

# Investigation of Latent Heat Thermal Energy Storage Type Direct-Contact Heat Exchanger

Akira HOSHI<sup>\*1‡</sup>Hidetoshi OHKUBO<sup>\*2</sup>

## 潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱交換器の研究

星 朗<sup>\*1‡</sup>大久保 英敏<sup>\*2</sup>

### Abstract

If a waste heat of a factory, solar heat etc. can be used effectively, it can contribute to great energy saving and construction of a low carbon society. In this research, we propose the "latent heat thermal energy storage type direct-contact heat exchanger" which combined a latent heat thermal energy storage technology and a direct contact type heat exchange system. We adopted the Mannitol-water mixture as a phase change material. In this heat exchanger, the air is heated by a generation of the air bubble sent in the Mannitol-water mixture. At the same time, the crystal of the Mannitol generated at the air-liquid interface is destroyed by an air bubble and precipitated. Therefore, the heat exchange is performed continuously. This heat exchanger is excellent in cost performance, and can store the energy with high density. In this report, we estimate the possibility of a practical application synthetically.

**Keywords:** Direct-contact heat exchanger, Latent heat thermal energy storage, Mannitol-water mixture, High density energy storage, Practical application

**キーワード:** 直接接触熱交換器, 潜熱エネルギー貯蔵, マンニトール-水混合物質, 高密度エネルギー貯蔵, 実用化

### 1. はじめに

工場排熱や太陽熱など 80~200℃程度の未利用低温排熱は大量に存在しており, この熱を回収・蓄熱して有効活用が可能となれば, 化石燃料消費量の低減につながる. これにより, 大きな省エネルギーおよび低炭素社会の構築に貢献できる. 本研究では, マンニトール-水混合物質を潜熱蓄熱材とする潜熱エネルギー貯蔵技術と直接接触型熱交換方式を複合させることにより, コストパフォーマンスに優れ, 時間・空間を超えて高密度エネルギー貯蔵を実現できる新しい“潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱交換器”を提案する. エネルギー変換の過程で発生する排熱を有効活用することは有意義であるが, 時間・温度・空間の3つのギャップが存在し, この課題を解決するために蓄熱・熱輸送技術が重要となる. そこで, 排熱を熱交換して蓄熱タンク内の潜熱蓄熱材 (PCM: Phase Change Material) に蓄熱し, 輸送した後に熱源として利用することができる潜熱エネルギー貯蔵 (LHTES: Latent Heat Thermal Energy

Storage) 技術に着目した. 最適な PCM の選択により必要な熱源温度を得ることが可能で, 社会全体におけるエネルギーのカスケード利用に貢献できる.

従来の LHTES 技術では, 接触伝熱面積を増加させるために PCM を封入した各種形状のカプセルをタンクに充填する方式<sup>1)</sup>, 既存技術であるシェル&チューブ型などの熱交換器のタンクと伝熱管の空間に PCM を充填する方式<sup>2)</sup>などによって, 隔壁を介してエネルギーの授受を行ってきた. この場合, 特に放熱(凝固)時に伝熱面に析出する PCM 固相の熱伝導が支配的となり, 放熱量や速度の低下が課題となる.

本研究で提案する熱交換器は, 蓄熱材であるマンニトール-水混合物質内に空気を送ってバブルを発生させる方式を採用することにより, 吸入空気を昇温すると同時に気液界面に生成するマンニトールの結晶をバブルで破壊して沈殿させることで連続的に直接接触による熱交換を実現し, 水の顕熱蓄熱と比較して同じ温度スウィングで約2倍の熱量を連続的に熱交換可能とすることが期待できる. “潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱交換器”の概念を図1

\*1 Professor, Faculty of Engineering, Tohoku Gakuin University, Tagajo, Miyagi 985-8537 Japan

‡e-mail: ahoshi@mail.tohoku-gakuin.ac.jp

\*2 Emeritus Professor, Tamagawa University

Received: September 22 2022, Accepted: November 22 2022

\*1 東北学院大学工学部 教授 (〒985-8537 多賀城市中央 1-13-1) ‡e-mail: ahoshi@mail.tohoku-gakuin.ac.jp

\*2 玉川大学 名誉教授

(原稿受付: 2022 年 9 月 22 日, 受理日: 2022 年 11 月 22 日)

に示す。この方式では、隔壁を介して熱交換する既製の熱交換器と比較して、伝熱抵抗となる低温度勾配層形成を抑制でき、蓄熱材充填率が高く、伝熱面積の増大による蓄・放熱速度の向上と共に、同時に蓄・放熱することが可能となる。

