

熱輸送コロイドの固液界面近傍における電気運動学的挙動が伝熱特性に及ぼす影響の解明

Investigation of the Heat Transfer Characteristics Influenced by Electrokinetic Behavior of Thermal Transporting Colloid near the Interfacial Region between Liquid and Solid

研究代表者 芝浦工業大学 工学部機械工学科 准教授 白井克明

Katsuaki Shirai

Colloids are explored for thermal transporting media such as nanofluids and phase-change emulsion. In the present study, investigation was conducted towards clarifying electrokinetic effects of dispersed colloidal particles on the characteristics of heat transfer between liquid and solid. Electrokinetic motions of the particles are measured based on laser Doppler technique using an interference of evanescent waves. Due to the short penetration depth of evanescent waves into colloid, a high spatial resolution beyond the diffraction limit is obtained in the direction perpendicular to the surface in the region close to a solid wall. A prototype system built for measurement was investigated for the evaluation of the measurement performance. The measurement principle was confirmed and the system was applied to a series of measurements of particle motions of colloids. The measurement particle velocities were proportional to the induced strengths of the electric field, which was consistent to the theoretical prediction. Furthermore, the test section was modified so that the thermal boundary conditions were established during measurement by holding the wall temperatures constant.

要旨

熱輸送を担うコロイドにナノ流体や相変化エマルジョンが挙げられる。本研究では固体壁近傍の分散粒子の電気運動学的挙動が伝熱に及ぼす影響の解明を目指した。電気運動学挙動は、粒子の流動速度として、エバネッセント波の干渉によるレーザードップラー法に基づき計測した。浸透距離が短いエバネッセントを用いることで壁面近傍の領域で回折限界を超える高分解能を実現した。本研究では構築した計測システムで原理の成立を実験的に実証し、計測性能を評価した。また、コロイド流動実験を実施し、分散粒子が印加電場強度に比例した速度で流動することを確認した。さらに、試験部の壁面温度を一定に保持することで温度境界条件を確立した状態で実験可能な計測試験部を構築した。

1. まえがき

近年、微粒子を含む流体を介した熱輸送が注目を集める。液体にナノサイズ金属粒子を添加したナノ流体では、粒子濃度から想定されるよりも遥かに高い熱伝導率の向上が複数の研究で報告されている^[1]。ナノ流体を作動流体とする場合、ポンプ動力を増加させることなく、より高効率な伝熱が実現され、ヒー

トポンプやヒートパイプでの利用が期待される。また、溶媒にマイクロ・ナノサイズの相変化物質を分散させた相変化エマルジョンは、体積あたりの熱容量に優れることから、潜熱蓄熱での利用が研究されている^[2]。こうした熱輸送媒体としてのコロイドは流動性を持つことが特徴的である。固液境界面での伝熱を伴うため、伝熱の特性把握や向上には、固体壁近くでのコロイド粒子の挙動解明が重要と考えられる。固体壁近傍で粒子挙動を捉えるには粒径程度の空間分解能が必要とされる。

空間分解能の高い手法として、マイクロスケールの流れ場の速度計測に蛍光顕微鏡を利用した Micro-PIV (=Particle Image Velocimetry) が広く用いられる^[3]。Micro-PIV では顕微鏡光学系の開口数 (NA: Numerical Aperture) による薄い焦点深度を利用し高空間分解能を実現し、蛍光粒子を用いることで周囲との区別を実現する。高分解能実現には高い開口数が必要な代わりに作動距離が短くなる。Micro-PIV を含む画像計測では回折限界による分解能の制約を受け、空間分解能は油浸レンズによる波長の半分程度が限界である。また、高空間分解能の実現手法にレーザードップラー流速計を発展させた手法に速度プロファイルセンサーがある^[4]。2種類の干渉縞を組合せ

ること計測体積内に回折限界を超える空間分解能を実現する。しかし、高分解能の実現には個々の粒子による散乱が必要で高濃度コロイドの計測には適さない。他にエバネッセント波レーザードップラー流速計が提案されている^[5]。この手法は固液境界面で全反射によるエバネッセント波同士の干渉で計測体積を形成し、レーザードップラー原理で壁面極近傍の流速を計測する。基本動作が確認された後、マクロ流れへの適用が報告されている^[6]が、コロイド溶液への応用は報告されていない。

