

イオン液体とコロイド界面化学

井上 亨¹⁾

(平成20年11月30日受理)

Ionic Liquids in the Field of Colloid and Surface Chemistry

Tohru INOUE

(Received November 30, 2008)

Abstract

Ionic liquids are a class of organic electrolytes with melting points below 100°C. Owing to their special chemical and physical properties, ionic liquids have currently attracted much interest for applications as novel solvents in many fields. In this article, the research trend of ionic liquids in the field of colloid and surface chemistry is reviewed briefly, and some research work carried out in the author's laboratory is described.

1. はじめに

かさ高い有機陽イオンと陰イオンを組み合わせた塩は融点が低く、低温でも熔融状態にある。このような塩類のうち、融点が100°C以下のものはイオン液体 (ionic liquid) とよばれ、とくに常温で液体状態のものを常温イオン液体 (room temperature ionic liquid) という。代表的なイオン液体の陽イオン種・陰イオン種の化学構造をFig. 1に示す。イオン液体は様々な有機化合物や無機化合物を溶かすことができ、従来の有機溶媒や水とは異なる新規な溶媒として注目されている¹⁻³⁾。イオン液体がもつ揮発性・不燃性の特質は大気汚染が防がれるという点で利点となっており、イオン液体は“green solvent”とも言われる。これらの特質に加えて、イオン液体は電気伝導性があり、また、化学的に安定で高温での使用に耐える。このような特徴のため、イオン液体は無機ナノ材料の調製⁴⁻⁶⁾、分離操作⁷⁻⁹⁾、有機合成反応^{10,11)} 触媒反応¹²⁾ などのための溶媒としての応用が期待されている。コロイド・界面化学の分野でもイオン液体を取り扱った

研究が2000年台初頭から報告され始め、近年、盛んになりつつある。この分野で取り扱われているイオン液体はもっぱらFig. 1 (b)に示したイミダゾリウム塩である。本稿では、コロイド・界面化学におけるイオン液体に関連した研究の動向を概観するとともに、筆者がかかわった研究例を紹介したい。

2. コロイド・界面化学におけるイオン液体に関連した研究の動向

これまでのところ、コロイド・界面化学の領域におけるイオン液体に関連した研究にはおおざっぱに言って4つの流れがある。すなわち、(1)イオン液体を新規な界面活性剤と捉えたもの¹³⁻²⁹⁾、(2)両親媒性物質の水溶液物性に対するイオン液体の添加効果に興味をもったもの³⁰⁻³⁹⁾、(3)極性を有するイオン液体を水の代わりに用いてマイクロエマルジョンをつくることを目指したもの⁴⁰⁻⁴⁷⁾、および、(4)溶媒としてのイオン液体中における両親媒性分子の分子集合挙動に焦点を当てたもの⁴⁸⁻⁶⁶⁾である。以下にこれら4つの流れの研究につ

1) 福岡大学理学部化学科, 〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

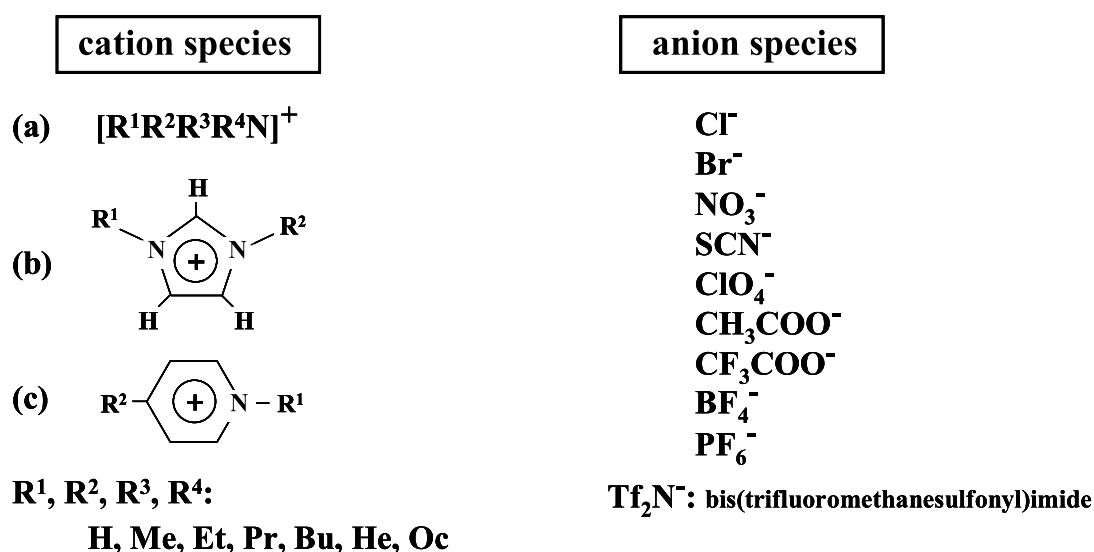


Fig. 1 Chemical structure of typical ionic liquids.

いて概説する。なお、詳細については個々の文献を参照されたい。

(1) イミダゾリウム型のイオン液体の場合、イミダゾリウム環に結合したアルキル基 (Fig. 1 (b)のR¹とR²) のひとつに長鎖のアルキル基を用いると、陽イオン性界面活性剤と類似した化学構造になる。したがって、このようなイオン液体を水に溶かすと界面活性剤と同様な分子集合体を形成することが予測される。この線に沿った研究が近年数多く報告されており、そのうち低濃度で起こるミセル形成について研究されたイオン液体種は、1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (bmimBF₄あるいはC4mimBF₄と略記される。以下、同様の略記法を用いる。), C8mimCl, C8mimI¹³, bmimC₈SO₄¹⁴, C9mimBr¹⁹, C10mimBr^{15,16,18}, C10mimCl¹⁹, C12mimBr¹⁶⁻¹⁸, C12mimCl¹⁹, C12mimBF₄¹⁶, C14mimBr^{17,18}, C16mimBr^{17,18} などがある。アルキル鎖がC 8以上になると通常の界面活性剤と同様にミセルが形成され、臨界ミセル濃度 (cmc) のアルキル鎖長依存性も通常の界面活性剤の場合と同様である。典型的な陽イオン性界面活性剤のアルキルトリメチルアンモニウム塩と比較すると、長鎖イミダゾリウム型イオン液体の方がcmcはやや低く、また、表面張力低下能はやや大きい、すなわち、いくぶん高い界面活性を示す^{16,17}。2つの長鎖イミダゾリウム型分子を炭化水素鎖で連結したGemini型のイオン液体も合成されており、高い界面活性を示すことが報告されている²⁰。また、ミセル電気泳動クロマトグラフィーにイオン液体ミセルを応用した研究もみられる²⁴⁻²⁷。長鎖イミダゾリウム型イオン液体と水の混合系で、イオン液体濃度が高くなる

