosphate buffered saline (PBS) solution (pH 7.2, Sigma–Aldrich) with glucose (D-(+)-glucose, ACS reagent grade, Sigma–Aldrich). All the electrochemical measurements were conducted at room temperature using a three-compartment electrochemical cell with an Ag/AgCl, 3 M KCl reference electrode and a platinum coil as a counter electrode. Measurements and data acquisition were conducted with an Autolab potentiostat/galvanostat from Eco Chemie.

Results and discussion

Characterization of tungsten oxide

Figures 1a and 1b are FESEM images at nominal magnification of x5,000 and x100,000 of WO_x deposited in presence of 10 mTorr of oxygen on the carbon microfibers constituting the CP substrate. The images show a WO_x layer of rough morphology. Raman spectroscopy is a powerful tool for phase and structural analysis of materials. Micro-Raman spectrum of tungsten oxide films deposited onto CP shown in Fig. 1c, is the typical signal of amorphous tungsten oxide (Boulova & Lucazeau, 2002) and is similar to those of WO_x deposited by PLD at 4.5 mTorr of oxygen pressure using sintered WO₃ as the ablated target (Lethy *et al.*, 2008), or to WO_x deposited using W target in an oxidizing atmosphere (at 75 mTorr of dry air) (Di Fonzo *et al.*, 2006). The spectrum shows three broad features in the 100-300 cm⁻¹, 300-550 cm⁻¹, and 550-1000 cm⁻¹ regions. The Raman band at 210 cm⁻¹ corresponds to W⁵⁺-W⁵⁺ vibrations and are expected in partially reduced WO_{3-x} phases (Cross & Parkin, 2003; Lee *et al.*, 1999). The Raman bands at 275 cm⁻¹ and 430-440 cm⁻¹ correspond to the deformation vibrations of (O-W-O) bonds and the band in 800 cm⁻¹ corresponds

to the stretching vibrations of W-O bonds (Ingham *et al.*, 2005; Pfeifer *et al.*, 1995). It should be noted that XRD (not shown) did not show any peak related to metallic W. The XPS wide survey spectrum (Supplementary data, Figure S1) of the synthesized WO_x on CP revealed the presence of only C, W and O with a surface composition of 33.47, 20.79, and 45.73 at%, respectively. Fig. 1d shows the high-resolution XPS spectrum of the W 4f region, which indicates that W species in the tungsten oxide film showed three oxidation states. The W 4f level of the sample can be deconvoluted into three doublets. The first one had the W 4f_{7/2} line at a binding energy (BE) of 35.89 eV, which is assigned to W⁶⁺ species; the second doublet with the W 4f_{7/2} line at 33.51 eV, ascribed to W⁵⁺ species, and the third doublet had a lower BE with the W 4f_{7/2} at 32.42 eV corresponding to W⁴⁺ species (Green *et al.*, 2011). The broad peak located around 40 eV is attributed to W 5p_{3/2}. These three oxidations states are the typical oxidation states found in W₁₈O₄₉ compound (De Angelis & Schiavello, 1977). The percentages of W⁶⁺, W⁵⁺ and W⁴⁺ species were 33.0, 50.8 and 16.2 at%, respectively.

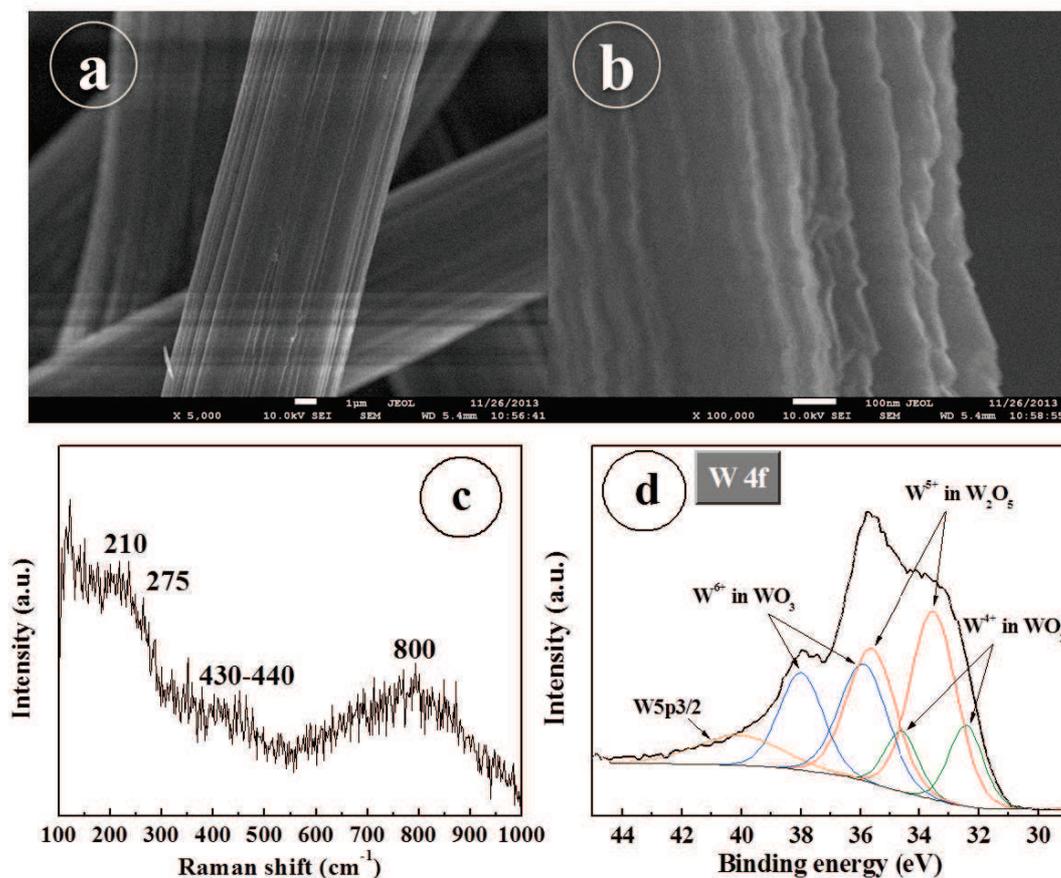


Fig. 1. WO_x deposited by PLD onto carbon paper substrate. (a-b) FESEM images. (c) Micro Raman spectrum. (d) High-resolution XPS spectrum of the W 4f region.

TEM (Fig. 2a, 2b) and high resolution (HR)-TEM (Fig. 2c, 2d) images show that the WO_x deposit is a film made of ultra-fine nanoparticles of sub-nanometer size. In addition, a fully amorphous microstructure without any crystalline feature can be confirmed for the WO_x deposit, according to the selected-area electron diffraction (SAED) pattern (Fig. 2e), which shows large and diffusive central spot indicative of the presence of an amorphous WO_x phase, which is in agreement with Raman observations.

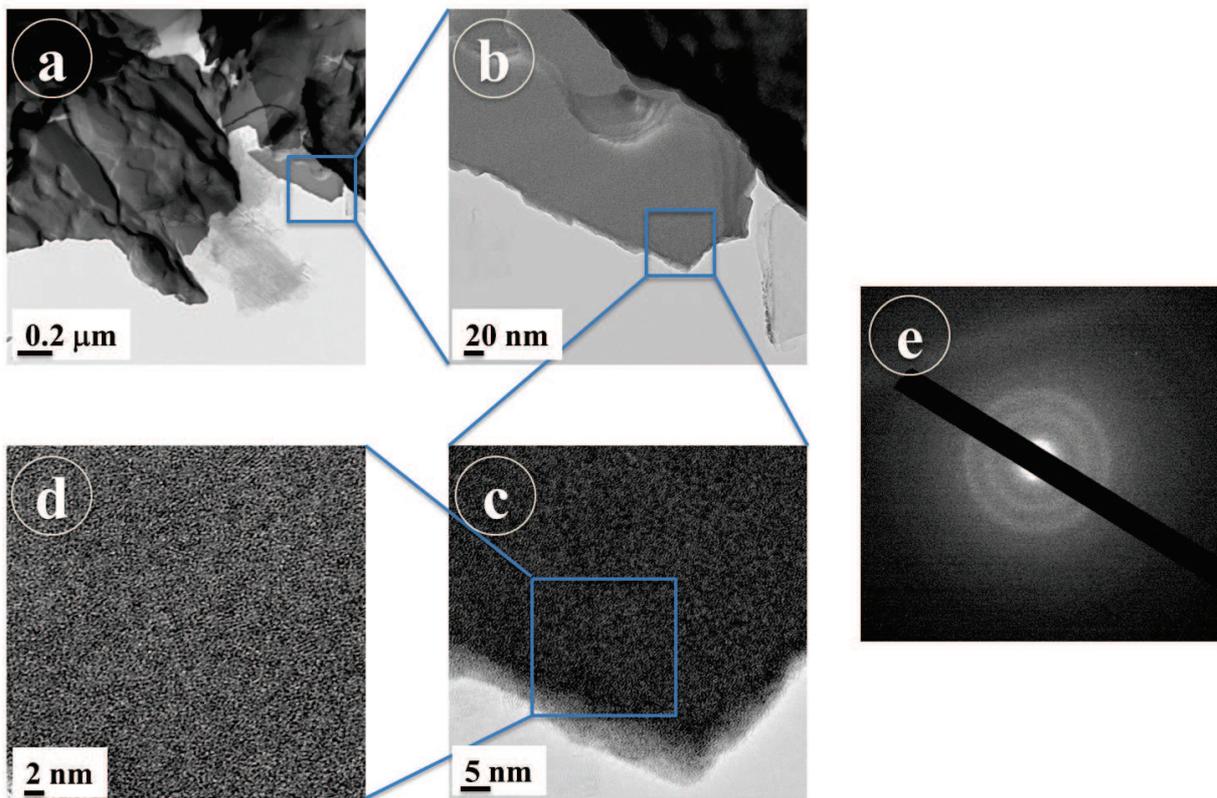


Fig. 2. (a-b) TEM and (c-d) HR-TEM analyses WO_x deposited by PLD onto carbon paper substrate. (e) SAED pattern.

Characterization of WO_x/Au

Figure 3 shows typical FESEM images at increasing magnifications of the Au film grown onto WO_x . The Au film is shaped into ordered segments made of clusters of particles.