本報では、マンニトール水混合物の特性ならびに直接接触型熱交換方式の検討、潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱交換器の設計・試作および性能試験を行って、実用化の可能性について総合的に評価する。

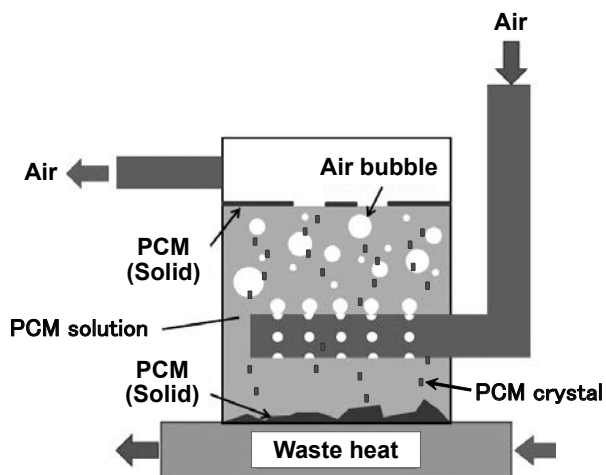


Fig.1 Concept of latent heat thermal energy storage type direct-contact heat exchanger

図1 潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱交換器の概念図

## 2. マンニトール水混合物の評価

潜熱蓄熱では、固体から液体に相変化する際の融解潜熱を利用する。相変化を伴わない顕熱のみの温水蓄熱に比べて相変化の際に発生する潜熱が加わるため、同容積において大きな蓄熱量を得られる特徴がある。一方、融解温度の異なる物質で構成される二成分混合物は、固体と液体が共存する固液共存相を有しており、固液共存相の温度範囲や結晶の種類、結晶成長の過程などは、水に混合する物質やその濃度によって異なる。

本研究では、潜熱蓄熱材として、融点が高いため固液共存相の利用温度帯が高温であり、高温の蓄熱が可能となるマンニトール水混合物を選定した。マンニトール（化学式： $C_6H_{14}O_6$ ）は多価アルコールに属し、自然物質であることから環境に対する負荷の小さい身近な物質であるとともに、糖類の中では安価で水溶性がある。さらに融点が高温度であり、高温の固液共存相の温度域が広いので、高濃度で暖房に利用できる。

糖アルコール系物質を利用した直接接触式潜熱蓄熱システムに関する研究に限定した場合、研究例は限られている。堀部・山田<sup>3)</sup>は、糖アルコール系物質であるマンニトール、およびマンニトールとエリスリトールの混合物を

使用した熱媒油との直接接触式潜熱蓄熱システムを提案し、蓄熱材の凝固挙動を明らかにしている。また、浅岡ら<sup>4,5)</sup>は、熱輸送担体として、エリスリトール水溶液を用いたエリスリトールスラリーを提案しており、流動特性および熱伝達特性を明らかにしている。これに対して、本研究では、太陽熱エネルギー、工場排熱等の中低温温度域における未利用熱エネルギーの有効利用を目的として、マンニトール水混合物を用いた新しい直接接触式潜熱蓄熱熱交換システムを提案する。

マンニトール水混合物を蓄熱材として採用するにあたり、相平衡状態図は多成分混合物の固液共存相について把握するために極めて重要なものとなる。マンニトール水混合物の相平衡状態図に関しては Rodrigues, M. A. et. al<sup>6)</sup>が研究を行っているが、高濃度の測定値および固相線温度の測定値が不足している。

マンニトール水混合物の固相線温度、液相線温度および融解潜熱の測定には、示差走査熱量分析（DSC：Differential Scanning Calorimeter）装置（DSC-60、島津製作所）を用いた。試料および基準物質を外径 5.7mm、深さ 1.5mm のアルミニウム製のシールセルにそれぞれ封入し、これらを装置の加熱炉部分に設置して昇温および冷却を行った。基準物質には測定温度範囲内で相変化を起こさないアルミナ（基準物質 A）を使用しており、測定前に上皿電子分析天秤（AEX-200G、島津製作所）を用いてセルに入れた試料の質量を測定した。DSC 装置によって測定されたデータはワークステーション（TA-60、島津製作所）を介してパーソナルコンピュータに連続的に出力および記録した。測定中は試料と基準物質を設置した加熱炉およびその周辺に一定量の窒素ガス（ドライガス）を流すことで、低温域における結露や凝結の影響を防いだ。本研究では、昇温および冷却時における試料と校正物質（純度 99.99%以上インジウム、融点 156.60°C、融解熱 28.51(±0.2) J/g）の吸熱・発熱量および比熱の差を示す DSC 曲線から試料の融解潜熱量、液相線温度および固相線温度を求めた。