とリオトロピック液晶相が現れ^{28,29}、これも通常の界面活性剤と類似した挙動である。

(2) 界面活性剤の水溶液にイオン液体を加えることで、cmcやミセルの会合数、ミセル内部の微視的極性、微視的粘性を好ましい方向に変えることを目指した研究が行われている。非イオン性界面活性剤のTritonX-100水溶液にbmimPF₆を添加すると、bmimPF₆はミセルに分配されるもののcmcやミセル会合数にはあまり影響を与えない³⁰。一方、陰イオン性界面活性剤のsodium dodecylsulfate (SDS) 水溶液にbmimPF₆を加えると、低濃度の添加でcmcの大きな減少と会合数の増大が起こり、これはSDSミセル表面の負電荷とbmimの正電荷間の静電的相互作用によるものと解釈される³²。同じSDSに対してbmimBF₄を加えた場合、低濃度ではcmcの低下と会合数の増大が起こるが、高濃度に添加すると逆にcmcは高くなり会合数は減少する。つまり、この場合、bmimBF₄は低濃度領域では通常の電解質として作用し、高濃度では極性のcosolventとして作用している³⁴。bmimBF₄は親水的であり、アニオン種の異なるbmimPF₆は疎水的である。この違いがSDSミセルに対する影響の仕方の違いに現れている。bmimBF₄は両性界面活性剤に対してもSDSに対するのと同じ作用をする³⁶。超臨界二酸化炭素中の逆ミセルに対するイオン液体の添加効果を検討した報告もあり^{38,39}、非イオン性界面活性剤Surfynol-2502の逆ミセルにbmimBF₄をほんのわずか加えるだけで逆ミセルのサイズや内部の微視的極性がかなり大きくなること示されている³⁸。

(3) マイクロエマルションは、通常、水/界面活性

剤/油の系で形成されるが、水の代わりにイオン液体を用いてマイクロエマルジョンをつくる研究が報告されている。イオン液体を溶媒として利用するとき、無極性溶質は溶けにくいという問題がある。イオン液体の中に炭化水素のドメインをつくれればこの問題は解決されることになり、これがイオン液体でマイクロエマルジョンを調製する目的のひとつである。これまでの報告例では、イオン液体としてbmimBF₄を、界面活性剤としてTriton X-100を用いたものがほとんどであり、油相としてcyclohexane^{40,41}、p-xylene⁴²、benzene^{43,45}、triethylamine⁴⁴、toluene⁴⁶が用いられている。この種の研究では、まず3成分系相図を作成してマイクロエマルジョンが形成される組成領域が調べられる。上に示したいずれの系でも組成に応じてionic liquid-in-oilマイクロエマルジョン領域（油相にイオン液体の液滴が分散）、oil-in-ionic liquidマイクロエマルジョン領域（イオン液体に油滴が分散）、および、bicontinuous領域が現れる。

(4) 溶媒としてのイオン液体中における両親媒性分子の分子集合体形成に関する研究論文も近年次第に増してきている。界面活性剤⁴⁸⁻⁵⁷や両親媒性ブロックコポリマー^{61,62,64}のミセル形成やリオトロピック液晶の形成^{59,60,63}が調べられており、イオン液体としてはbmimBF₄とbmimPF₆が最もよく用いられている。一般にイオン液体中のcmcは水溶液中に比べて高く、ポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤の場合10³~10⁴倍の開きがある⁵¹。また、イオン液体中で形成されるミセルの会合数は水溶液中のミセルより小さい⁵¹。bmimBF₄とbmimPF₆を比較すると、bmimPF₆中のcmcの方がかなり高く^{51,55}、また、アニオン種によってはミセルが形成されず、イオン液体ではアニオン種の影響が強く現れる。その他、イオン液体中で起こる非イオン性界面活性剤の曇点現象に関する報告⁵⁸やイオン液体中で長鎖イミダゾリウム型イオン液体がミセルを形成する（すなわち、イオン液体中におけるイオン液体のミセル形成）という最近の

報告^{65,66}がある。

このようにコロイド・界面化学の分野でイオン液体に関連した研究は多岐にわたり、それぞれ着眼点が異なる。このうち、イオン液体を溶媒と捉えたとき最も興味深いのはイオン液体中での両親媒性分子の振舞いであろう。そこで、筆者がかかわった課題のうち上記(4)に関連した研究について紹介したい。

3. イオン液体中におけるTween20の会合体形成⁵⁵

Tween20は非イオン性界面活性剤polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurateの商品名であり、その化学構造をFig. 2(a)に示す。

Fig. 3はTween20のbmimBF₄溶液およびbmimPF₆溶液について測定した表面張力の結果を示したものである。いずれの場合も、表面張力-濃度曲線に2つの明瞭な屈曲点が現れる。Freeze-fracture TEMの観察により、低濃度側から第1の屈曲点および第2の屈曲点の直上の濃度で、それぞれ直径20~50nmおよび10nmの粒子の存在が認められた。したがって、これらの屈曲点に相当する濃度は臨界会合濃度(critical aggregation concentration)とみなされ、それぞれCAC₁およびCAC₂と表す。bmimBF₄とbmimPF₆でCAC値を比較すると、PF₆系の方が20~30倍大きく、Tween20はbmimPF₆に対してより強い親媒性を示す。この違いは以下のように理解される。Tween20に親媒性をもたらすのはpolyoxyethylene (POE)鎖とbmim⁺イオンの間の引力的な相互作用である。bmim⁺イオンはまたアニオン種とも引力的な相互作用をし、POE鎖とアニオン種はbmim⁺に対して競争的に相互作用をすることになる。PF₆⁻はBF₄⁻に比べてかさ高いため電荷密度が小さく、bmim⁺との静電相互作用は弱い。その結果、相対的にPOE鎖との相互作用が強くなり、PF₆系の方がTween20に対してより親媒的な溶媒となるものと考えられる。

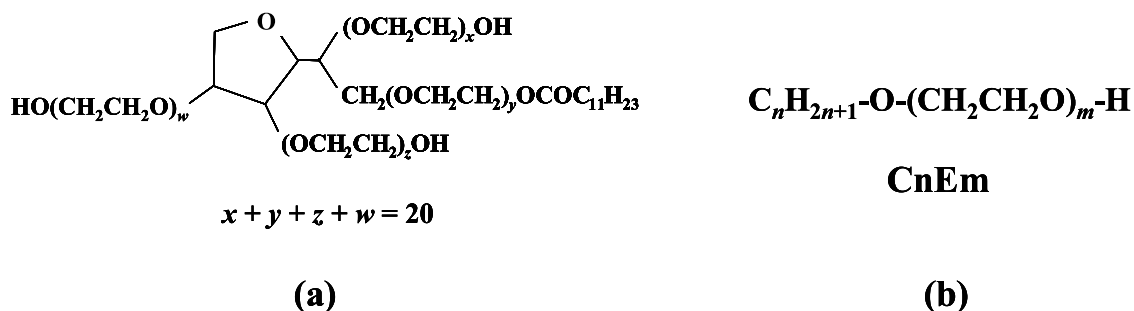


Fig. 2 Chemical structure of Tween20 (a) and polyethyleneglycol alkyl ether (b).