報告者らは、このエバネッセント波の干渉によるレーザードップラー計測に着目した。熱輸送コロイドの固液境界近傍における電気運動学的挙動が伝熱特性に与える影響を解明すべくコロイド粒子の流動速度計測システムを構築した^[7]。エバネッセント波は境界面の流体側への浸透距離が極めて短く、境界面に垂直な方向に回折限界を超えた高空間分解能を実現できる。また計測体積が常に壁面に固定され、その大きさを制御しやすいことから Micro-PIV や速度プロファイルセンサーと異なり、境界面に対する計測体積の位置に関して不確かさを考慮する必要がない。さらに、ナノ流体では粒子径がサブミクロンよりも小さくレイリー散乱が支配的となる。粒子からの散乱光は、粒径の 6 乗に比例し散乱強度が著しく減衰する。Micro-PIV などの画像計測では微弱な散乱光や蛍光をカメラで捉えるのは困難と考えられるが、レーザードップラー計測では光電子増倍管など、さらに高感度な検出器を利用できる。レーザードップラー計測は周波数計測であり画像計測よりも計測不確かさ低減の可能性がある。

こうした特徴を背景として計測システムを構築し、粒子による計測信号を確認した。しかしながら、計測性能と溶液中での計測に関して十分に調べられていなかった。そこで、以下では本計測システムの計測性能評価と、コロイド粒子流動計測に関して報告する。計測性能の評価では、計測体積を先端に微粒子を付着させたプローブを一定速度で走査させる検証実験を行った。また、金属や樹脂の粒子を含む水溶液をコロイド試験溶液とし、電場を印加し、電気泳動と電気浸透の影響で粒子を駆動させた際の粒子速度を本計測システムにより計測した。

2. 計測原理

2.1 エバネッセント波

エバネッセント波は近接場光の一種であり、本研究では異なる屈折率の媒質が接する境界面での全反射を利用して生成する。臨界角以上の角度で高屈折率側から低屈折率側へ入射する光は全て反射されるが、境界面の低屈折率側にはエバネッセント波が形成される。振幅 A 、角振動数 ω 、波長 λ の入射光によるエバネッセント波の電場 E は次式で表される。

$$E = A \exp \left(j\omega t - j \frac{2\pi n_1 x}{\lambda} \sin \theta - \frac{2\pi z}{\lambda} \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2} \right) \quad (1)$$

ここで、 j は虚数単位である。式(1)が示すように、エバネッセント波は境界で接線方向に伝搬し、振幅が垂直方向に指数関数的に減衰する。境界面からの浸透深さ z_p を振幅が垂直方向に $1/e$ 減衰する距離と定義すると

$$z_p = \lambda / 2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2} \quad (2)$$

となる。可視光の場合には浸透深さ z_p は高々数百 nm 程度と極めて短く、界面に垂直な方向に回折限界を超える空間分解能を実現できる。エバネッセント波は界面にのみ存在し、低屈折率側の媒体へ進行することはない。しかし、低屈折率側界面に臨界角を超えない状態を実現する伝播媒質が接近すると、入射光は全反射せず通常の屈折光として伝搬する。

2.2 エバネッセント波レーザードップラー計測

本研究では光学ガラス表面と試験コロイドの固液境界面で、固体から液体側へ一対のコヒーレント光を入射させる。臨界角を超える入射角にすることで、一対のエバネッセント波を界面に発生させ、それらを図 1 のように干渉させる。干渉縞が計測体積を形成し、通過するコロイド粒子により計測体積内の光が散乱される。粒子の流動速度に応じてドップラー効果でそれぞれ周波数シフトした散乱光をヘテロダイン検出すると、粒子の通過速度 u_p に応じたドップラー周波数 f_D が観測される。

