

Modélisation Thermique du Stockage d'Hydrogène par Adsorption dans un Réservoir d'Hydrures

K. LAHMER^{1*}, R. BESSAÏH², A. SCIPIONI³, M. EL GANAOUT⁴, R. Djebali⁵

^{1,2}Université Mentouri, Constantine, Département de Génie Mécanique, LEAP, 25000, Algérie.

³Université de Lorraine, Institut Universitaire de Technologie de Longwy - GREEN, 54400, France.

⁴Université de Lorraine, Institut Universitaire de Technologie de Longwy - LERMAB, 54400, France.

⁵ Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis - LETTM, Tunisie

* (auteur correspondant : lahmer.karim@sonelgaz.dz)

Résumé - L'hydrure de magnésium constitue un remarquable candidat pour le stockage réversible de l'hydrogène sous forme atomique. En effet, grâce à son importante capacité massique de stockage, son abondance et son prix de revient moins élevé comparativement aux autres hydrures métalliques, il pourrait bien être utilisé à grande échelle dans un avenir proche pour permettre le développement rapide des piles à combustible. Les lois qui régissent le comportement chimique et thermique de ce matériau de stockage ont été déterminées expérimentalement. La simulation numérique permet de prévoir et de comprendre l'évolution spatiale et temporelle de la réaction de stockage de l'hydrogène. De plus, l'outil numérique permet un gain de temps considérable dans la conception et l'optimisation des réservoirs d'hydrogène. Dans ce qui suit, nous allons décrire la mise en place d'une modélisation du chargement d'un réservoir d'hydrure de magnésium afin d'envisager une meilleure maîtrise du phénomène du stockage réversible de l'hydrogène.

Nomenclature

C_p	chaleur spécifique, $J/kg.K^{-1}$	Indices et exposants
ΔH	enthalpie molaire de réaction dans les conditions standards, J/mol	e énergie
K	perméabilité, m^2	eff effective
M	masse molaire de l'hydrogène, kg/mol	eq équilibre
P	pression d'hydrogène, Pa	F final
P_{eq}	pression d'équilibre, Pa	g gaz
R	constante universelle des gaz = $8.314 J/mol.K$	H hydrogène
S	terme source de réaction, $mol/m.s$	M métal
ΔS	entropie molaire de réaction dans les conditions standards, $J/mol.K$	m masse
wt	pourcentage massique maximum d'hydrogène dans le matériau, %	MH métal hydride
Symboles grecs		0 initial
α	taux d'adsorption	p pente
λ	conductivité thermique, $W/m.K$	s solide
ε	porosité	ss solide à saturation
ρ	masse volumique, kg/m^3	w paroi
φ	facteur de forme	
$d\alpha/dt$	vitesse d'hydruration, s^{-1}	

1. Introduction

Demain nos moyens de transport devront selon toute vraisemblance pouvoir rouler sans pétrole, sans émission de gaz à effet de serre et avec une autonomie comparable aux véhicules actuels. Ils devront de la sorte constituer une alternative à la pénurie programmée de l'énergie fossile et du dérèglement climatique annoncé. Pour se faire, la pile à combustible fonctionnant à l'hydrogène est la solution par excellence. Cependant, l'un des obstacles majeurs à l'essor rapide de cette technologie est le stockage de l'hydrogène dans un volume le plus compact possible. Une des méthodes des plus prometteuses est celle du stockage de l'hydrogène dans des hydrures métalliques et notamment les hydrures de magnésium. Le défi à relever incessamment est celui d'adapter la méthode de stockage de l'hydrogène dans des hydrures métalliques et notamment les hydrures de magnésium aux applications embarquées sur les véhicules. En effet, l'hydrure de magnésium, sous forme de poudre très fine est un très bon prétendant au stockage réversible de l'hydrogène car sa capacité massique de stockage est de 7.6% m.H₂. Elle est l'une des plus élevées des hydrures métalliques connus telles que : TiVCrH₆ (2% m.H₂), FeTiH_{1,95} (1.6% m.H₂), LaNi₅H_{6,7} (1.5% m.H₂). Quant à sa capacité volumique (111 kg/m³), elle est supérieure à celle de l'hydrogène liquide (71 kg/m³). De plus, le magnésium est le septième élément le plus abondant sur terre et reste relativement bon marché par rapport aux autres métaux tels que l'aluminium, ce qui motive son utilisation à grande échelle dans un proche avenir.

