

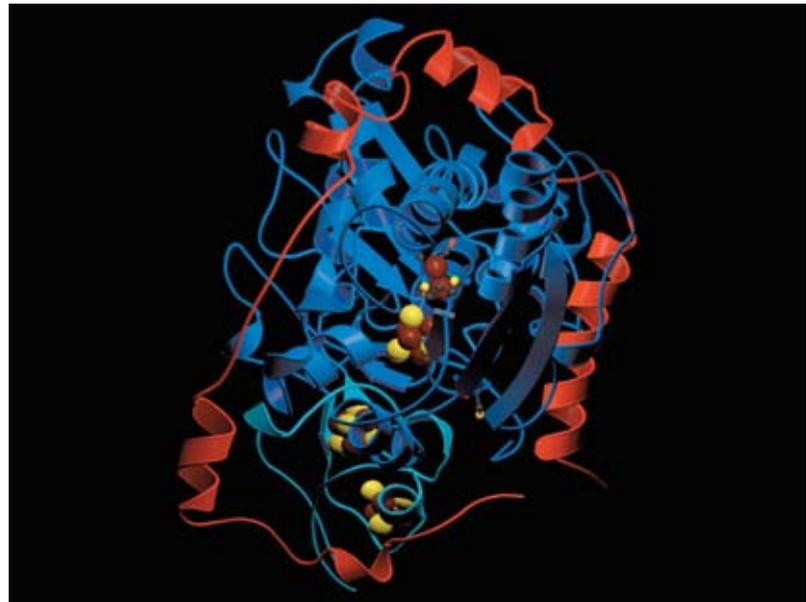
De l'hydrogène à partir du soleil et de l'eau !

Produire de l'hydrogène avec seulement de la lumière et de l'eau : est-ce trop beau pour être vrai ? Les chercheurs, notamment au CEA, cherchent à imiter ce que font naturellement certains micro-organismes. Ils rêvent de procédés mettant en jeu des micro-organismes photosynthétiques génétiquement optimisés puis, à plus long terme, des catalyseurs artificiels biomimétiques.

De nombreux micro-organismes produisent naturellement de l'**hydrogène**, en utilisant le pouvoir de **réduction** que génère la cellule vivante pour produire une réaction extrêmement simple : deux **électrons** réducteurs additionnés à deux **protons** produisent une molécule d'hydrogène. Si ce pouvoir réducteur pouvait être obtenu à faible coût, ce processus pourrait être utilisable pour produire de l'hydrogène industriellement. Une des sources d'énergie les moins coûteuses de la planète est la lumière solaire. De fait, la principale source d'énergie de la **biosphère** est la **photosynthèse**. Si la bioproduction d'hydrogène pouvait être efficacement couplée à un processus photosynthétique, l'hydrogène pourrait être fabriqué avec seulement de la lumière et de l'eau. Cela peut paraître trop beau pour être réaliste, mais c'est exactement ce que font naturellement certains micro-organismes : les chercheurs, notamment au CEA, cherchent donc à comprendre, optimiser et copier ces processus. Cette recherche pourrait conduire à de nouveaux procédés de production d'hydrogène. À moyen terme, cela pourrait se traduire par la culture extensive de micro-organismes photosynthétiques génétiquement optimisés et, sur le long terme, par la mise en œuvre de **catalyseurs** artificiels conçus selon des principes **biomimétiques**.