$$f_D = u_p / d \quad (3)$$

図 1 のように、等強度のエバネッセント波を用いて境界面に垂直な面に対称に組む差動型光学系では、干渉縞間隔 d は

$$d = \lambda / (2n_1 \sin \theta_i) \quad (4)$$

となり⁹⁾、縞間隔は波長から一意的に定まる。よってドップラー周波数を計測することで粒子の通過速度が求まる。

3. 実験装置

3.1 計測装置

図 2 と図 3 に、構築した計測システムの模式図と写真を示す。光源にはレーザー光源（波長 488 nm、縦シングルモード、連続発振）を用いた。光源からの光はアイソレーターを通過後、ビームステアリング用のペリスコープで高さを調整し、プリズム型ビームスプリッターで等強度に分割した。分割後の直進光はレンズを通過させ、ミラーで反射させた後、直角プリズムへ入射させた。もう片方の分割光はミラーで一度反射させ、レンズを通過させ、再び別のミラーで反対側から直角プリズムへ入射させた。2 本の入射光は図 2 のように各プリズム短辺から対向するようにガラス基板に入射させた。プリズムとガラス基板の間には、基板と屈折率の近い顕微鏡観察用イメージン・オイルを塗布して隙間を埋めることで境界での反射を低減した。ガラス基板の反対側の表面は試験溶液と接し、溶液の屈折率を考慮し、固液境界面で入射角が臨界角以上になるように調整した。全てのレンズにはダブルレットのアクロマートを採用し、全反射位置で直径およそ 200 μm となるよう調整した。各入射光は基板中央付近の固液境界面で全反射させ、

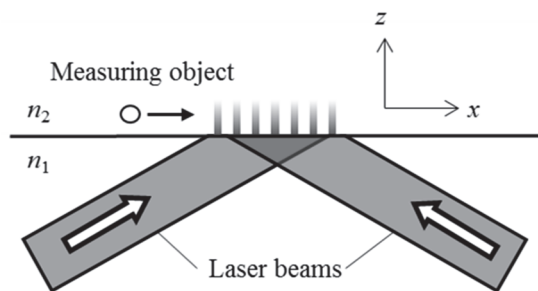


図 1 ガラス面での光の全反射に基づくエバネッセント波の干渉を用いた固液界面近傍のコロイド粒子の流動速度計測の模式図

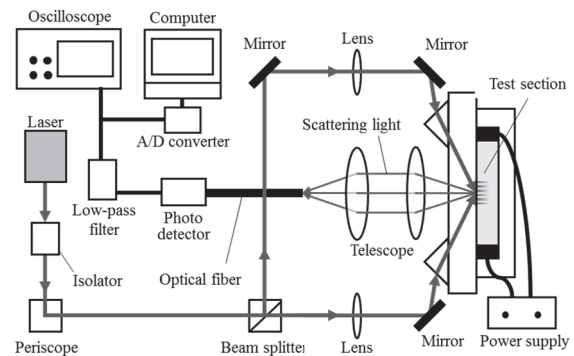


図 2 計測システムの概要。計測体積は対向入射させたレーザー光をガラスと試験コロイド間で全反射させ、コロイド側に生成させたエバネッセント波の干渉によって形成される。

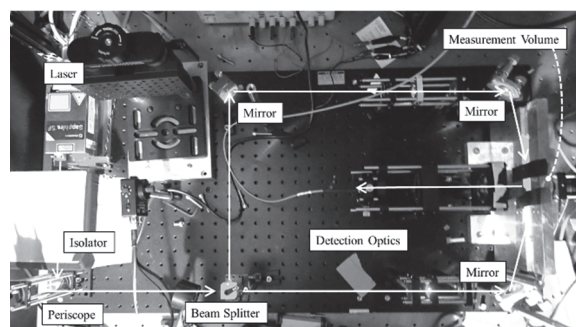


図 3 本研究で構築した計測システムの写真。なお、図中の矢印はレーザー光および散乱光の進行方向を示す。

生成した一対のエバネッセント波の干渉で計測体積が形成された。計測体積を通過する粒子からの散乱光はガラス基板を通じて側方に近い角度の後方散乱で観測され、受光部光学系で集光された。散乱光はさらにマルチモードファイバーを通じてフォトディテクターへと伝送され、電気信号へ変換された後、ローパスフィルターを通り出力された。フォトディテクターには実験によって感度の異なるものを使用した。ヘテロダイン検出された時間信号の波形は、デジタルオシロスコープ上で観察されるとともに A/D 変換器で収録され、オフラインで自作信号処理プログラムにより解析した。

3.2 計測体積

計測体積の厚み (z 方向) は式(2)で示したエバネッセント波の浸透深さで決まり、本研究では全反射角度は $\theta_i = 64.2 \pm 1.5^\circ$ で、空気 (屈折率 1) に対して 81 ~ 85 nm、純水 (屈折率 1.338) に対して 212 ~ 394 nm ($\theta_i = 64.2^\circ$ に対して 262 nm) であった。固液境界面に