Le stockage de l'hydrogène sous forme solide (dans des hydrures de magnésium) offre d'importants avantages tels que la réduction de l'encombrement du réservoir, l'évolution des réactions chimiques qui en découlent à des températures de moyenne amplitude et à des pressions modérées variant de 1 à 10 bar. De plus, la densité d'hydrogène sous forme solide lorsqu'il est stocké dans de tels composés est plus importante que celle obtenue sous forme moléculaire.

Cette étude a pour intention de contribuer au développement des piles à combustible dans l'industrie automobile. Dans ce qui suit, nous étudierons numériquement le phénomène de stockage réversible d'hydrogène dans un réservoir contenant un matériau susceptible d'adsorber l'hydrogène (Hydrures de Magnésium) afin d'alimenter une pile à combustible. Nous nous intéresserons particulièrement à la description des phénomènes thermiques associés au processus d'adsorption.

Le logiciel FLUENT a été utilisé pour réaliser les simulations numériques. Un des avantages propre à cet outil est constitué par la part importante qu'il accorde à la modélisation de la thermodynamique et à la cinétique de réaction entre un gaz et un milieu poreux. Un fichier de calcul appelé (UDF : User Defined Function) en langage C regroupant les modèles constitués a été réalisé et intégré au calcul de Fluent.

2. Modèle mathématique

2.1. Géométrie modélisée

Le réservoir de dimensions ($L = 300 \text{ mm}$) \times ($r = 50 \text{ mm}$) est entouré d'une coque d'aluminium qui uniformise sa température. Il est aussi refroidi par un procédé qui garantit efficacement la poursuite des réactions. L'hydrogène entre latéralement dans la poudre d'hydrures alors que celle-ci est retenue par un filtre poral très fin. Sur le côté opposé, la température est maintenue constante.

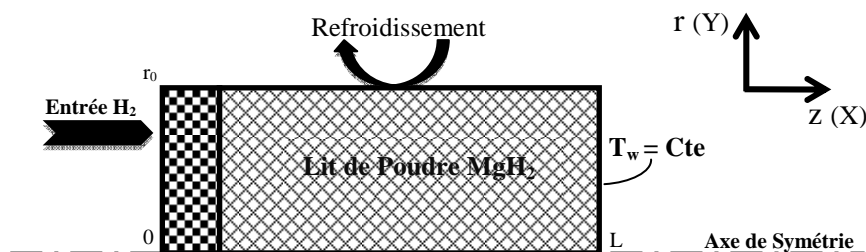


Fig. 1 - Géométrie du modèle de base

2.2. Formulation du problème

La phase de charge consiste à préchauffer le réservoir déchargé à une température avoisinant les 573K avec une pression inférieure à la pression d'équilibre. Lorsque la température est homogène, une pression d'alimentation de l'ordre de 1 MPa est appliquée à $t = 0$. Comme la réaction d'hydruration est très exothermique

($\Delta H = -76700 \text{ J/molH}_2$), la température s'élève rapidement et atteint la température d'équilibre engendrant ainsi le blocage de la réaction. Le refroidissement du réservoir devient nécessaire pour remédier à ce problème et permettre la poursuite du chargement. Par conséquent, la vitesse et la durée du chargement sont étroitement liées à l'efficacité du refroidissement. La pression à l'intérieur du réservoir évolue lentement en fonction du débit entrant et atteint la pression d'alimentation en fin de réaction (fin du chargement).

Les hypothèses définissant le cadre de la modélisation sont les suivantes :

- L'hydrogène se comporte comme un gaz parfait entre les pores de l'hydrure,
- La température du gaz est localement la même que celle de la poudre,
- L'écoulement est laminaire entre les grains de poudre,
- Les transferts radiatifs dans le milieu poreux sont négligés,
- Les énergies de pression et de friction sont considérées négligeables,
- La température à l'entrée est constante,
- L'écoulement de l'hydrogène avant l'adsorption est négligeable,
- La méthode de résolution utilisée est celle des volumes finis dans un domaine bidimensionnel, axisymétrique avec un régime laminaire en écoulement instationnaire.

