BUNSEKI KAGAKU Vol. 70, No. 9, pp. 521–527（2021）

© 2021 The Japan Society for Analytical Chemistry

報　文

イオン液体 | 水界面における界面活性アニオンの吸着特性：イオン液体カチオン依存性

西　直哉*[1]，南　栄次[1]，作花　哲夫[1]

イオン液体（IL）と水（W）との間の電気化学液液界面におけるドデシル硫酸イオン及びデシル硫酸イオンの吸着特性を，電気毛管性（界面張力の相間電位差依存性）測定により評価した．用いた3種類のILは，共通のアニオンであるビス（ノナフルオロブタンスルホニル）アミド（$C_4C_4N^-$）と，3種類の異なるカチオンからなり，カチオンは，*N*-オクタデシルイソキノリニウム（$C_{18}Iq^+$），トリオクチルメチルアンモニウム（$TOMA^+$），トリヘキシルテトラデシルホスホニウム（$THTDP^+$）である．3種類のILのいずれにおいても，IL|W界面のIL側が正に帯電している電位において，従来の油|水界面に比べてアルキル硫酸イオンの吸着活性が高まった．これは，界面活性アニオンがILカチオンとの静電相互作用によってIL|W界面において安定化することに起因すると考えられる．$[C_{18}Iq^+][C_4C_4N^-]$|W界面での安定化効果は3種類のILのなかで最も高かった．これは，$C_{18}Iq^+$の正電荷を帯びた帯電部位が他の2種のカチオンよりも比較的露出していることによる界面活性アニオンの安定化を示唆している．一方，$TOMA^+$と$THTDP^+$は帯電部位が（後者ではとくに顕著に）アルキル鎖に埋もれており，界面活性アニオンとの相互作用は$C_{18}Iq^+$よりも弱くなっているものの，依然，油|水界面の場合より吸着活性は高い．

1　緒　　言

イオンのみからなるイオン液体（IL）は，疎水性であれば水（W）と混じり合わずに二相系となる．IL-W二相系は，溶媒抽出[1)2)]，クロマトグラフィー[3)]，液液二相合成[4)~6)]，電気分析化学[7)~9)]などの分析化学の諸分野[10)11)]で研究されている．IL-W二相系における溶質イオンの分配特性や界面吸着特性はこの液液二相系を設計する上で基本的な情報となる．これらイオンの特性はIL|W界面における相間電位差に強く依存するため，その評価には電気化学的手法を用いるのが望ましい．これまでに溶質イオンの分配特性に関しては，IL|W界面におけるイオン移動ボルタンメトリーにより知見が蓄積されてきた[12)~16)]．それとは対照的に，溶質イオンのIL|W界面における吸着特性を定量的に評価している報告はほとんどない．著者らは，IL|W界面における溶質イオンの界面吸着特性に関して，以下のことを報告している．

- W中に溶解させたLi^+, Na^+などの親水性アルカリ金属カチオンはIL|W界面に特異吸着しない[17)18)]．
- 一方で，Cl^-, Br^-などのホフマイスター効果の小さいハロゲンアニオンはIL構成カチオンによって特異吸着の有無が異なる．IL構成カチオンの帯電部位が露出していない場合（4級アンモニウム）には，アルカリ金属カチオンと同様，IL|W界面に特異吸着しない[17)18)]．一方，IL構成カチオンの帯電部位が露出したisoquinolinium基である場合には，これらのハロゲンアニオンはIL|W界面に特異吸着し，IL構成カチオンとイオン対を形成する[19)20)]．
- 界面活性を持つIL構成カチオンをW中に仕込むとIL|W界面に吸着する[21)]．

しかし，IL構成イオン以外の界面活性イオンの界面吸着特性を調べた報告例は見当たらない．これは，油 | 水界面においてイオン性界面活性剤（界面活性イオンと親水性対イオンの塩）の吸着特性が数多く研究されていることと対照的である[22)~25)]．油 | 水界面での界面活性イオンの吸着特性は，1,2-ジクロロエタン |W界面においてdecylsulfate，decylammonium[26)]が，ニトロベンゼン（NB）|W界面においてalkylsulfate，alkylsulfonate[27)]が，いずれも相間電位差に依存して界面に吸着すること，水相に分配する電位で強く吸着すること，が明らかにされている．相間電位差を実験的に外部から制御できる分極性IL|W界面[12)28)]においても，界面活性イオンの吸着特性は油 | 水界面と同様に相間電位差に強く依存することが予想される．一方で，ILは「イオン

* E-mail : nishi.naoya.7e@kyoto-u.ac.jp
[1] 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻：615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