マンニトール水混合物 40.8mass% および 46.4mass% の DSC 曲線の代表例を図 2 に示した。また、解析例としてマンニトール 46.4mass% の DSC 曲線の解析結果例を図 3 に示してある。図 2 より、マンニトール水混合物においても液相線温度および固相線温度近傍で融解潜熱のピークが確認されている。これにより、液相線温度、固相線温度および融解潜熱量の物性値を求めた。

マンニトール水混合物の相平衡状態図を、図 4 に示した。図中には、液相線温度の既存測定値<sup>7)</sup>を併記した。また、Rodrigues, M. A. et. al<sup>6)</sup>は、マンニトールの結晶 ( $\delta S_m$ ) が包晶 ( $\beta S_m$ ) となる条件を明らかにしており、図 4 中に破線で併記した。図からわかるように、固液共存相では、固体が氷 (L+S<sub>i</sub>) の領域と固体がマンニトール (L+S<sub>m</sub>) である領域が存在する。工場など高温度の排熱を活用する場合、マンニトール水混合物は高濃度における L+S<sub>m</sub> 領域が対象となることがわかる。

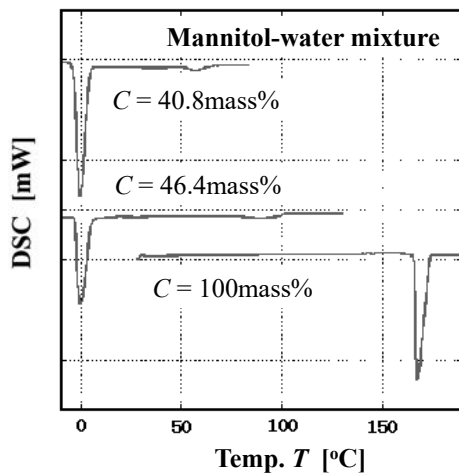


Fig.2 DSC curve of Mannitol-water mixture  
 図2 マンニトール水混合物質 DSC 曲線

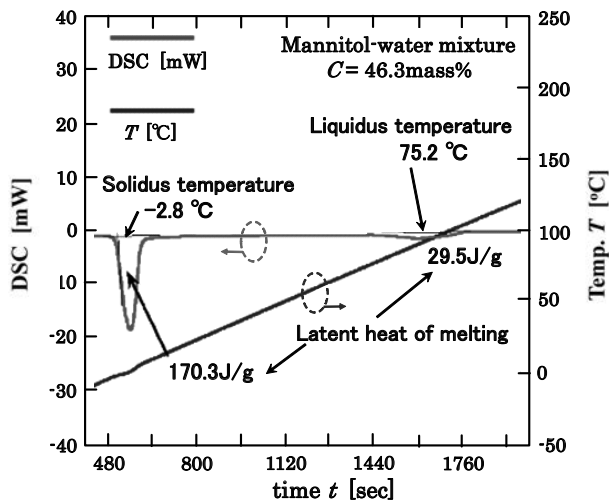


Fig.3 Analysis of DSC curve  
 図3 DSC 曲線の解析

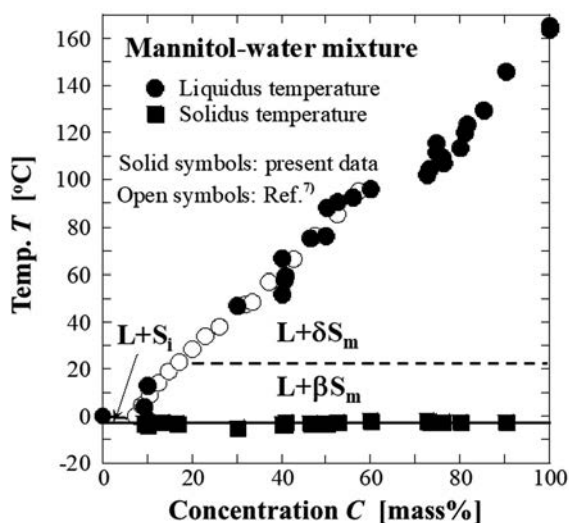


Fig.4 Phase equilibrium diagram  
 図4 相平衡状態図

### 3. 直接接触型熱交換方式の検討

#### 3.1 実験装置および方法

初めに直接接触型熱交換方式における PCM 凝固時の放熱特性について検討するため、液相状態の PCM に空気バブルを発生させて放熱実験を行った。図5に放熱実験装置概略図を示す。PCM として選定したマンニトール水溶液 ( $40\text{mass}\%$ )  $3000\text{g}$  を入れた耐熱ガラス製セパラブルフラスコ ( $3000\text{ml}$ ) を恒温水槽に入れて放熱実験を行った。なお、恒温水槽の加熱には  $1\text{kW}$  噴流攪拌式ヒーター (サーマルロボ TR-1A アズワン) を使用した。