

双连续型乳液凝胶 (Bijel) 的研究进展

李涛 陈科 Jure Dobnikar

Research progress of bicontinuous interfacially jammed emulsion gel (Bijel)

Li Tao Chen Ke Jure Dobnikar

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 144701 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180371

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180371>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I14>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[掺钨 VO<sub>2</sub> 薄膜的电致相变特性](#)

Characteristics of electrically-induced phase transition in tungsten-doped vanadium dioxide film

物理学报.2017, 66(23): 238101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.238101>

[基于 AZO/VO<sub>2</sub>/AZO 结构的电压诱导相变红外光调制器](#)

Infrared modulator based on AZO/VO<sub>2</sub>/AZO sandwiched structure due to electric field induced phase transition

物理学报.2016, 65(24): 248102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.248102>

[基于 FTO/VO<sub>2</sub>/FTO 结构的 VO<sub>2</sub> 薄膜电压诱导相变光调制特性](#)

Optical modulation characteristics of VO<sub>2</sub> thin film due to electric field induced phase transition in the FTO/VO<sub>2</sub>/FTO structure

物理学报.2015, 64(19): 198101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198101>

[VO<sub>2</sub>/AZO 复合薄膜的制备及其光电特性研究](#)

Fabrication and optical-electrical properties of VO<sub>2</sub>/AZO composite films

物理学报.2014, 63(21): 218101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.218101>

[光散射聚集速率测定中 T 矩阵方法的应用](#)

The use of T-matrix method for determining coagulation rate of colloidal particles in light scattering measurement

物理学报.2013, 62(13): 134704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.134704>

## 特邀综述

## 双连续型乳液凝胶 (Bijel) 的研究进展\*

李涛<sup>†</sup> 陈科 Jure Dobnikar

(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 软物质物理重点实验室, 北京 100190)

(2018年3月1日收到; 2018年3月21日收到修改稿)

双连续型结构是指同一体系中存在两种连续态, 这在刚体中很容易实现, 但对于流体却十分困难. 要使两种流体同时保持连续态, 不仅对它们的相容性、密度、极性等方面要求极高, 还需要稳定剂来牢牢稳定住液-液界面. 最早的双连续型凝胶是在对高聚物进行研究时发现的, 后来英国爱丁堡大学软物质课题组进行了一系列研究, 最终在低分子量液体体系中实现了重大突破, 制备出本文所要讨论的 bicontinuous interfacially jammed emulsion gel (Bijel). 这种结构可以被称作“双连续型乳液凝胶”, 它兼有乳液 (emulsion) 和凝胶 (gel) 的物理性质, 独特的双连续结构使它拥有更为广阔的应用空间. 本文简短地回顾了 Bijel 的研发过程, 总结近年来的研究进展, 指出它在工业应用中受到的限制, 并对室温下通过直接搅拌制备 Bijel 的方法做重点介绍.

**关键词:** 双连续型乳液凝胶, 液体界面, 胶体颗粒, 自组装**PACS:** 47.57.-s, 81.05.-t, 82.70.Dd, 64.75.Yz**DOI:** 10.7498/aps.67.20180371

## 1 引言

软凝聚态体系通常具有独特的静态属性和动力学特征<sup>[1,2]</sup>, 因而被广泛应用在食品、药品、化妆品等各项领域. 这些独特的属性往往取决于体系内不同组分本身的性质, 以及加工整合这些组分的方法和过程. 研究发现, 二元流体体系在非平衡态下往往得以保持两种组分的特性, 从而具有更广阔的应用空间<sup>[3,4]</sup>. 因此, 近年来, 通过稳定非平衡状态来制备软物质材料受到了越来越多学者的关注<sup>[5]</sup>.