Par conséquent, les équations qui gouvernent le phénomène sont :

2.2.1. L'équation de conservation de la masse et équation de Darcy

- Équation de continuité en phase gazeuse

$$\epsilon_M \cdot \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g \cdot \vec{U}) = - S_m \cdot M_{H_2} \quad (1)$$

- Équation de continuité en phase solide

Les transferts de masse sont pris en compte par Fluent grâce à l'équation de continuité et celle de Darcy :

$$\epsilon_{MH} \cdot \frac{\partial \rho_{MH}}{\partial t} = S_m \cdot M_{H_2} \quad (2)$$

Le terme source de masse d'hydrogène dépend de la vitesse de réaction et peut être exprimé :

$$S_m = \rho_m \cdot wt \cdot (1-\epsilon) \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\epsilon_{MH} \cdot \rho_{MH}}{M_{MH}} \left[\frac{H}{M} \right]_{sat} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (3)$$

Avec : $\rho_m \cdot wt = \Delta\rho = \rho_{ss} - \rho_s$ et $\rho_g = \frac{P \cdot M_{H_2}}{R \cdot T}$

L'équation de Darcy est donnée par l'expression :

$\vec{v}_{H_2} = - \frac{\mu}{K} \cdot \vec{U}$ soit, l'équilibre entre frottement visqueux et gradient de pression et où K : La perméabilité du matériau poreux. En considérant une grande porosité du matériau et une vitesse d'écoulement faible on peut supposer que : $\vec{v}_{H_2} = 0$.

2.2.2. L'équation de l'énergie

L'équation simplifiée de conservation de l'énergie :

$$\epsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + (1-\epsilon) \cdot \rho_s \cdot C_{p_s} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \epsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \nabla(T \cdot \vec{U}_r) = \nabla(\lambda)_{eff} \nabla T_{MH} [\square] + S_e \quad (4)$$

- Puisque le milieu solide (s) + gaz (g) est assimilé à un milieu continu avec :

$$\rho_{MH} \cdot C_{p_{MH}} = \epsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} + (1-\epsilon) \cdot \rho_m \cdot C_{p_m} = \sum_i \epsilon_i \cdot \rho_i \cdot C_{p_i} \quad \text{et} \quad \lambda_{eff} = \epsilon \cdot \lambda_g + (1-\epsilon) \cdot \lambda_m \quad (5)$$

Donc, pour l'adsorption le terme source de l'équation de l'énergie est :

$$S_e = \frac{\Delta H}{M_{H_2}} \cdot S_m \quad (6)$$

Les paramètres thermiques du matériau sont donc fonction de la compacité, de la température, de la pression d'hydrogène et du degré d'hydruration de la poudre. Une bonne connaissance de la conductivité thermique est

particulièrement nécessaire à la pertinence d'une simulation. Cette valeur a été antérieurement obtenue de manière expérimentale. La valeur ainsi obtenue et prise en compte pour la modélisation est : $\lambda_{\text{eff}} = 0.48 \text{ W/m/K}$.

2.3. Détermination des conditions initiales et aux limites

2.3.1. Conditions initiales

Initialement, la température de la poudre, la pression du gaz et la densité de l'hydrure dans le domaine de réaction sont supposées uniformes à travers le réservoir.

$$T_s = T_{\text{H}_2} = T_0 ; P_{\text{H}_2} = P_0 ; \rho_{\text{H}_2} = \rho_0$$

2.3.2. Les conditions aux limites

Les conditions aux limites prises en considération sont :

- Température constante ($T_p = 290 \text{ K}$) sur la paroi latérale

$$\left. \frac{\partial T_{\text{MH}}}{\partial r} \right|_{z=1} = 0, \quad \left. \frac{\partial P_{\text{H}_2}}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial P_{\text{H}_2}}{\partial z} \right|_{z=1} = 0$$

- Refroidissement par fluide caloporteur sur la paroi supérieure

$$-q_{\text{eff}} \left(\frac{\partial T_{\text{MH}}}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_0} = h \cdot (T_{\text{MH}} - T_{\text{f}})$$

$$\left. \frac{\partial P_{\text{H}_2}}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0$$

où : T_{f} est variable le long de la direction axiale et peut être calculée comme suit :

$$h \cdot (T_{\text{MH}} - T_{\text{f}}) = q_{\text{f}} \cdot C_{\text{p}_f} \cdot \frac{\partial T_{\text{f}}}{\partial z}$$

2.4. Modélisation de la thermodynamique et de la cinétique de réaction

Les modélisations de la thermodynamique et des cinétiques permettent le calcul de l'évolution spatio-temporelle de la vitesse et du taux d'hydruration dans le matériau. Ces lois sont incluses dans l'UDF qui permet le calcul itératif à la fin de chaque pas de temps (Δt).