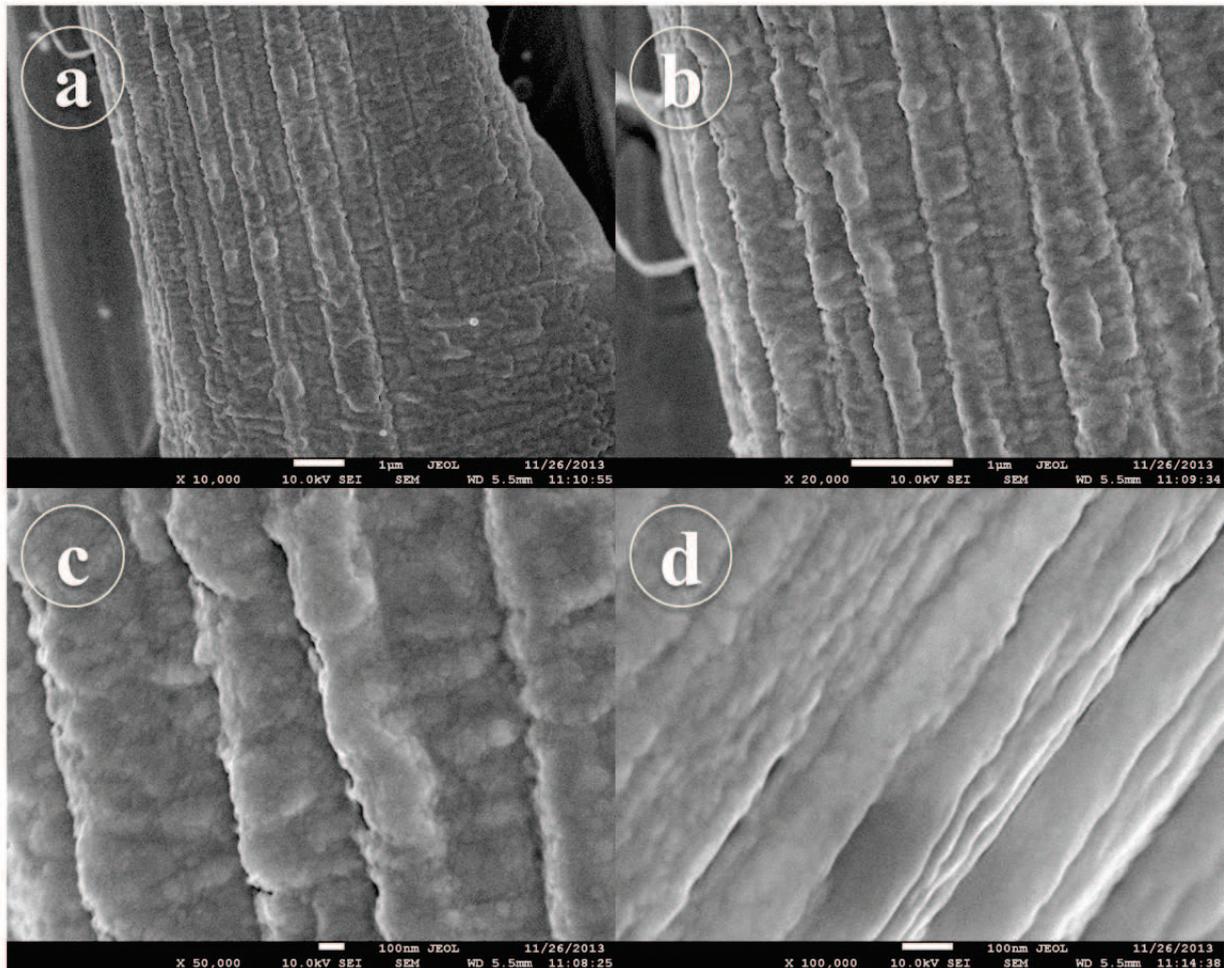


Fig. 3. FESEM images at increasing magnification of gold deposited by PLD with 50000 laser pulses onto WO_x .

The XRD profile shown in Fig. 4a does not reveal peaks related to W. The diffractograms is similar to that of polycrystalline Au, that is to say the diffraction peaks at $2\theta = 38.2^\circ$, 44.4° , 64.6° , 77.6° , and 81.7° corresponding to (111), (200), (220), (311), and (222) reflections, respectively (JCPDF 89-3697). This indicates that only metallic gold is present. By using the Debye-Scherrer equation and the most intense (111) diffraction peak for Au, the average crystallite sizes was estimated to be 36 nm, whereas the lattice constant is equal to 4.080 \AA close to theoretical calculations.

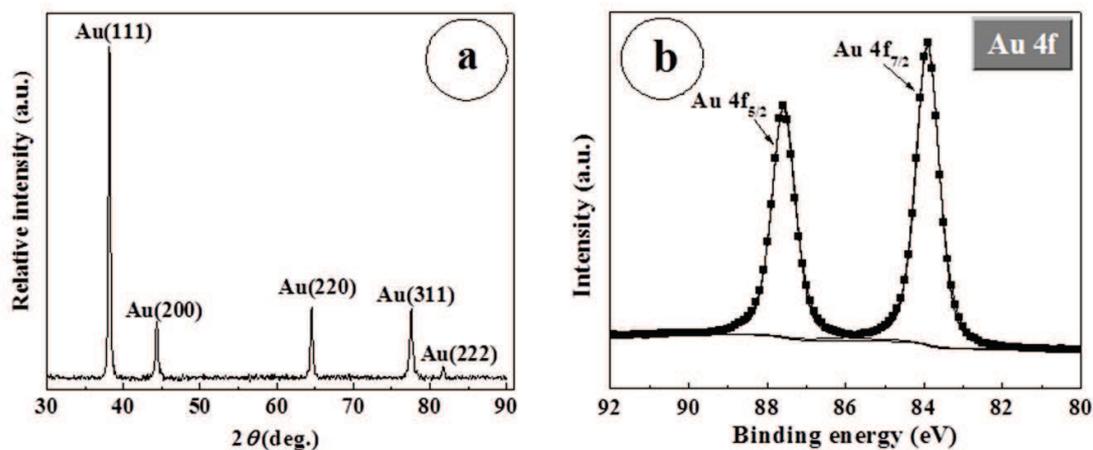


Fig. 4. (a) XRD and (b) High-resolution XPS spectrum of the Au 4f region of PLD deposited gold with 50000 laser pulses onto WO_x.

XPS survey scan (Figure S2) of Au deposited onto WO_x presents peaks only for Au, C and O with a surface composition of 40.1, 48.1 and 11.8 at%, respectively. Note that no W component is detected at the surface of the WO_x/Au sample, which confirms the uniform coating of WO_x by gold. High-resolution XPS spectrum in the Au 4f region of Au film grown onto WO_x is shown in Fig. 4b. The spectrum displays two 4f_{7/2} and 4f_{5/2} core levels whose maximum intensities are located at BEs of 84.0 ± 0.1 and 87.6 ± 0.1 eV. There is a 3.6 ± 0.1 eV energy difference between the 4f_{7/2} and 4f_{5/2} components, which indicates that gold being in the metallic state (Seah *et al.*, 1990). No other chemical states of Au were identified and satisfactory fitting of each core level peak was obtained using only one component with an asymmetric profile. Thus XPS results are in accordance with those of XRD indicating that the chemical state of Au is not affected by the WO_x support under the conditions of synthesis considered in this work. Figure 5a and Fig 5b-c are respectively the TEM and HR-TEM images of the PLD deposited Au onto WO_x. The images show that the morphology of Au is a mixture of well-separated more or less spherical nanoparticles and micelles-like gold particles. The particle size distribution over 133 particles (region indicated in the figure) revealed an average size of 8 nm (Fig. 5d). As an indication, the average size of gold particles deposited under vacuum by PLD on different supports such as CNTs and CeO₂ were 4.1 nm and 5.1 nm, respectively. Therefore, under the conditions of synthesis considered in this work, it seems that WO_x in the C/Au gives rise to larger particles of Au.

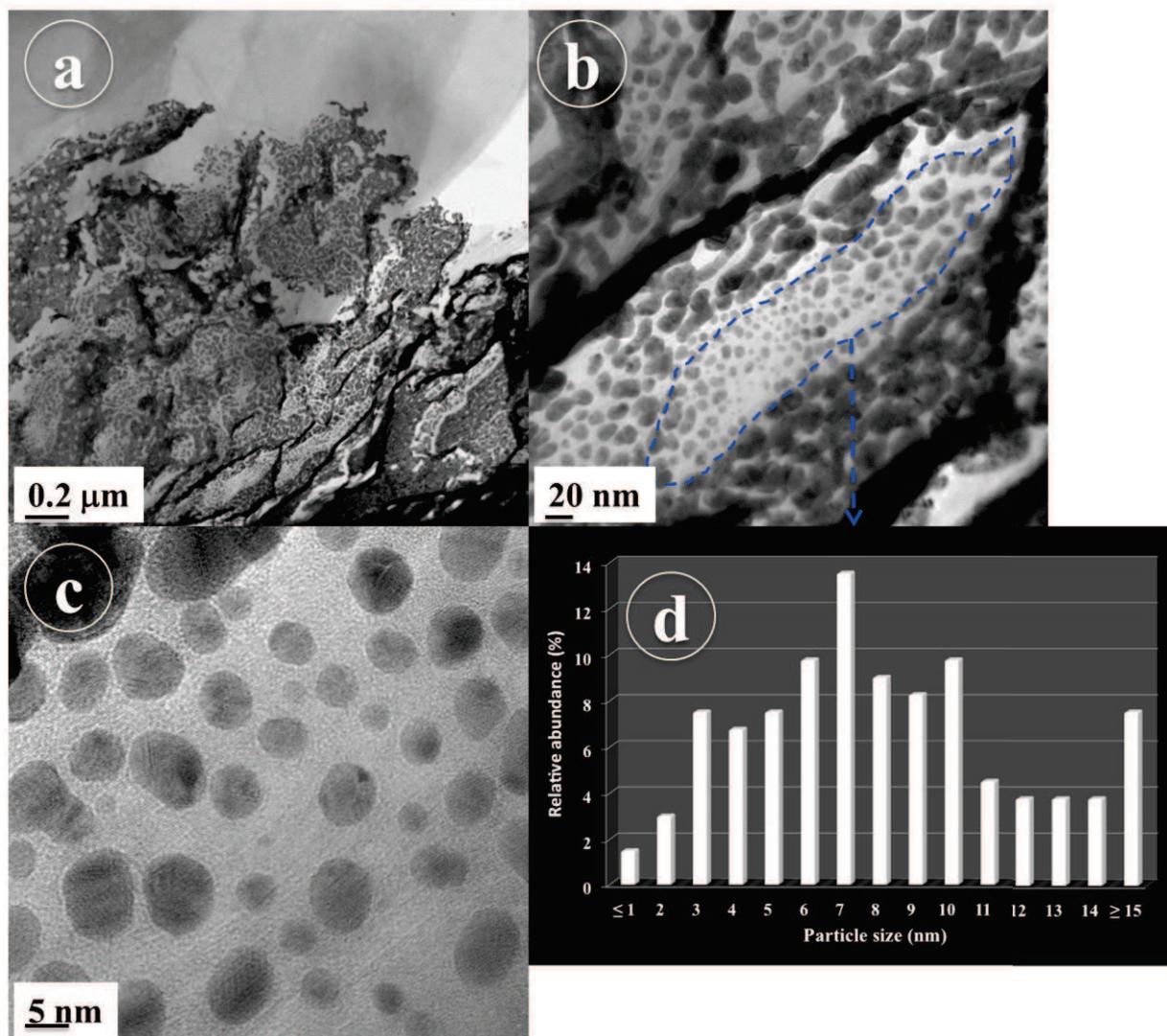


Fig. 5. (a-b) TEM and (c) HR-TEM analyses of Au deposited by PLD. (d) Particle size distribution.

The synthesized WO_x/Au sample was first characterized with CV in an argon-saturated solution of 0.5 M H_2SO_4 at a scan rate of 50 mV s^{-1} (Fig. 6a). The CV profile exhibits the typical redox processes due to Au oxide formation within 1.1 V and 1.6 V potential range, and a reduction peak positioned at 0.94 V vs Ag/AgCl. An electroactive surface area (ESA) of about 2.0 cm^2 was estimated by integrating the charge consumed for reducing the Au oxides formed in the positive scan by assuming that the reduction of a monolayer of Au oxides requires $400 \mu\text{C cm}^{-2}$ (Angerstein-Kozłowska *et al.*, 1987). Afterwards, CV was initially employed to characterize the GER at the WO_x/Au electrode. Figure 6b shows a CV recorded at a slow scan rate of 2 mV s^{-1} (quasi-steady state) in a pH 7.2 PBS solution containing 100 mM of glucose. The electrode revealed the distinctive

response of GER at Au electrode (Cheng *et al.*, 2010). The peak current density in the forward scan equals to 1.28 mA cm^{-2} and the onset potential at which the GER starts is as negative as -0.3 V vs Ag/AgCl.