这里说的非平衡态是指体系未达到热力学平衡之前的状态, 通常是不稳定的. 对于不相容的两相液体 (比如水和油) 来说, 热力学平衡状态就是它们不相容时的相分离状态 (phase separation). 众所周知, 如果将它们进行搅拌混合, 其中一相液体会形成液滴分散在另一相液体中, 使整个体系形成均一乳液 (emulsion). 我们通常把乳液中形成液滴的那一相液体称为“分散相” (dispersed phase), 而把包含液滴的那一相液体称为“连续相” (continuous

phase). 此时若液-液界面 (即所形成的液滴表面) 没有任何修饰或保护, 液滴与液滴之间很容易发生结合 (coalescence), 最终导致相分离. 这一相分离过程就是体系从非平衡态过渡到平衡态的过程.

要想使液滴长期稳定, 必须引入第三相作为稳定剂, 包覆在液-液界面上, 阻止液滴结合. 最初, 人们使用表面活性剂 (surfactants) 来稳定液滴, 得到了比较稳定的均一乳液<sup>[6]</sup>. 后来, 随着合成技术的不断发展, 微纳尺寸的胶体颗粒 (colloidal particles) 以其稳定的化学性质和良好的生物相容性成



李涛, 中国科学院物理研究所软物质物理重点实验室博士后. 2016年英国爱丁堡大学物理学博士, 获得博士后国际交流计划资助, 主要从事软凝聚态物质的研究与应用, 包括胶体颗粒在液体界面的自组装, 复杂界面的性能探索和动力学研究, 同时在纳米光子学领域探究金属纳米颗粒的荧光机理. 主要研究成果发表在 *Phys. Rev. Lett.*, *ACS Nano*, *ACS Photonics*, *Langmuir*, *Soft Matter* 等学术期刊.

\* 第 62 批中国博士后科学基金面上资助 (批准号: 2017 M620946) 和国家自然科学基金 (批准号: 11474327) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: litao444@iphy.ac.cn

为了更加引人注目的乳液稳定剂 [7,8].

与表面活性剂不同, 双亲性胶体颗粒在液-液界面的吸附过程是一种不可逆吸附 [8-10]. 颗粒的润湿性可以用一个三相接触角  $\theta_w$  来表征; 把界面上的颗粒移动到某一相中所需的能量为

$$\Delta G = \pi r^2 \gamma (1 - |\cos \theta_w|)^2, \quad (1)$$

其中  $r$  为颗粒的半径,  $\gamma$  为液-液界面的表面张力 (interfacial tension). 很显然, 当颗粒的接触角为  $90^\circ$  时, 颗粒粒径越大, 界面张力越大, 把颗粒从界面上移走需要的能量就越大, 颗粒在界面上越稳定. 随着液-液界面的收缩, 被吸附的颗粒会迅速达到紧密排列 (jamming), 自组装成密度较高的单层或多层颗粒膜 [11]. 这种颗粒膜具有一定的弹性模量 (elastic modulus) 和屈服应力 (yield stress), 可以有效阻止液滴结合, 大大提高了液滴的稳定性 [12,13]. 如此一来, 乳液体系原本所处的非平衡态被稳定住; 体系没有转化成热力学平衡状态 (相分离), 而是转化成了一种亚稳态 [14,15]. 这正是本文所要讨论问题的基础.

本文聚焦一种新颖的非平衡态软物质结构——双连续型乳液凝胶 (Bijel). 首先, 在第二部分中展示 “Pickering” 乳液 (Pickering emulsion) 的几种不同形态, 引出 Bijel 的最初提出和学术背景. 第三部分重点介绍实验室中制备 Bijel 的主要方法——旋节分解法. 第四部分列举了近年来各学者团队在 Bijel 相关工作中的研究成果和突破性进展, 之后介绍 Bijel 在工业领域的应用潜力和当前受到的一系列限制, 说明简化 Bijel 制备方法的必要性. 第五部分则会展示我们近两年在该方向上取得的研究进展. 第六部分总结全文, 并对 Bijel 未来的研究提出设想.