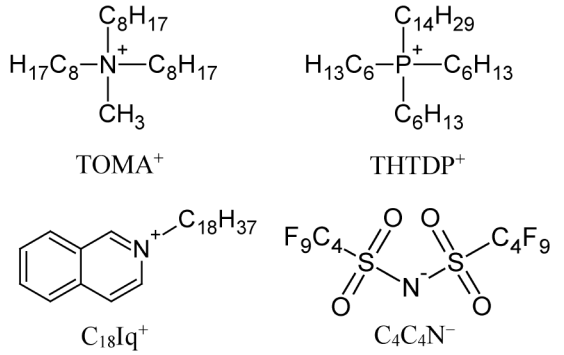

Fig. 1 Structures of ions

だらけ」の液体であり，IL|W 界面の IL 側において，イオン多層構造[29)30)]による特異な電気二重層を形成することが最近わかってきている[31)32)]．そのようなイオンだらけの界面環境が界面活性イオンの吸着特性に与える影響は学術的に興味深いだけでなく，イオン性界面活性剤を含む IL-W 二相系の応用に際しても重要である．

本研究では，懸滴法により界面張力を電位の関数として記録する電気毛管測定を用い，IL|W 界面における界面活性イオンの吸着特性を評価した．

2 実　　験

IL として，構成アニオンには共通の bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide（$C_4C_4N^-$）を選び，構成カチオンには 3 種類の trioctylmethylammonium（$TOMA^+$），trihexyltetradecylphosphonium（$THTDP^+$），*N*-octadecylisoquinolinium（$C_{18}Iq^+$）を用いた（Fig. 1）．これら疎水性が十分に大きなイオンから構成される IL と W との間の IL|W 界面は電気化学的に分極可能である[14)20)32)33)]．3 種類のカチオンは帯電部位が非帯電部位に覆われる程度が異なっており，$C_{18}Iq^+$ ＞ $TOMA^+$ ＞ $THTDP^+$ の順に帯電部位が露出し，隣接するアニオン（$C_4C_4N^-$ ならびに添加する界面活性アニオン（後述））との相互作用が大きいことが予想される．IL は調製後，シリカゲルを固定相，ジクロロメタンを移動相としたカラムクロマトグラフィーにより精製した[34)]．

電気化学液液界面における懸滴法の詳細は既報のとおりである[26)]．ガラス管の先端（内径 2 mm）から IL の液滴をガラスセル内の W 中に形成させ，CCD カメラで撮像した．画像から液滴の輪郭を抽出し，最小二乗法を用いて Bashforth-Adams 式による理論曲線を輪郭にフィッティングし，IL|W 界面の界面張力（γ）を算出した．解析に必要な各液体の密度は，密度計（DA-505, KEM）を用いて測定した．Table 1 に測定した密度を記す．

参照電極には Ag/AgCl 電極を，対極には Pt 電極を用いた．界面電位差は四電極式のポテンショスタットを用いて制御し，溶液抵抗はポジティブフィードバックにより補償した．電気化学セルの構成を以下に示す．

Table 1 Density of the liquids

IL or W	T/°C	Density/g cm^{-3}
100 mM NaCl aq	25.0	1.001
	50.0	0.992
$[TOMA^+][C_4C_4N^-]$	25.0	1.281
	50.0	1.230
$[THTDP^+][C_4C_4N^-]$	25.0	1.218
$[C_{18}Iq^+][C_4C_4N^-]$	25.0	1.326

Ag/AgCl | 50 mM LiCl, 50 mM $Li^+C_4C_4N^-$（W_{ref}）|
IL | 100 mM NaCl, *c* mM X（W）| AgCl/Ag

このセル式の左側に対する右側の参照電極の電位を *E* とする．X はイオン性界面活性剤であり，SDS として広く知られる sodium dodecylsulfate（$Na^+C_{12}SO_4^-$, Aldrich）もしくは，アルキル鎖の短い sodium decylsulfate（$Na^+C_{10}SO_4^-$, Lancaster）を，購入したそのままで用いた．その濃度 *c* は，0 から，$C_{12}SO_4^-$ では 0.30 mM，$C_{10}SO_4^-$ では 0.94 mM まで 10 段階に変化させて，それぞれの濃度で電気毛管曲線を測定した．油 | 水界面での $C_nSO_4^-$ のイオン移動測定でみられた電気化学不安定性[35)]は，本研究の IL|W 界面ではみられなかった．W 中には支持電解質としても働く NaCl を 100 mM の濃度で加えており，*c* をこの範囲で変化させても Na^+ の W 中での活量は実質変化せず，界面活性イオンの界面過剰量を独立に評価することができる．恒温槽を用いて温度を 25 ℃に制御した．温度依存性を調べるため，$[TOMA^+][C_4C_4N^-]$ のみ 50 ℃でも測定した．

IL は界面で構造化しており[36)]，電位変化に対して電気二重層構造は緩慢に緩和する[37)～39)]．十分に構造緩和させ平衡状態に達した状態での γ を測定するために，以下のように電位変化させた．10 mV ずつ電位をステップさせ，各電位で 60 s（50 ℃では 30 s）保持し，γ が一定となる最後の 20 s（50 ℃では 10 s）での値をその電位での γ とした．

