

INFORME DEL PROYECTO REF.SV-24-GIJÓN-1-03

Estudio termodinámico del comportamiento de las baterías de ion litio sometidas a sobretensión eléctrica. Análisis de viabilidad técnica y medioambiental del aprovechamiento de las baterías de litio usadas como fuente de energía térmica

Fechas inicial y final del proyecto:

01 / 06 / 2024 al 31 / 12 / 2024

Investigador/a Principal:

Juan Carlos Ríos Fernández

Otros investigadores:

M. Inmaculada Álvarez Fernández; M. Belén Folgueras Díaz; Juan Carlos Luengo García

Personal contratado:

Daniel Fernández Fernández

Fechas inicial y final de contratación:

01 / 09 / 2024 al 31 / 12 / 2024

Empresas o instituciones colaboradoras:

EMCOR Underground

Redes sociales de investigadores y empresas:

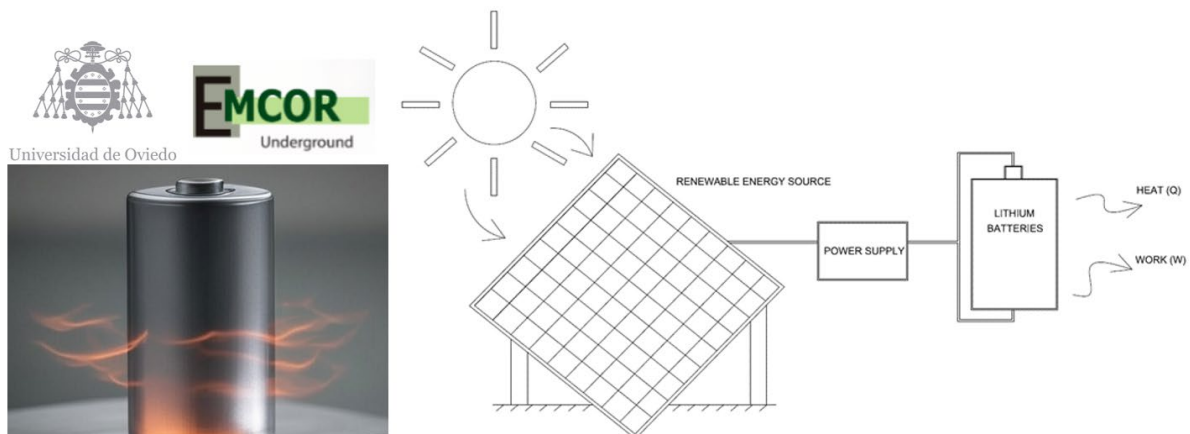
EMCOR Underground web: <https://www.emcorunderground.com/es/inicio/>

Departamento de Energía de la Universidad de Oviedo web: <https://energia.uniovi.es/>

@Energy_Uniovi

@UniversidadOviedo

Resumen Gráfico



		Personal participante	Duración	JUN	JUL	SEP	OCT	NOV	DIC
				M01	M02	M04	M05	M06	M07
Fase 1	Trabajos iniciales		3 meses						
Tarea 1.1.	Evaluación del estado del arte	JCR, MBF, JCL,	1 mes						
Tarea 1.2.	Reuniones con investigadores/empresa	JCR, MIA, PC, EC	2 meses						
Tarea 1.3.	Preparación de ensayos	JCR	1 mes						
Fase 2	Modelización		3 meses						
Tarea 2.1.	Desarrollo del modelo numérico	JCR, MIA	2 meses						
Tarea 2.2.	Validación y contraste experimental	JCR, PC	2 meses						
Fase 3	Resultados		2 meses						
Tarea 3.1.	Análisis de resultados y propuestas de mejora	JCR, MBF, JCL, EC	2 meses						
Tarea 3.2.	Conclusiones y memoria final	JCR, MBF, JCL	1 mes						
Fase 4	Difusión de resultados		2 meses						
Tarea 4.1.	Actividades de difusión y publicaciones	JCR, MIA, PC	1 mes						

Figura 1. Resumen gráfico

Juan Carlos Ríos Fernández (JCR); M. Inmaculada Álvarez Fernández (MIA); M. Belén Folgueras Díaz (MBF); Juan Carlos Luengo García (JCL); Personal contratado (PC); Empresa colaboradora (EC).