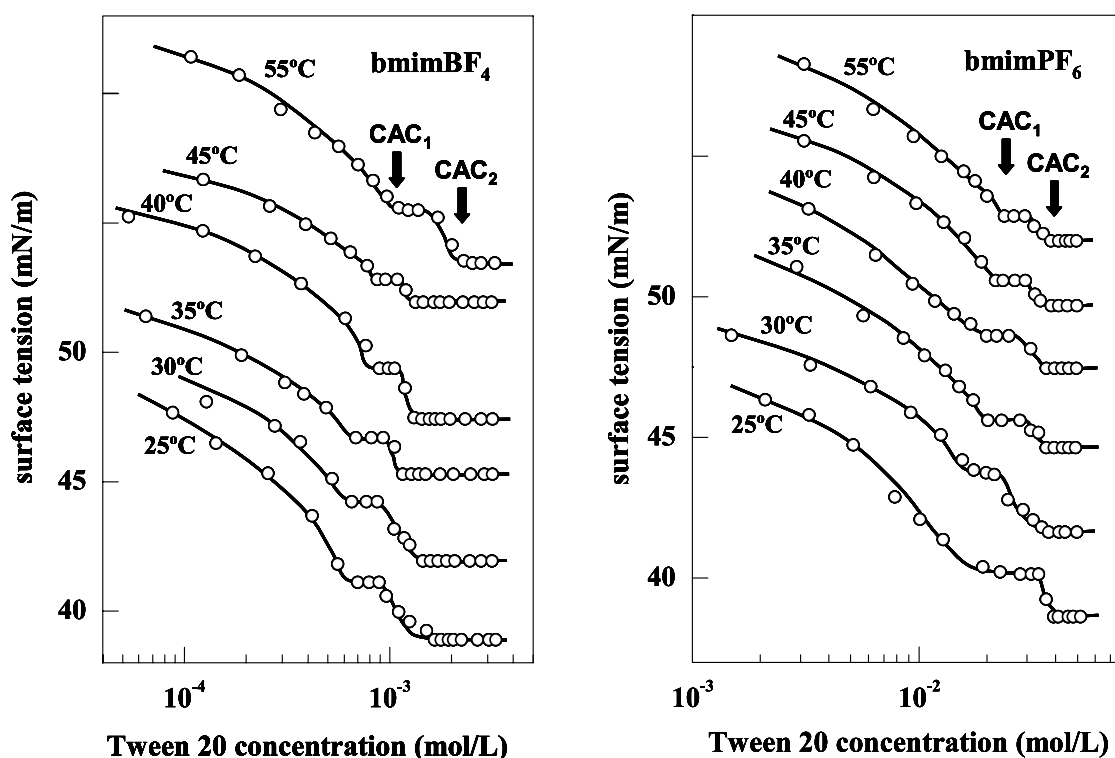


Fig. 3 Surface tension vs concentration plots obtained for Tween 20 solutions in bmimBF_4 (left) and bmimPF_6 (right) at various temperatures. Numerical values on vertical axis correspond to the surface tension values at 25°C. Surface tension curves at temperatures higher than 25°C are drawn by shifting the surface tension values appropriately. Temperatures are indicated in each figure.

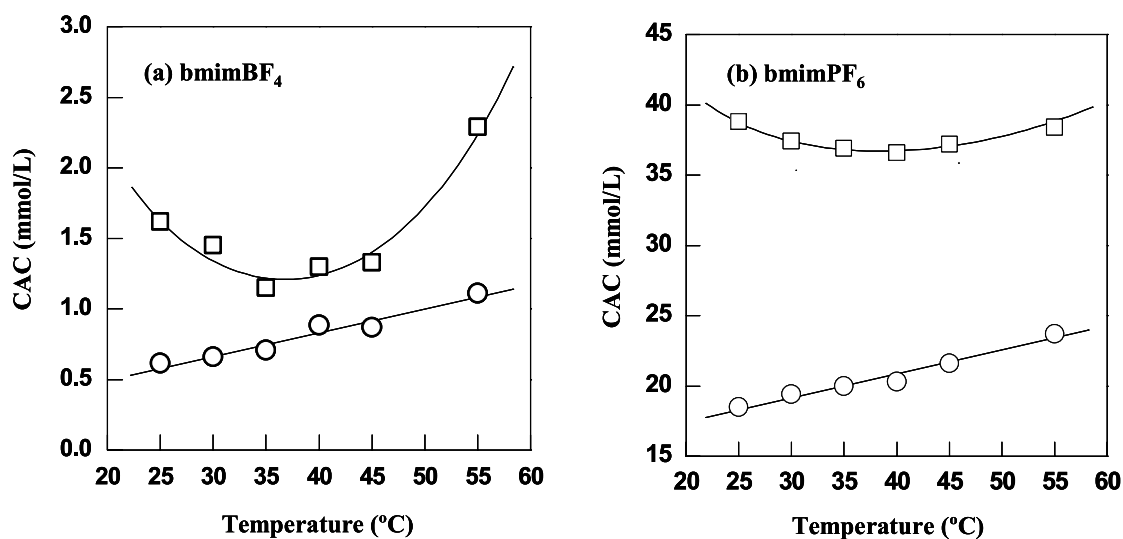


Fig. 4 Temperature dependence of CAC_1 and CAC_2 for Tween 20 in bmimBF_4 (a) and bmimPF_6 (b). Circles and squares correspond to CAC_1 and CAC_2 , respectively.

Fig. 4にCACの温度依存性を示した。BF₄系、PF₆系いずれの場合もCAC₁は温度とともに単調に増加するがCAC₂には極小が現れる。界面活性剤の水溶液系では一般にcmcの温度依存性に極小が現れる。CAC₂は水溶液系のcmcと同じ振舞いを示すことから、

CAC₂で形成される会合体がミセルであることが窺われる。CAC値およびその温度依存性の熱力学的解析から会合体形成の標準Gibbsエネルギー変化、標準エントルピー変化、および標準エントロピー変化を見積もり、それらを温度に対してプロットしたものをFig.