La photosynthèse : une chimie verte source d'énergie du vivant

Les plantes, les algues et certaines **bactéries** utilisent la photosynthèse pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique, dont l'apport est indispensable au monde vivant. La partie photophysique de ce processus implique l'absorption de la lumière visible par un pigment vert, la **chlorophylle**, dont les molécules sont fixées à des protéines membranaires et organisées de façon à capter le plus grand nombre possible de **photons** solaires. Ce qui leur permet aussi de transférer de molécule en molécule l'énergie captée, jusqu'à des chlorophylles particulières, aux propriétés modifiées par un environnement protéique spécial (nommé le centre réactionnel). Ces chlorophylles des centres réactionnels sont le siège d'une séparation de charges, qui produit des paires de radicaux de charges opposées, chimiquement très réactifs. Ces radicaux sont utilisés dans des réactions qui produisent des composés chimiques de haute énergie, indispensables au déroulement des processus complexes nécessaires à la vie cellulaire. La vie sur Terre est basée sur la chimie du carbone et dépend strictement de l'apport de molécules carbonées. La source principale de carbone pour la biosphère est le **dioxyde de carbone** (CO_2 ou gaz carbonique) qui, pour être intégré dans ces molécules, doit être réduit. Cette réduction consiste à apporter des électrons et des protons au CO_2 . La photosynthèse fournit ces électrons réducteurs. Cela laisse des "trous" positifs au



IBS/CEA-CNRS

niveau des chlorophylles des centres réactionnels, qui doivent être compensés par une source extérieure d'électrons pour que le processus fonctionne. Certains organismes photosynthétiques ont résolu ce problème très tôt dans l'histoire de la vie, par une astuce qui a littéralement changé la face du monde : ils ont pris les électrons à l'eau.

Structure moléculaire d'une hydrogénase à fer, une des deux grandes familles d'enzymes capables de catalyser la production d'hydrogène.

Le dégagement d'oxygène photosynthétique et ses conséquences planétaires

Un effet secondaire du prélèvement d'électrons à l'eau par les organismes photosynthétiques fut le dégagement d'oxygène moléculaire dans l'environnement. Or l'oxygène est un composé très réactif. Quand il est apparu dans l'environnement terrestre, il a presque certainement empoisonné la quasi-totalité des espèces vivantes. Pour les rares qui purent survivre et s'adapter, la présence d'oxygène apporta cependant la possibilité de respirer, c'est-à-dire de mettre en œuvre un processus de prélèvement d'énergie sur les aliments plus efficace que ceux mis en œuvre jusque-là par le monde vivant.

Ce meilleur rendement de la respiration a permis l'émergence de formes de vie plus complexes, notamment celle des organismes pluricellulaires. L'augmentation de la teneur de l'atmosphère en oxygène permit aussi la formation de la couche d'ozone qui protégea la vie terrestre des effets hautement nocifs du rayonnement UV du soleil. Les organismes photosynthétiques ont donc directement créé, et maintenu jusqu'ici, les conditions d'environnement qui ont permis le développement d'une forme de vie complexe sur Terre. Leur propre succès vint du fait qu'ils



exigeaient pour eux-mêmes peu d'autres choses que de la lumière, du CO₂ et de l'eau: ils purent ainsi coloniser toute la planète.

L'apport énergétique de la photosynthèse au développement humain

La photosynthèse reste, au XXI^e siècle, la principale source d'énergie pour l'humanité. L'essentiel de notre alimentation provient de l'agriculture, dont la source d'énergie est la photosynthèse. Les **combustibles fossiles** sont tous formés à l'origine de matière biologique principalement produite par la photosynthèse. La **biomasse**, qui provient de la photosynthèse, reste une des sources importantes d'énergie renouvelable. Les organismes photosynthétiques ont disposé de beaucoup de temps pour optimiser la chimie mise en œuvre dans ces processus, et cette optimisation n'a eu qu'un moteur: la survie de ces espèces. Si nous comprenions complètement les mécanismes chimiques et physiques de la photosynthèse, nous pourrions concevoir des systèmes photocatalytiques artificiels qui les mimeraient. Plutôt que de refaire de nouveaux végétaux, nous pourrions concevoir d'autres types de chimies directement utiles à certains de nos besoins. Une idée qui fait actuellement travailler l'imagination de nombreux chercheurs est de faire usage des électrons à haut potentiel réducteur générés par photochimie, non pas pour incorporer du CO₂ dans des molécules organiques, mais pour réduire des protons et produire de l'hydrogène moléculaire H₂. Alors que l'hydrogène n'est guère utile aux organismes photosynthétiques, il est très intéressant pour l'humanité comme source d'énergie. Si les électrons utilisés dans ce processus pouvaient être prélevés sur l'eau, comme dans la photosynthèse, nous disposerions d'un moyen idéal de production d'énergie: l'énergie solaire produisant de l'hydrogène à partir de l'eau! De fait, ce processus existe chez certains organismes photosynthétiques.