平行な面内の計測体積の大きさは受光部に使用した光ファイバーのコア径の投影面積から決まり、直径150 μm の円形であった。また、干渉縞間隔は、式(4)より(178 \pm 3) nm と算出された。

3.3 試験部

計測対象となるコロイド溶液を封入する試験セルは、光学系の調整を変えずに計測体積周辺をアクリル製カバーで覆うことにより形成される構造とした。セルは25 \times 5 \times 1 mm³の直方体形状であり、計測体積は25 \times 5 mm²の面の中心付近に形成された。セルの両端には銅電極が設置（電極間隔 約 25 mm）され、溶液に電場を印加して溶液内のコロイド粒子を電気泳動と電気浸透により駆動させる構造とした。直流電場を印加すると森・岡本⁸⁾による理論式で速度分布が表される流れがセル内に生じると予想される。

4. 実験方法

4.1 計測原理の確認および計測性能の評価

分散体を用いて計測体積を一定速度で走査することにより、速度計測の際の不確かさを実験的に調べた。図4のように試験セルを装着せずに計測体積がガラス面の空气中に形成された状態で、半球レンズとロッドレンズを組み合わせたプローブ先端に平均粒径300 nm のアルミナ粒子を複数付着させて計測体積内を走査させた。プローブは先端をガラス基板に押し付けた状態で、サーボモーター駆動の精密リニアステージを用いて境界面に対して平行に一定速度で走査した。速度は0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mm/s に設定し、各速度で30個の散乱信号を計測した。なお、移動速度の不確かさを評価するため、レーザー変位計で精密ステージの変位を計測して速度を算出した。

4.2 コロイド流動計測

溶液中を流動するコロイド粒子の速度計測を確かめる実験を実施した。平均粒径1 μm の粒子から成るアルミナ水溶液を試験セルに充填し、直流電場を印加して粒子を駆動させた。なお、溶液温度は22.5 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 値は7.2 であり、印加電場の強度は $E=500\sim 2500$ V/m の間で5段階に設定した。各電場強度に対して17 \sim 31個のドップラー信号を取得した。

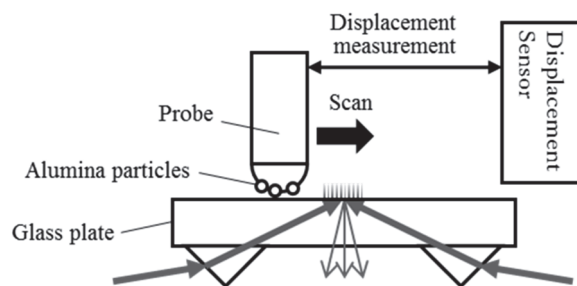


図4 計測性能評価試験の模式図。半球状プローブ先端にアルミナ粒子を付着させ、ガラス表面に形成されたエバネッセント波の計測体積を走査し、プローブ位置をレーザー変位計で独立に計測した。

5. 結果と考察

5.1 計測原理と計測性能

実験結果を図5および表1に示す。図5は、横軸にドップラー周波数 f_D 、縦軸にレーザー変位計による位置情報から算出したプローブ走査速度 v を取り、各設定速度における計測の平均値を図示したものである。平均値の95%信頼区間は円の中に包括されている。計測値に対し最小二乗法で求めた近似直線を実線で、近似直線の95%信頼区間を点線で示す。図よりドップラー周波数と走査速度の間には線形な関係が確認できる。ここで、近似直線の傾きは干渉縞間隔 d であり、それは(179 \pm 2) nm となった。これを設計値の(178 \pm 3) nm と比較すると、不確かさの範囲内で一致する。さらに、一般的な差動型のレーザードップラー流速計の干渉縞間隔は

$$d = \lambda / 2n_2 \sin\theta_i \quad (5)$$

と求まる⁹⁾。 n_2 は計測体積を形成する媒質の屈折率であり、本実験条件では $n_2=1$ （空気）であった。これに本実験で得られた $d=179\pm 2$ [nm]を代入し、 $\sin\theta_i$ に関して解くと

$$\sin\theta_i = \lambda / (2n_2 d) \sim 1.36 > 1 \quad (6)$$

となり、数学的には成り立たないことが分かる。このことから、実験で得られたドップラー信号はエバネッセント波の干渉で生じたものであり、本計測システムが2.2節で示した計測原理に基づき設計どおり機能することが確認された。