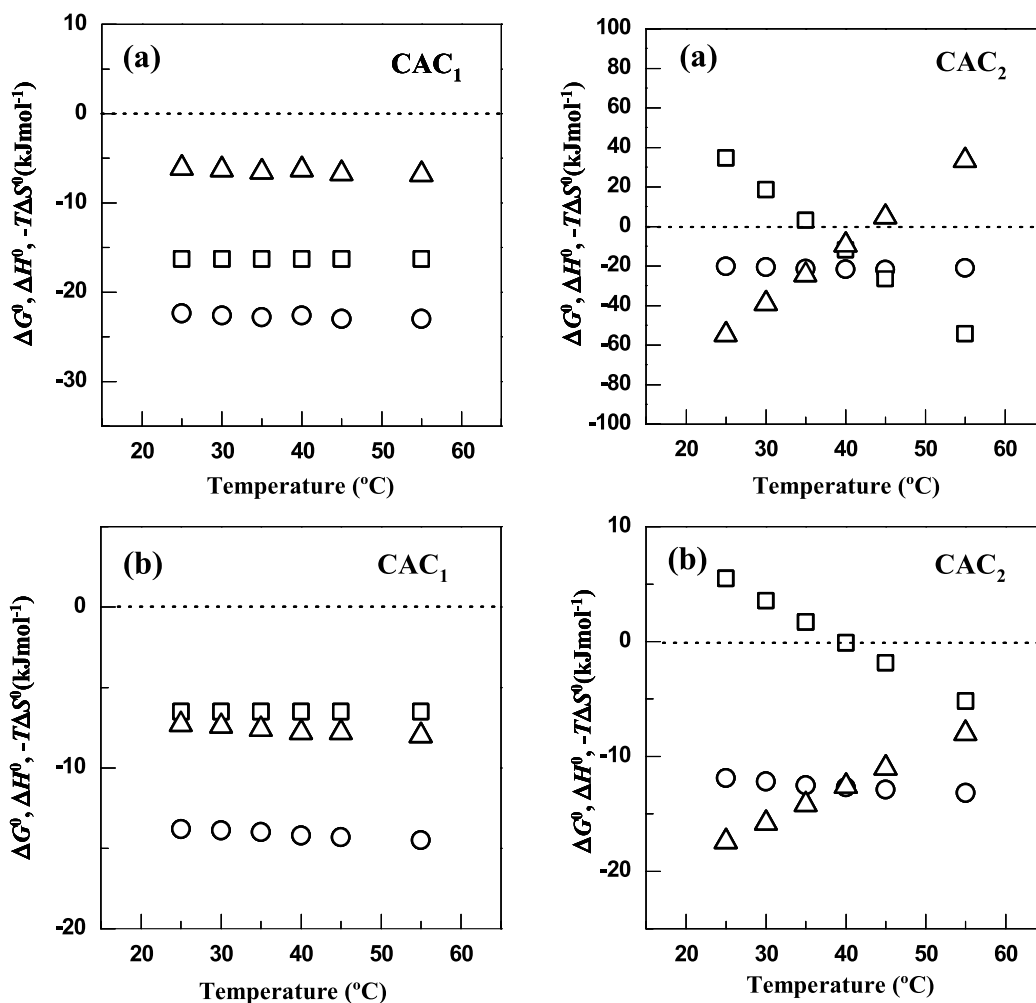


Fig. 5 Plot of thermodynamic parameters of the aggregate formation at CAC_1 and CAC_2 against temperature for Tween 20 in bmimBF_4 (a) and bmimPF_6 (b). Circles, triangles and squares correspond to ΔG^0 , ΔH^0 , and $-T\Delta S^0$, respectively.

5に示す。 CAC_1 に関しては、これらの熱力学量は温度に依存せずほぼ一定であり、また、会合体形成の推進力としてはエンタルピー項の寄与が大きい。一方、 CAC_2 の場合、会合体形成の推進力として低温ではエントロピー項が支配的であり、温度の上昇によってエンタルピー支配に逆転する。 CAC_2 に関係したこれら熱力学関数の振舞いは水溶液系におけるミセル形成の熱力学関数の場合と同じであり、 CAC_2 で生じる会合体形成が水溶液中のミセル形成と類似した機構で起こることが示唆される。水溶液中のミセル形成の推進力は、界面活性剤の炭化水素間の疎水性相互作用である。炭化水素鎖の周りに水和した水分子は水素結合で結ばれた秩序性の高い構造をもつ（疎水性水和）。界面活性剤分子が集合してミセルを形成すれば、疎水性水和水は溶液中に解放され、系のエントロピーが増大する。このエントロピーの利得がミセル形成の推進力である。イオン液体溶液の場合も同様の機構が考えられる。イオン液体中の界面活性剤分子の炭化水素鎖の

周りには、カチオンとアニオンが静電相互作用で結ばれた秩序構造が形成されるだろう。界面活性剤分子が集れば炭化水素鎖に溶媒和したイオン液体が解放され、系のエントロピーが増大する。すなわち、 CAC_2 で形成される会合体は、Tween20分子が炭化水素鎖間の“疎水性相互作用”により集合してできるミセルであると理解される。したがって、 CAC_2 はイオン液体中のTween20のcmcに相当する。一方、 CAC_1 で生じる会合体は理解しにくい、これはNMRのchemical shiftの動きから推測される。

Tween20の bmimPF_6 溶液について $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した。 bmim 中のいくつかのプロトンについて、そのchemical shiftをTween20濃度に対してプロットした図をFig. 6に示す。 CAC_1 まではいずれのプロトンもchemical shiftは濃度とともにほぼ直線的に低磁場側へ移動し、 bmim^+ とTween20の相互作用が反映されている。 CAC_1 を超えて表面張力が一定になる濃度領域 (Fig. 3参照) では、イミダゾリウム