## 2 “Pickering” 乳液的不同形态和 Bijel 的最初提出

由固体颗粒所稳定的乳液被称为 “Pickering” 乳液, 这一概念于 1907 年被提出 [16]. “Pickering” 乳液通常只包含分散相、连续相和胶体颗粒三种组分, 但具体的形态却有所不同. 一般来说, 分散相以球形液滴的形态存在于连续相中, 胶体颗粒在液-液界面上自组装, 形成包覆层稳定液滴, 如

图 1 (a) 所示. 由于胶体颗粒在界面上的不可逆吸附, 一旦两相液体的体积比发生变化, 体系很可能发生相反转 (phase inversion) [17], 如图 1 (b) 所示. 这两种情况是 “Pickering” 乳液最为常见的形态. “Pickering” 乳液的另一种常见形态是多重乳液模式 (multiple emulsion) [18,19], 如图 1 (c) 和图 1 (d) 所示, 分散相所形成的液滴中又包含连续相形成的液滴, 两种液滴表面都包覆有胶体颗粒. 多重 “Pickering” 乳液在食品科学中有巨大的应用潜力, 被视为一种可以减少食品中脂肪含量的有效途径, 也可以用来封装或释放食品中的活性成分 [18]. 目前制备多重 “Pickering” 乳液可以分多步完成, 也可以一步到位 [18].

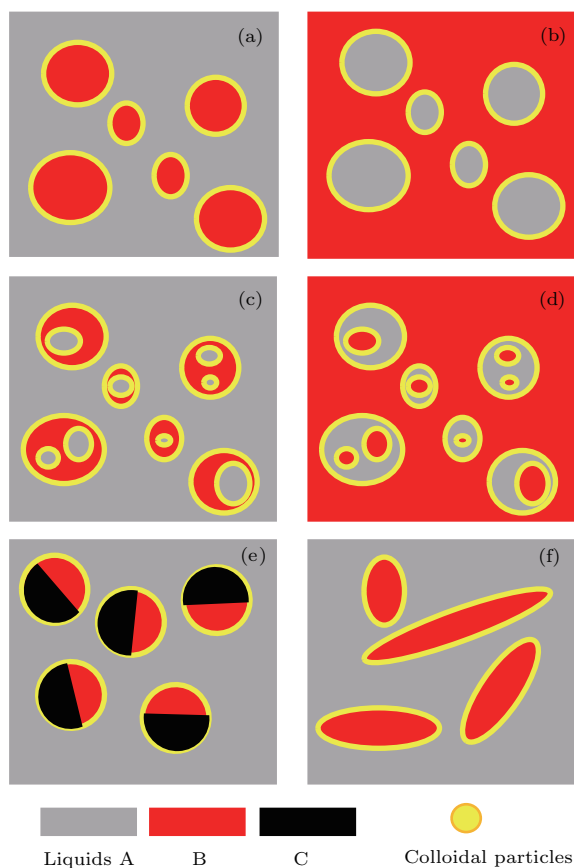


图 1 不同形态的 “Pickering” 乳液 (a), (b) 相反转的单相 “Pickering” 乳液; (c), (d) 多重 “Pickering” 乳液; (e) “Janus” 乳液; (f) 各向异性的 “Pickering” 乳液; 灰色、红色、黑色分别代表不同液体, 黄色为胶体颗粒

Fig. 1. Different morphologies of Pickering emulsions: (a), (b) Simple Pickering emulsions; (c), (d) multiple Pickering emulsions; (e) a Janus emulsion; (f) non-spherical droplets. Different liquids are marked in gray, red and black. The liquid-liquid interface are stabilized by colloidal particles (yellow).