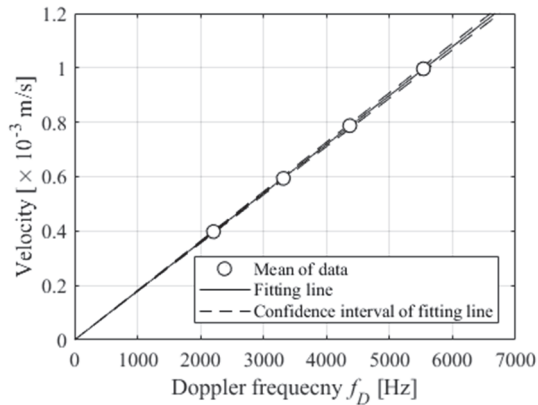


図5 計測性能評価実験で得られたプローブ走査速度 v とドップラー周波数 f_D の関係。設定した4種類の走査速度で計測した際の平均値である。なお、実線は最小二乗法に基づく直線近似で、点線は近似直線の95%信頼区間を示したものである。

表1にはレーザー変位計で計測したプローブ走査速度と、本計測システムで得られたドップラー周波数 f_D に関して、平均値 Mean および標準偏差 SD (=standard deviation), 標準誤差 SE (=standard error) を示す。走査速度の標準偏差は最大0.63%であったのに対し、 f_D の標準偏差は最大4.9%と1桁増大した。この周波数 f_D のばらつきが増大した要因には、使用したガラスの表面粗さに基づくエバネッセント波の局所的な歪みの影響が考えられる。

5.2 コロイド流動計測

計測の際の典型的なドップラー信号の例を図6に示す。図の時間信号はノイズ成分を含むが、振動成分が確認でき、これがドップラー周波数 f_D に相当する。さらに、実験結果を図7および表2に示す。図7で横軸は印加電場強度 E [V/m], 縦軸はドップラー周波数 f_D および流動速度である。なお、速度算出過程で用いた干渉縞間隔 d の値には設計値の $d = 178$ nmを使用した。図中の点は各印加電場条件における計測値の平均値であり、エラーバーは平均値の95%信頼区間を表す。破線は最小二乗法で求めた近似直線である。また、表2に印加電場強度 E [V/m]とサンプル個数 N , ドップラー周波数の平均値 Mean, 標準偏差 SD, 相対標準偏差 RSD (=relative standard deviation) の一覧を示す。森・岡本の式⁸⁾によると、矩形断面の試験セルでは、ここで、流動速度は印加電場の強度に比例することが知られる。図7からは、印加電場強度

表1 計測性能の評価実験におけるプローブ走査速度設定値に対する実際のプローブ走査速度 v とドップラー周波数 f_D の平均値ならびに標準偏差 SD, 標準誤差 SE の一覧 (図5の結果に対応)。

		Velocity measured by displacement sensor			Measured Doppler frequency		
		Mean [mm/s]	SD [mm/s]	SE [%]	Mean [Hz]	SD [Hz]	SE [%]
Scanning velocity of the probe [mm/s]	0.4	0.395	0.15	0.03	2205	4.93	0.90
	0.6	0.592	0.32	0.06	3315	3.78	0.69
	0.8	0.790	0.46	0.08	4369	3.18	0.58
	1.0	0.987	0.63	0.11	5537	3.70	0.68