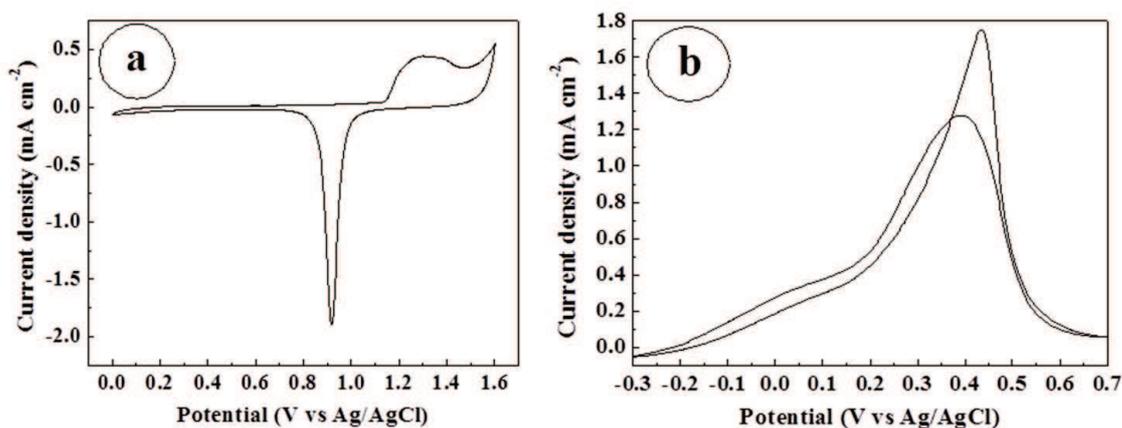


Fig. 6. Cyclic voltammetry at Au deposited onto WO_x (a) Recorded with 50 mV s^{-1} potential scan rate in a de-aerated solution of $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (b) Recorded with 2 mV s^{-1} potential scan rate in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing 100 mM of glucose.

Electrochemical techniques such as CV, chronoamperometry and square-wave voltammetry were used to investigate the sensing properties toward glucose at various concentrations. Results obtained with CV and chronoamperometry are presented in Figure S3 and S4, respectively. In the following only results obtained with SWV are discussed because the technique yielded to better sensitivity as compared to the two former electrochemical techniques. This is expected because the SWV technique is a pulse method allowing differentiating between the capacitive currents and the faradaic process mainly at very low concentrations of the analyte, and the acquisition time is faster (Lovric, 2005). Fig. 7a shows SWVs recorded under optimized conditions, i.e., frequency of 20 Hz , square-wave amplitude of 20 mV , and step potential of 1 mV in 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing various concentrations of glucose varying from $10 \text{ }\mu\text{M}$ to 100 mM . Well-defined SWV peaks were obtained. It can be seen that the peak current increases as the concentration of glucose increases (Fig. 7b). A linear relationship with a regression equation of $y = 65.7x - 1.7$ (x : concentration/mM, y : current/ $\mu\text{A cm}^{-2}$) and a correlation coefficient of $R^2 = 0.9974$ was observed from $10 \text{ }\mu\text{M}$ to 10 mM (Fig. 7c), which is far beyond the physiological level ($3\text{--}8 \text{ mM}$). For glucose concentrations higher than 10 mM , a non-linear dependence was noticed because of the saturation of the active

adsorption sites with glucose. The sensitivity was found to be $65.7 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ and a low detection limit $10 \mu\text{M}$ was reached.

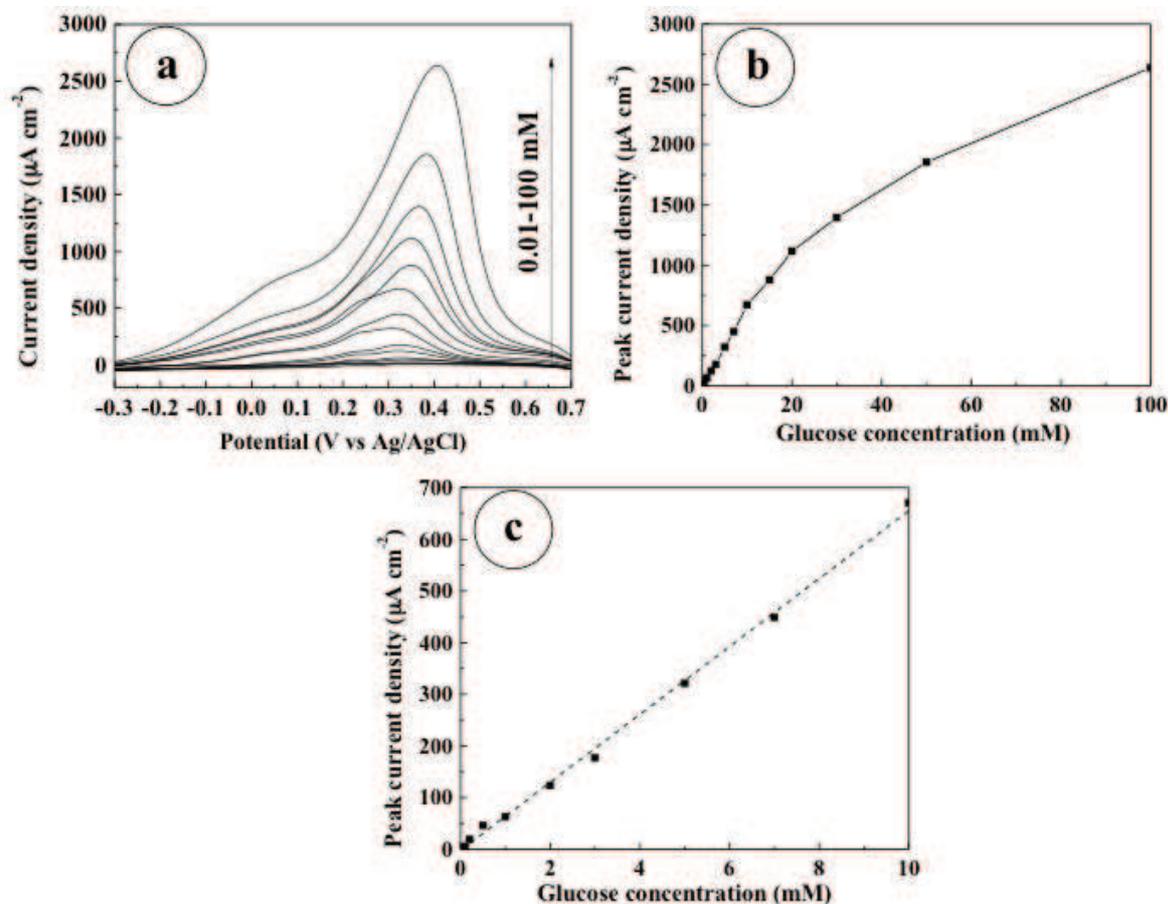


Fig. 7. (a) Square-wave voltammograms recorded with an amplitude of 20 mV, a step potential of 1 mV and a frequency of 20 Hz at the WO_x/Au electrode in argon-saturated 0.01 M PBS solution at pH 7.2 containing concentrations of glucose varying from 0.1 mM to 100 mM. (b) The dependence of the peak current of the glucose oxidation on the concentration of glucose. (c) The obtained linearity domain up to 10 mM of glucose.

The sensitivity obtained with SWV technique is far greater than those measured by CV ($30.8 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$) and chronoamperometry ($24.5 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$). The sensitivity achieved with the WO_x/Au electrode is greater than that attained at CP/Au ($3.6 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$) (unpublished results), CNT/Au ($25 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$) (Gougis *et al.*, 2014c), CNT/AuO_x ($43.6 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$) (Gougis *et al.*, 2014a), CeO₂/Au ($44 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$) (Gougis *et al.*, 2014b) and co-deposited CeO₂-Au ($57.5 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$) (Gougis *et al.*, 2014d).

Conclusion

In summary, the PLD technique was employed to fabricate WO_x thin film on carbon paper substrate by ablating metallic W in presence of 10 mTorr of oxygen. Both micro-Raman spectroscopy and TEM revealed that the grown WO_x is amorphous and made of ultra-fine particles of sub-nanometer sizes. XPS analysis showed that the deposited WO_x was three different oxidation states, W⁴⁺, W⁵⁺ and W⁶⁺ close to the structure W₁₈O₄₉. Afterwards, gold nanoparticles were deposited by PLD onto WO_x. Both XRD and XPS showed that only metallic Au was present at the surface of the WO_x/Au composite, suggesting that the WO_x support did not alter the electronic structure of Au. It is however observed that the presence of WO_x in the C/Au catalyst gives rise to coalescence during the formation of the Au catalyst particle, which results in a particle size larger than previously observed of Au deposited onto CNT or onto CeO₂ supports. Then, under the synthesis conditions used in this work, the presence of WO_x in C/Au catalyst affects the morphological characteristics of the gold catalyst. The electrocatalytic properties of the WO_x/Au composite towards GER were investigated at different concentrations of glucose in PBS solution. It is demonstrated that such composite possess high catalytic activity towards GER and delivered a sensitivity for glucose oxidation as high as 65.7 $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ within 10 μM to 10 mM range and a low detection limit of 10 μM of glucose. This interesting analytical performance makes the laser fabricated Au/WO_x nanocomposite electrode potentially promising for glucose fuel cells, biomedical analysis like the determination of glucose concentration in biological fluids, such as blood saliva, sweat, urine, and serum, as well as food and beverage analysis. Although, this is the first work that reports the use of WO_x as catalyst support for Au towards glucose oxidation with high sensitivity, we believe the electrochemical performance of the electrode can be improved further by optimizing the growth condition of WO_x such as the morphology (smoothness vs porosity), the structure (amorphicity vs crystallinity), the thickness, the nature of the background atmosphere and pressure, or the simultaneous deposition of WO_x and Au. Such systematic study will further answer the question if the improved GER activity of gold is due to co-catalytic properties of WO_x or simply due to the modification of the morphological properties of Au by WO_x .

Acknowledgement

This work was financially supported by the Natural Sciences Engineering Research Council of Canada (NSERC), and the Fonds Québécois pour la Recherche en Nature et Technologie (FQRNT).

Supporting informations

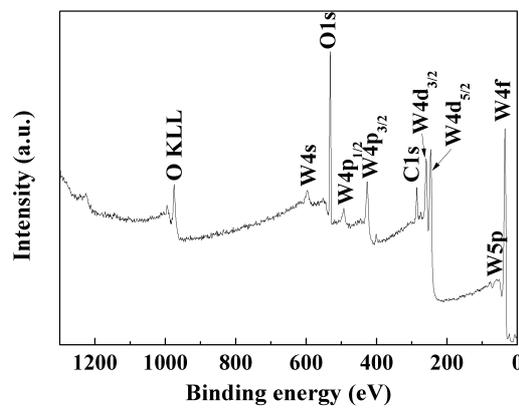


Figure S1: XPS wide survey scan of WO_x synthesized by PLD onto carbon paper substrate.