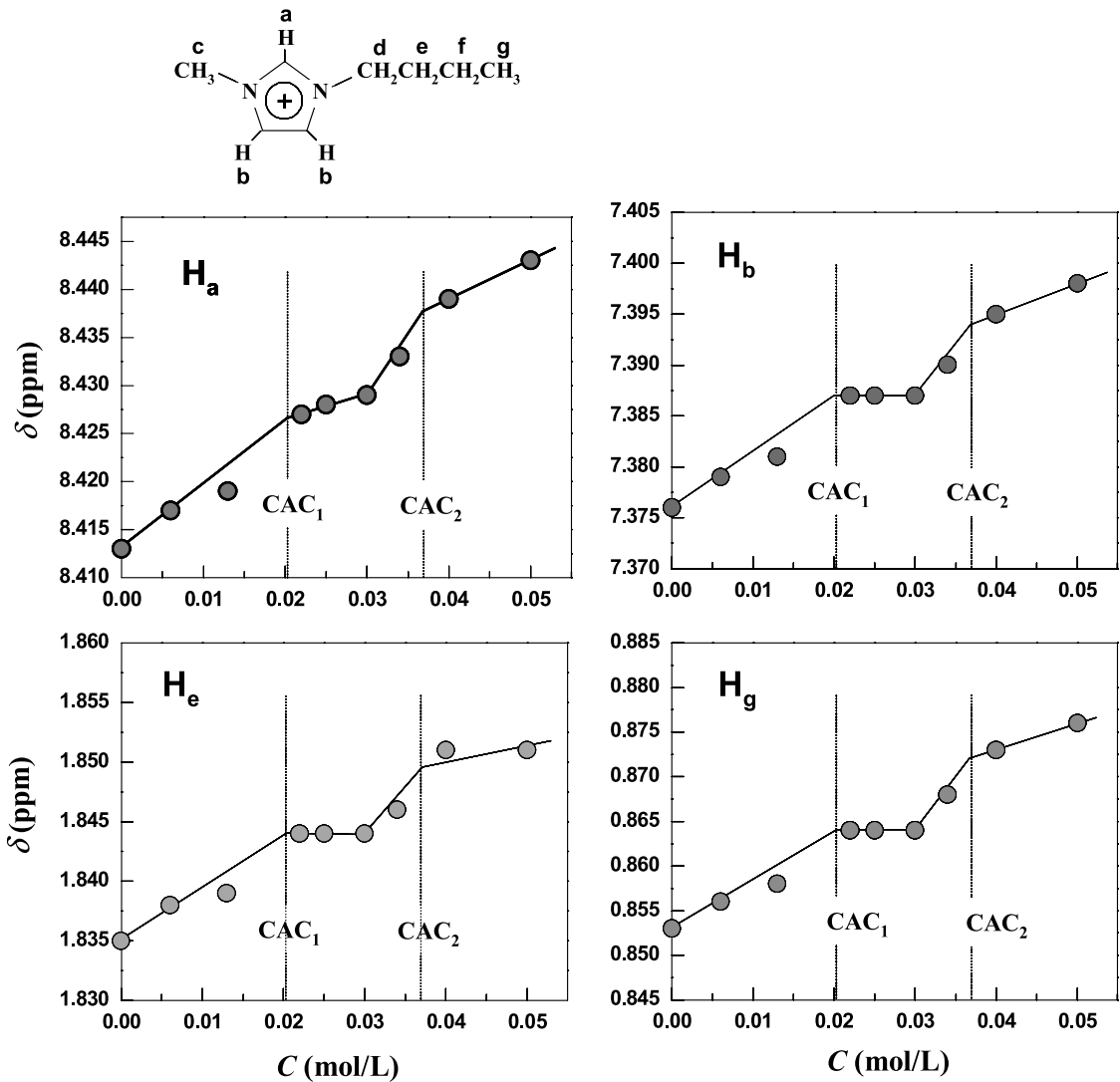


Fig.6 Change of ¹H-NMR chemical shifts of various protons in bmimPF₆ as a function of Tween 20 concentration. Temperature is 40°C.

環に結合したプロトン (H_a) だけはわずかに低磁場側へシフトするが、H_bおよびブチル基のプロトンの chemical shiftは動かない。H_aはTween20のPOE鎖の酸素との相互作用が強く、ブチルプロトンは炭化水素鎖との相互作用が強いと考えられるので、この結果からCAC₁で生じるTween20の会合体では炭化水素鎖とbmim⁺との接触は完全に断たれており、また、POE鎖とbmim⁺の接触はわずかだけ残されていることが示される。CAC₁を超えて加えられたTween20は溶液中に溶けきらずに油滴として分散しているという描像はこれと一致する。すなわち、CAC₁はイオン液体中へのTween20の溶解度に相当する。こう考えれば、CAC₁に関係した熱力学量の符号を変えたものは溶解過程に関連した熱力学量の変化ということになる。たとえばエンタルピー変化の符号を逆にしたもの

は溶解熱であり、溶解過程が吸熱で溶解熱が温度にあまり依存しないというのはよくあることである。

CAC₁で溶けきらずに分離したTween20の液滴が、濃度を増すことでマクロな相分離を起こさず再びミセルを形成するという事は奇妙に思える。これはTween20のPOE鎖に鎖長分布があることを考えると理解できる。Tween20のような市販の非イオン性界面活性剤ではPOE鎖長の分布は避けられない。POE鎖が短い成分はイオン液体に対する親媒性が低く、溶解度も低くなり、液滴として分離する。一方、POE鎖が長い成分は溶液中に残っており、Tween20濃度が増すとともにその濃度も増し、やがてcmcに達したところでミセルを形成する。いったんミセルができると、液滴として分離していたPOE鎖が短い成分はミセルに可溶化され、CAC₂のところで液滴が消失し、

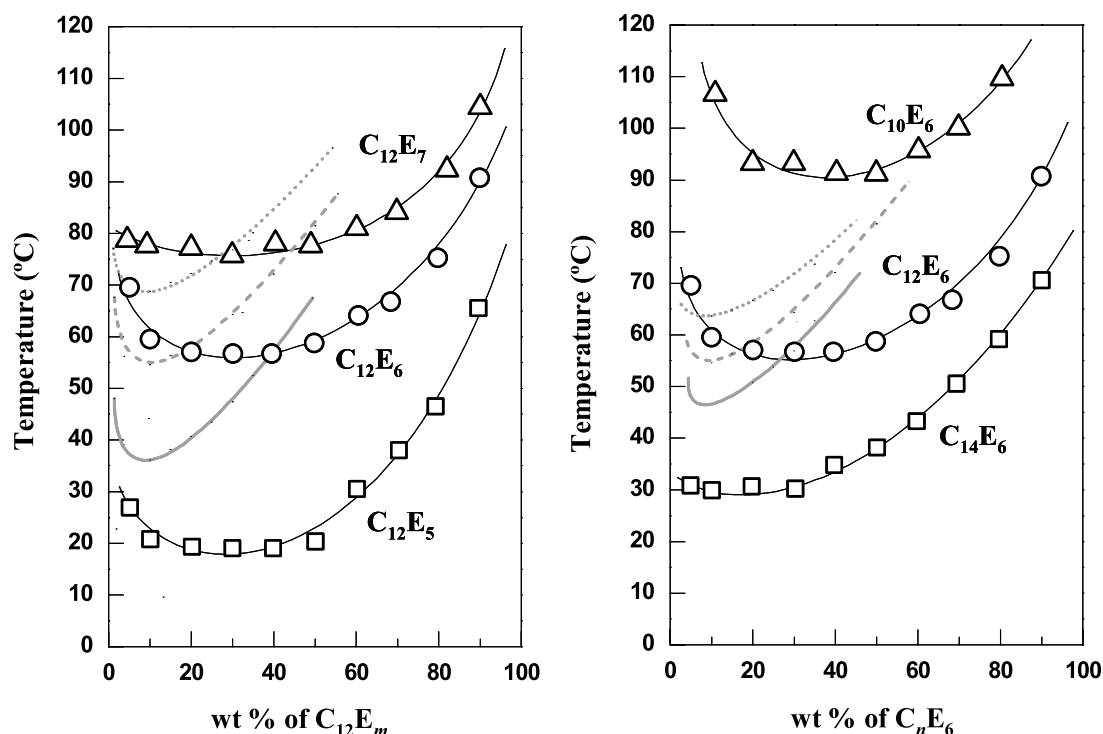


Fig. 7 Plot of cloud point temperature as a function of the surfactant concentration. Surfactant species are indicated in the figure. Gray curves represent the cloud points in aqueous solution for C₁₂E₅ (solid line), C₁₂E₆ (dashed line), and C₁₂E₇ (dotted line) in the left figure, and for C₁₄E₆ (solid line), C₁₂E₆ (dashed line), and C₁₀E₆ (dotted line) in the right figure.