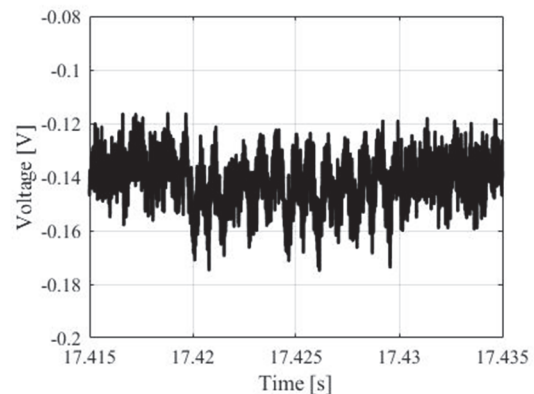


図6 アルミナ水溶液に直流電場を印加した計測で得られた典型的なドップラー時間信号の例。なお、粒子計測では、検出器に光電子増倍管を用いた。

と流動速度は一部で95%信頼区間に入らないものも一部で見られるが、おおむね線形の関係にあることが分かる。さらに、水溶液中のアルミナ粒子と接するガラス表面は $O(10^{-2})$ V程度のゼータ電位を有することが報告されている^[10,11]。ここで森・岡本の式⁸⁾で $z=0$ として境界近傍における粒子の流動速度を計算すると、速度範囲は $O(10^{-6}) \sim O(10^{-4})$ m/sと算出され、計測で得られた流動速度はこの範囲に収まる。これらのことから、計測システムがコロイド粒子の平均流動速度の計測に適用可能なことが確認された。しかしながら、表2の流速の標準偏差の値を見ると、5.1節の走査プローブによる性能評価と比較して、溶液を用いた流動計測では、ばらつきの値が数倍に増大したのが見受けられる。このことに関して、流動計測の実験では再現性の難しさが存在する。さらに、粒子による散乱光に基づくドップラー周波数への固液境界での散乱光が混入したことによる影響と、試験コロイドの液温変化に応じた粒子のブラウン運動の影響が主に考えられる。

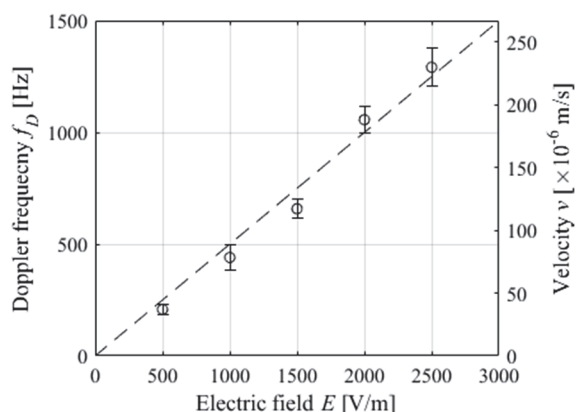


図7 コロイド流動実験における印加電場強度に対する粒子流動速度の計測の結果. 流動速度は周波数と速度で表し, 破線は最小二乗法に基づく直線近似である. 図中のエラーバーは95%信頼区間による統計的不確かさを示す.

表2 コロイド流動実験における粒子流動速度の計測結果. 印加電場強度 E [V/m] およびサンプル数 N , ドップラー周波数の平均値 Mean, 標準偏差 SD, 相対標準偏差 RSD の一覧 (図7の実験結果に相当).

E [V/m]	N	f_D			v Mean [$\mu\text{m/s}$]
		Mean [Hz]	SD [Hz]	RSD [%]	
500	26	208	60	28.8	37
1000	17	440	128	29.1	78
1500	31	658	115	17.4	117
2000	29	1057	148	14.0	188
2500	29	1292	221	17.1	230

6. まとめ

本報告では, 固液間での伝熱における固体壁近傍の熱輸送コロイドの分散粒子の電気運動学的挙動が伝熱特性に与える影響の解明を目指した. 壁面近傍での粒子挙動を補足可能な計測システムを開発した. 計測では, 固液境界面での全反射で試験コロイド側へ滲み出すエバネッセント波の干渉を用いて, レーザードップラー法で粒子の流動速度を求める. 浸透距離が極めて短いエバネッセント波を用いることで境界面に垂直方向に回折限界を超える高空間分解能を実現し, 固体壁表面から約 300 nm 以内の粒子速度の計測を実現した. 本研究では, 計測システムを構築し, 性能評価と粒子流動速度の計測を実施した. 走査プローブによる性能評価では, 独立に計測した走査速度と周波数の関係から計測原理の成立を明らかにし, 速度計測の不確かさは5%程度であることが確かめられた. また, アルミナ水溶液を用いた実験では,

印加電場強度に応じた流速が得られ, 粒子平均流動速度を計測可能なことを示した. さらに, 計測装置に改良を加え, 信号の質を改善し, 数種類の球形ポリスチレン粒子水溶液で実験を繰り返し, 同様の結果を得た. また, 課題であった温度境界条件を確立すべく, 試験部壁面温度を一定に保持した状態で計測可能な構造を実現した. 今後は固液境界面の散乱光による影響と, 計測試験部のコロイド液温に応じた粒子のブラウン運動による影響の検証を進める.