実験で用いた  $40\text{mass}\%$  マンニトール水溶液は液相線温度が  $58^{\circ}\text{C}$  であり、フラスコ内の温度を液相線温度以上となる所定の温度まで昇温した状態で一定時間 PCM を液相の状態に保った後、最大風量  $6\text{ l/min}$ 、静圧  $20\text{kPa}$  のエアポンプ (OP-N026D イワキ) で液相内に空気を送って実験を開始した。

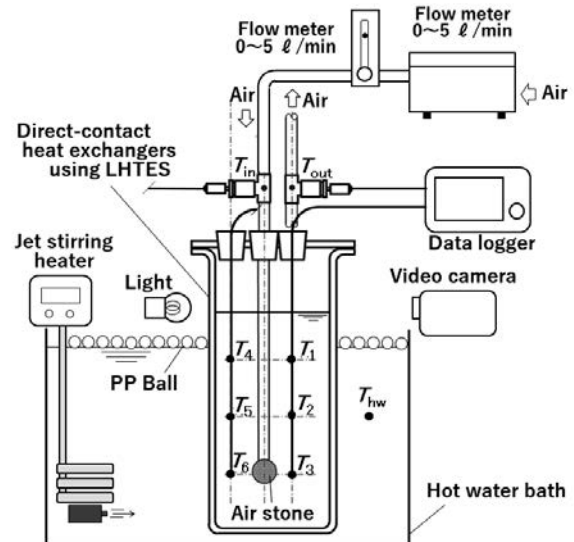


Fig.5 Experimental apparatus of radiation performance  
 図5 放熱実験装置概略図

マンニトール水溶液の温度分布を測定するためにフラスコ中心の上部  $T_1$ 、中央部  $T_2$ 、下部  $T_3$  と、フラスコ壁面側の上部  $T_4$ 、中央部  $T_5$ 、下部  $T_6$  に  $\phi 1.0\text{mm}$  シース K 型熱電対 (KTO-10300M3, 10200M3, 10100M3 アズワン)、さらに空気の入出口温度  $T_{in}$  と出口温度  $T_{out}$  測定用に  $\phi 3.2\text{mm}$  シース K 型熱電対 (KTO-32050M3 アズワン) を取り付けました。実験時には、フラスコ中心の底部に代表寸法  $\phi 50\text{mm}$  の球状のエアストーンを設置した。エアーストーンの外観を図6に載せる。

放熱実験では、空気を送ってバブルを発生させた状態で、マンニトールの結晶生成および成長の過程を観察しながらビデオ撮影するとともに、各測定位置の温度変化をデータロガー (GL240 GRAPHTEC) により 1 分間隔で自動計測した。なお、本研究で対象とする現象は遅い現象であり、液相線温度  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  程度の温度範囲の潜熱を利用して  $20^{\circ}\text{C}$

以上の放熱を活用するものである。よって、シース K 型熱電対とデータロガーの組み合わせによる精度、応答遅れは提案するシステムに影響は無いものと考えている。

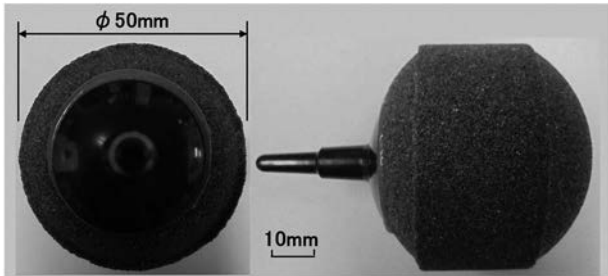


Fig.6 Appearance of air stone (characteristic length  $\phi$  50mm)  
図 6 エアストーン外観 (代表寸法  $\phi$  50mm)