すべてがミセルとなる。市販の非イオン性界面活性剤Brij35のbmimPF₆溶液でも、表面張力-濃度曲線にTween20と同様な2段階の転移が観測されている。Tween20の水溶液系では単一のcmcが現れるだけである。すなわち、水に対してはPOE鎖の鎖長分布は影響しない、言い換えれば、水はPOE鎖長の違いを区別しない。これに対して、bmimBF₄やbmimPF₆はPOE鎖長に敏感であり、その違いを区別する。この点にも水とイオン液体の違いが現れている。

4. イオン液体中におけるPOE系非イオン性界面活性剤の曇点⁵⁸⁾

ポリオキシエチレン系 (POE系) 非イオン性界面活性剤の水溶液は、温度を上昇させると、ある温度に達したところで2相に分離する。このとき、溶液全体が曇って見えるため、この現象は曇点現象とよばれる。この2相分離の原因は、温度上昇に伴うPOE鎖の親水性の減少にある。POE鎖は水素結合による水和のために親水性をもつ。温度が上がると水素結合が弱められるためPOE鎖の親水性が弱まり、その結果、ある温度に達したとき相分離が起こる。同様な曇点現象はイオン液体溶液でも起こる。

鎖長の異なるいくつかのPOE系非イオン性界面活

性剤 (C_nE_m; Fig. 2 (b)参照) のbmimBF₄溶液で得られた曇点の温度と濃度の関係をFig. 7に示す。界面活性剤のアルキル鎖長を固定してPOE鎖長を変えたものの曇点を比較すると (Fig. 7 (a)), POE鎖が長いほど曇点は高い。すなわち、POE鎖が長いものほど高温までbmimBF₄と均一に混ざる、言い換えれば、bmimBF₄に対する親媒性が高い。このことから、この種の界面活性剤のbmimBF₄に対する親媒性はPOE鎖に由来することがわかる。逆にPOE鎖長を固定してアルキル鎖長をかえたものについて曇点を比較すると (Fig. 7 (b)), アルキル鎖が長いほど曇点は低い。すなわち、アルキル鎖が長いほどより低温で分離する、言い換えれば、bmimBF₄に対する疎媒性が高い。このことから、界面活性剤のbmimBF₄に対する疎媒性はアルキル鎖に由来することがわかる。

bmim⁺はイミダゾリウム環に結合した水素 (上述のHa) を介した水素結合供与体として作用し、また、POE鎖の酸素は水素結合受容体となり得る。したがって、水素結合によるPOE鎖へのbmim⁺の溶媒和がPOE鎖に親媒性をもたらしているものと考えられる。bmim⁺のHaとメタノールの酸素との水素結合形成は分子動力学シミュレーションでも示唆されている。一般に水素結合は温度の上昇によって弱められるため、高温でPOE鎖の溶媒和が弱まり、相分離が

引き起こされる。bmim⁺に対するアルキル鎖の疎媒性の原因は第3節で述べた疎媒性溶媒和によるものとして理解される。

水溶液系の曇点曲線との比較は興味深い。界面活性剤の鎖長の違いによる曇点の違いはbmimBF₄溶液の方が大きく現れ、とくにアルキル鎖長への依存性が顕著である。すなわち、水溶液中に比べてbmimBF₄中では界面活性剤の鎖長の違いが大きく反映されており、Tween20の液滴形成に際してみられたイオン液体の敏感さがここでも現れている。

5. おわりに

コロイド・界面化学の領域におけるイオン液体に関連した研究の動向を概観するとともに、イオン液体溶液中の非イオン性界面活性剤のミセル形成や曇点現象に関する筆者らの研究例を紹介した。参考文献として挙げたものは、ほとんどがここ2、3年の間に発表された論文であり、このことからわかるとおり、この分野の研究は始まったばかりで現在発展途上にある。そのため不明な点も多く、とくにイオン液体中における両親媒性分子の挙動を理解するためには溶質-溶媒相互作用の詳細を知りたいところである。イオン液体は陽イオンと陰イオンから成り、それに溶質が加わると相互作用は三つ巴となり複雑な様相を呈してくる。この分野の研究報告は近年加速度的に増えており、近い将来この問題も解明され、イオン液体中の両親媒性分子の振舞いに対する理解が深まることが期待される。

謝辞

本稿第3節の実験は中国 Shandong University, Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry の Liqiang Zheng 教授の研究室で行われた。また、第4節の実験は筆者の研究室の学生、三園武士君によるものである。これらの共同研究者に謝意を表する。

参考文献

- 1) T. Welton, *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*, Chem. Rev. 1999, 99, 2071-2083.
- 2) P. Wasserscheid, W. Keim, *Ionic Liquids - New "Solutions" for Transition Metal Catalysis*, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 3772-3789.
- 3) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis*, Chem. Rev. 2002, 102, 3667-3692.
- 4) E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Ionic Liquids and Eutectic Mixtures as Solvent and Template in Synthesis of Zeolite Analogues*, Nature 2004, 430, 1012-1016.
- 5) Z. Li, Z. Liu, J. Zhang, B. Han, J. Du, Y. Gao, and T. Jiang, *Synthesis of Single-Crystal Gold Nanosheets of Large Size in Ionic Liquids*, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 14445-14448
- 6) M.-A. Néouze, J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, A. Vioux, *Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica-Derived Networks*, Chem. Mater. 2006, 18, 3931-3936.
- 7) E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, Jr., *CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid*, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 926-927.
- 8) W. Wu, B. Han, H. Gao, Z. Liu, T. Jiang, J. Huang, *Desulfurization of Flue Gas: SO₂ Absorption by an Ionic Liquid*, Angew. Chem. 2004, 116, 2469-2471.
- 9) P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Charge Separation and Efficient Light Energy Conversion in Sensitized Mesoscopic Solar Cells Based on Binary Ionic Liquids*, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 6850-6856.
- 10) D. J. Cole-Hamilton, *Homogeneous Catalysis - New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling*, Science 2003, 299, 1702-1706.
- 11) M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick, U. Kusari, L. G. Sneddon, *Amineborane-Based Chemical Hydrogen Storage: Enhanced Ammonia Borane Dehydrogenation in Ionic Liquids*, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 7748-7749.
- 12) C. M. Gordon, *New Developments in Catalysis Using Ionic Liquids*, App. Catal. A: General 2001, 222, 101-117.
- 13) J. Bowers, C. P. Butts, P. J. Martin, M. C. Vergara-Gutierrez, *Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ionic Liquids*, Langmuir 2004, 20, 2191-2198.
- 14) Z. Miskolczy, K. Sebök-Nagy, L. Biczók, S. Göktürk, *Aggregation and Micelle Formation of Ionic Liquids in Aqueous Solution*, Chem. Phys. Lett. 2004, 400, 296-300.
- 15) J. Sirieix-Plénet, L. Gaillon, P. Letellier, *Behaviour of a Binary Solvent Mixture Constituted by an Amphiphilic Ionic Liquid, 1-Decyl-3-methylimidazolium Bromide and Water: Potentiometric and Conductimetric Studies*, Talanta 2004, 63, 979-986.
- 16) B. Dong, N. Li, L. Zheng, L. Yu, T. Inoue, *Surface Adsorption and Micelle Formation of Surface Active Ionic Liquids in Aqueous Solution*, Langmuir 2007, 23, 4178-4182.
- 17) T. Inoue, H. Ebina, B. Dong, L. Zheng, *Electrical*