謝辞

本研究では, 公益財団法人マツダ財団から多大な支援を頂いた. また, 研究遂行に際して神戸大学大学院工学研究科の梶祥一郎氏に協力を頂いた. 謝意を表す.

発表論文

- [1] 白井克明, 梶祥一郎, 細川茂雄, 川南剛, 平澤茂樹, エバネッセント波の干渉を用いた固液界面近傍におけるコロイド粒子流動速度の計測, 日本機械学会 IIP2018 情報・知能・精密機器部門講演会, 1C07, 2018年3月.
- [2] K. Shirai, S. Kaji, S. Hosokawa, T. Kawanami, S. Hirasawa, Measurement of flow velocities of colloidal particles near solid-liquid boundary using interference of evanescent waves, 12th European Fluid Mechanics Conference, P. 2. 4, Vienna, Austria, September, 2018.
- [3] K. Shirai, S. Kaji, S. Hosokawa, T. Kawanami, S. Hirasawa, Measurement of kinetic behaviour of colloidal particles in the vicinity of solid-liquid interfacial boundary using interference of evanescent waves, 32nd Conference of the European Colloid and Interface Society, Ljubljana, Slovenia, PP4. 13, September, 2018.
- [4] 白井克明, 梶祥一郎, 細川茂雄, 川南剛, 平澤茂樹, 固液境界近傍における熱輸送コロイドの粒子流動速度の計測, レーザー学会学術講演会第39回年次大会, E414aIV02, 2019年1月.
- [5] 白井克明, 畠中丈瑠, 建石勇斗, 山田侑汰, 温度条件制御下での固液境界におけるエバネッセント光の干渉によるコロイド粒子の流動速度計測の試み, 日本機械学会 IIP2019 情報・知能・精密機器部門講演会, 1C03, 2019年3月.

参考文献

- (1) 増田英俊, 江幡晶, 寺前和成, 菱沼信夫, 超微粒子分散による液体の熱伝導率と粘性率の変化, 熱物性 Vol.7, No.4(1993/10) p.227-233.
- (2) T. Kawanami, K. Togashi, K. Fumoto, S. Hirano, P. Zhang, K. Shirai, S. Hirasawa, Thermophysical properties and thermal characteristics of phase change emulsion for thermal energy storage media, Energy, Vol.117, (2016/12) p.562-568.
- (3) J.G. Santiago, S. T. Wereley, C.D. Meinhart, D.J. Beebe, R.J. Adrian, A particle image velocimetry system for microfluidics, Experiments in Fluids, Vol.25, No.4(1998/9) p.316-319.
- (4) J. Czarske, Laser Doppler velocity profile sensor using a chromatic coding, Measurement Science and Technology, Vol.12, No.1(2001/1) p.52-57.
- (5) J. Yamada, Evanescent wave Doppler velocimetry for a wall's near field, Applied Physics Letters, Vol.75, No.12(1999/9) p.1805-1806.
- (6) 山田純, 高原大輔, 中根民之, 壁面近接場における流動計測のためのエバネッセント波ドップラー流速計, 日本機械学会論文集, B編, Vol.69, No.679(2003/3) p.617-622.
- (7) K. Shirai, S. Kaji, T. Kawanami, S. Hirasawa, Development of measurement system using evanescent waves for characterizing colloidal liquids in heat transfer applications, International Journal of Computational Methods and Experimental Measurements, Vol.5, No.1(2017/1) p.34-43.
- (8) 森祐行, 岡本寿夫, 顕微鏡電気泳動法における長方形セル内の流れの解析, 浮選, Vol.27, No.3(1980/9) p.117-126
- (9) H.E. Albrecht, M. Borys, N. Damaschke, C. Tropea, Laser Doppler and phase Doppler measurement techniques, Springer (2002/12).
- (10) Y. Gu, D. Li, The ζ -Potential of glass surface in contact with aqueous solutions, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.226, No.2(2000/6) p.328-339.
- (11) B.P. Singh, R. Menchavez, C. Takai, M. Fuji, M. Takahashi, Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.291, No.1(2005/11) p.181-186.