Memoria descriptiva del proyecto

1. Resumen ejecutivo

Las baterías de iones de litio se utilizan ampliamente para almacenar energía eléctrica en diversas aplicaciones. Sin embargo, una vez agotada su capacidad de almacenamiento, se convierten en residuos peligrosos con un alto impacto ambiental y su proceso de reciclaje consume grandes cantidades de energía. En este proyecto, se pretendió analizar energéticamente y exergéticamente la posibilidad de darle una segunda vida a las baterías como fuente de generación y almacenamiento de energía térmica. Para ello, se realizó un estudio termodinámico y de transferencia de calor sobre baterías de iones de litio sometidas a una sobretensión eléctrica de origen renovable con el fin de cuantificar la energía térmica generada. Se prestó especial atención al comportamiento de las baterías para evaluar las condiciones de seguridad óptimas a adoptar en los procesos de sobretensión. La Figura 2 muestra el esquema de generación de calor en las baterías de litio al someterlas a sobretensiones eléctricas mediante el empleo de paneles solares como fuente renovable de energía.

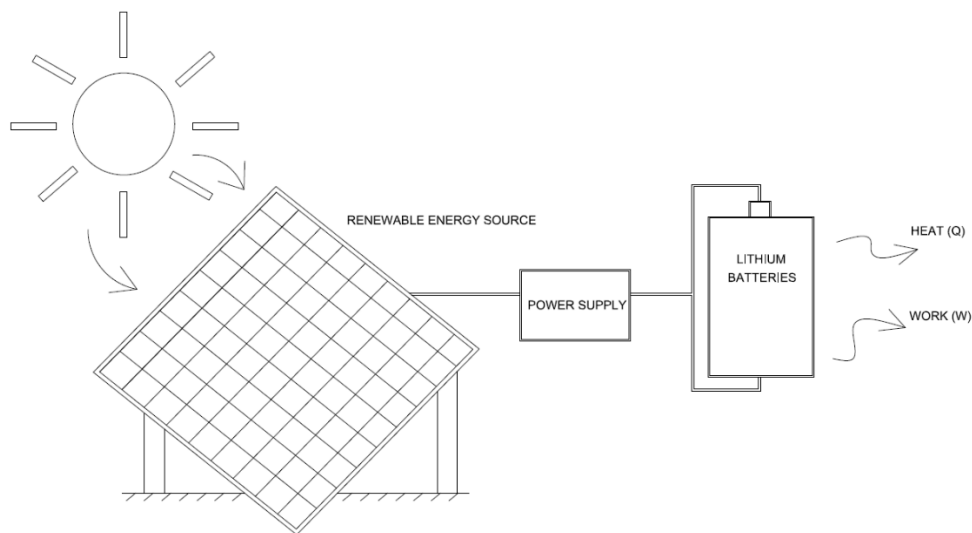


Figura 2. Proceso de generación de energía térmica en baterías de litio empleando energía renovable

Además, se desarrolló un modelo matemático detallado de un proceso de sobretensión de energía eléctrica renovable aplicado a las baterías de ion litio para su uso como fuente de energía térmica renovable. El modelo se evaluó utilizando datos experimentales bajo diversas condiciones de sobretensión y carga de batería. Y se utilizó el análisis de energía y exergía para determinar la configuración que proporcionaron la mayor eficiencia energética y exergética tanto para baterías nuevas como usadas. Se pretendía encontrar el valor máximo de eficiencia energética y exergética en la generación de energía térmica para baterías nuevas y baterías usadas con diferentes cátodos. También se trataba de disponer de ecuaciones matemáticas precisas para obtener el valor de la generación de energía térmica en forma de calor que se produce en las baterías de litio sometidas a tensiones eléctricas y fuentes de calor externas. Lo cual permitirá adoptar medidas de seguridad y aislamiento térmico más precisas para diversas funcionalidades de estas baterías.