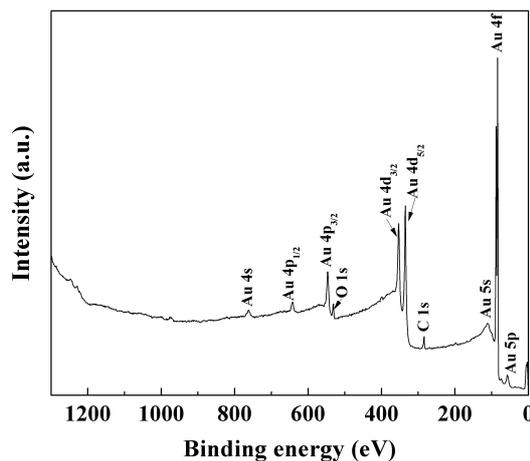


Figure S2: XPS wide survey scan of gold synthesized by PLD onto WO_x/carbon paper substrate.

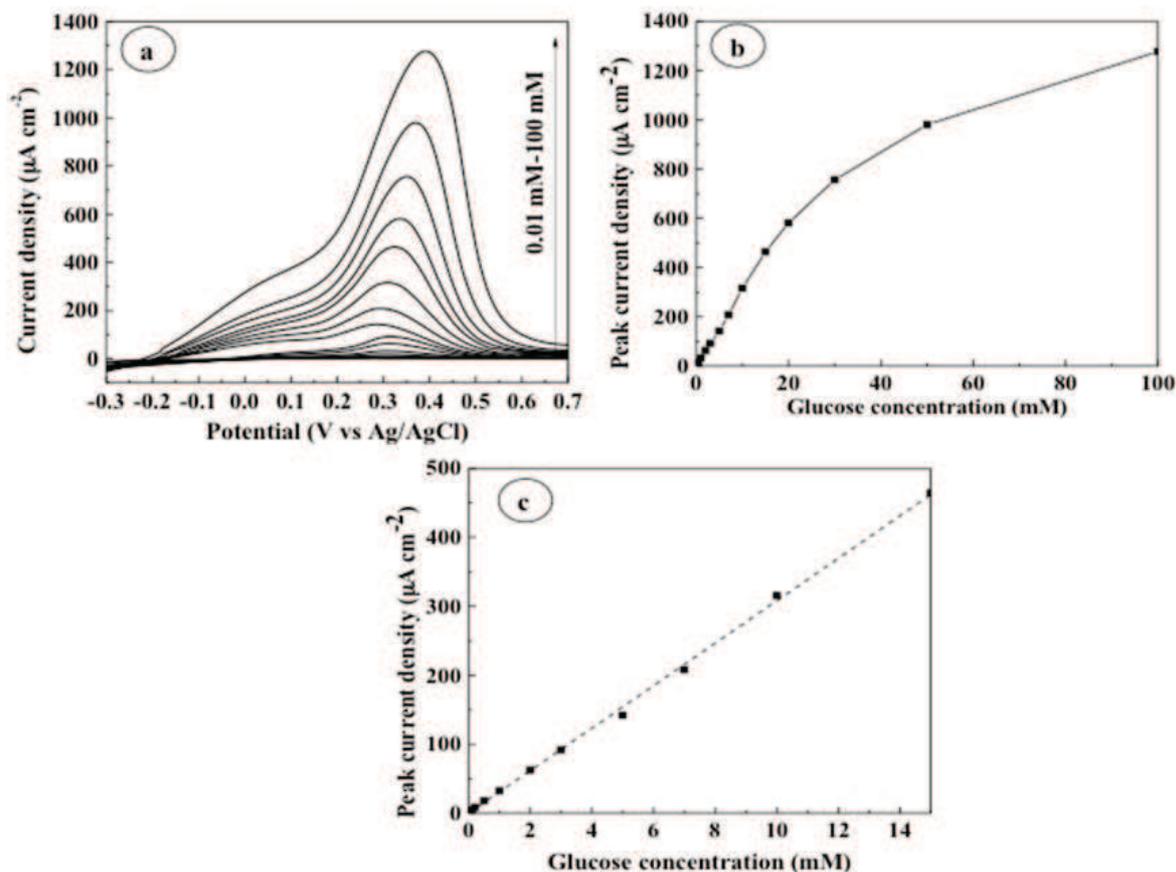


Figure S3: (a) Voltammetry measurements recorded with 2 mV s^{-1} at the Au-WO_x electrode in argon-saturated 0.1 M PBS solution at pH 7.2 containing concentrations of glucose varying from 0.01 mM to 100 mM; (b) the dependence of the peak current density over the whole range of glucose concentration and (c) the linearity domain of peak current density.

A linear relationship with a regression equation of $y = 30.8x + 0.34$ (x : concentration/mM, y : current/ $\mu\text{A cm}^{-2}$) and a correlation coefficient of $R^2 = 0.9987$ was observed from 10 μM to 15 mM (Fig. S3c). The sensitivity was found to be $30.8 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ and a low detection limit 10 μM .

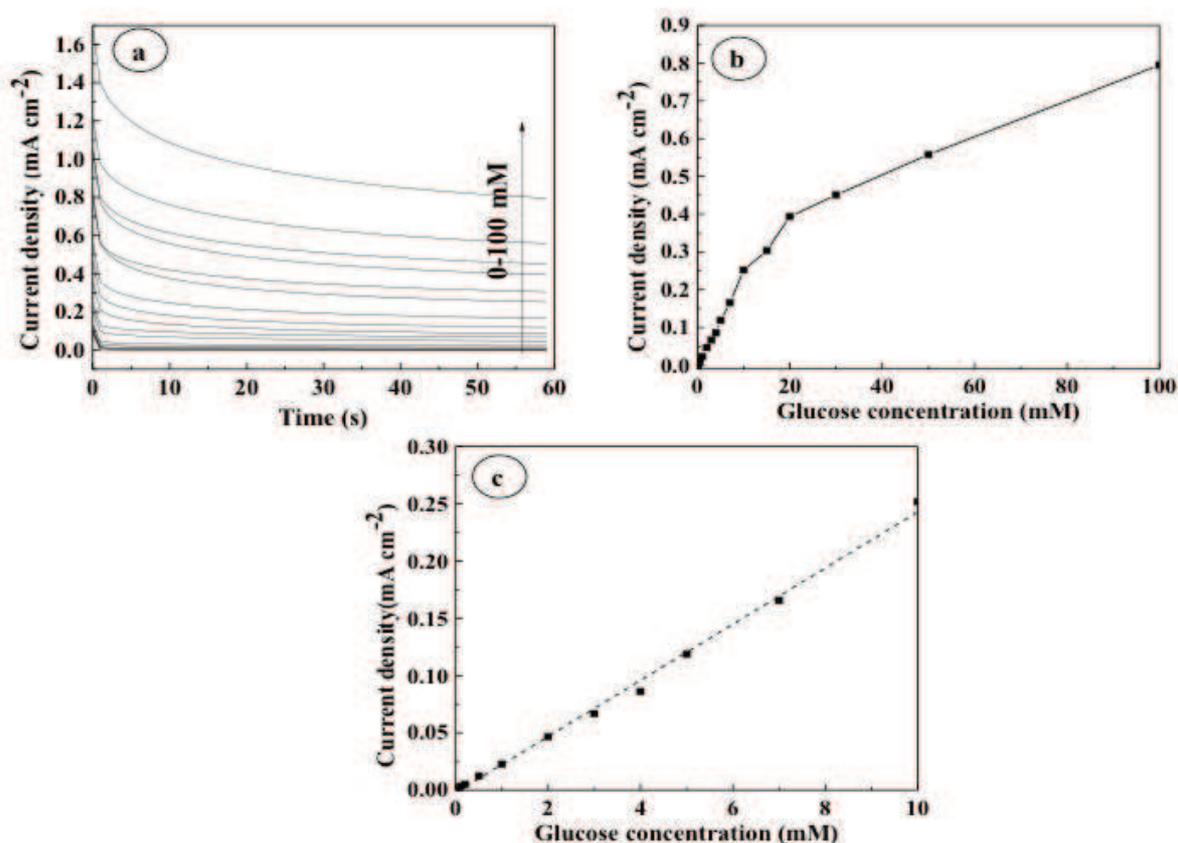


Figure S4: (a) Chronoamperometry measurements at an applied potential of 0.25 V vs Ag/AgCl at the Au-WO_x electrode in argon-saturated 0.1 M PBS solution at pH 7.2 containing concentrations of glucose varying from 0 mM to 100 mM; (b) the dependence of the steady-state current density over the whole range of glucose concentration and (c) the linearity domain of the steady-state current density.

A linear relationship with a regression equation of $y = 24.5x - 2.1$ (x : concentration/mM, y : current/ $\mu\text{A cm}^{-2}$) and a correlation coefficient of $R^2 = 0.9961$ was observed from 10 μM to 10 mM (Fig. S4c). The sensitivity was found to be $24.5 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ and a low detection limit 10 μM .

Références

- Abdel Hameed RM (2013). Amperometric glucose sensor based on nickel nanoparticles/carbon Vulcan XC-72R. *Biosensors & Bioelectronics*, 47:248–257. DOI:10.1016/j.bios.2013.02.044.
- Adzic RR, Hsiao MW & Yeager EB (1989). Electrochemical surfaces oxidation of glucose on single crystal gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 260(2):475–485. DOI:10.1016/0022-0728(89)87164-5.
- Angerstein-Kozłowska H, Conway B, Hamelin A & Stoicoviciu L (1987). Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au. Part II. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 228(1-2):429–453. DOI:10.1016/0022-0728(87)80122-5.
- Annanouch F, Vallejos S, Blackman C, Correig X & Llobet E (2012). CO and H₂ sensing with CVD-grown tungsten oxide nanoneedles decorated with Au, Pt or Cu nanoparticles. *Procedia Engineering*, 47:904–907. DOI:10.1016/j.proeng.2012.09.293.
- Ansari AA, Solanki PR & Malhotra BD (2008). Sol-gel derived nanostructured cerium oxide film for glucose sensor. *Applied Physics Letters*, 92(26):263901–263903. DOI:10.1063/1.2953686.
- Arvinte A, Sesay AM & Virtanen V (2011). Carbohydrates electrocatalytic oxidation using CNT-NiCo-oxide modified electrodes. *Talanta*, 84(1):180–186. DOI:10.1016/j.talanta.2010.12.051.
- Badugu R, Lakowicz JR & Geddes CD (2003). A glucose sensing contact lens: A non-invasive technique for continuous physiological glucose monitoring. *Journal of Fluorescence*, 13(5):371–374. DOI:10.1023/A:1026103804104.
- Baeck SH, Choi KS, Jaramillo T, Stucky G & McFarland E (2003). Enhancement of photocatalytic and electrochromic properties of electrochemically fabricated mesoporous WO₃ thin films. *Advanced Materials*, 15(15):1269–1273. DOI:10.1002/adma.200304669.
- Bai H, Han M, Du Y, Bao J & Dai Z (2010). Facile synthesis of porous tubular palladium nanostructures and their application in a nonenzymatic glucose sensor. *Chemical Communications*, 46(10):1739–1741. DOI:10.1039/b921004k.
- Bai Y, Yang W, Sun Y & Sun C (2008). Enzyme-free glucose sensor based on a three-dimensional gold film electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(2):471–476. DOI:10.1016/j.snb.2008.05.028.
- Ball JP, Mound Ba, Monsalve AG, Nino JC & Allen JB (2014). Biocompatibility evaluation of porous ceria foams for orthopedic tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 2014:00A:0. DOI:10.1002/jbm.a.35137.