如果在上述体系中引入第三种不相容的液体,可以实现形态更为复杂的“Pickering”乳液——“Janus”乳液(Janus emulsion)<sup>[20]</sup>.这种乳液有两种分散相(由图1(e)中红色与黑色分别代表),等价共存在同一液滴中,使其能够同时表现出两种不同液体的性质,因而具有更加广阔的应用空间.在最初的研究中,人们普遍采用微流法(microfluidic production)来制备“Janus”乳液<sup>[21]</sup>.这种方法制备的液滴尺寸均一,结构对称,但工作效率比较低,受到实验设备的巨大约束.后来,人们利用剪切方法来快速制备“Janus”乳液,收到了良好的效果<sup>[22,23]</sup>.

尽管“Janus”乳液的液滴仍然是球形,但由于包含两种不同的分散相,因而这些液滴表现出独特的各向异性.研究还表明,胶体颗粒在液-液界面的不可逆吸附能够降低液滴的收缩动力学(retraction kinetics)<sup>[24]</sup>,由此锁住液滴的形态,使普通液滴也表现出非球形形态(图1(f)).如今,借助外部电场(或磁场),已经有多种形态各异的液滴被制备出来<sup>[12,24,25]</sup>.

在各向异性液滴受到关注的同时,科学家们也在尝试挑战更加复杂的软物质体系.前面提到的各种“Pickering”乳液尽管形态不同,但都只有一种液体组分是连续相,其他液体都是分散相.相较于分散相,连续相液体受到液-液界面的限制更小,能够在体系内更自由地流动,方便活性物质的运输和释放.大约二十年前,在高聚物(polymer)的研究中,人们设计出了双连续型透明纳米材料<sup>[26]</sup>.2005年,英国爱丁堡大学的Cates等<sup>[5]</sup>用晶格-玻尔兹曼方法(lattice Boltzmann method)数值模拟得到了一种双连续型乳液凝胶.在这项工作中,他们迫使两种不相容的液体发生相分离,并引入能够被两种液体同时润湿的胶体颗粒.相分离过程中,新生成的液-液界面在不断发生结合的同时吸附胶体颗粒,当颗粒全部被吸附到界面上并最终“固化”达到紧密排列的时候,整个体系趋于稳定.结果表明,这一过程所形成的结构不包含分散相,两种液体都呈连续态,是一种新颖的凝胶结构<sup>[5]</sup>.这种结构被命名为 bicontinuous interfacially jammed emulsion gel (Bijel),并在两年后被实验证实<sup>[3]</sup>.

### 3 旋节分解法制备 Bijel 结构

最初制备 Bijel 的实验方案与数值模拟所提出

的方法类似,即在两种液体发生相分离的同时引入胶体颗粒稳定住液-液界面.对于低分子量的液体(low-molecular weight liquids)来说,相分离主要有两种方式,一种是成核分离(nucleation)<sup>[27]</sup>,另一种是旋节分解(spinodal decomposition)<sup>[28-30]</sup>.成核分离主要发生在体系中两种液体的体积分数差别较大,或者体系的温度缓慢降低时.相分离后,一种液体(通常是体积分数小的液体)往往以球形液滴的形式存在,以减少两种液体之间的界面面积,所以成核分离通常只会产生独立的球形液滴.这对于制备 Bijel 来说显然并不合适,且必须避免,因此,实验中制备 Bijel 主要采用旋节分解方法.

当两种不相容的液体在混合状态下快速淬火(指快速升温或降温)时,混合物会变得极不稳定,不同液体所形成的域之间的差异也会更加显著.由此产生的结果是液-液界面的迅速扩展,以及界面张力的明显增强.这两种效应都有利于推进相分离.另外,在旋节分解过程中,每种液体所形成的域的形态和尺寸会随着相分离的进行而不断变化,但整个体系的特征分离模式(characteristic separation pattern)是自相似的.换句话说,在不同时间点所获得的结构形态只有尺寸上的差异(详见下文)<sup>[31]</sup>.