3 結果と考察

3･1 電気毛管曲線

Fig. 2 に，W に $Na^+C_{12}SO_4^-$ を添加した IL|W 界面における電気毛管曲線を示す．比較を容易にするため，無添加の場合（$c=0$，実線）を含む三つの濃度での結果のみを示している．どの IL，温度でも，$c=0$ において電気毛管曲線は上に凸の放物線状であった．その頂点は界面が帯電していないゼロ電荷電位（E_{pzc}）である．そこから正（負）電位に行くと IL|W 界面の W 側が正（負）に，IL 側が負（正）に帯電し，電荷間の界面接線方向の反発により界面張力が低下する．$C_{12}SO_4^-$ の濃度が増加するにつれて γ は減少し，

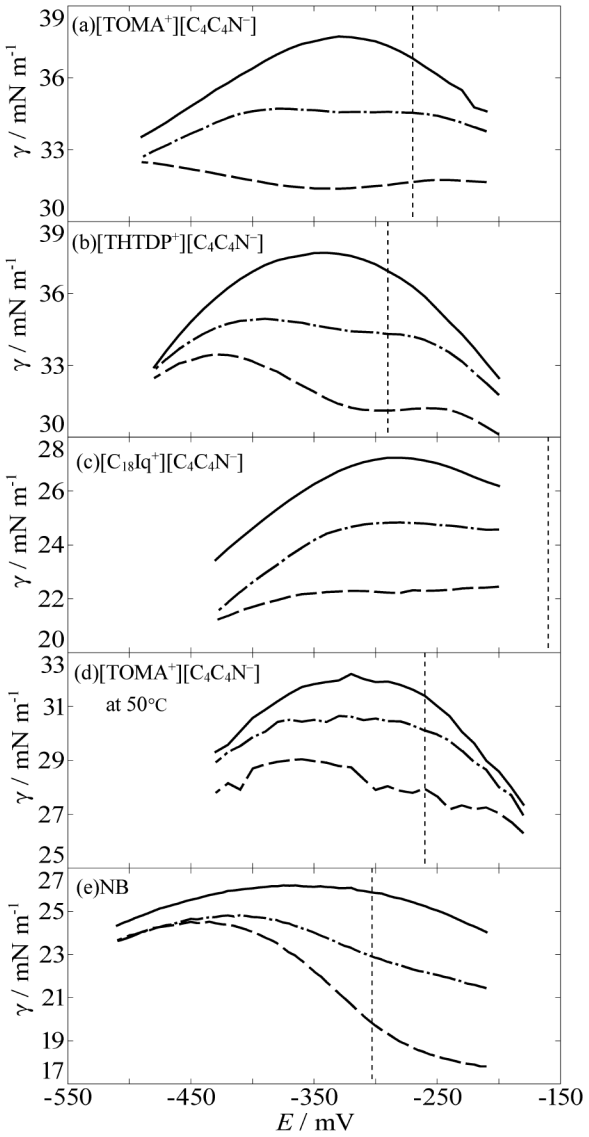

Fig. 2　Electrocapillary curves at the (a,d) $[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W, (b) $[THTDP^+][C_4C_4N^-]$|W, (c) $[C_{18}Iq^+][C_4C_4N^-]$|W interface with 0 (solid lines), 0.01 (dashed lines) and 0.03 (broken lines) mM $C_{12}SO_4^-$ in W at (a-c) 25°C or (d) 50°C and (e) at the NB|W interface[27] with 0 (solid line), 0.02 (dashed line), 0.08 (broken line) mM $C_{12}SO_4^-$

The vertical dotted lines are E_{mid} at each interface.

$C_{12}SO_4^-$が IL|W 界面に吸着していることがわかる．また，γの減少幅は電位に大きく依存しており，$C_{12}SO_4^-$の吸着特性もまた電位に大きく依存していることを表している．

$C_{12}SO_4^-$のイオン移動の中点電位（E_{mid}）を Fig. 2 に縦点線で示している．E_{mid} は同じ電気化学セルを用いて記録したイオン移動サイクリックボルタモグラムから求めた．$[C_{18}Iq^+][C_4C_4N^-]$ での E_{mid}（Fig. 2c）はほかの二つの IL（Fig. 2a,b）と比較して，100 mV 以上も大きく正電位であった．一般に媒体（イオン液体）が異なると参照電極電位が必ずしも同じでないことから，このような電位比較には常にあいまいさが伴うことには注意する必要があるものの，この E_{mid} の大きな正シフトは次のように考えることが可能である．isoquinolinium 基を持つ C_nIq^+を IL 構成カチオンとすると，W 相中の Cl^-や Br^-とイオン対を形成して IL 側に促進イオン移動させることがわかっており[19)20)]，$C_{12}SO_4^-$も $C_{18}Iq^+$によってイオン移動が熱力学的に促進され，E_{mid} が正シフトしたと考えられる．E_{pzc} もほかの場合に比べて有意に正であり，IL|W 界面において W 中のアニオンと $C_{18}Iq^+$がイオン対を形成していることが考えられる．