- Bange K (1999). Colouration of tungsten oxide films : A model for optically active coatings. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 58(1):1–131. DOI:10.1016/S0927-0248(98)00196-2.
- Banks CE & Compton RG (2006). New electrodes for old: From carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite. *The Analyst*, 131(1):15–21. DOI:10.1039/b512688f.
- Beden B, Largeaud F, Kokoh KB & Lamy C (1996). Fourier transform infrared reflectance spectroscopic investigation of the oxidation of D-glucose : identification of reactive intermediates and reaction products. *Electrochimica Acta*, 41(5):701–709. DOI:10.1016/0013-4686(95)00359-2.
- Bellino MG & Soler-Illia GJAA (2014). Nano designed enzyme-functionalized hierarchical metal-oxide mesoporous thin films: En route to versatile biofuel cells. *Small*, 10(14):2834–2839. DOI:10.1002/smll.201302616.
- Ben Aoun S (2013). Size-controlled electrocatalysis of glucose oxidation in an alkaline solution at AuNPs electrodeposited onto glassy carbon electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8:10454–10460.
- Bernal S, Calvino JJ, Cauqui MA, Gatica JM, Larese C, Pérez Omil JA & Pintado JM (1999). Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO₂ (NM : noble metal) catalysts. *Catalysis today*, 50(2):175–206. DOI:10.1016/S0920-5861(98)00503-3.
- Bethune DS, Kiang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J & Beyers R (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363:605–607. DOI:10.1038/363605a0.
- Binu S, Mahadevan Pillai V, Pradeepkumar V, Padhy B, Joseph C & Chandrasekaran N (2009). Fibre optic glucose sensor. *Materials Science and Engineering C*, 29(1):183–186. DOI:10.1016/j.msec.2008.06.007.
- Bo X, Bai J, Yang L & Guo L (2011). The nanocomposite of PtPd nanoparticles/onion-like mesoporous carbon vesicle for nonenzymatic amperometric sensing of glucose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(2):662–668. DOI:10.1016/j.snb.2011.05.050.
- Boulova M & Lucazeau G (2002). Crystallite nanosize effect on the structural transitions of WO₃ studied by Raman spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, 167(2):425–434. DOI:10.1006/jssc.2002.9649.
- Campbell CT & Peden CHF (2005). Oxygen vacancies and catalysis on ceria surfaces. *Science*, 309(5735):713–714. DOI:10.1126/science.1113955.
- Camposeo A, Cervelli F, Fuso F, Allegrini M & Arimondo E (2001). Mechanisms for O₂ dissociation during pulsed-laser ablation and deposition. *Applied Physics Letters*, 78(16):2402–2404. DOI:10.1063/1.1366363.
- Cao X & Wang N (2011). A novel non-enzymatic glucose sensor modified with Fe₂O₃ nanowire arrays. *The Analyst*, 136(20):4241–4246. DOI:10.1039/c1an15367f.
- Carabineiro S, Silva A, Dražić G, Tavaré P & Figueiredo J (2010). Gold nanoparticles on ceria supports for the oxidation of carbon monoxide. *Catalysis Today*, 154(1-2):21–30. DOI:10.1016/j.cattod.2010.01.036.

- Chen C, Xie Q, Yang D, Xiao H, Fu Y, Tan Y & Yao S (2013a). Recent advances in electrochemical glucose biosensors: a review. *RSC Advances*, 3(14):4473–4491. DOI:10.1039/c2ra22351a.
- Chen X, Wu G, Cai Z, Oyama M & Chen X (2013b). Advances in enzyme-free electrochemical sensors for hydrogen peroxide, glucose, and uric acid. *Microchimica Acta*, 181(7-8):689–705. DOI:10.1007/s00604-013-1098-0.
- Chen XM, Lin ZJ, Chen DJ, Jia TT, Cai ZM, Wang XR, Chen X, Chen GN & Oyama M (2010). Nonenzymatic amperometric sensing of glucose by using palladium nanoparticles supported on functional carbon nanotubes. *Biosensors & Bioelectronics*, 25(7):1803–1808. DOI:10.1016/j.bios.2009.12.035.
- Cheng TM, Huang TK, Lin HK, Tung SP, Chen YL, Lee CY & Chiu HT (2010). (110)-exposed gold nanocoral electrode as low onset potential selective glucose sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(10):2773–2780. DOI:10.1021/am100432a.
- Cho S & Kang C (2007). Nonenzymatic glucose detection with good selectivity against ascorbic acid on a highly porous gold electrode subjected to amalgamation treatment. *Electroanalysis*, 19(22):2315–2320. DOI:10.1002/elan.200703982.
- Choudhary V, Pinar AB, Lobo RF, Vlachos DG & Sandler SI (2013). Comparison of homogeneous and heterogeneous catalysts for glucose-to-fructose isomerization in aqueous media. *ChemSusChem*, 6(12):2369–2376. DOI:10.1002/cssc.201300328.
- Chrisey D & Hubler G (1994). *Pulsed laser deposition of thin films*. New York, Wiley edition.
- Chu MX, Miyajima K, Takahashi D, Arakawa T, Sano K, Sawada Si, Kudo H, Iwasaki Y, Akiyoshi K, Mochizuki M & Mitsubayashi K (2011). Soft contact lens biosensor for in situ monitoring of tear glucose as non-invasive blood sugar assessment. *Talanta*, 83(3):960–965. DOI:10.1016/j.talanta.2010.10.055.
- Clark Jr LC & Lyons C (1962). Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 102(1):29–45. DOI:10.1111/j.1749-6632.1962.tb13623.x.
- Corma A, Atienzar P, García H & Chane-Ching JY (2004). Hierarchically mesostructured doped CeO₂ with potential for solar-cell use. *Nature Materials*, 3(6):394–397. DOI:10.1038/nmat1129.
- Cosnier S, Le Goff A & Holzinger M (2014). Towards glucose biofuel cells implanted in human body for powering artificial organs: Review. *Electrochemistry Communications*, 38:19–23. DOI:10.1016/j.elecom.2013.09.021.
- Cross WB & Parkin IP (2003). Aerosol assisted chemical vapour deposition of tungsten oxide films from polyoxotungstate precursors: active photocatalysts. *Chemical Communications*, 44(14):1696–1697. DOI:10.1039/b303800a.
- Dai X & Compton RG (2006). Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium tin oxide film coated glass: Application to the detection of arsenic(III). *Analytical Sciences*, 22(4):567–570. DOI:10.2116/analsci.22.567.
- Dai X, Wildgoose GG, Salter C, Crossley A & Compton RG (2006). Electroanalysis using macro-, micro-, and nanochemical architectures on electrode surfaces. Bulk surface modification of glassy carbon microspheres with gold nanoparticles and their electrical wiring using carbon nanotubes. *Analytical Chemistry*, 78(17):6102–6108. DOI:10.1021/ac060582o.

- Daniel MC & Astruc D (2004). Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1):293–346. DOI:10.1021/cr030698+.
- De Angelis B & Schiavello M (1977). X-ray photoelectron spectroscopy study of nonstoichiometric tungsten oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 21(1):67–72. DOI:10.1016/0022-4596(77)90145-1.
- De Mele M, Videla HA & Arvia AJ (1983). The electrooxidation of glucose on platinum electrodes in buffered media. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 10(2-3):239–249. DOI:10.1016/0302-4598(83)85082-X.
- Deb SK (2008). Opportunities and challenges in science and technology of WO_3 for electrochromic and related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(2):245–258. DOI:10.1016/j.solmat.2007.01.026.
- Deluga Ga, Salge JR, Schmidt LD & Verykios XE (2004). Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science*, 303:993–997. DOI:10.1126/science.1093045.
- Di Fonzo F, Bailini a, Russo V, Baserga a, Cattaneo D, Beghi M, Ossi P, Casari C, Li Bassi a & Bottani C (2006). Synthesis and characterization of tungsten and tungsten oxide nanostructured films. *Catalysis Today*, 116(1):69–73. DOI:10.1016/j.cattod.2006.02.080.
- Di Valentin C, Wang F & Pacchioni G (2013). Tungsten oxide in catalysis and photocatalysis: Hints from DFT. *Topics in Catalysis*, 56(15-17):1404–1419. DOI:10.1007/s11244-013-0147-6.
- Diabète Québec (2010). *L'insuline*. www.diabete.qc.ca/html/vivre_avec_diabete/insuline.html. Consulté le 10 Septembre 2014.
- Diabète Québec (2011). *Qu'est-ce que le diabète?* www.diabete.qc.ca/html/vivre_avec_diabete/portrait.html. Consulté le 10 Septembre 2014.
- Ding Y, Liu Y, Parisi J, Zhang L & Lei Y (2011). A novel NiO-Au hybrid nanobelts based sensor for sensitive and selective glucose detection. *Biosensors & Bioelectronics*, 28(1):393–398. DOI:10.1016/j.bios.2011.07.054.
- Dolbec R, Irissou E, Chaker M, Guay D, Rosei F & El Khakani M (2004). Growth dynamics of pulsed laser deposited Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite substrates. *Physical Review B*, 70(20):201406. DOI:10.1103/PhysRevB.70.201406.
- Esch F, Fabris S, Zhou L, Montini T, Africh C, Fornasiero P, Comelli G & Rosei R (2005). Electron localization determines defect formation on ceria substrates. *Science*, 309(5735):752–755. DOI:10.1126/science.1111568.
- Fédération Internationale du Diabète (2013). *Atlas du diabète de la FID. 6è éd.* http://www.idf.org/sites/default/files/FR_6E_Atlas_full.pdf. Consulté le 11 Septembre 2014.
- Fu Q, Saltsburg H & Flytzani-Stephanopoulos M (2003). Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science*, 301(5635):935–938. DOI:10.1126/science.1085721.
- Gao J, Zhao G, Zhang Z, Zhao J & Yang W (2007). Nanoscale ceria ion-selective membrane electrode for the determination of dopamine by the Belousov–Zhabotinsky oscillating reaction using the analyte pulse perturbation technique. *Microchimica Acta*, 157(1-2):35–40. DOI:10.1007/s00604-006-0659-x.

- Gao P, Kang Z, Fu W, Wang W, Bai X & Wang E (2010). Electrically driven redox process in cerium oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 132(12):4197–4201. DOI:10.1021/ja9086616.
- Gao R, Zheng J & Zheng X (2011). Direct electrochemistry of myoglobin in a layer-by-layer film on an ionic liquid modified electrode containing CeO₂ nanoparticles and hyaluronic acid. *Microchimica Acta*, 174(3-4):273–280. DOI:10.1007/s00604-011-0617-0.
- Gao Z, Kennouche D & Barnett Sa (2014). Reduced-temperature firing of solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bi-layer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 260:259–263. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.03.025.
- Gawel B, Lambrechts K & Ø ye G (2012). Preparation and characterization of Au/CeO₂-Al₂O₃ monoliths. *Materials Science and Engineering B*, 177(8):575–580. DOI:10.1016/j.mseb.2012.03.019.
- Gerward L, Staun Olsen J, Petit L, Vaitheeswaran G, Kanchana V & Svane A (2005). Bulk modulus of CeO₂ and PrO₂ - An experimental and theoretical study. *Journal of Alloys and Compounds*, 400(1-2):56–61. DOI:10.1016/j.jallcom.2005.04.008.
- Gougis M, Pereira A, Ma D & Mohamedi M (2014a). Oxygen gas assisted laser deposition of gold thin films : Electrooxidation of glucose. *International Journal of Electrochemical Science*, 9(7):3588–3601.
- Gougis M, Pereira A, Ma D & Mohamedi M (2014b). Simultaneous deposition of cerium oxide and gold nanostructures - Characterization and analytical properties toward glucose electrooxidation and sensing. *RSC Advances*, 4(75):39955–39961. DOI:10.1039/c4ra05374e.
- Gougis M, Tabet-Aoul A, Ma D & Mohamedi M (2014c). Laser synthesis and tailor-design of nanosized gold onto carbon nanotubes for non-enzymatic electrochemical glucose sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193:363–369. DOI:10.1016/j.snb.2013.12.008.
- Gougis M, Tabet-Aoul A, Ma D & Mohamedi M (2014d). Nanostructured cerium oxide catalyst support : Effects of morphology on the electroactivity of gold toward oxidative sensing of glucose. *Microchimica Acta*, 181(11-12):1207–1214. DOI:10.1007/s00604-014-1283-9.
- Granqvist C (1995). Introduction. *Handbook on inorganic electrochromic materials*. Granqvist C, éditeur, Elsevier Science B.V., 13 pages. Amsterdam.
- Granqvist CG (1993). Electrochromic materials: Microstructure, electronic bands, and optical properties. *Applied Physics A: Solids and Surfaces*, 57(1):3–12. DOI:10.1007/BF00331209.
- Granqvist CG (2000). Electrochromic tungsten oxide films : Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 60(3):201–262. DOI:10.1016/S0927-0248(99)00088-4.
- Green S, Kuzmin a, Purans J, Granqvist C & Niklasson G (2011). Structure and composition of sputter-deposited nickel-tungsten oxide films. *Thin Solid Films*, 519(7):2062–2066. DOI:10.1016/j.tsf.2010.10.033.
- Guerra-Balcázar M, Ortega R, Castaneda F & Arriaga LG (2011). Synthesis of Au nanoparticles/polyaniline composites by electroreduction for glucose oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(10):4667–4675.
- Guilbault GG & Lubrano GJ (1973). An enzyme electrode for the amperometric determination of glucose. *Analytica Chimica Acta*, 64(3):439–455. DOI:10.1016/S0003-2670(01)82476-4.