De este proyecto se espera conocer las ecuaciones termodinámicas de producción de energía y exergía durante los procesos de sobretensión a los que se puede ver sometida una batería de litio; o en general, contribuir al desarrollo de la tecnología de las baterías de ion litio como almacenamiento energético. Este conocimiento permitirá mejorar la selección de estos dispositivos de almacenamiento según los usos; aumentar las medidas de seguridad necesarias según el tipo de batería, e incluso generar un nuevo uso tratando de aprovechar el calor generado, tanto en baterías nuevas como gastadas. Por estos motivos, se puede decir que el proyecto propuesto fomenta el desarrollo tecnológico avanzado, a la vez que se potencia el crecimiento social en torno a la red de empresas y la Universidad en Gijón. Todo ello beneficiaría no solo a las potenciales empresas interesadas por esta tecnología, tanto la empresa colaboradora como otras, sino al desarrollo de conocimiento en la Universidad de Oviedo y actividad económica en el Ayuntamiento de Gijón.

2. Objetivos iniciales del proyecto y grado de consecución

Tipo	Objetivo	Grado de consecución
Principal	Obtener las ecuaciones matemáticas de la energía térmica desprendida y la eficiencia energética y exergética en diferentes tipos de baterías de litio, con diferentes configuraciones eléctricas, cuando están sometidas a sobretensiones eléctricas y fuentes de calor	0 - 90%
Secundario/ Específico	Estudiar la posibilidad de que el calor desprendido con la generación de sobretensiones con fuentes de energía eléctrica renovable pueda ser interesante para labores de generación térmica o almacenamiento de energía. Este objetivo resulta especialmente interesante en baterías que han llegado al final de su vida útil y constituyen un residuo, que podría volver a valorizarse	0 - 50%

3. Tareas realizadas:

		Personal participante	Duración	JUN	JUL	SEP	OCT	NOV	DIC
				M01	M02	M04	M05	M06	M07
Fase 1	Trabajos iniciales		3 meses						
Tarea 1.1.	Evaluación del estado del arte	JCR, MBF, JCL,	1 mes						
Tarea 1.2.	Reuniones con investigadores/empresa	JCR, MIA, PC, EC	2 meses						
Tarea 1.3.	Preparación de ensayos	JCR	1 mes						

Fase 2	Modelización		3 meses						
Tarea 2.1.	Desarrollo del modelo numérico	JCR, MIA	2 meses						
Tarea 2.2.	Validación y contraste experimental	JCR, PC	2 meses						
Fase 3	Resultados		2 meses						
Tarea 3.1.	Análisis de resultados y propuestas de mejora	JCR, MBF, JCL, EC	2 meses						
Tarea 3.2.	Conclusiones y memoria final	JCR, MBF, JCL	1 mes						
Fase 4	Difusión de resultados		2 meses						
Tarea 4.1.	Actividades de difusión y publicaciones	JCR, MIA, PC	1 mes						

Figura 3. Planificación del proyecto

La metodología de este proyecto se ha desglosado en los siguientes bloques y tareas:

Fase 1: Trabajos iniciales

Tarea 1.1: Búsqueda de referencias en congresos y revistas científicas para actualización del estado del arte relativas al comportamiento de las baterías de litio sometidas a sobretensiones eléctricas y los posibles aprovechamientos del calor desprendido, así como características termodinámicas y procesos químicos generados.

Tarea 1.2: Reuniones con empresas para el intercambio de información.

Tarea 1.3: Preparación de ensayos de sobretensión y calentamiento sobre baterías de litio con diferentes cátodos, diferentes aislamientos térmicos, diferentes fuentes de calor, diferentes conexiones (individuales, paralelo o serie).

Fase 2: Implementación y Modelización.

Tarea 2.1: Desarrollo de las ecuaciones matemáticas que rigen los procesos de generación de calor en la batería de litio (energía y exergía).

Tarea 2.2. Validación del modelo mediante su contraste con datos térmicos reales u obtenidos de ecuaciones termodinámicas reconocida.

Fase 3: Resultados.

Tarea 3.1. Análisis de los resultados obtenidos, propuestas de mejora y de aprovechamiento energético.

Tarea 3.2. Redacción de conclusiones y la memoria final del proyecto.