Il y a différents mécanismes qui peuvent modéliser les cinétiques de réaction. Dans la présente étude, nous avons comparé les résultats de ces derniers afin de connaître le modèle qui s'adapte le mieux à la simulation du phénomène réel. Les quatre modèles les plus simples et qui s'adaptent aisément à notre configuration sont ceux :

Equations du modèle	Méthode
$K.t = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Johnson-Mehl-Avrami (JMA) Nucléation en 3D avec vitesse d'interface constante
$K.t = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Johnson-Mehl-Avrami (JMA) Nucléation en 2D avec vitesse d'interface constante
$K.t = 1-(1-\alpha)^{1/3}$	Contraction de Volume (C-V) 3D avec vitesse d'interface constante
$K.t = 1-(1-\alpha)^{1/2}$	Contraction de Volume (C-V) 2D avec vitesse d'interface constante

Tableau 1 – Différents mécanismes de modélisation [19]

$$K = C_{\alpha} \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot \frac{P - P_{\text{eq}}}{P_{\text{eq}}}$$

avec : E_a, C_{α}, R sont des valeurs extraites de l'expérimentation.

La loi thermodynamique qui définit la pression d'équilibre (P_{eq}) séparant les deux domaines d'existence de Mg et du MgH_2 est celle de Van't Hoff et est donnée par l'expression modifiée suivante [7]:

$$P_{\text{eq}}(T) = P^{\circ} \cdot e^{\left[\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} + (\varphi_F + \varphi_0) \tan \left[\pi \cdot \left(\frac{\alpha}{\alpha_F} - 0.5 \right) \right] - \frac{\varphi}{2} \right]} \quad (7)$$

$P^{\circ} = P_{\text{atm}}$, ΔH : l'enthalpie d'absorption, ΔS : l'entropie de réaction, φ : terme d'instabilité de pente, φ_0 : constante, φ : facteur d'instabilité, α_F : concentration maximale.

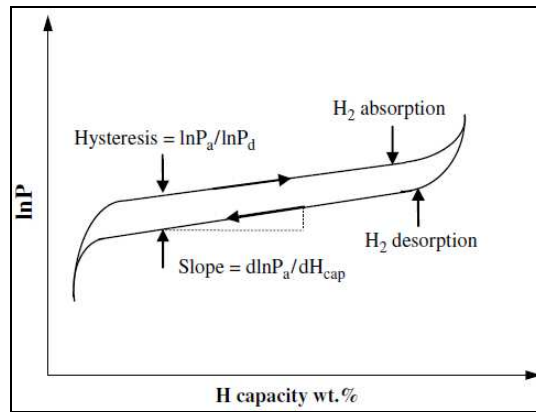


Fig. 2 – Schéma de la boucle d’instabilité isothermique-pression-concentration [14]

Enfin, les expressions du taux d’hydruration ($0 \leq \alpha \leq 1$) et de la vitesse d’hydruration $\frac{d\alpha}{dt}$ sont déduites des différentes équations des modèles de réaction. Ces dernières sont incluses dans notre UDF.

3. Validation des résultats numériques

Afin de valider nos résultats avec ceux découlant des expériences réalisées entre autres par l’équipe Muthukumar [2-7]. Nous avons réalisé des simulations à l’aide du logiciel industriel FLUENT en utilisant les propriétés thermo-physiques du matériau ($MmNi_{4.6}Al_{0.4}$) utilisé par cette dernière en les confrontant à ceux disponibles sur l’étude afférente. La figure 3 montre le profil de la température moyenne en fonction du temps écoulé par l’adsorption de l’hydrogène. Quant aux contours des températures (figure 4-A) et la chaleur générée par la réaction (figure 4-B), nous les avons comparés à ceux présentés par la contribution du LEGI [15]. Nos résultats ont montré une bonne cohérence avec ces expérimentations.