- Gutiérrez-Sánchez C, Pita M, Toscano MD & De Lacey AL (2013). Bilirubin oxidase-based nanobio-cathode working in serum-mimic buffer for implantable biofuel cell. *Electroanalysis*, 25(6):1359–1362. DOI:10.1002/elan.201200668.
- Habrioux A, Servat K, Girardeau T, Guérin P, Napporn TW & Kokoh KB (2011). Activity of sputtered gold particles layers towards glucose electrochemical oxidation in alkaline medium. *Current Applied Physics*, 11(5):1149–1152. DOI:10.1016/j.cap.2011.02.008.
- Hanaire H (2010). Conférence de presse Medtronic : Pompe Paradigm® Veo™, une nouvelle étape dans la gestion du diabète de vos patients.
- Heller A (2006). Potentially implantable miniature batteries. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(3):469–473. DOI:10.1007/s00216-006-0326-4.
- Heller A & Feldman B (2008). Electrochemical glucose sensors and their applications in diabetes management. *Chemical Reviews*, 108(7):2482–2505. DOI:10.1021/cr068069y.
- Herman GS (1999). Characterization of surface defects on epitaxial CeO₂ (001) films. *Surface Science*, 437(1-2):207–214. DOI:10.1016/S0039-6028(99)00723-2.
- Hibino T (2000). A low-operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures. *Science*, 288(5473):2031–2033. DOI:10.1126/science.288.5473.2031.
- Hong S & Myung S (2007). Nanotube electronics: a flexible approach to mobility. *Nature Nanotechnology*, 2(4):207–208. DOI:10.1038/nnano.2007.89.
- Hou C, Xu Q, Yin L & Hu X (2012). Metal-organic framework templated synthesis of Co₃O₄ nanoparticles for direct glucose and H₂O₂ detection. *The Analyst*, 137(24):5803–5808. DOI:10.1039/c2an35954e.
- Hsiao M, Adzic R & Yeager E (1996). Electrochemical oxidation of glucose on single crystal and polycrystalline gold surfaces in phosphate buffer. *Journal of Electrochemical Society*, 143(3):759–767. DOI:10.1149/1.1836536.
- Huang JF (2009). Facile preparation of an ultrathin nickel film coated nanoporous gold electrode with the unique catalytic activity to oxidation of glucose. *Chemical Communications*, (10):1270–1272. DOI:10.1039/b819658c.
- Iijima S (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56. DOI:10.1038/354056a0.
- Iijima S & Ichihashi T (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430):603–605. DOI:10.1038/363603a0.
- Ingham B, Chong SV & Tallon JL (2005). Layered tungsten oxide-based organic-inorganic hybrid materials: an infrared and Raman study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(11):4936–4940. DOI:10.1021/jp045066l.
- Irissou E, Denis MC, Chaker M & Guay D (2005). Gold oxide thin film grown by pulsed laser deposition in an O₂ atmosphere. *Thin Solid Films*, 472(1-2):49–57. DOI:10.1016/j.tsf.2004.06.092.
- Irissou E, Laplante F, Garbarino S, Chaker M & Guay D (2010). Structural and electrochemical characterization of metastable PtAu bulk and surface alloys prepared by crossed-beam pulsed laser deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(5):2192–2199. DOI:10.1021/jp908524u.

- Irissou E, Le Drogoff B, Chaker M & Guay D (2002). Correlation between plasma expansion dynamics and gold-thin film structure during pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters*, 80(10):1716–1718. DOI:10.1063/1.1458534.
- Irissou E, Vidal F, Johnston T, Chaker M, Guay D & Ryabinin AN (2006). Influence of an inert background gas on bimetallic cross-beam pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 99(3):034904–14. DOI:10.1063/1.2165412.
- Jeong H & Kim J (2012). Electrochemical oxidation of glucose at nanoporous black gold surfaces in the presence of high concentration of chloride ions and application to amperometric detection. *Electrochimica Acta*, 80:383–389. DOI:10.1016/j.electacta.2012.07.040.
- Jiang L, Yao M, Liu B, Li Q, Liu R, Lv H, Lu S, Gong C, Zou B, Cui T & Liu B (2012). Controlled synthesis of CeO₂/graphene nanocomposites with highly enhanced optical and catalytic properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(21):11741–11745. DOI:10.1021/jp3015113.
- Jiang LC & Zhang WD (2010). A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles-modified carbon nanotube electrode. *Biosensors & Bioelectronics*, 25(6):1402–1407. DOI:10.1016/j.bios.2009.10.038.
- Kang X, Mai Z, Zou X, Cai P & Mo J (2007). A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode. *Analytical Biochemistry*, 363(1):143–150. DOI:10.1016/j.ab.2007.01.003.
- Lai S, Qiu Y & Wang S (2006). Effects of the structure of ceria on the activity of gold/ceria catalysts for the oxidation of carbon monoxide and benzene. *Journal of Catalysis*, 237(2):303–313. DOI:10.1016/j.jcat.2005.11.020.
- Lal S, Grady NK, Kundu J, Levin CS, Lassiter JB & Halas NJ (2008). Tailoring plasmonic substrates for surface enhanced spectroscopies. *Chemical Society Reviews*, 37(5):898–911. DOI:10.1039/b705969h.
- Land PL (1973). Defect equilibria for extended point defects, with application to nonstoichiometric ceria. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(11):1839–1845. DOI:10.1016/S0022-3697(73)80104-0.
- Lanfrey L (2010). *Diabète*. www.futura-sciences.com/magazines/sante/infos/dossiers/d/medecine-diabete-859/page/12/. Consulté le 11 septembre 2014.
- Lawrence NJ, Brewer JR, Wang L, Wu TS, Wells-Kingsbury J, Ihrig MM, Wang G, Soo YL, Mei WN & Cheung CL (2011). Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation. *Nano Letters*, 11(7):2666–2671. DOI:10.1021/nl200722z.
- Lee Sh, Cheong HM, Tracy CE, Mascarenhas A, Benson DK & Deb SK (1999). Raman spectroscopic studies of electrochromic α -WO₃. *Electrochimica Acta*, 44(18):3111–3115. DOI:10.1016/S0013-4686(99)00027-4.
- Lethy K, Beena D, Vinod Kumar R, Mahadevan Pillai V, Ganesan V, Sathe V & Phase D (2008). Nanostructured tungsten oxide thin films by the reactive pulsed laser deposition technique. *Applied Physics A*, 91(4):637–649. DOI:10.1007/s00339-008-4492-4.

- Li C, Su Y, Lv X, Xia H, Shi H, Yang X, Zhang J & Wang Y (2012). Controllable anchoring of gold nanoparticles to polypyrrole nanofibers by hydrogen bonding and their application in nonenzymatic glucose sensors. *Biosensors & Bioelectronics*, 38(1):402–406. DOI:10.1016/j.bios.2012.04.049.
- Li Y, Song YY, Yang C & Xia XH (2007). Hydrogen bubble dynamic template synthesis of porous gold for nonenzymatic electrochemical detection of glucose. *Electrochemistry Communications*, 9(5):981–988. DOI:10.1016/j.elecom.2006.11.035.
- Liao C, Zhang M, Niu L, Zheng Z & Yan F (2013). Highly selective and sensitive glucose sensors based on organic electrochemical transistors with graphene-modified gate electrodes. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(31):3820–3829. DOI:10.1039/c3tb20451k.
- Liu A, Ren Q, Xu T, Yuan M & Tang W (2012). Morphology-controllable gold nanostructures on phosphorus doped diamond-like carbon surfaces and their electrocatalysis for glucose oxidation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 162(1):135–142. DOI:10.1016/j.snb.2011.12.050.
- Liu M, Liu R & Chen W (2013). Graphene wrapped Cu₂O nanocubes: non-enzymatic electrochemical sensors for the detection of glucose and hydrogen peroxide with enhanced stability. *Biosensors & Bioelectronics*, 45:206–212. DOI:10.1016/j.bios.2013.02.010.
- Liu Y, Zhu Y, Zeng Y & Xu F (2008). An effective amperometric biosensor based on gold nanoelectrode arrays. *Nanoscale Research Letters*, 4(3):210–215. DOI:10.1007/s11671-008-9227-0.
- Liu Z, Huang L, Zhang L, Ma H & Ding Y (2009). Electrocatalytic oxidation of D-glucose at nanoporous Au and Au–Ag alloy electrodes in alkaline aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 54(28):7286–7293. DOI:10.1016/j.electacta.2009.07.049.
- Lovric M (2005). Guide to experiments and applications. *Electroanalytical Methods*. Scholz F, éditeur, pages 111–136. Berlin, springer edition.
- Lu LM, Li HB, Qu F, Zhang XB, Shen GL & Yu RQ (2011). In situ synthesis of palladium nanoparticle-graphene nanohybrids and their application in nonenzymatic glucose biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*, 26(8):3500–3504. DOI:10.1016/j.bios.2011.01.033.
- Lu LM, Zhang L, Qu FL, Lu HX, Zhang XB, Wu ZS, Huan SY, Wang QA, Shen GL & Yu RQ (2009). A nano-Ni based ultrasensitive nonenzymatic electrochemical sensor for glucose: enhancing sensitivity through a nanowire array strategy. *Biosensors & Bioelectronics*, 25(1):218–223. DOI:10.1016/j.bios.2009.06.041.
- Luo D, Wu L & Zhi J (2009). Fabrication of boron-doped diamond nanorod forest electrodes and their application in non-enzymatic amperometric glucose biosensing. *ACS Nano*, 3(8):2121–2128. DOI:10.1021/nn9003154.
- Mamontov E, Egami T, Pennsylv V, Brezny R, Koranne M, Grace WR, Grace C, Da V & Tyagi S (2000). Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(47):11110–11116. DOI:10.1021/jp0023011.
- Matolín V, Cabala M, Cháb V, Matolínová I, Prince KC, Škoda M, Šutara F, Skála T & Veltruská K (2008). A resonant photoelectron spectroscopy study of Sn(O_x) doped CeO₂ catalysts. *Surface and Interface Analysis*, 40(3-4):225–230. DOI:10.1002/sia.2625.