### 3.2 実験結果および考察

代表寸法  $\phi$ 50mm の球状エアストーンを試料液面から  $H=160$ mm の位置に配置して、恒温水槽設定温度  $T_{hw}=70^\circ\text{C}$ 、空気の送気量を  $5\text{ l/min}$  でバブルを発生させた場合の各部温度変化を図 7 に示す。恒温水槽内温度には大きなばらつきがみられないため、中央上部  $T_1$  と下部  $T_3$  の温度を代表としてプロットしてある。マンニトール水溶液の温度は、濃度 40mass% における液相線温度  $T_{melt}=58^\circ\text{C}$  よりも高い約  $65^\circ\text{C}$  一定に保たれる。この時、破壊された上部固相は水溶液中を循環するように浮遊しており、空気入口温度  $T_{in}$  と出口温度  $T_{out}$  の温度差も約  $\Delta T=30^\circ\text{C}$  で、30 分以上連続して安定した放熱状態が確認された。この状態において気液境界面で破壊され沈降してきた PCM 固相が水溶液中で再び融解して潜熱を放出するために、安定して大きな放熱量が得られているものと考えられる。

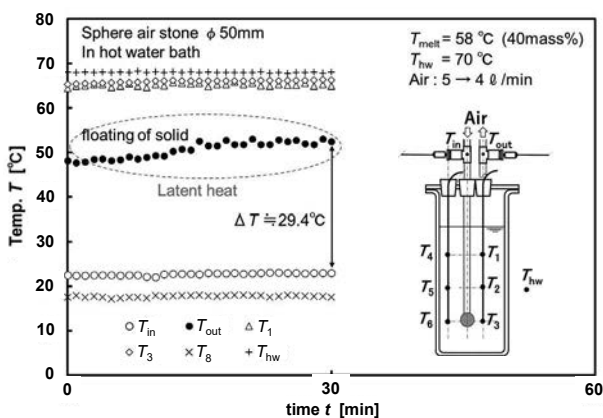


Fig.7 Experimental results of radiation performance  
(Air stone  $\phi$  50mm,  $T_{hw}=70^\circ\text{C}$ )  
図 7 放熱実験結果  
(エアストーン  $\phi$  50mm,  $T_{hw}=70^\circ\text{C}$ )

続けて恒温水槽設定温度  $T_{hw}=65^\circ\text{C}$  まで下げると、マンニトール水溶液温度は  $58^\circ\text{C}$  の液相線温度を下回って破壊された固相は再融解することなく沈降する。沈降したマン

ニトール固相がエアストーンを覆い始めると、30 分経過後には送気量は  $2\text{ l/min}$  まで低下するとともに、図 8 に示すように空気入口・出口温度差  $\Delta T$  も減少して放熱量が急激に低下した。このとき、潜熱を利用できなくなった恒温水槽上部では、顕熱による放熱のために温度低下が観察される。

しかし、図 9 に示すように、恒温水槽設定温度を再び  $T_{hw}=70^\circ\text{C}$  まで上昇させることにより、沈降していた PCM 固相も再び融解 (蓄熱) し、空気入口温度  $T_{in}$  と出口温度  $T_{out}$  の温度差も約  $\Delta T=25^\circ\text{C}$  まで回復して放熱が可能となることが明らかになった。

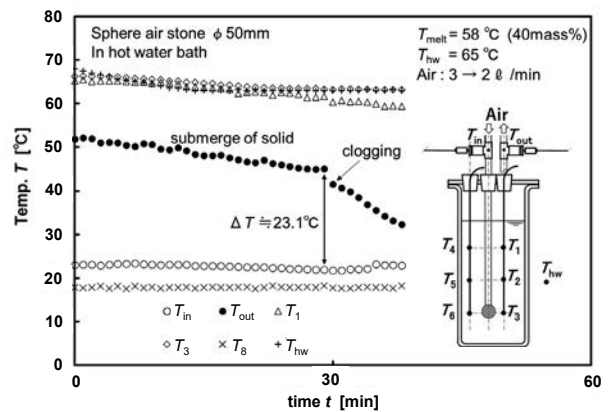


Fig.8 Experimental results of radiation performance  
(Air stone  $\phi$  50mm,  $T_{hw}=65^\circ\text{C}$ )  
図 8 放熱実験結果  
(エアストーン  $\phi$  50mm,  $T_{hw}=65^\circ\text{C}$ )