2007年,英国爱丁堡大学的Clegg团队<sup>[3]</sup>利用旋节分解技术首次实现了两种低分子量液体的Bijel结构.所使用的两种液体分别是水和2,6-二甲基吡啶(2,6-lutidine).当2,6-二甲基吡啶的体积分数为6.4%时,这一体系的最低临界共溶温度(lower critical solution temperature, LCST)为34.1 °C.稳定剂是由FITC荧光标记的二氧化硅颗粒,直径约为600 nm.经过高温干燥处理后,这些颗粒能够被水和2,6-二甲基吡啶共同润湿.实验中,颗粒最初被超声分散在水中,然后加入2,6-二甲基吡啶(摩尔分数约为0.064),整个体系在混合之后被迅速淬火(最大升温速率可达17 °C/min),并用共聚焦荧光显微镜观测相分离后的结构形态.

图2展示了旋节分解形成Bijel的过程(颗粒的体积分数约为2%).体系被从33.5 °C升温到35.3 °C,每幅图间隔0.7 s.纳米颗粒呈白色点状,两相液体均为黑色.随着淬火时间的推移,两种液体所形成的域的尺寸在增加,形态也在不断变化,相分离过程非常明显.在淬火后期,可以看到越来越多的颗粒被吸附到液-液界面上,同时,液体域的形态和尺寸也不再发生明显变化,预示着体系在纳

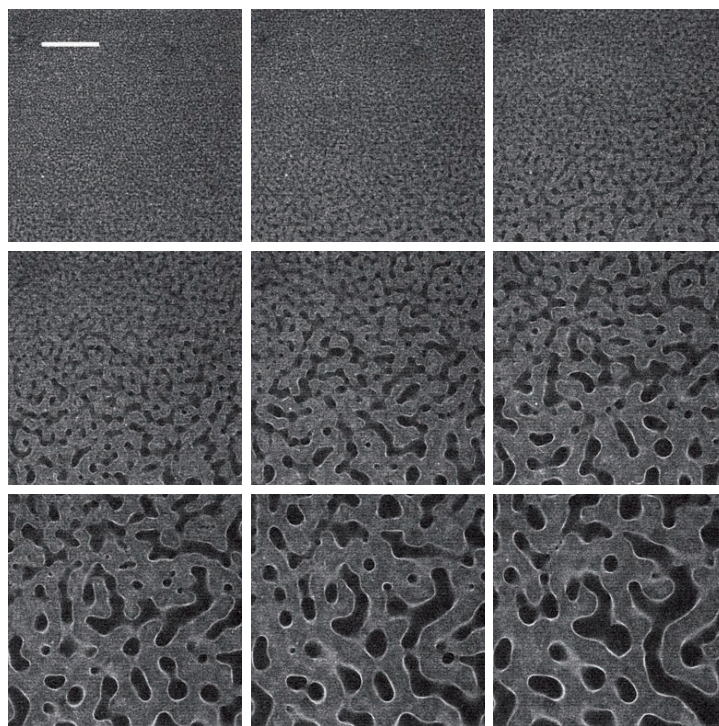


图2 水-2,6-二甲基吡啶体系形成Bijel结构的旋节分解过程 体系含体积分数约2%的胶体颗粒,自33.5 °C升温至35.3 °C;每图间隔0.7 s;图中白色为胶体颗粒,标尺为100 μm (本图选取自参考文献 [3])

Fig. 2. Formation of bijel via phase separation. A water-2, 6-lutidine system (with  $\Phi_v \sim 2\%$  particles) was quenched from 33.5°C to 35.3 °C.  $\Delta t$  between images is 0.7 s. Particles appear white. Scale bar is 100 μm. This figure is taken from Ref. [3].