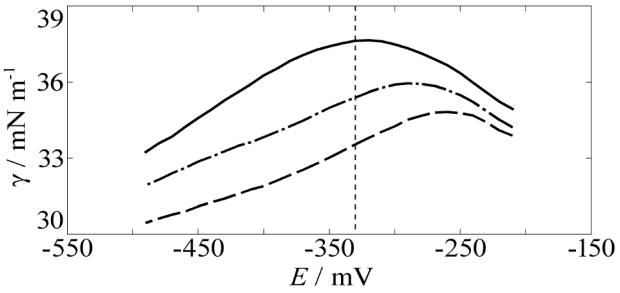

Fig. 3　Electrocapillary curves at the $[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W interface with 0 (solid line), 0.02 (dashed line) and 0.07 (broken line) mM $C_{10}SO_4^-$ in W

The vertical dotted line is E_{mid}.

3 種類のいずれの IL（Fig. 2a,b,c）においても，$E < E_{mid}$ のときに大きくγが減少した．これは $C_{12}SO_4^-$が IL に分配する電位（$E < E_{mid}$）で，IL 構成イオンによって $C_{12}SO_4^-$が界面で安定化されていることを意味している．

Fig. 2d は，温度を 50 ℃に上昇させた場合の $[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W 界面での結果である．25 ℃（Fig. 2a）と比較して，$C_{12}SO_4^-$の有無によらず全体的にγが減少しているのは，正の界面過剰エントロピーによる．この傾向は，空気|水界面[40)41)]，油|水界面[42)]と同じである．また，25 ℃のときと同じく，$E < E_{mid}$ の時に比較的大きくγが減少したが，減少幅は小さくなった．高温での界面活性の低下が示唆される．

比較のため，IL ではなく分子性有機溶媒を用いた NB|W 界面（Fig. 2e）での結果[27)]も示す．NB では，IL とは逆に $E > E_{mid}$ のときに大きくγが減少している．油|水界面に吸着している界面活性アニオンが界面の W 側に存在する親水性カチオンにより安定化されていることを意味する．IL|W 界面が油|水界面とは異なる界面活性イオンの吸着特性を示すことがわかった．

Fig. 3 に，$C_{12}SO_4^-$よりアルキル鎖の短い $C_{10}SO_4^-$の場合の $[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W 界面における電気毛管曲線を示す．$C_{10}SO_4^-$の E_{mid} は−330 mV であった（縦点線）．$C_{12}SO_4^-$の E_{mid}（−270 mV, Fig. 2a）と比べると，$C_{10}SO_4^-$のほうが標準イオン移動 Gibbs エネルギーで 6 kJ mol^{-1} 親水性であ

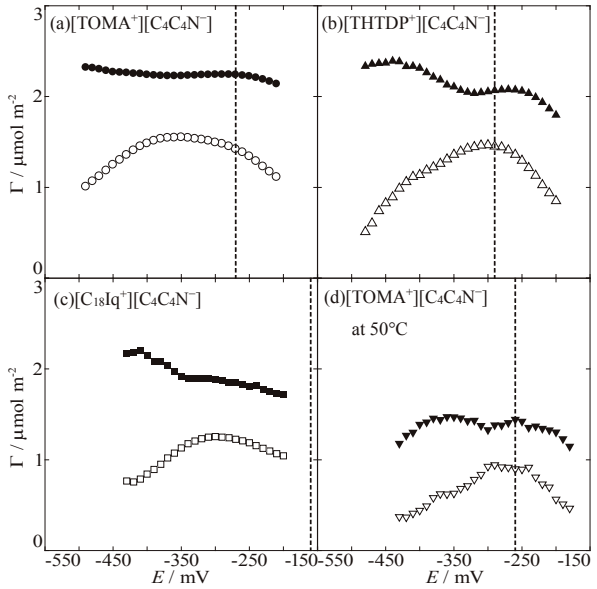

Fig. 4 Potential dependence of the relative surface excess of $C_{12}SO_4^-$ at the IL|W interface at 25°C or 50°C when c = 0.03 (open symbols) and 0.1 mM (solid symbols)

The vertical dotted lines are E_{mid} at each interface.

る．この値は，油水二相系で知られている CH_2 あたり 3 kJ mol^{-1} と一致する．また，$C_{12}SO_4^-$（Fig. 2a）と比較して γ の減少幅が小さく（c の値が Fig. 2a よりも大きいことに注意），$C_{10}SO_4^-$ は $C_{12}SO_4^-$ より界面活性が弱いことがわかる．$E < E_{mid}$ のときに比較的大きく γ が減少する傾向は，$C_{12}SO_4^-$（Fig. 2a,b,c,d）と同じである．