- Matolín V, Cabala M, Matolínová I, Škoda M, Libra J, Václavů M, Prince KC, Skála T, Yoshikawa H, Yamashita Y, Ueda S & Kobayashi K (2009). Au⁺ and Au³⁺ ions in CeO₂ rf-sputtered thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(11):115301. DOI:10.1088/0022-3727/42/11/115301.
- Mazeiko V, Kausaite-Minkstimiene A, Ramanaviciene A, Balevicius Z & Ramanavicius A (2013). Gold nanoparticle and conducting polymer-polyaniline-based nanocomposites for glucose biosensor design. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 189:187–193. DOI:10.1016/j.snb.2013.03.140.
- McEwan L, Julius M, Roberts S & Fletcher JCQ (2010). A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions. *Gold Bulletin*, 43(4):298–306.
- Mogensen M, Sammes NM & Tompsett GA (2000). Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, 129(1-4):63–94. DOI:10.1016/S0167-2738(99)00318-5.
- Monošík R, Magdolen P, Stredanský M & Šturdík E (2013). Monitoring of monosaccharides, oligosaccharides, ethanol and glycerol during wort fermentation by biosensors, HPLC and spectrophotometry. *Food Chemistry*, 138(1):220–226. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.10.039.
- Monošík R, Stredanský M, Lušpai K, Magdolen P & Šturdík E (2012a). Amperometric glucose biosensor utilizing FAD-dependent glucose dehydrogenase immobilized on nanocomposite electrode. *Enzyme and Microbial Technology*, 50(4-5):227–232. DOI:10.1016/j.enzmictec.2012.01.004.
- Monošík R, Stredanský M, Tkáč J & Šturdík E (2012b). Application of enzyme biosensors in analysis of food and beverages. *Food Analytical Methods*, 5(1):40–53. DOI:10.1007/s12161-011-9222-4.
- Monošík R, Stredanský M & Šturdík E (2012c). Application of electrochemical biosensors in clinical diagnosis. *Journal of Clinical Laboratory Analysis*, 26(1):22–34. DOI:10.1002/jcla.20500.
- Moumene M, Tabet-aoul A, Gougis M, Rochefort D & Mohamedi M (2014). Laser pulse deposited nanosized ceria for direct electron transfer of glucose oxidase. *International Journal of Electrochemical Science*, 9:176–184.
- Mu Y, Jia D, He Y, Miao Y & Wu HL (2011). Nano nickel oxide modified non-enzymatic glucose sensors with enhanced sensitivity through an electrochemical process strategy at high potential. *Biosensors & Bioelectronics*, 26(6):2948–2952. DOI:10.1016/j.bios.2010.11.042.
- Nie H, Yao Z, Zhou X, Yang Z & Huang S (2011). Nonenzymatic electrochemical detection of glucose using well-distributed nickel nanoparticles on straight multi-walled carbon nanotubes. *Biosensors & Bioelectronics*, 30(1):28–34. DOI:10.1016/j.bios.2011.08.022.
- Nuraje N, Asmatulu R & Kudaibergenov S (2012). Metal oxide-based functional materials for solar energy conversion: A review. *Current Inorganic Chemistry*, 2(2):124–146. DOI:10.2174/1877944111202020124.
- Ojani R, Raouf JB & Fathi S (2008). Electrocatalytic oxidation of some carbohydrates by nickel/poly(o-aminophenol) modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*, 20(16):1825–1830. DOI:10.1002/elan.200804260.
- Organisation Mondiale de la Santé (2010). *Diabète: le coût du diabète*. www.who.int/mediacentre/factsheets/fs236/fr. Consulté le 11 septembre 2014.

- Pan M, Brush AJ, Pozun ZD, Ham HC, Yu WY, Henkelman G, Hwang GS & Mullins CB (2013). Model studies of heterogeneous catalytic hydrogenation reactions with gold. *Chemical Society Reviews*, 42(12):5002–5013. DOI:10.1039/c3cs35523c.
- Pan Z, Xie SS, Chang BH, Wang CY, Lu L, Liu W, Zhou WY & Li WZ (1998). Very long carbon nanotubes. *Nature*, 394(6694):631–632. DOI:10.1038/29206.
- Park S, Boo H & Chung TD (2006). Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. *Analytica Chimica Acta*, 556(1):46–57. DOI:10.1016/j.aca.2005.05.080.
- Park S, Chung TD & Kim HC (2003). Nonenzymatic glucose detection using mesoporous platinum. *Analytical Chemistry*, 75(13):3046–3049. DOI:10.1021/ac0263465.
- Pasta M, La Mantia F & Cui Y (2010). Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface. *Electrochimica Acta*, 55(20):5561–5568. DOI:10.1016/j.electacta.2010.04.069.
- Pereira A, Laplante F, Chaker M & Guay D (2007). Functionally modified macroporous membrane prepared by using pulsed laser deposition. *Advanced Functional Materials*, 17(3):443–450. DOI:10.1002/adfm.200600866.
- Pfeifer J, Guifang C, Tekula-Buxbaum P, Kiss B, Farkas-Jahnke M & Vadasdi K (1995). A reinvestigation of the preparation of tungsten oxide hydrate $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 119(1):90–97. DOI:10.1016/0022-4596(95)80013-F.
- Pop E, Mann D, Wang Q, Goodson K & Dai H (2006). Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Letters*, 6(1):96–100. DOI:10.1021/nl052145f.
- Qiao Y & Li CM (2011). Nanostructured catalysts in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(12):4027–4036. DOI:10.1039/c0jm02871a.
- Qiu JD, Cui SG & Liang RP (2010). Hydrogen peroxide biosensor based on the direct electrochemistry of myoglobin immobilized on ceria nanoparticles coated with multiwalled carbon nanotubes by a hydrothermal synthetic method. *Microchimica Acta*, 171(3-4):333–339. DOI:10.1007/s00604-010-0440-z.
- Qu W & Wlodarski W (2000). A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 64(1-3):42–48. DOI:10.1016/S0925-4005(99)00481-5.
- Rahman MM, Ahammad AJS, Jin JH, Ahn SJ & Lee JJ (2010). A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides. *Sensors*, 10(5):4855–4886. DOI:10.3390/s100504855.
- Rebrin K, Steil GM, van Antwerp WP & Mastrototaro JJ (1999). Subcutaneous glucose predicts plasma glucose independent of insulin: implications for continuous monitoring. *The American Journal of Physiology - Endocrinology and Metabolism*, 277(3):E561–E571.
- Reclusa S, Heim M, Gao F, Mano N, Ravaine S & Kuhn A (2011). Design of catalytically active cylindrical and macroporous gold microelectrodes. *Advanced Functional Materials*, 21(4):691–698. DOI:10.1002/adfm.201001761.
- Ren J, Shi W, Li K & Ma Z (2012a). Ultrasensitive platinum nanocubes enhanced amperometric glucose biosensor based on chitosan and nafion film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 163(1):115–120. DOI:10.1016/j.snb.2012.01.017.

- Ren Y, Ma Z & Bruce PG (2012b). Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(14):4909–4927. DOI:10.1039/c2cs35086f.
- Rong LQ, Yang C, Qian QY & Xia XH (2007). Study of the nonenzymatic glucose sensor based on highly dispersed Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes. *Talanta*, 72(2):819–824. DOI:10.1016/j.talanta.2006.12.037.
- Saleh FS, Mao L & Ohsaka T (2012). A promising dehydrogenase-based bioanode for a glucose biosensor and glucose/O₂ biofuel cell. *The Analyst*, 137(9):2233–2238. DOI:10.1039/c2an15971f.
- Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M & Augustynski J (2001). Crystallographically oriented mesoporous WO₃ films: synthesis, characterization, and applications. *Journal of the American Chemical Society*, 123(43):10639–10649. DOI:10.1021/ja0111315x.
- Saxl T, Khan F, Ferla M, Birch D & Pickup J (2011). A fluorescence lifetime-based fibre-optic glucose sensor using glucose/galactose-binding protein. *The Analyst*, 136(5):968–972. DOI:10.1039/c0an00430h.
- Schubert MM, Plzak V, Garche J & Behm RJ (2001). Activity, selectivity, and long-term stability of different metal oxide supported gold catalysts for the preferential CO oxidation in H₂-rich gas. *Journal of Catalysis*, 76(3-4):143–150. DOI:10.1023/A:1012365710979.
- Schwarz K (2006). Materials design of solid electrolytes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(10):3497. DOI:10.1073/pnas.0600327103.
- Seah MP, Smith GC & Anthony MT (1990). AES : Energy calibration of electron spectrometers. I - an absolute, traceable energy calibration and the provision of atomic reference line energies. *Surface and Interface Analysis*, 15(5):293–308. DOI:10.1002/sia.740150503.
- Sebez B, Su L, Ogorevc B, Tong Y & Zhang X (2012). Aligned carbon nanotube modified carbon fibre coated with gold nanoparticles embedded in a polymer film : Voltammetric microprobe for enzymeless glucose sensing. *Electrochemistry Communications*, 25:94–97. DOI:10.1016/j.elecom.2012.09.033.
- Seo B & Kim J (2010). Electrooxidation of glucose at nanoporous gold surfaces : structure dependent electrocatalysis and its application to amperometric detection. *Electroanalysis*, 22(9):939–945. DOI:10.1002/elan.200900514.
- Shamsipur M, Najafi M & Hosseini MRM (2010). Highly improved electrooxidation of glucose at a nickel(II) oxide/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode. *Bioelectrochemistry*, 77(2):120–124. DOI:10.1016/j.bioelechem.2009.07.007.
- Shan C, Han D, Song J, Ivaska A & Niu L (2010a). Flowerlike submicrometer gold particles: Size- and surface roughness-controlled synthesis and electrochemical characterization. *Journal of Materials Research*, 25(09):1755–1760. DOI:10.1557/JMR.2010.0242.
- Shan C, Yang H, Han D, Zhang Q, Ivaska A & Niu L (2010b). Graphene/AuNPs/chitosan nanocomposites film for glucose biosensing. *Biosensors & Bioelectronics*, 25(5):1070–1074. DOI:10.1016/j.bios.2009.09.024.
- Sharma S, Singh P & Hegde MS (2011). Electrocatalysis and redox behavior of Pt²⁺ ion in CeO₂ and Ce_{0.85}Ti_{0.15}O₂: XPS evidence of participation of lattice oxygen for high activity. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(10):2185–2197. DOI:10.1007/s10008-011-1402-z.