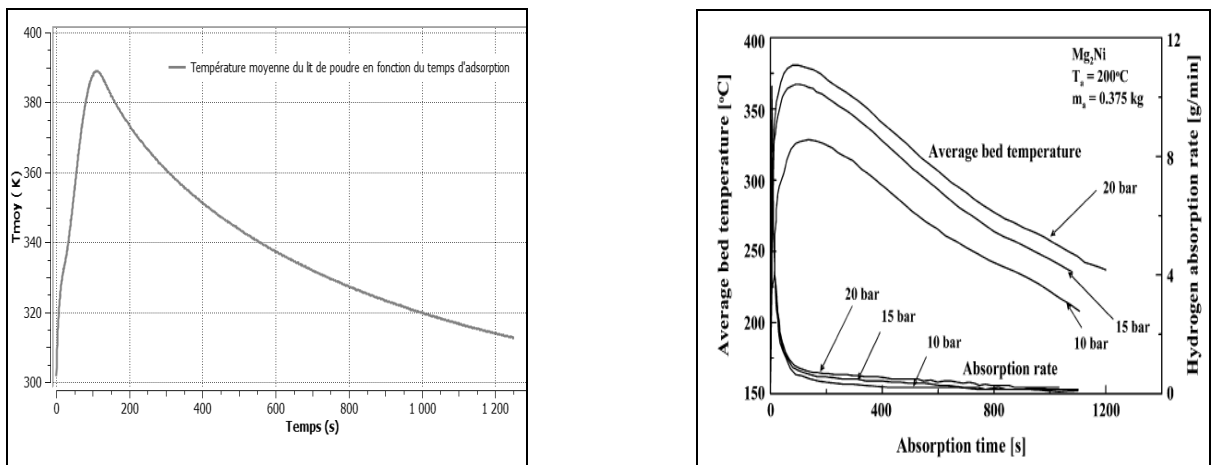
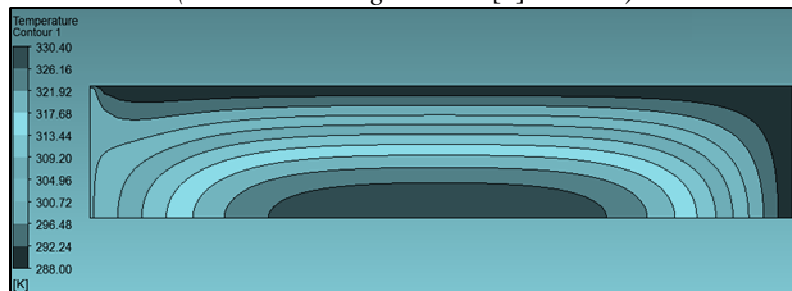
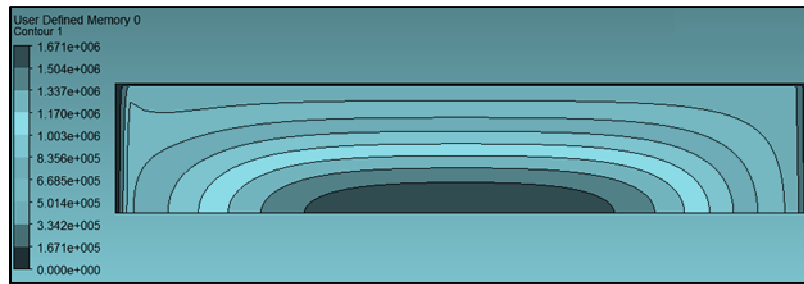


Fig. 3 - Comparaison entre les profils des températures moyennes à 20 bar et $\Delta t = 0.1s$ (Nos résultats à gauche et [2] à droite)



A - Contours des températures statiques à $2.0e+3$ secondes et aux mêmes conditions physiques



B - Contours de la chaleur générée à 2.0e+3 secondes et aux mêmes conditions physiques

Fig. 4 – Contours de la température statique et de la chaleur générée de réaction

4. Résultats et discussion

Puisque la conception d'un réservoir industriel débute par l'optimisation de sa géométrie au moyen d'une simulation numérique, ce travail a pour but de modéliser les échanges de chaleur et les cinétiques de réaction au cours du chargement en hydrogène d'un réservoir d'hydru de magnésium (poudre métallique activée). Dans le but de vérifier les bilans énergétiques, le logiciel FLUENT a été retenu pour la simulation de ce problème. Le code de calcul utilise la technique des volumes finis. Il résout, en instationnaire, les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie en incluant dans notre modèle la cinétique de réaction en fonction de différents paramètres physiques.

Les paramètres physiques utilisés dans la simulation numérique sont présentés sur le tableau (2) :

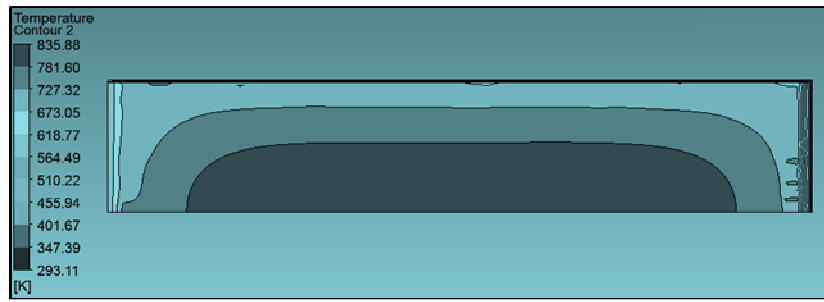
P_0	$C_{p_{MH}}$	ρ	λ_{eff}	ϵ	α	ΔH	ΔS	E_a	T_0
1 MPa	1545 J/kg-K	1945 kg/m ³	0.48 W/m.K	0.77	6%	-75 kJ/mol H2	-135.6 J/mol H2-K	120 kJ/mol H2	573 K