Des microbes verts

De nombreux micro-organismes contiennent une **enzyme** qui catalyse la production d'hydrogène par la réduction de protons. Certains d'entre eux sont photo-

synthétiques et l'énergie solaire est le moteur de leur production d'hydrogène. Le problème est que cette enzyme productrice d'hydrogène est détruite ou inhibée par l'oxygène, et que l'oxydation de l'eau produit de l'oxygène moléculaire. Les deux processus doivent donc être séparés. Certaines bactéries photosynthétiques qui produisent de l'hydrogène utilisent bien des sources d'électrons autres que l'eau, mais ces sources, plus facilement oxydables que l'eau, conduisent à un rendement global plus faible pour la génération d'hydrogène. Certaines algues et certaines **cyanobactéries** mettent en œuvre à la fois l'oxydation de l'eau et la production d'hydrogène, mais ces deux processus se produisent dans deux **compartiments** cellulaires différents ou à des moments différents du cycle vital. Une algue verte de ce type a suscité beaucoup d'intérêt: elle croît par photosynthèse normale (**photo-oxydation** de l'eau, fixation de CO₂ et production d'O₂) mais, par une modification de son milieu de culture, on peut faire décroître sa capacité d'oxyder l'eau jusqu'à un point où sa production d'oxygène est égale à sa propre consommation par respiration (**encadré**). Dans ces conditions, une culture de cette algue consomme tout l'oxygène du milieu et met ensuite en route la synthèse de son enzyme de production d'hydrogène. Cette enzyme utilise les électrons fortement réducteurs fournis par l'appareil photosynthétique pour fixer des protons et produire de l'hydrogène. En alternant des phases de croissance "oxygéniques" et "hydrogéniques", de l'hydrogène peut réellement être produit à partir d'eau et de lumière. Ce système, fonctionnel mais complexe à mettre en œuvre, inspire deux directions de recherche: le travail sur des cultures de micro-organismes, et le travail sur des systèmes artificiels inspirés du processus biologique.

Recherches française et européenne

À la Direction des sciences du vivant du CEA, plusieurs équipes sont activement engagées dans plusieurs pistes de recherche sur le bio-hydrogène solaire, à Cadarache, Grenoble et Saclay. À Cadarache, des spécialistes des transferts d'électrons dans les algues s'attachent à comprendre les mécanismes de la photoproduction d'hydrogène afin de développer des souches d'algues plus efficaces. Ils travaillent en liaison avec d'autres groupes français et étrangers qui cherchent à optimiser la production d'hydrogène dans des installations pilotes. À Saclay, l'objectif est de comprendre les détails moléculaires des réactions de transfert d'électron conduisant à la production d'hydrogène et à l'oxydation de l'eau. Cette information nourrit les efforts d'amélioration, par voie génétique, de souches d'algues ou de bactéries pour la production d'hydrogène. Elle fournit aussi des détails fonctionnels cruciaux sur les réactions catalytiques. Les chercheurs de Saclay ont de forts liens avec des équipes de chimistes qui, dans une démarche biomimétique, conçoivent de nouveaux catalyseurs. Les caractérisations des propriétés de ces photosystèmes artificiels se font à Saclay. L'une de ces équipes est le groupe de chimie inorganique de l'Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay, Laboratoire de recherche correspondant (LRC) du CEA pour ce type de projets. Ces programmes bénéficient également, depuis 2004, de la participation du Pr Thomas Moore, de l'Université d'Arizona, *leader* mondial de la