- Sheldon BW & Shenoy VB (2011). Space charge induced surface stresses: Implications in ceria and other ionic solids. *Physical Review Letters*, 106(21):216104. DOI:10.1103/PhysRevLett.106.216104.
- Si R & Flytzani-Stephanopoulos M (2008). Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au-CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. *Angewandte Chemie*, 47(15):2884–2887. DOI:10.1002/anie.200705828.
- Siegel J, Lyutakov O, Rybka V, Kolská Z & Svorčík V (2011). Properties of gold nanostructures sputtered on glass. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):96–104. DOI:10.1186/1556-276X-6-96.
- Singh K, Nowotny J & Thangadurai V (2013). Amphoteric oxide semiconductors for energy conversion devices: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 42(5):1961–1972. DOI:10.1039/c2cs35393h.
- Sljukić B, Banks CE, Salter C, Crossley A & Compton RG (2006). Electrochemically polymerised composites of multi-walled carbon nanotubes and poly(vinylferrocene) and their use as modified electrodes: application to glucose sensing. *The Analyst*, 131(5):670–677. DOI:10.1039/b601299j.
- Solis J, Saukko S, Kish L, Granqvist C & Lantto V (2001). Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide. *Thin Solid Films*, 391(2):255–260. DOI:10.1016/S0040-6090(01)00991-9.
- Song YY, Zhang D, Gao W & Xia XH (2005). Nonenzymatic glucose detection by using a three-dimensionally ordered, macroporous platinum template. *Chemistry*, 11(7):2177–2182. DOI:10.1002/chem.200400981.
- Steele BCH (2000). Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics*, 129(1-4):95–110. DOI:10.1016/S0167-2738(99)00319-7.
- Steiner MS, Duerkop A & Wolfbeis OS (2011). Optical methods for sensing glucose. *Chemical Society Reviews*, 40(9):4805–4839. DOI:10.1039/c1cs15063d.
- Sun C, Li H & Chen L (2012). Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy & Environmental Science*, 5(9):8475–8505. DOI:10.1039/c2ee22310d.
- Sun CQ (2007). Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency. *Progress in Solid State Chemistry*, 35(1):1–159. DOI:10.1016/j.progsolidstchem.2006.03.001.
- Tabet-Aoul A & Mohamedi M (2011). Design of highly electrocatalytically active carbon sphere chains/Au architectures. *Electrochemistry Communications*, 13(6):534–537. DOI:10.1016/j.elecom.2011.03.002.
- Tabet-Aoul A & Mohamedi M (2012). 3D hierarchical cauliflower-like carbon nanotubes/platinum-tin nanostructure and its electrocatalytic activity for ethanol oxidation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(6):2491–2497. DOI:10.1039/c1jm13543k.
- Terrones M (2003). Science and technology of the twenty-first century : Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 33(1):419–501. DOI:10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255.
- Toghill KE & Compton RG (2010). Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: A perspective and an evaluation. *International Journal of Electrochemical Science*, 5(9):1246–1301.

- Toghill KE, Xiao L, Phillips MA & Compton RG (2010). The non-enzymatic determination of glucose using an electrolytically fabricated nickel microparticle modified boron-doped diamond electrode or nickel foil electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(2):642–652. DOI:10.1016/j.snb.2010.03.091.
- Tominaga M, Shimazoe T, Nagashima M, Kusuda H, Kubo A, Kuwahara Y & Taniguchi I (2006). Electrocatalytic oxidation of glucose at gold–silver alloy, silver and gold nanoparticles in an alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 590(1):37–46. DOI:10.1016/j.jelechem.2006.02.018.
- Tominaga M, Shimazoe T, Nagashima M & Taniguchi I (2008a). Composition–activity relationships of carbon electrode-supported bimetallic gold–silver nanoparticles in electrocatalytic oxidation of glucose. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615(1):51–61. DOI:10.1016/j.jelechem.2007.11.030.
- Tominaga M, Taema Y & Taniguchi I (2008b). Electrocatalytic glucose oxidation at bimetallic gold–copper nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624(1-2):1–8. DOI:10.1016/j.jelechem.2008.07.005.
- Trasatti S & Petrii O (1991). Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 63(5):711–734. DOI:10.1351/pac199163050711.
- Trovarelli A (1996). Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 38(4):439–520. DOI:10.1080/01614949608006464.
- Tselev A, Gorbunov A & Pompe W (2001). Cross-beam pulsed laser deposition : General characteristic. *Review of Scientific Instruments*, 72(6):2665–2672. DOI:10.1063/1.1372166.
- Updike SJ & Hicks GP (1967). The enzyme electrode. *Nature*, 214(5092):986–988. DOI:doi:10.1038/214986a0.
- van Hardeveld R & Hartog F (1972). Influence of metal particle size in nickel-on-aerosil catalysts on surface site distribution, catalytic activity, and selectivity. *Advances in Catalysis*, 22:75–113. DOI:10.1016/S0360-0564(08)60246-1.
- Wang C, Yin L, Zhang L & Gao R (2010). Ti/TiO₂ nanotube array/Ni composite electrodes for nonenzymatic amperometric glucose sensing. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(10):4408–4413. DOI:10.1021/jp912232p.
- Wang G, He X, Wang L, Gu A, Huang Y, Fang B, Geng B & Zhang X (2013a). Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose. *Microchimica Acta*, 180(3-4):161–186. DOI:10.1007/s00604-012-0923-1.
- Wang J (2008). Electrochemical glucose biosensors. *Chemical Reviews*, 108(2):814–25. DOI:10.1021/cr068123a.
- Wang J (2012). Electrochemical biosensing based on noble metal nanoparticles. *Microchimica Acta*, 177(3-4):245–270. DOI:10.1007/s00604-011-0758-1.
- Wang M, Wang F, Ma J, Li M, Zhang Z, Wang Y, Zhang X & Xu J (2014). Investigations on the crystal plane effect of ceria on gold catalysis in the oxidative dehydrogenation of alcohols and amines in the liquid phase. *Chemical Communications*, 50(3):292–294. DOI:10.1039/c3cc46180g.

- Wang Q, Min F & Zhu J (2013b). Preparation of gold nanowires and its application in glucose biosensing. *Materials Letters*, 91:9–11. DOI:10.1016/j.matlet.2012.09.080.
- Wang W, Li Z, Zheng W, Yang J, Zhang H & Wang C (2009). Electrospun palladium(IV)-doped copper oxide composite nanofibers for non-enzymatic glucose sensors. *Electrochemistry Communications*, 11(9):1811–1814. DOI:10.1016/j.elecom.2009.07.025.
- Wang XY, Wang SP, Wang SR, Zhao YQ, Huang J, Zhang SM, Huang WP & Wu SH (2006). The preparation of Au/CeO₂ catalysts and their activities for low-temperature CO oxidation. *Catalysis Letters*, 112(1-2):115–119. DOI:10.1007/s10562-006-0173-0.
- Wang ZL, Li Gr, Ou Yn, Feng Zp & Qu Dl (2011). Electrochemical deposition of Eu³⁺-doped CeO₂ nanobelts with enhanced optical properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(2):351–356. DOI:10.1021/jp1070924.
- Wilson R & Turner APF (1992). Glucose oxidase: an ideal enzyme. *Biosensors & Bioelectronics*, 7(3):165–185. DOI:10.1016/0956-5663(92)87013-F.
- Wu H, Bai F, Sun Z, Haddad RE, Boye DM, Wang Z, Huang JY & Fan H (2010). Nanostructured gold architectures formed through high pressure-driven sintering of spherical nanoparticle arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 132(37):12826–12828. DOI:10.1021/ja105255d.
- Wu X, Lin LR, Huang YJ, Li Z & Jiang YB (2012). A 2 : 2 stilbeneboronic acid- γ -cyclodextrin fluorescent ensemble highly selective for glucose in aqueous solutions. *Chemical communications*, 48(36):4362–4364. DOI:10.1039/c2cc30463e.
- Xu C & Qu X (2014). Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications. *NPG Asia Materials*, 6(3):e90. DOI:10.1038/am.2013.88.
- Xu Q, Zhao Y, Xu JZ & Zhu JJ (2006). Preparation of functionalized copper nanoparticles and fabrication of a glucose sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114(1):379–386. DOI:10.1016/j.snb.2005.06.005.
- Xu S, Yao Y, Wang P, Yang Y, Xia Y, Liu J, Li Z & Huang W (2013). Anodic fabrication of nanoporous gold films from pure gold in oxalic acid solution and their applications in electrocatalysis and SERS. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(2):1863–1870.
- Yin H, Zhou C, Xu C, Liu P, Xu X & Ding Y (2008). Aerobic oxidation of D-glucose on support-free nanoporous gold. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(26):9673–9678. DOI:10.1021/jp8019864.
- Ying F, Wang S, Au Ct & Lai Sy (2010). Effect of the oxidation state of gold on the complete oxidation of isobutane on Au/CeO₂ catalysts. *Gold Bulletin*, 43(4):241–251.
- Yoon S, Jo C, Noh SY, Lee CW, Song JH & Lee J (2011a). Development of a high-performance anode for lithium ion batteries using novel ordered mesoporous tungsten oxide materials with high electrical conductivity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(23):11060–11066. DOI:10.1039/c1cp20940j.
- Yoon S, Kang E, Kim JK, Lee CW & Lee J (2011b). Development of high-performance supercapacitor electrodes using novel ordered mesoporous tungsten oxide materials with high electrical conductivity. *Chemical Communications*, 47(3):1021–1023. DOI:10.1039/c0cc03594g.

- You T, Niwa O, Chen Z, Hayashi K, Tomita M & Hirono S (2003). An amperometric detector formed of highly dispersed Ni nanoparticles embedded in a graphite-like carbon film electrode for sugar determination. *Analytical Chemistry*, 75(19):5191–5196. DOI:10.1021/ac034204k.
- Yu S, Li D, Chong H, Sun C, Yu H & Xu K (2013). In vitro glucose measurement using tunable mid-infrared laser spectroscopy combined with fiber-optic sensor. *Biomedical Optics Express*, 5(1):275–286. DOI:10.1364/BOE.5.000275.
- Zhang C, Boudiba A, Bittencourt C, Snyders R, Olivier MG & Debliquy M (2012). Visible light activated tungsten oxide sensors for NO₂ detection at room temperature. *Procedia Engineering*, 47(2):116–119. DOI:10.1016/j.proeng.2012.09.098.
- Zhang C, Michaelides A & Jenkins SJ (2011). Theory of gold on ceria. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(1):22–33. DOI:10.1039/c0cp01123a.
- Zhang C, Michaelides A, King D & Jenkins S (2009). Oxygen vacancy clusters on ceria: Decisive role of cerium f electrons. *Physical Review B*, 79(7):075433. DOI:10.1103/PhysRevB.79.075433.
- Zhang G (2013). Functional gold nanoparticles for sensing applications. *Nanotechnology Reviews*, 2(3):269–288. DOI:10.1515/ntrev-2012-0088.
- Zhang H, Xu JJ & Chen HY (2008). Shape-controlled gold nanoarchitectures: Synthesis, superhydrophobicity, and electrocatalytic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(36):13886–13892. DOI:10.1021/jp802012h.
- Zhang X, Chan KY, You JK, Lin ZG & Tseung ACC (1997). Partial oxidation of glucose by a Pt/WO₃ electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 430(1-2):147–153. DOI:10.1016/S0022-0728(97)00138-1.
- Zhang Z, Liu J, Gu J, Su L & Cheng L (2014). An overview on metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 7(8):2535–2558. DOI:10.1039/C3EE43886D.
- Zhao J, Wei L, Peng C, Su Y, Yang Z, Zhang L, Wei H & Zhang Y (2013). A non-enzymatic glucose sensor based on the composite of cubic Cu nanoparticles and arc-synthesized multi-walled carbon nanotubes. *Biosensors & Bioelectronics*, 47:86–91. DOI:10.1016/j.bios.2013.02.032.
- Zheng H, Ou JZ, Strano MS, Kaner RB, Mitchell A & Kalantar-Zadeh K (2011). Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 21(12):2175–2196. DOI:10.1002/adfm.201002477.
- Zhou YG, Yang S, Qian QY & Xia XH (2009). Gold nanoparticles integrated in a nanotube array for electrochemical detection of glucose. *Electrochemistry Communications*, 11(1):216–219. DOI:10.1016/j.elecom.2008.11.010.