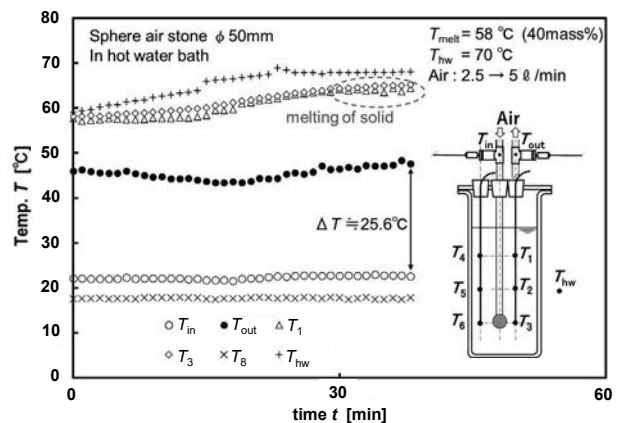


Fig.9 Experimental results of reheat storage  
(Air stone  $\phi$  50mm,  $T_{hw}=70^\circ\text{C}$ )  
図 9 再蓄熱実験結果  
(エアストーン  $\phi$  50mm,  $T_{hw}=70^\circ\text{C}$ )

## 4. 潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱交換器の提案

### 4.1 実験装置および方法

図 10 に実験装置外観を示す。直接接触型熱交換方式の放熱実験結果をもとに、潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱

交換器のプロトタイプ（特注 亀山鉄工所）を設計・試作した。本熱交換器は、PCM と空気バブルの間で熱交換を行う内タンク（ステンレス製、300A×300H×t3）と熱源を満たす外タンク（ステンレス製、400A×390H×t3）で構成される。内タンクの密閉式ふたには、空気を送気・排気するための10A ソケット、シース型熱電対取付用の10A ソケット、ならびに空気バブルの発生の様子を確認するための40A のぞき窓が取り付けられている。外タンクには、排熱源を模擬する水を加熱するための100V、1kW 電気ヒーター（SPW1110 八光電気）が取り付けられている。

なお、内タンクふたの内側には空気バブルを発生するために図10に載せたディフューザー（ $\phi 100 \times 100 \text{mm}$ 、パンチングメタル  $\phi 3 \times \text{Pitch } 5 \times t 2 \text{mm}$ ）を設計・製作して内タンクふたの内側に取り付けてある。

PCM として選定したマンニトール水溶液（40mass%）20kg を内タンク（23 $\ell$ ）に入れ、この内タンクを外タンク（49 $\ell$ ）内に配置し、外タンクと内タンクの間には排熱源を模擬した水で満たしたうえで、外タンクをグラスウールマット断熱材（24K、 $t 25 \text{mm}$ ）で囲むように断熱した。実験で用いた40mass%マンニトール水溶液は、液相線温度が58 $^{\circ}\text{C}$ である。外タンク内の熱源温度を、電気ヒーターによって液相線温度以上となる所定の温度まで昇温した状態で一定時間PCM を液相の状態に保った後、風量150 $\ell/\text{min}$ の大型エアポンプ（HP-150 テクノ高槻）で液相内に空気を送って実験を開始した。

マンニトール水溶液の空気バブル発生部温度  $T_{\text{PCM}}$  を測定するために内タンク底部より100mm の位置と、空気の入口温度  $T_{\text{in}}$  と出口温度  $T_{\text{out}}$  測定用、さらに熱源温度測定用  $T_{\text{hw}}$  に外タンクに、 $\phi 3.2 \text{mm}$  シース K 型熱電対（KTO-32100M3, 32150M3, 32300M3 アズワン）を取り付けた。放熱実験では、空気を送りバブルを発生させた状態で、各測定位置の温度変化をデータロガー（GL240 GRAPHTEC）により1分間隔で自動計測した。

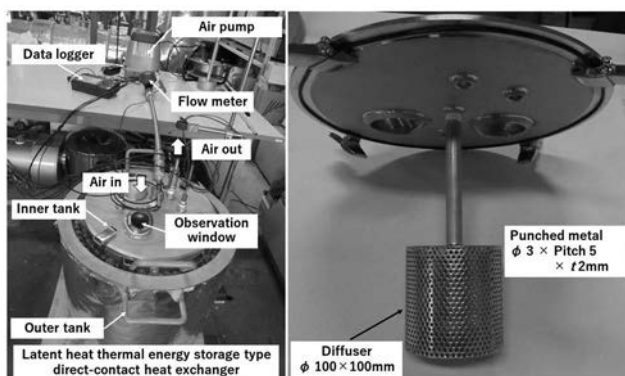


Fig.10 Experimental apparatus of latent heat thermal energy storage type direct-contact heat exchanger