- Conductivity Study on Micelle Formation of Long-chain Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solution*, J. Colloid and Interface Sci. 2007, 314, 236-241
- 18) R. Vanýur, L. Biczók, Z. Miskolczy, *Micelle Formation of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bromide Ionic Liquids in Aqueous Solution*, Colloids Surf. A 2007, 299, 256-261.
- 19) A. Modaressi, H. Sifaoui, M. Mielcarz, U. Domańska, M. Rogalski, *Influence of the Molecular Structure on the Aggregation of Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solutions*, Colloids Surf. A 2007, 302, 181-185.
- 20) Q. Q. Baltazar, J. Chandawalla, K. Sawyer, J. L. Anderson, *Interfacial and Micellar Properties of Imidazolium-based Monocationic and Dicationic Ionic Liquids*, Colloids Surf. A 2007, 302, 150-156.
- 21) B. Dong, J. Zhang, L. Zheng, S. Wang, X. Li, T. Inoue, *Salt-induced Viscoelastic Wormlike Micelles Formed in Surface Active Ionic Liquid Aqueous Solution*, J. Colloid and Interface Sci. 2008, 319, 338-343.
- 22) S. A. A. Rizvi, L. Shi, D. Lundberg, F. M. Menger, *Unusual Aqueous-Phase Behavior of Cationic Amphiphiles with Hydrogen-Bonding Headgroups*, Langmuir 2008, 24, 673-677.
- 23) M. Blesic, A. Lopes, E. Melo, Z. Petrovski, N. V. Plechkova, J. N. C. Lopes, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, *On the Self-Aggregation and Fluorescence Quenching Aptitude of Surfactant Ionic Liquids*, J. Phys. Chem. B 2008, 112, 8645-8650.
- 24) K. Tian, S. Qi, Y. Cheng, X. Chen, Z. Hu, *Separation and Determination of Lignans from Seeds of Schisandra Species by Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography Using Ionic Liquid as Modifier*, J. Chromatography A 2005, 1078, 181-187.
- 25) S. A. A. Rizvi, S. A. Shamsi, *Synthesis, Characterization, and Application of Chiral Ionic Liquids and Their Polymers in Micellar Electrokinetic Chromatography*, Anal. Chem. 2006, 78, 7061-7069.
- 26) A. W. Lantz, V. Pino, J. L. Anderson, D. W. Armstrong, *Determination of Solute Partition Behavior with Room-temperature Ionic Liquid Based Micellar Gas-Liquid Chromatography Stationary Phases Using the Pseudophase Model*, J. Chromatography A 2006, 1115, 217-224.
- 27) M. Borissova, K. Palk, M. Koel, *Micellar Electrophoresis Using Ionic Liquids*, J. Chromatography A 2008, 1183, 192-195.
- 28) M. A. Firestone, J. A. Dzielawa, P. Zapol, L. A. Curtiss, S. Seifert, M. L. Dietz, *Lytotropic Liquid-Crystalline Gel Formation in a Room-Temperature Ionic Liquid*, Langmuir 2002, 18, 7258-7260.
- 29) T. Inoue, B. Dong, L. Zheng, *Phase Behavior of Binary Mixture of 1-Dodecyl-3-methylimidazolium Bromide and Water Revealed by Differential Scanning Calorimetry and Polarized Optical Microscopy*, J. Colloid and Interface Sci. 2007, 307, 578-581.
- 30) K. Behera, P. Dahiya, S. Pandey, *Effect of Added Ionic Liquid on Aqueous Triton X-100 Micelles*, J. Colloid and Interface Sci. 2007, 307, 235-245.
- 31) H. Sifaoui, K. Ługowska, U. Domańska, A. Modaressi, M. Rogalski, *Ammonium Ionic Liquid as Modulator of the Critical Micelle Concentration of Ammonium Surfactant at Aqueous Solution: Conductimetric and Dynamic Light Scattering (DLS) Studies*, J. Colloid and Interface Sci. 2007, 314, 643-650.
- 32) K. Behera, S. Pandey, *Modulating Properties of Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate by Adding Hydrophobic Ionic Liquid*, J. Colloid and Interface Sci. 2007, 316, 803-814.
- 33) L. Zheng, C. Guo, J. Wang, X. Liang, S. Chen, J. Ma, B. Yang, Y. Jiang, H. Liu, *Effect of Ionic Liquids on the Aggregation Behavior of PEO-PPO-PEO Block Copolymers in Aqueous Solution*, J. Phys. Chem. B 2007, 111, 1327-1333.
- 34) K. Behera, S. Pandey, *Concentration-Dependent Dual Behavior of Hydrophilic Ionic Liquid in Changing Properties of Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate*, J. Phys. Chem. B 2007, 111, 13307-13315.
- 35) A. Modaressi, H. Sifaoui, B. Grzesiak, R. Solimando, U. Domanska, M. Rogalski, *CTAB Aggregation in Aqueous Solutions of Ammonium Based Ionic Liquids; Conductimetric Studies*, Colloids and Surf. A 2007, 296, 104-108.
- 36) K. Behera, S. Pandey, *Ionic Liquid Induced Changes in the Properties of Aqueous Zwitterionic Surfactant Solution*, Langmuir 2008, 24, 6462-6469.
- 37) Z. Wang, W. Zhou, G. Li, *Ternary Cubic Phases Containing Ionic Liquid*, J. Colloid and Interface Sci. 2008, 318, 405-410.
- 38) J. Li, J. Zhang, B. Han, Y. Gao, D. Shen, Z. Wu, *Effect of Ionic Liquid on the Polarity and Size of the Reverse Micelles in Supercritical CO₂*, Colloids and Surf. A 2006, 279, 208-212.
- 39) J. Liu, S. Cheng, J. Zhang, X. Feng, X. Fu, B. Han, *Reverse Micelles in Carbon Dioxide with Ionic-Liquid Domains*, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 3313-3315.
- 40) H. Gao, J. Li, B. Han, W. Chen, J. Zhang, R. Zhang, D. Yan, *Microemulsions with Ionic Liquid Polar Domains*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2004, 6, 2914-2916.
- 41) J. Eastoe, S. Gold, S. E. Rogers, A. Paul, T. Welton, R. K. Heenan, I. Grillo, *Ionic Liquid-in-Oil Microemulsions*, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 7302-7303.
- 42) Y. Gao, J. Zhang, H. Xu, X. Zhao, L. Zheng, X. Li,