3・2 相対表面過剰量

電気毛管曲線（Fig. 2）の各電位における界面張力を界面活性アニオンの濃度（各電位における W 側バルク濃度）の対数で微分すると相対表面過剰量（Γ）が得られる．Fig. 4 にそれぞれの IL|W 界面における $C_{12}SO_4^-$ の Γ の電位依存性を示す．c = 0.03（$Na^+C_{12}SO_4^-$ の仕込濃度 0.03 mM）のとき，$[THTDP^+][C_4C_4N^-]$|W 界面（Fig. 4b）では，Γ は E_{mid} 付近で最大になるのに対して，$[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W 界面（Fig. 4a）では 100 mV，$[C_{18}Iq^+][C_4C_4N^-]$|W 界面（Fig. 4c）では 150 mV，E_{mid} よりも負電位側で最大になった．負電位になるにつれて IL|W 界面の IL 側はより正に帯電し，IL 構成カチオンの界面濃度が増加する．また，上述のように，これらの IL 構成カチオンの帯電部位とアニオンとの静電相互作用のしやすさは $C_{18}Iq^+ > TOMA^+ > THTDP^+$ と予測される（Fig. 1）．それゆえ負電位でより界面に存在する $TOMA^+$，$C_{18}Iq^+$ が $C_{12}SO_4^-$ と相互作用し，$C_{12}SO_4^-$ の界面活性能を増大させたと考えられる．

50 ℃に昇温させた $[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W 界面（Fig. 4d）においては，同界面の 25 ℃（Fig. 4a）と異なり E_{mid} 付近で Γ が最大になった．これは，高温での界面構造乱雑化により $TOMA^+$ による $C_{12}SO_4^-$ の安定化効果が減少したためと考えられる．c = 0.1 のとき，25 ℃においてはどの IL|W 界面（Fig. 4a,b,c）においても Γ は電位に依存せずほぼ同じ値を示し，$C_{12}SO_4^-$ の吸着は飽和に達している．50 ℃の $[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W 界面（Fig. 4d）においては，この Γ の飽和量は減少している．空気 | 水界面における温度依存性[41] と同じ傾向であり，高温になると対イオンによる $C_{12}SO_4^-$ の安定化効果が減少し，帯電部位同士が反発し，Γ 飽和量を減少させたのだろう．

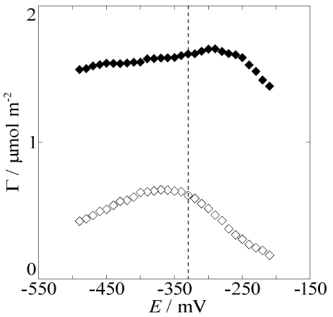

Fig. 5 Potential dependence of the relative surface excess of $C_{10}SO_4^-$ at the $[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W interface when c = 0.02 (open diamonds) and 0.5 mM (solid diamonds)

The vertical dotted line is E_{mid}.

アルキル鎖長を短くした $C_{10}SO_4^-$ の $[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W 界面における Γ を Fig. 5 に示す．$C_{12}SO_4^-$（Fig. 4a）と比較して界面吸着量が少ないことがわかる．c = 0.02 のときは E_{mid}（−330 mV）よりもわずかに負電位側で最大になった．$C_{12}SO_4^-$ と比較して $C_{10}SO_4^-$ は界面活性が弱いために，$TOMA^+$ との相互作用が弱まった可能性がある．c = 0.5 のときは電位を変化させても Γ はほとんど変化せず，$C_{10}SO_4^-$ の吸着が飽和に達したことを示唆している．

3・3 吸着の標準 Gibbs エネルギー

Langmuir 吸着等温式を界面張力の界面活性アニオン濃度（各電位における W 側バルク濃度）依存性にフィッティングすることにより，W 側からの吸着の標準 Gibbs エネルギー（$\Delta G_{ads}^{W,0}$）が得られる．Fig. 6 に $\Delta G_{ads}^{W,0}$ の電位依存性を示す．横軸の電位は，異なる条件間の比較を容易にするため，E_{mid} に対する相対値 $E - E_{mid}$ としている．いずれにおいても $\Delta G_{ads}^{W,0}$ は電位に大きく依存し，負電位ほど低く（絶対値は大きく）なる．これは油 | 水界面においても見られる挙動である[26)27)]．定性的には，負電位ほどアニオンは W 中で不安定になり，相対的に電位が正となる界面を好むようになる，と説明できる．吸着の標準 Gibbs エネルギーを IL 基準に取ると，もちろんこの傾向は逆転し，正電位ほど低くなる．