Tableau 2 - Principaux paramètres physiques utilisés dans les simulations

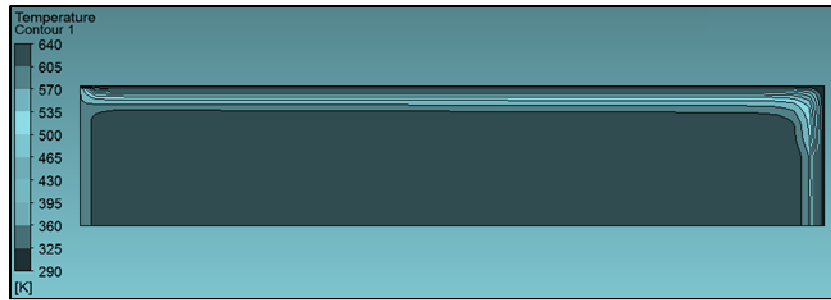
Les simulations ont été réalisées sur plusieurs maillages et à des pas de temps variant de 10⁻³s à 1s. Cependant, nous avons choisi un maillage de 396×210 nœuds et un pas de temps propice à la convergence rapide de la solution sans omettre le rapport entre erreur et temps de calcul. Au terme de ces derniers, nous avons constaté une stratification des contours d'isothermes à la fin de chaque durée d'adsorption. De plus, d'importants gradients de température ont été enregistrés. Ces gradients thermiques sont axiaux et radiaux. La température maximale est atteinte au centre du réservoir (fig.5). Par ailleurs, au terme des dix premières secondes de chargement, la température augmente sensiblement à l'intérieur du réservoir et atteint ladite température maximale (≥ 162°C) par rapport à la température initiale de 300°C. Puis, entame une baisse progressive en fonction de l'écoulement du temps d'adsorption et se stabilise vers la température d'équilibre aux environs de 377°C. Quant aux instabilités causées par le terme complet de P_{eq} , elles apparaissent aux environs des 20 premières secondes. Leurs envergures s'accroissent en fonction du pas de temps (fig.6). Ces résultats rejoignent en tous points ceux obtenus par des procédés différents et présentés dans la littérature [12].



A – Contours des températures moyennes d'adsorption à 2.0e+3 secondes avec la méthode C-V 3D et les instabilités engendrées par P_{eq}

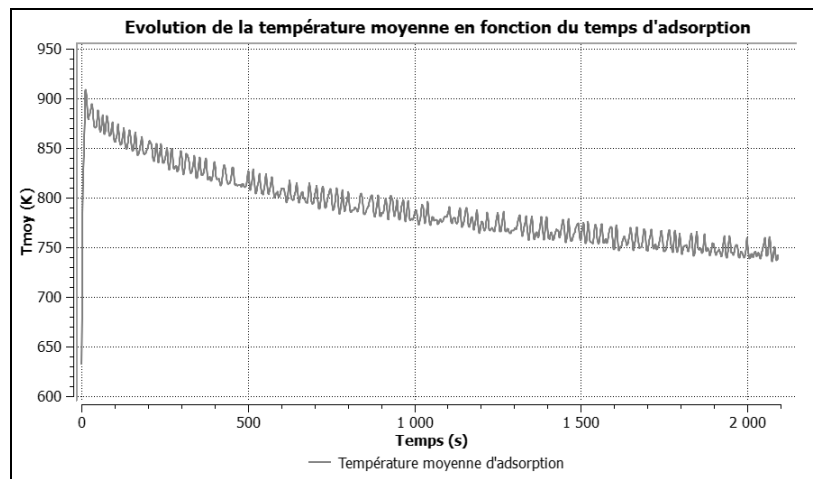


B – Contours des températures moyennes d'adsorption à $2.0e+3$ secondes avec la méthode C-V 3D sans les instabilités engendrées par P_{eq}