図10 潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱交換器の放熱実験装置

## 4.2 実験結果および考察

電気ヒーター設定温度  $T_{\text{HS}} = 65^{\circ}\text{C}$ 、空気の送気量を20 $\ell/\text{min}$ で空気バブルを発生させたときの熱源水温  $T_{\text{hw}}$ 、マンニトール水溶液  $T_{\text{PCM}}$  ならびに空気入口温度  $T_{\text{in}}$  と出口温度  $T_{\text{out}}$  の変化を図11に示す。電気ヒーターを設定温度でON-OFF 制御を行っているため、熱源水温は最大温度65 $^{\circ}\text{C}$ で2 $^{\circ}\text{C}$ 前後の変化が観察されているが、マンニトール水溶液温度  $T_{\text{PCM}}$  は約62 $^{\circ}\text{C}$ で一定温度を保っていることがわかる。この時、入口温度  $T_{\text{in}}$  と出口温度  $T_{\text{out}}$  の温度差は約  $\Delta T = 36^{\circ}\text{C}$ 一定の放熱状態が得られており、安定して大きな放熱量が得られることを確認した。

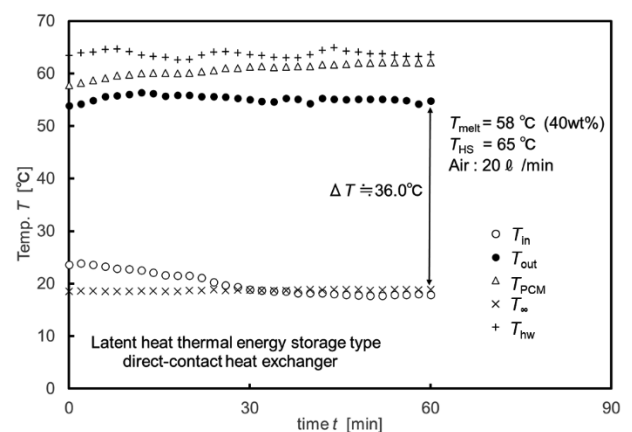


Fig.11 Experimental results of latent heat thermal energy storage type direct-contact heat exchanger ( $T_{\text{HS}} = 65^{\circ}\text{C}$ )

図11 潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱交換器放熱実験 ( $T_{\text{HS}} = 65^{\circ}\text{C}$ )

次に、電気ヒーター設定温度  $T_{\text{HS}}$  を70 $^{\circ}\text{C}$ で放熱状態を保った後に、65 $^{\circ}\text{C}$ に下げた時の各部温度変化を図12に示した。設定温度  $T_{\text{HS}} = 70^{\circ}\text{C}$ の状態において、熱源水温が70 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ の変化に対してマンニトール水溶液温度  $T_{\text{PCM}}$  は約65 $^{\circ}\text{C}$ で一定温度に保たれており、入口温度  $T_{\text{in}}$  と出口温度  $T_{\text{out}}$  の温度差は約  $\Delta T = 40^{\circ}\text{C}$ 一定の安定した放熱状態が確認されている。その後、設定温度  $T_{\text{HS}}$  を65 $^{\circ}\text{C}$ の状態に変化させると、熱源水温は65 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ で変化するようになり、マンニトール水溶液温度  $T_{\text{PCM}}$  は約63 $^{\circ}\text{C}$ 一定温度で保たれており、入口温度  $T_{\text{in}}$  と出口温度  $T_{\text{out}}$  の温度差も約  $\Delta T = 34^{\circ}\text{C}$ 一定の安定した放熱状態が観察された。

提案する本システムでは、最適濃度のマンニトール水溶液を選定することによって蓄熱温度をコントロールすることが可能になる。さらに、直接接触熱交換方式の導入によって、3種類の熱媒体の間で同時に熱交換による集熱・放熱が実現できる。加えて、潜熱の利用により熱源側温度の変動による影響を受けずに連続して安定した放熱が可能となる点において新規性を有すると考えている。