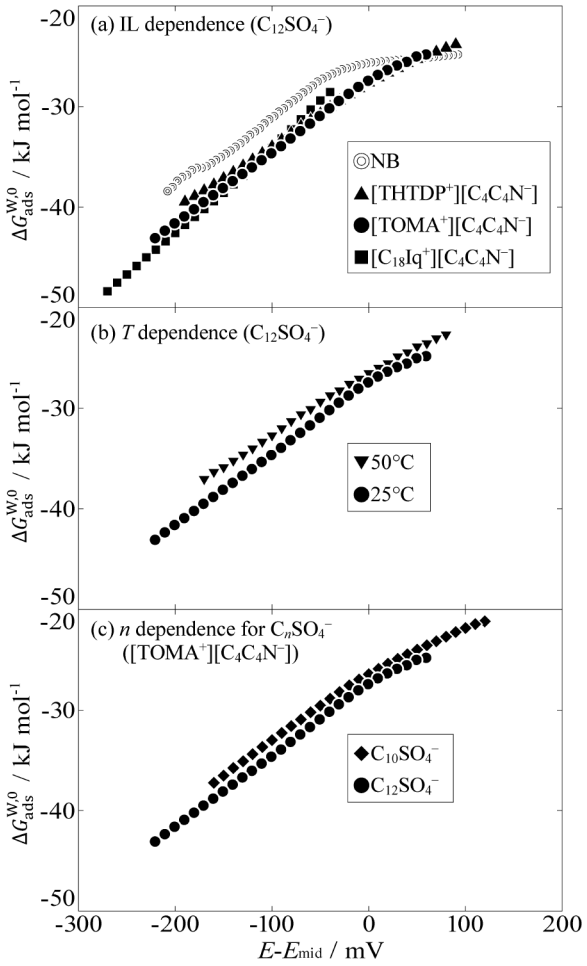

Fig. 6　Potential dependence of the standard Gibbs energy for the adsorption from W of (a) $C_{12}SO_4^-$ at the $[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W (solid circles), $[THTDP^+][C_4C_4N^-]$|W (solid triangles), $[C_{18}Iq^+][C_4C_4N^-]$|W (solid squares), NB|W interface[27] (double circles) at 25°C, (b) $C_{12}SO_4^-$ at the $[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W interface at 25°C (solid circles) or 50°C (solid inverse triangles) and (c) $C_{10}SO_4^-$ (solid diamonds), $C_{12}SO_4^-$ (solid circles) at the $[TOMA^+][C_4C_4N^-]$|W interface.

Fig. 6a では，$C_{12}SO_4^-$ の $\Delta G_{ads}^{W,0}$ を，3 種の IL と NB で比較している．$E > E_{mid}$ では，IL と NB で同程度の $\Delta G_{ads}^{W,0}$ を示したのに対し，$E < E_{mid}$ では NB|W 界面と比べて IL|W 界面での $\Delta G_{ads}^{W,0}$ は低い，つまり $C_{12}SO_4^-$ は高い界面活性を示した．3 種の IL で比較すると，十分に負電位，つまり，IL|W 界面の IL 側が IL 構成カチオンリッチな状況では，

$$[C_{18}Iq^+][C_4C_4N^-] > [TOMA^+][C_4C_4N^-] > [THTDP^+][C_4C_4N^-]$$

の順に界面活性が高く，IL 構成カチオンのアニオンとの静電相互作用の強さを反映していた．

温度を比較した Fig. 6b では，50 ℃での $\Delta G_{ads}^{W,0}$ は E_{mid} で比較して 25 ℃より 1.0 kJ mol^{-1} 高く，界面活性はより低い．界面活性イオンのアルキル鎖長を比較した Fig. 6c より，$C_{10}SO_4^-$ の $\Delta G_{ads}^{W,0}$ は E_{mid} で比較して $C_{12}SO_4^-$ よりも 1.1 kJ mol^{-1} 高く，界面活性はより低い．このように Figs.2,3 で定性的に述べてきたことを $\Delta G_{ads}^{W,0}$ として定量的に評価できた．これらの結果により，$\Delta G_{ads}^{W,0}$ は界面活性イオン自身に依存するのはもちろん，電位に大きく依存し，さらには IL 構成イオンの構造にも影響されることが明らかとなった．IL 構成イオンの構造や平衡電位を適切に選択・制御することで，界面活性イオンの吸着を制御できることが示唆された．

Table 2　Parameter β for several conditions

Surfactant	IL or NB	$E - E_{mid}$	β
$C_{12}SO_4^-$	$[TOMA^+][C_4C_4N^-]$	−	0.26
	$[THTDP^+][C_4C_4N^-]$	−	0.34
	$[C_{18}Iq^+][C_4C_4N^-]$	−	0.11
	$[TOMA^+][C_4C_4N^-]$ a)	−	0.33
	NB	+	0.85
		−	0.23
$C_{10}SO_4^-$	$[TOMA^+][C_4C_4N^-]$	+	0.49
		−	0.28

a) At 50°C.