Fase 4. Difusión de resultados.

Tarea 4.1. Redacción de artículos para su publicación en congresos internacionales y/o revistas científicas con factor de impacto JCR y participación en actividades de difusión del IUTA y otras.

Juan Carlos Ríos Fernández (JCR); M. Inmaculada Álvarez Fernández (MIA); M. Belén Folgueras Díaz (MBF); Juan Carlos Luengo García (JCL); Personal contratado (PC); Empresa colaboradora (EC).

4. Resultados obtenidos:

Se sometieron tres baterías de litio a varios experimentos con el fin de estudiar su comportamiento a sobretensión eléctrica. A su vez, se tuvo en cuenta la seguridad y su viabilidad como fuente de energía térmica.

Las baterías se eligieron buscando características técnicas similares como voltaje y capacidad y con materiales distintos para los cátodos. De esta forma, se pudo elaborar una comparación entre los comportamientos de las distintas baterías.

Las baterías sometidas a experimentación tienen las siguientes características:

AA LR6 - Voltaje nominal de 1,5 voltios (V), capacidad de 3000 mAh, cátodo de sulfuro de hierro (Li-FeS₂)

AA FR6 - Voltaje nominal de 1,5 V, capacidad de 3000 mAh, cátodo de óxido de manganeso (Ni-MnO₄)

CR2 - Voltaje nominal de 3 V, capacidad de 800 mAh, cátodo de óxido de manganeso (Li-MnO₄)

Para someter a prueba las diferentes baterías, se diseñaron una serie de experimentos con el fin de obtener la temperatura de la batería y la intensidad circulando a través de esta. Las sobretensiones se han controlado con una fuente de alimentación y la energía fue obtenida mediante fuentes renovables (energía fotovoltaica), y las temperaturas, tanto de las baterías como la del ambiente, se midió mediante termopares. La intensidad de la corriente se obtuvo con una pinza amperimétrica.

Los resultados se recogieron a una frecuencia de un dato por segundo. Posteriormente, los datos fueron convertidos en una serie de gráficos para ilustrar la evolución de las variables.

A continuación, se muestran los diferentes experimentos realizados y los resultados obtenidos:

Los primeros experimentos fueron con la batería de Li-FeS₂, se probaron distintas configuraciones de las baterías: una batería completamente cargada, una completamente descargada, dos en serie y dos en paralelo. Se sometieron las distintas configuraciones a un sobrevoltaje de 5 V a lo largo de media hora. Tras la media hora, se incrementó el voltaje a 10 V durante otra media hora.

La batería completamente cargada, se comprobó 3 veces, en las cuales se alcanzaron temperaturas máximas en el rango de 70 °C. La intensidad circulante fue de 12 mA. En ninguna ocasión se detectaron fugas, no se produjo explosión alguna y el posterior funcionamiento de la batería no se vio aparentemente afectado.

La batería completamente descargada se puso a prueba 2 veces. La temperatura llegó a superar los 100 °C en su máximo, al aumentar el voltaje a 10 V. Durante el tiempo que estuvo a 5 V, la intensidad alcanzó 0,12 A. A pesar de tan elevadas temperaturas, la batería no presentó fugas.

La configuración en serie se realizó una vez. La batería conectada a la parte positiva de la fuente de alimentación llegó a temperaturas cercanas a los 70 °C, mientras que la otra batería se mantuvo en todo momento entre 20 y 30 °C por debajo, llegando a alcanzar un máximo de 46 °C. La intensidad circulante por las baterías se mantuvo a 0,12 A mientras estaba sometida a 5 V, descendiendo a 0,05 A al aumentar a 10 V. Ninguna batería sufrió daños ni fugas.

Además, las baterías fueron probadas una vez en paralelo. De nuevo, la batería más cercana a la parte positiva de la fuente fue la que alcanzó mayores temperaturas, llegando a los 60 °C mientras que la otra batería se mantuvo entre 20 y 10 °C por debajo, alcanzando una temperatura máxima de 48 °C. Al igual que en las otras configuraciones, la intensidad se mantuvo a 0,12 A durante todo el experimento.