- Li, Yu, *Structural Studies of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate/TX-100/p-Xylene Ionic Liquid Microemulsions*, ChemPhysChem 2006, 7, 1554-1561.
- 43) Y. Gao, N. Li, L. Zheng, X. Zhao, J. Zhang, Q. Cao, M. Zhao, Z. Li, G. Zhang, *The Effect of Water on the Microstructure of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate/TX-100/Benzene Ionic Liquid Microemulsions*, Chem. Eur. J. 2007, 13, 2661-2670.
- 44) N. Li, Q. Cao, Y. Gao, J. Zhang, L. Zheng, X. Bai, B. Dong, Z. Li, M. Zhao, L. Yu, *States of Water Located in the Continuous Organic Phase of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate/Triton X-100/Triethylamine Reverse Microemulsions*, ChemPhysChem 2007, 8, 2211-2217.
- 45) Y. Gao, N. Li, L. Zheng, X. Bai, L. Yu, X. Zhao, J. Zhang, M. Zhao, Z. Li, *Role of Solubilized Water in the Reverse Ionic Liquid Microemulsion of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate/TX-100/Benzene*, J. Phys. Chem. B 2007, 111, 2506-2513.
- 46) N. Li, Y. Gao, L. Zheng, J. Zhang, L. Yu, X. Li, *Studies on the Micropolarities of bmimBF₄/TX-100/Toluene Ionic Liquid Microemulsions and Their Behaviors Characterized by UV-Visible Spectroscopy*, Langmuir 2007, 23, 1091-1097.
- 47) H. Xia, J. Yu, Y. Jiang, I. Mahmood, H. Liu, *Physicochemical Features of Ionic Liquid Solutions in the Phase Separation of Penicillin(II): Winsor II Reversed Micelle*, Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 2112-2116.
- 48) J. L. Anderson, V. Pino, E. C. Hagberg, V. V. Sheares, D. W. Armstrong, *Surfactant Solvation Effects and Micelle Formation in Ionic Liquids*, Chem. Commun. 2003, 2444-2445.
- 49) K. A. Fletcher, S. Pandey, *Surfactant Aggregation within Room-Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*, Langmuir 2004, 20, 33-36.
- 50) C. D. Tran, S. Yu, *Near-infrared Spectroscopic Method for the Sensitive and Direct Determination of Aggregations of Surfactants in Various Media*, J. Colloid and Interface Sci. 2005, 283, 613-618.
- 51) C. Patrascu, F. Gauffre, F. Nallet, R. Bordes, J. Oberdisse, N. de Lauth-Viguerie, C. Mingotaud, *Micelles in Ionic Liquids: Aggregation Behavior of Alkyl Poly(ethyleneglycol)-ethers in 1-Butyl-3-methylimidazolium Type Ionic Liquids*, ChemPhysChem 2006, 7, 99-101.
- 52) J. Tang, D. Li, C. Sun, L. Zheng, J. Li, *Temperature Dependant Self-Assembly of Surfactant Brij 76 in Room Temperature Ionic Liquid*, Colloids and Surf. A 2006, 273, 24-28.
- 53) J. Hao, T. Zemb, *Self-Assembled Structures and Chemical Reactions in Room-Temperature Ionic Liquids*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2007, 12, 129-137.
- 54) M. Moniruzzaman, N. Kamiya, K. Nakashima, M. Goto, *Formation of Reverse Micelles in a Room-Temperature Ionic Liquid*, ChemPhysChem 2008, 9, 689-692.
- 55) J. Wu, N. Li, L. Zheng, X. Li, Y. Gao, T. Inoue, *Aggregation Behavior of Polyoxyethylene (20) Sorbitan Monolaurate (Tween 20) in Imidazolium Based Ionic Liquids*, Langmuir 2008, 24, 9314-9322.
- 56) N. Li, S. Zhang, L. Zheng, J. Wu, X. Li, L. Yu, *Aggregation Behavior of a Fluorinated Surfactant in 1-Butyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids*, J. Phys. Chem. B 2008, 112, 12453-12460.
- 57) M. U. Araos, G. G. Warr, *Structure of Nonionic Surfactant Micelles in the Ionic Liquid Ethylammonium Nitrate*, Langmuir 2008, 24, 9354-9360.
- 58) T. Inoue, T. Misono, *Cloud Point Phenomena for POE-type Nonionic Surfactants in a Model Room Temperature Ionic Liquid*, J. Colloid Interface Sci. 2008, 326, 483-489.
- 59) M. U. Araos, G. G. Warr, *Self-Assembly of Nonionic Surfactants into Lyotropic Liquid Crystals in Ethylammonium Nitrate, a Room-Temperature Ionic Liquid*, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 14275-14277.
- 60) L. Wang, X. Chen, Y. Chai, J. Hao, Z. Sui, W. Zhuang, Z. Sun, *Lyotropic Liquid Crystalline Phases Formed in an Ionic Liquid*, Chem. Commun. 2004, 2840-2841.
- 61) Y. He, Z. Li, P. Simone, T. P. Lodge, *Self-Assembly of Block Copolymer Micelles in an Ionic Liquid*, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 2745-2750.
- 62) Y. He, T. P. Lodge, *The Micellar Shuttle: Thermoreversible, Intact Transfer of Block Copolymer Micelles between an Ionic Liquid and Water*, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 12666-12667.
- 63) Y. He, P. G. Boswell, P. Bühlmann, T. P. Lodge, *Ion Gels by Self-Assembly of a Triblock Copolymer in an Ionic Liquid*, J. Phys. Chem. B 2007, 111, 4645-4652.
- 64) S. Zhang, N. Li, L. Zheng, X. Li, Y. Gao, L. Yu, *Aggregation Behavior of Pluronic Triblock Copolymer in 1-Butyl-3-methylimidazolium Type Ionic Liquids*, J. Phys. Chem. B 2008, 112, 10228-10233.
- 65) S. Thomaier, W. Kunz, *Aggregates in Mixtures of Ionic Liquids*, J. Mol. Liq. 2007, 130, 104-107.
- 66) N. Li, S. Zhang, L. Zheng, B. Dong, X. Li, L. Yu, *Aggregation Behavior of Long-chain Ionic Liquids in an Ionic Liquid*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 4375-4377.