Fig. 6 を見ると，どの IL|W 界面にも $\Delta G_{ads}^{W,0}$ が電位に対して線形に依存する領域がある．この $\Delta G_{ads}^{W,0}$ の相間電位差（$\Delta_{IL}^{W}\phi$）依存性は次の式で表される[43]．

$$\Delta G_{ads}^{W,0} = \Delta G_{ads}^{0} - zF(1-\beta)\ [\Delta_{IL}^{W}\phi - \Delta_{IL}^{W}\phi^0]$$

ここで，ΔG_{ads}^{0} は界面活性イオンの標準イオン移動電位（$\Delta_{IL}^{W}\phi^0$）における吸着の標準 Gibbs エネルギー，β は電位に依存しない係数である．この式を Fig. 6 の線形領域にフィッティングさせて得られた β の値を Table 2 に示す．β は，IL|W 界面に対する界面活性イオンの帯電部位の位置を反映していると考えられる[43]．IL|W 界面の電位プロファイルから界面活性イオンの帯電部位の位置について考察することができる．Fig. 6 において傾きが急なほど β は 0 に近く，傾きが緩いほど β は 1 に近い．また，界面活性イオンの帯電部位は，β が 0 に近いほど界面の IL 側に位置し，1 に近いほど界面の W 側に位置すると考えられる（ただし，β が 0.5 のときに IL|W 界面上というわけではない．電位プロファイルのモデル計算[31)32)]によれば，界面電位は両バルクの電位の相加平均よりも W 側にある．IL 側の電気二重層のほうが W 側よりもキャパシタンスが小さいため）．NB|W 界面では界面活性イオンの帯電部位は正電位で W 側，負電位で NB 側に位置していることが示唆されている．一方，IL|W 界面では，正電位においても帯電部位が IL 側に留まっており（Fig. 6 の正電位で傾きが緩くならない），sulfate 基が界面の IL 側で IL 構成カチオンと相互作

用し安定化されていることを示唆する．IL 間で比べると，$[C_{18}Iq^+][C_4C_4N^-]$ で β が有意に小さくなった（Fig. 6 で傾きが急）．これは $C_{18}Iq^+$ の帯電部位である isoquinolinium 基が界面の IL 側に存在し，界面活性イオンの sulfate 基をより界面の IL 側に引き寄せているためと考えられる．

4 結　　言

典型的なアニオン性界面活性剤を構成する界面活性アニオンである alkylsulfate の IL|W 界面における吸着特性の電位依存性を調べた．吸着特性が IL 構成イオン，温度，界面活性イオンのアルキル鎖長に依存することを定量的に示した．吸着特性は，基本的には油 | 水界面における挙動と同様であったが，IL に特有の挙動，つまり，IL 構成イオン依存性も見られた．IL-W 二相系にイオン性界面活性剤を添加する場合には，上記の特性を理解し，適切に条件を選択することで，界面活性イオンの吸着を制御することが可能である．