Tras poner a prueba la batería de Li-FeS₂, se decidió probar la batería de Li-MnO₄. Se intentaron varias configuraciones: batería totalmente cargada, batería descargada, dos baterías en serie y dos baterías en paralelo. Se iniciaron los experimentos a 5 V durante media hora, y después se aumentó el voltaje a 10 V durante otra media hora.

La primera prueba que se realizó en este tipo de batería fue con la de la batería totalmente cargada, y se llevó a cabo dos veces. No obstante, la obtención de datos fue imposible por razones de seguridad, ya que al conectar las baterías a la fuente estas presentaron fugas de 15 segundos. En el primer intento, se desprendió el cátodo, y con él, el cable que conectaba la batería a la fuente por lo que se decidió reintentar. La segunda vez, la batería volvió a presentar fugas y se produjo un cortocircuito que aumentó la intensidad a 20 A, lo que obligó a detener las pruebas.

La segunda prueba que se realizó fue la de la batería sin carga. De nuevo, la batería presentó fugas y se cortocircuitó, alcanzando otra vez intensidades de 20 A y temperaturas cercanas a 100 °C que habrían seguido subiendo de no haber sido por la desconexión para evitar dañar la fuente.

Posteriormente, se llevó a cabo la prueba de la configuración en serie. Al ser dos baterías de 3 V y estar conectadas en serie, el voltaje total fue de 6 V. Se inició el experimento a 10 V. Las dos baterías presentaron fugas pasados 7 minutos, siendo la primera la más cercana a la fuente. Apenas se apreció diferencia entre las temperaturas de ambas baterías, sido el máximo obtenido en una de ellas de 62 °C y en la otra de 60 °C. La intensidad alcanzó 0,12 A hasta la aparición de fugas, donde se redujo hasta 0.04 A.

Para finalizar, se ensayaron dos baterías en paralelo. Se inició el experimento a 5 V, subieron la temperatura rápidamente en ambas baterías hasta los 63 °C en ambos casos. De nuevo, las fugas se produjeron al alcanzar el máximo valor de la temperatura, momento a partir del cual, la intensidad decreció desde 0.12 A hasta 0.04 A. Al igual que al ser conectadas en serie, las temperaturas de las dos baterías alcanzaron valores similares, con diferencias máximas de apenas 5 °C.

Por último, para comparar el funcionamiento de las baterías de litio con el de las de níquel, se experimentó con la batería de Ni-MnO₄. Los experimentos se llevaron a cabo en las siguientes configuraciones: batería completamente cargada, batería descargada, dos baterías en serie y dos baterías en paralelo. Se comenzaron los experimentos a 5 V durante media hora, para pasar a 10 V durante otra media hora.

Se comenzó probando la batería en la configuración de pila totalmente cargada y se realizaron dos experimentos. En el primero de ellos, la batería sufrió una fuga y se desprendió el cable hacia la fuente de alimentación. En el segundo, también se produjo una fuga, pero no se desprendió el cable, por lo que se continuó midiendo. Se alcanzó un máximo de 110 °C al subir a 10 V, y la intensidad se mantuvo constante a 0,13 A durante la parte a 5 V, bajando hasta 0,04 A al aumentar a 10 V. En ambas baterías se observaron temperaturas mucho mayores que en las baterías de litio analizadas.

Después se puso una vez a prueba la batería completamente descargada. La batería presentó fugas pasados 15 segundos. La máxima temperatura registrada ascendió rápidamente a 100 °C al iniciar el experimento, mientras que la intensidad se mantuvo constante a 0,12 A. De nuevo, se registraron temperaturas mucho mayores que en las baterías de litio.

Las pruebas con la configuración en serie se llevaron a cabo una vez. Al comenzar, ambas baterías presentaron fugas con una diferencia de 5 segundos. La temperatura continuó ascendiendo hasta situarse a 104 °C en ambas baterías, momento en el que se produce un cortocircuito y se tiene que desconectar la fuente por razones de seguridad.