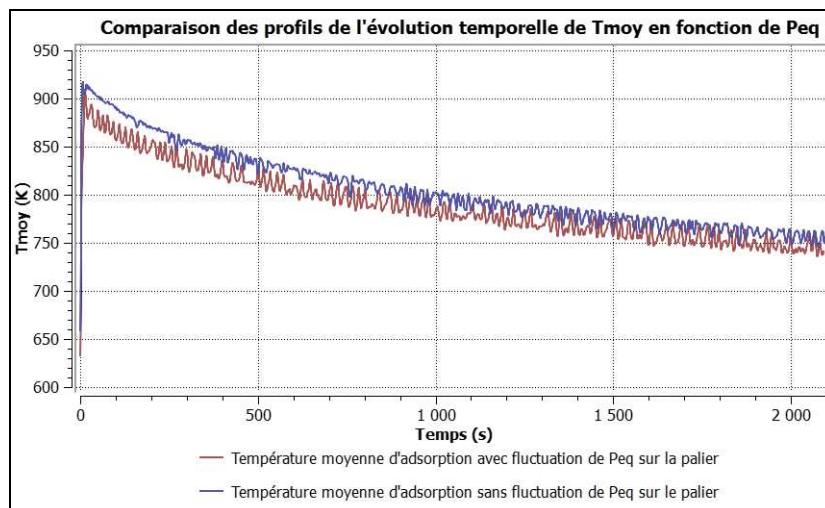


C- Contours des températures moyennes à 300 secondes avec la méthode JMA-2D et $\Delta t=0.01s$

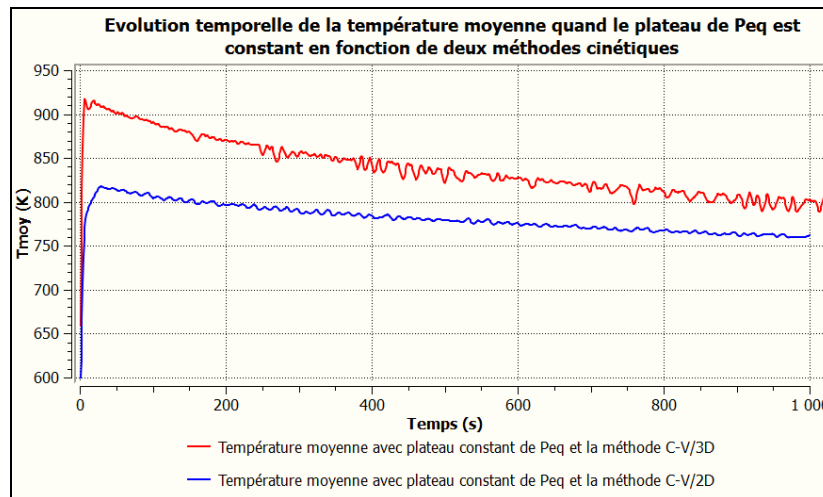
Fig.5 – Contours de la température statique à différents moments de l'adsorption



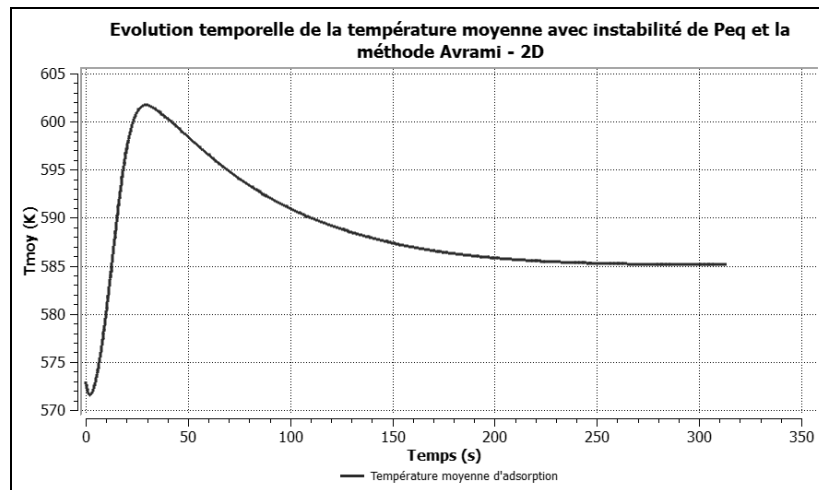
A - Evolution de la température statique moyenne en fonction du temps d'adsorption avec la méthode C-V 3D et les instabilités engendrées par P_{eq}



B – Comparaison des courbes de la *température statique moyenne en fonction du temps d'adsorption dans le cas de la méthode C-V 3D avec et sans les instabilités engendrées par P_{eq}*