文　　献

1) X. Sun, H. Luo, S. Dai : *Chem. Rev.*, **112**, 2100 (2012).
2) S. P. M. Ventura, F. A. e Silva, M. V. Quental, D. Mondal, M. G. Freire, J. A. P. Coutinho : *Chem. Rev.*, **117**, 6984 (2017).
3) L. Brown, M. J. Earle, M. A. Gîlea, N. V. Plechkova, K. R. Seddon : *Top. Curr. Chem.*, **74**, 375 (2017).
4) N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka : *Chem. Commun.*, **51**, 13638 (2015).
5) K. Yao, Z. Li, X. Li, W. Lu, A. Xu, H. Zhang, J. Wang : *Cryst. Growth Des.*, **17**, 990 (2017).
6) W. Liu, Q. Sun, H. Zou, X. Zhang, X. Xiao, Z. Shi, Y. Song : *New J. Chem.*, **45**, 742 (2021).
7) T. Kakiuchi, N. Nishi : *Electrochemistry*, **74**, 942 (2006).
8) M. Opallo, A. Lesniewski : *J. Electroanal. Chem.*, **656**, 2 (2011).
9) T. Kakiuchi : *Electrochem. Commun.*, **45**, 37 (2014).
10) P. Sun, D. W. Armstrong : *Anal. Chim. Acta*, **661**, 1 (2010).
11) M. J. Trujillo-Rodríguez, H. Nan, M. Varona, M. N. Emaus, I. D. Souza, J. L. Anderson : *Anal. Chem.*, **91**, 505 (2019).
12) T. Kakiuchi, N. Tsujioka, K. Sueishi, N. Nishi, M. Yamamoto : *Electrochemistry*, **72**, 833 (2004).
13) G. Shul, J. Sirieix-Plenet, L. Gaillon, M. Opallo : *Electrochem. Commun.*, **8**, 1111 (2006).
14) N. Nishi, S. Imakura, T. Kakiuchi : *Anal. Chem.*, **78**, 2726 (2006).
15) J. Langmaier, S. Záliš, Z. Samec, V. Bovtun, M. Kempa : *Electrochim. Acta*, **87**, 591 (2013).
16) T. J. Stockmann, P. D. Boyle, Z. Ding : *Catal. Today*, **295**, 89 (2017).
17) R. Ishimatsu, F. Shigematsu, T. Hakuto, N. Nishi, T. Kakiuchi : *Langmuir*, **23**, 925 (2007).
18) Y. Yasui, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi : *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 4463 (2010).
19) R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi : *Langmuir*, **23**, 7608 (2007).
20) R. Ishimatsu, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi : *J. Phys. Chem. B*, **113**, 9321 (2009).
21) T. Kakiuchi, F. Shigematsu, T. Kasahara, N. Nishi, M. Yamamoto : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 4445 (2004).
22) B. Jańczuk, J. A. Méndez Sierra, M. L. González-Martín, J. M. Bruque, W. Wójcik : *J. Colloid Interface Sci.*, **192**, 408 (1997).
23) D. Fu, J. F. Lu, T. Z. Bao, Y. G. Li : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 320 (2000).
24) K. Mędrzycka, W. Zwierzykowski : *J. Colloid Interface Sci.*, **230**, 67 (2000).
25) R. Tadmouri, C. Zedde, C. Routaboul, J. Micheau, V. Pimienta : *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12318 (2008).
26) Y. Kitazumi, T. Kakiuchi : *Langmuir*, **25**, 8062 (2009).
27) 二子石　師：京都大学工学部工業化学科卒業論文 (2012).
28) N. Nishi, S. Imakura, T. Kakiuchi : *J. Electroanal. Chem.*, **621**, 297 (2008).
29) N. Nishi, Y. Yasui, T. Uruga, H. Tanida, T. Yamada, S. Nakayama, H. Matsuoka, T. Kakiuchi : *J. Chem. Phys.*, **132**, 164705 (2010).
30) N. Nishi, T. Uruga, H. Tanida, T. Kakiuchi : *Langmuir*, **27**, 7531 (2011).
31) N. Nishi, T. Uruga, H. Tanida : *J. Electroanal. Chem.*, **759**, 129 (2015).
32) S. Katakura, K. Amano, T. Sakka, W. Bu, B. Lin, M. L. Schlossman, N. Nishi : *J. Phys. Chem. B*, **124**, 6412 (2020).
33) N. Nishi, H. Murakami, Y. Yasui, T. Kakiuchi : *Anal. Sci.*, **24**, 1315 (2008).
34) M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, T. Welton : *Anal. Chem.*, **79**, 758 (2007).
35) T. Kakiuchi, N. Nishi, T. Kasahara, M. Chiba : *ChemPhysChem*, **4**, 179 (2003).
36) N. Nishi, T. Yamazawa, T. Sakka, H. Hotta, T. Ikeno, K. Hanaoka, H. Takahashi : *Langmuir*, **36**, 10397 (2020).
37) Y. Yasui, Y. Kitazumi, R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi : *J. Phys. Chem. B*, **113**, 3273 (2009).
38) N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 11615 (2013).
39) S. Zhang, N. Nishi, T. Sakka : *J. Chem. Phys.*, **153**, 044707 (2020).
40) R. Perea-Carpio, F. González-Caballero, J. M. Bruque, G. Pardo : *J. Colloids Interface Sci.*, **95**, 513 (1983).
41) B. Jańczuk, M. L. González-Martín, J. M. Bruque, C. Dorado-Calasanz : *Colloids Surf. A*, **137**, 15 (1998).
42) W. R. Gillap, N. D. Weiner, M. Gibaldi : *J. Phys. Chem.*, **72**, 2222 (1968).
43) T. Kakiuchi : *J. Electroanal. Chem.*, **496**, 137 (2001).

Adsorption Properties of Alkylsulfate Ions at the Ionic Liquid/Water Interfaces: Ionic Liquid Cation Dependence

Naoya NISHI*[1], Eiji MINAMI[1] and Tetsuo SAKKA[1]

* E-mail : nishi.naoya.7e@kyoto-u.ac.jp

[1] Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8510

(Received April 6, 2021; Accepted April 21, 2021)

The adsorption properties of dodecylsulfate and decylsulfate ions have been evaluated using electrocapillary (phase boundary potential dependence of interfacial tension) measurements at the electrochemical liquid/liquid interfaces between water (W) and three highly hydrophobic ionic liquids (ILs). The three ILs investigated are composed of a common anion, bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide ($C_4C_4N^-$), and three different cations: *N*-octadecylisoquinolinium ($C_{18}Iq^+$), trioctylmethylammonium ($TOMA^+$), and trihexyltetradecylphosphonium ($THTDP^+$). For all the three ILs, the adsorption activity of the alkylsulfate ions is enhanced when the IL side of the IL/W interface is positively charged, compared with the conventional oil/water interface. This IL peculiarity is likely to originate from the stabilization of surface-active anions at the IL/W interface via the electrostatic interaction with IL cations. The enhancement is the highest at the $[C_{18}Iq^+][C_4C_4N^-]$/W interface among the three ILs, suggesting that the positively charged moiety of $C_{18}Iq^+$, which is relatively exposed to neighboring ions, stabilizes more the surface-active anions adsorbed at the IL/W interface. In contrast, $TOMA^+$ and $THTDP^+$ have positively charged moieties buried in their alkyl chains, markedly for the latter IL, which weakens the interaction with the surface-active anions, although the adsorption activity is still higher than the case with the oil/water interface.

***Keywords*:** ITIES; ionic liquid/water interface; electrocapillarity; surface tension; SDS.