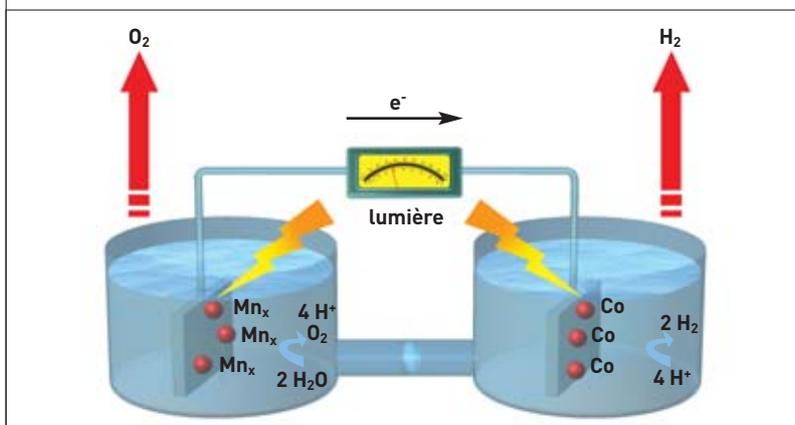
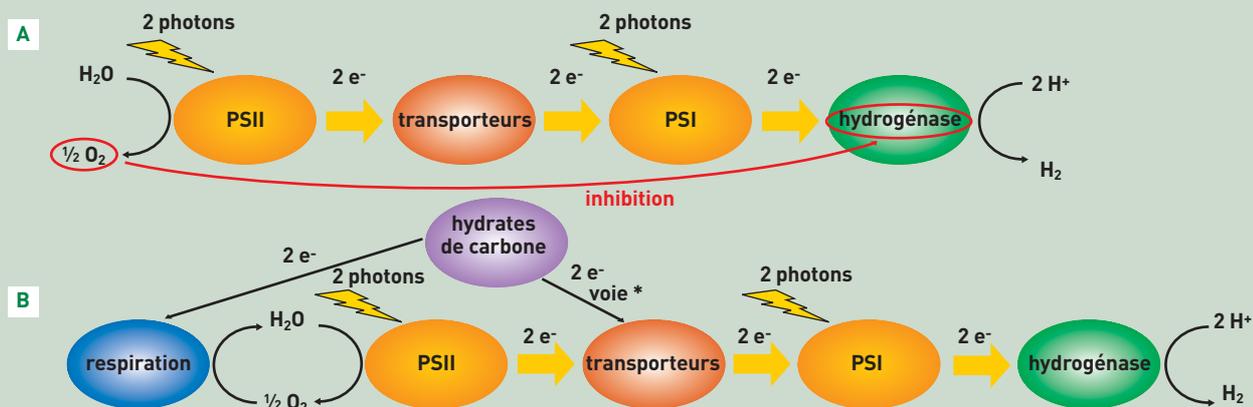


Figure. Un rêve biomimétique: une cellule photoélectrochimique pour la photolyse de l'eau. Un photocatalyseur à base de manganèse (Mn) et de ruthénium (point rouge) oxyde l'eau avec un dégagement d'oxygène tandis que le deuxième photocatalyseur à base de cobalt (Co) et de ruthénium réduit les protons en hydrogène. Le plan de la cellule est inspiré de celui des réactions se déroulant dans les algues vertes. La synthèse des deux types de photocatalyseurs constitue l'objectif de nombreuses équipes dans le monde, dont celles du CEA et de ses partenaires.

Comment optimiser la production d'hydrogène d'une algue verte



Chez les algues vertes, telles *Chlamydomonas reinhardtii*, la production d'hydrogène (H_2) est assurée en conditions anaérobies par une **hydrogénase** à fer qui utilise les **électrons** fournis par la chaîne **photosynthétique**. Ce processus est limité par la sensibilité de l'hydrogénase à l'oxygène (O_2) produit au niveau du photosystème II PSII (figure A). Une stratégie permettant de contourner cette difficulté consiste à découpler les phases de production d' O_2 de celles de production d' H_2 . Pour cela, les algues sont tout d'abord placées dans des conditions favorables à l'accumulation d'hydrates de carbone, qui constituent une réserve interne de pouvoir réducteur. Dans un deuxième temps, l'activité du PSII est inhibée et la production d' H_2 s'effectue en remobilisant ces réserves (B).