C – Comparaison des courbes de la *température statique moyenne en fonction du temps d'adsorption dans le cas des méthodes C-V 3D et C-V 2D sans les instabilités engendrées par P_{eq}*



D – Profils des températures moyennes statiques après 300 s avec la méthode de de JMA-2D avec les instabilités engendrées par P_{eq}

Fig.6 - Variation du profil de la température en fonction de la méthode et des hypothèses considérées

4. Conclusion

Les résultats constituent une première étape dans notre démarche visant à optimiser le stockage d'hydrogène. La modélisation se poursuit dans une perspective 3D. Une deuxième étape à notre étude a d'ores et déjà débutée. Celle-ci a pour objectif de valider expérimentalement un nouveau procédé de refroidissement plus efficace en termes de temps de réponse, plus compacte et plus fiable. Cette alternative au mode conventionnel de refroidissement devra répondre parfaitement aux contraintes d'intégration, de prix de revient, d'économie d'énergie et offrir la réversibilité thermique exigée pour le développement industriel des piles à combustible.

Références

[1] F. Ye, J. Xiao, B. Hu, P. Bénard, R. Chahine, Implementation for model of adsorptive hydrogen storage using UDF in fluent, Physics Procedia, 24 (2012) 793-800.
 [2] P. Muthukumar, M. Prakash Maiya, S. Srinivasa Murthy, R. Vijay, R. Sundaresan, Tests on mechanically alloyed Mg_2Ni for hydrogen storage, Journal of Alloys and Compounds 452 (2008) 456-461.

- [3] F. Yang, Z. Zhang, Simulation studies on the coupling process of heat/mass transfer in a metal hydride reactor, *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications*, Pub.11, February, (2011).
- [4] A. Chaise, P. Marty, P. de Rango, D. Fruchart, A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 52 (2009) 4564-4572.
- [5] M. Botzung, S. Chaudourne, O. Gillia, C. Perret, M. Latroche, A. Percheron-Guegan, P. Marty, Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 98-104.
- [6] M. Gambini, M. Manno, M. Vellini, Numerical analysis and performance assessment of metal hydride-based hydrogen storage systems, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 6178-6187.
- [7] P. Muthukumar, U. Madhavakrishna, A. Dewan, Parametric studies on a metal hydride based hydrogen storage device, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4988 – 4997.
- [8] G. Hermosilla-Lara, G. Momen, P.H. Marty, B. Le Neindre, K. Hassouni, Hydrogen storage by adsorption on activated carbon: Investigation of the Int. J. of Hydrogen Energy 32 (2007) 1542-1553.
- [9] A. K. Phate, M. P. Maiya, S. S. Murthy, Simulation of transient heat and mass transfer during hydrogen sorption in cylindrical metal hydride beds: *Int. J. of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1969 – 1981.
- [10] P. Marty, J.F. Fourmigue, P. De Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier, Numerical simulation of heat and mass transfer during the absorption of hydrogen in a magnesium hydride, *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 3632–3643.
- [11] Thèse de D. Langohr, Etude du stockage d'hydrogène par adsorption dans des carbones nanostructurés du (2004).
- [12] Thèse de G. Momen : Modélisation numérique et étude expérimentale du stockage de l'hydrogène dans des réservoirs à lit fixe adsorbants du (2006).
- [13] Travaux de S. Garrier, Conception et simulation d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec récupération de la chaleur de réaction à l'aide d'un Matériau à Changement de Phase du 25/07/2007.
- [14] R. Varin book "Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage" (2009).
- [15] Projets de recherche 1.3 Hymet, rapport final, Juillet 2005 et Projet de recherche 1.4, H2-THERM - Modélisation thermique et mécanique du stockage d'hydrogène par Adsorption - Rapport Final, 01 Juillet 2005.
- [16] Thèse de M. Lamari (LEMETA), procédé de stockage de l'hydrogène par adsorption modélisation des effets thermiques au remplissage et vidage d'un réservoir comparaison à l'expérience, (2000).
- [17] Thèse d'Albin Chaise : étude expérimentale et numérique des réservoirs à hydrures de magnésium (2008).
- [18] J. Xiao, L. Tong, C. Deng, P. Bénard, R. Chahine, Simulation of heat and mass transfer in activated carbon tank for hydrogen storage, *international journal of hydrogen energy* 35 (2010) 8106-8116.
- [19] Thèse G. Girard, étude de nouvelles formes de matériaux basé sur le magnésium pour le stockage réversible de l'hydrogène, effet d'addition d'élément de transition (2009).