将来的に実用規模のシステムが構築されれば、これまで未利用の工場排熱や太陽熱などの温度不安定な熱源を有

効活用することができるようになる。例えば、ごみ焼却場の排熱をタンクローリー規模のマニトール水溶液に蓄熱して、移動の後に病院などの空調の熱源に利用することなどを想定している。このような用途において、潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱交換器は、空間・時間・温度のギャップを超えた蓄熱・輸送技術として有用なものとなる。

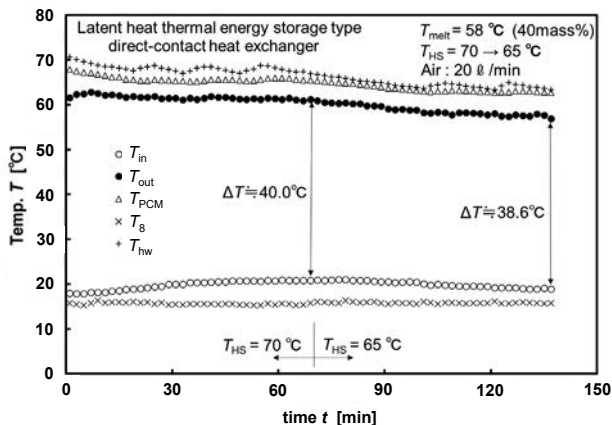


Fig.12 Experimental results of latent heat thermal energy storage type direct-contact heat exchanger ( $T_{HS}=70 \rightarrow 65^{\circ}\text{C}$ )

図 12 潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱交換器放熱実験 ( $T_{HS}=70 \rightarrow 65^{\circ}\text{C}$ )

## 5. おわりに

マニトール水混合物質を潜熱蓄熱材とする直接接触型熱交換方式を採用した潜熱エネルギー貯蔵型直接接触熱交換器を提案し、性能試験を行って以下の知見を得た。

- (1) 工場排熱や自然エネルギーの有効活用を目的として、マニトール水混合物質を蓄熱材とする暖房用熱交換器の実用可能性を明らかにした。
- (2) 相変化を伴う混合蓄熱材の内部に直接空気を送り込むことによって、気液界面に生成される結晶をバブルによって破壊することで連続的に直接接触による熱交換を実現できることを示した。
- (3) 直接接触熱交換方式で生成・成長した結晶が沈降するとともに、工場排熱や太陽排熱などの低密度エネルギーを用いて沈降した混合蓄熱材の結晶を再融解させる可能性を示した。蓄・放熱を同時に行うことで、潜熱エネルギーを効率良く利用できることを確認した。

## 謝辞

本研究は令和 2 年度 公益財団法人 不二科学技術振興財団 研究助成金を頂いて行った。ここに、紙面をお借りして感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) A. Hoshi, T. Saitoh, A Study of Solar Steam Accumulator with High Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage (2nd Report: Fundamental Characteristics of Steam Accumulator), *Journal of Japan Solar Energy Society*, **27**(5), 41-48 (2001).
- 2) A. Hoshi, K. Ura, N. Sato, K. Kato, K. Sakurai, M. Suzuki, S. Nakazawa, T. Kishiyangi, Design of Latent Heat Thermal Energy Storage Unit for Unused Low-Temperature Waste Heat Recovery, *Proceedings of JSES/JWEA Joint Conference (2017) (Oct. 2017)*, 363-364, Nagaoka, Niigata, Japan.
- 3) 堀部明彦, 山田寛, 糖アルコール系潜熱蓄熱材と熱媒油の直接接触凝固挙動, 鉄と鋼, **106** (8), 518-526 (2020) .
- 4) 阿部駿佑, 浅岡龍徳, 久保木健介, 潜熱蓄熱材 エリスリトール水溶液中での結晶成長, 日本冷凍空調学会論文集, **35** (3), 141-149 (2018) .
- 5) 浅岡龍徳, 阿部駿佑, 100°C以下の低温熱輸送に適するエリスリトールスラリーの紹介, 伝熱, **61** (254), 39-44 (2022) .
- 6) Rodrigues, M. A., Rego, P., Geraldes, V., Connor, L. E., Oswald, I. D. H., Sztucki, M., & Shalaev, E., Mannitol crystallization at sub-zero temperatures: time/temperature-resolved synchrotron x-ray diffraction study and the phase diagram, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **12** (5), 1453-1460 (2021).
- 7) Findlay, A. The Solubility of Mannitol, Picric Acid, and Anthracene, *J. Chem. Soc., Trans.*, **81**, 1217-1221 (1902).