Des études physiologiques, génétiques et moléculaires sont en cours afin d'optimiser les différentes étapes critiques du processus. Leur but ? Trouver des outils moléculaires pour le contrôle de l'expression et de l'activité du PSII, qui doit donc être actif durant la phase d'accumulation des réserves et inhibé durant la

production d' H_2 , mettre en évidence des facteurs déterminants pour l'assimilation et la mobilisation des réserves carbonées, via l'étude de **mutants** du métabolisme de l'amidon et enfin rechercher des étapes limitantes des transferts d'électrons durant la phase de production d' H_2 : celle-ci devant se dérouler en bioréacteur, elle doit être la plus efficace possible afin de minimiser les coûts. Les efforts de recherche sont particulièrement concentrés sur l'optimisation de la voie * de la figure, qui présente le double avantage de ne pas être limitée par l'activité résiduelle du PSII ou par la respiration, et d'avoir un rendement quantique élevé (2 photons/ H_2 au lieu de 4). Il a été démontré au CEA/Cadarache qu'elle fait intervenir une activité NADH déshydrogénase (NDH) que les chercheurs tentent actuellement de stimuler.

> Laurent Cournac
Direction des sciences du vivant
CEA centre de Cadarache

photosynthèse artificielle et récipiendaire d'une chaire Blaise Pascal. À Grenoble, plusieurs équipes du CEA se consacrent à l'étude des structures et des mécanismes fonctionnels des enzymes producteurs d'hydrogène eux-mêmes. Ils cherchent notamment à diminuer, par ingénierie moléculaire, leur sensibilité à l'oxygène. D'autres chercheurs de Grenoble mettent au point des complexes biomimétiques capables de réduire les protons en hydrogène. L'ensemble de ces travaux sur le biohydrogène est coordonné par un programme transversal de la Direction des sciences du vivant du CEA. Les travaux à Saclay et à Orsay ont été soutenus plusieurs années par l'Union européenne dans le cadre d'un réseau sur la photosynthèse naturelle et artificielle. Dans celui du **6^e PCRDT**, une initiative conjointe de ces équipes françaises et d'équipes suédoises a permis de monter un projet multinational nommé *SolarH: hydrogen from sun and water*, qui a été accepté en 2004 comme programme NEST (*New and emerging science and technology*).

Photocatalyse et photovoltaïque

Pour la production de biohydrogène solaire à partir de micro-organismes, le principal objectif est de sélectionner des espèces et mettre au point des souches qui convertissent l'énergie photosynthétique en hydrogène plutôt qu'en biomasse. Le criblage des espèces et souches les plus performantes est en cours. Les méthodes modernes de génétique s'avéreront précieuses pour produire par ingénierie des souches aux performances supérieures à celles des souches naturelles : la production

d'hydrogène par les organismes photosynthétiques n'ayant très probablement pas été soumise à une forte pression de sélection au cours des âges, il y a en effet place pour de fortes améliorations par génie génétique dans ce domaine.

Dans le domaine des approches biomimétiques, notre connaissance des systèmes naturels doit être encore affinée, de façon à ce que nous puissions disposer de structures cibles pour de nouveaux catalyseurs d'oxydation. À la fois pour la production d'hydrogène et pour l'oxydation de l'eau, il nous faut encore approfondir la compréhension des mécanismes fonctionnels des enzymes naturelles et des réactions impliquées, au niveau requis pour en faire une modélisation chimique. La conception et la mise au point de structures permettant des séparations photo-induites de charges sont aujourd'hui bien au point. Ces structures modèles doivent cependant encore évoluer pour être plus efficacement couplées à de nouveaux modèles de sites catalytiques. Ce domaine rejoint celui des systèmes photoélectriques chimiques (voir *Produire de l'hydrogène par photolyse de l'eau*, p. 47), et les progrès à venir, notamment sur de nouveaux matériaux utilisables comme matrices des structures de séparation de charges, serviront autant au développement de nouveaux photocatalyseurs qu'à celui de nouveaux composants photovoltaïques.

> Alfred William Rutherford
Direction des sciences du vivant
CEA centre de Saclay