Por último, se probó la configuración en paralelo una vez. Se observó un ascenso rápido de la temperatura hasta situarse en 93 °C en la batería más cercana a la fuente y 88 °C en la más lejana. De nuevo, se produjeron fugas. La intensidad se mantuvo en 0,12 A hasta generarse fugas, momento en el cual descendió a 0 A. No obstante, se continuó con el experimento, al no haberse desprendido ningún cable de las baterías. A pesar de subir a 10 V no se observó ningún efecto y la temperatura continuó descendiendo.

Tras la recogida y el tratamiento de los datos, se obtuvieron las ecuaciones de las principales reacciones químicas acontecidas en las diferentes baterías sometidas a sobretensión y se elaboraron las ecuaciones energéticas, exergéticas y de transferencia de calor teóricas. Estas ecuaciones matemáticas se validaron con los resultados de los ensayos, permitiendo obtener ecuaciones del comportamiento térmico de las diferentes baterías analizadas y sometidas a procesos de sobretensiones eléctricas.

Estos datos permiten sentar las bases para un posible aprovechamiento de la energía térmica procedente de los diferentes tipos de baterías (cátodos de FeS_2 y de MnO_4), diferentes cargas en las baterías y diferentes tipos de configuraciones eléctricas, utilizando fuentes de energía renovables e incluso aprovechar residuos tales como las baterías al final de su vida útil.

5. Trabajos o necesidades futuras

En un futuro próximo, pretendemos seguir analizando diferentes baterías de Litio con nuevos materiales en sus cátodos y con diferentes configuraciones en serie y paralelo así como en número de baterías. Esto permitiría sacar conclusiones precisas del comportamiento térmico de las baterías de litio en función de su configuración eléctrica y química. Además, se pretende someter a las diferentes configuraciones a esfuerzos térmicos y diferentes tipos de estrés por inmersión en fluidos (agua dulce y agua salada), compresión, etc. Con ello, se conseguiría sacar conclusiones precisas de las mejores configuraciones en cuanto a criterios de seguridad, evacuación o generación de calor, eficiencia, coste y durabilidad.

6. Divulgación de los resultados

Intercambio de información con empresas del sector. Envío de, al menos, una ponencia a un congreso (siempre que se disponga de financiación) y un artículo a revistas científicas indexadas en bases de datos internacionales con factor de impacto JCR (por

ejemplo: Applied Thermal Engineering o Applied Energy), siempre contando con el visto bueno de la empresa colaboradora.

Exposición del proyecto entre las actividades de I+D de los grupos de investigación a los que pertenecen el Investigador Principal y los investigadores del proyecto, mediante la página web del Departamento de Energía y Departamento de Laboreo.

Los resultados de este proyecto se podrán divulgar mediante la participación en actividades del IUTA como los Desayunos Tecnológicos y Jornadas o conferencias enmarcadas dentro del ámbito de la energía. También se propondrá la impartición de charlas o conferencias en la Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón dentro de sus actividades habituales de divulgación científico-técnica y en las que tenga cabida esta temática dentro del programa de Ayuntamiento de Gijón "Gijón CON Ciencia".

Memoria económica:

1. Gastos:

Concepto	Gasto
Personal (IUTA)	2.856,04 €
Fungibles	500 €
Amortización	0 €
Otros (Desplazamientos, Inscripciones a Congresos, etc)	400 €
TOTAL GASTOS	3.756,04 €

2. Ingresos:

Entidad/Empresa financiadora Ref. Proyecto/Contrato	Concepto	Ingreso
IUTA	Ayuda IUTA: Contratación de personal	2.856,04 €
Otras entidades / empresas financiadoras		0 €
Financiación propia		900 €
TOTAL INGRESOS		3.756,04 €

Bibliografía:

- Bejan, A. Advanced engineering thermodynamics (1988). Second ed. New York: Wiley.
- Bejan A, Tsatsaronis G, Moran M. J. (1996). Thermal design and optimization. New York: Wiley.
- Çengel, Y. A., Boles, M. A., Kanoğlu, M. (2019). Thermodynamics: An Engineering Approach. Singapur: McGraw-Hill Education.
- Çengel, Y. A. & Ghajar, A. J. (2020). Heat and Mass Transfer: Fundamentals & Applications. Sixth Ed. New York: McGraw-Hill Education.
- DIN EN 10346:2015-10. Continuously hot-dip coated steel flat products for cold forming - Technical delivery conditions.
- Dincer, I., & Cengel, Y. A. (2001). Energy, entropy and exergy concepts and their roles in thermal engineering. Entropy, 3(3), 116-149.
- Kamali-Heidari, E., Kamyabi-Gol, A., Heydarzadeh Sohi, M., & Ataie, A. (2018). Electrode materials for lithium ion batteries: a review. J. Ultrafine Grained and Nanostructured Mater., 51(1), 1-12.
- Kantharaj, R., & Marconnet, A. M. (2019). Heat generation and thermal transport in lithium-ion batteries: a scale-bridging perspective. Nanoscale Microscale Thermophysical Eng., 23(2), 128-156.
- Marconnet, A. M., Kantharaj, R., & Sun, Y. (2018). Characterization of thermal conductivity and thermal transport in lithium-ion batteries. Thermal & Fluids Analysis Workshop. TFSWS 2018. August 20-24, 2018. NASA Johnson Space Center. Houston, TX, EEUU.
- Maleki, H., Al Hallaj, S., Selman, J. R., Dinwiddie, R. B., & Wang, H. (1999). Thermal properties of lithium-ion battery and components. J. Electroch. Soc., 146(3), 947.
- Murashko, K. A., Pyrhönen, J., & Jokiniemi, J. (2020). Determination of the through-plane thermal conductivity and specific heat capacity of a Li-ion cylindrical cell. Int. J. Heat Mass Transf., 162, 120330.
- Nakajima, K., Souza, F. L., Freitas, A. L., Thron, A., & Castro, R. H. (2021). Improving thermodynamic stability of nano-LiMn₂O₄ for Li-ion battery cathode. Chem. Mater., 33(11), 3915-3925.
- Ríos-Fernández, J. C., González-Caballín, J. M., Meana-Fernández, A., López, M. J. S., & Gutiérrez-Trasorras, A. J. (2021). Evaluating European directives impacts on residential buildings' energy performance: a case study of Spanish detached houses. Clean Technolog. Environ. Policy, 23, 1547-1562.

Ríos Fernández, J. C., González-Caballín, J. M., & Gutiérrez-Trashorras, A. J. (2020). Effect of the climatic conditions in energy efficiency of Spanish existing dwellings. *Clean Technol. Environ. Policy*, 22, 211-229.

Ríos Fernández, J. C. (2019). Integration capacity of geothermal energy in supermarkets through case analysis. *Sustain. Energy Techn. Assess.*, 34:49-55.

Ríos Fernández, J. C. (2019). A novel integrated waste energy recovery system (IWERS) by thermal flows: a supermarket sector case. *Sustain Prod. Consum.*, 19:97–104.

Scrosati, B. (2011). History of lithium batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 15(7-8), 1623-1630.

Wang, M., & Navrotsky, A. (2005). Thermochemistry of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1/3$) spinel. *J. Solid State Chem.*, 178(4), 1182-1189.

Williford, R. E., Viswanathan, V. V. and Zhang, J. G. (2009). Effects of entropy changes in anodes and cathodes on the thermal behavior of lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 189(1), 101-107.

Wu, J., Shen, L., Zhang, Z., Liu, G., Wang, Z., Zhou, D., Wan, H. & Yao, X. (2021). All-solid-state lithium batteries with sulfide electrolytes and oxide cathodes. *Electrochem. Energy Rev.*, 4, 101-135.

Wu, M. S., Wang, Y. Y. y Wan, C. C. (1998). Thermal behaviour of nickel/metal hydride batteries during charge and discharge. *J. Power Sources*, 74(2), 202-210.

Yamaura, K., Huang, Q., Zhang, L., Takada, K., Baba, Y., Nagai, T., Matsui Y., Kosuda K., Takayama-Muromachi, E. (2006). Spinel-to- CaFe_2O_4 -type structural transformation in LiMn_2O_4 under high pressure. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(29), 9448-9456.

Zhang, X., Li, Z., Luo, L., Fan, Y., & Du, Z. (2022). A review on thermal management of lithium-ion batteries for electric vehicles. *Energy*, 238, 121652.