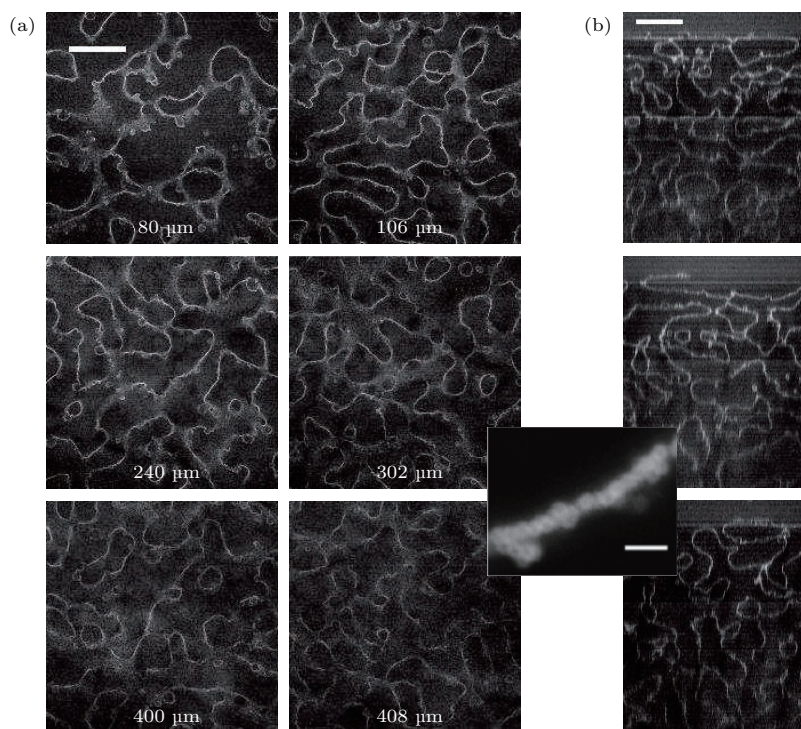


图3 (a) 同一Bijel样品中不同深度(图中已标明)的微观结构; (b) 与(a)对应的纵向剖面结构; 插图为高倍显微镜下观察到的液-液界面上的单层颗粒膜; 图像采集温度为40 °C; 图(a), (b)的标尺为100 μm, 插图标尺为1 μm (本图选取自参考文献 [3])

Fig. 3. (a) Structures at different depths (as indicated on each image) into a Bijel sample; (b) reconstructions along the vertical axis of the images in (a). Insert is high-resolution image of particle monolayer. The scale bar is 100 μm for (a) and (b), and 1 μm for insert. This figure is taken from the Ref. [3].

米颗粒的稳定下趋于平衡. 其中一相液体呈浅灰色, 表明一部分纳米颗粒没有吸附到界面上. 由此制备出的Bijel 比较稳定, 半年时间内未发现样品结构有明显变化.

当大多数颗粒被吸附到界面上时, 整个体系所形成的结构也被完全锁定. 根据图 3(a) 和图 3(b) 所示, 这是一种三维海绵状结构, 界面呈现清晰的曲率变化, 说明这些被胶体颗粒封装的界面具有类似固体的性质. 借助高分辨率图像, 可以看到包覆界面的是排列紧密的单层颗粒膜(图 3 插图)<sup>[3]</sup>. 相同条件下, 改变颗粒的体积分数(0.5%—4.0%) 仍然可以得到Bijel 结构, 但液体域的尺寸会随颗粒的体积分数发生变化. 颗粒越多, 液体形成的域尺寸越小. 后续的研究发现, 尺寸更小的纳米颗粒(直径 120 nm) 也可以被用于制备Bijel 结构<sup>[32]</sup>, 且适用于更低的淬火速率. 相反地, 微米尺寸的颗粒在低淬火速率下会触发成核分离, 使体系形成分散的球形液滴(详见下文).

在旋节分解制备Bijel 的过程中, 颗粒的表面性质发挥着非常关键的作用<sup>[33,34]</sup>. 要想被吸附在液-液界面上, 胶体颗粒的表面性质不能过于亲水或者疏水. 近年来研究者通常使用表面活性剂来修饰颗粒的表面性质, 使它们能够被两种液体同时润湿. 研究表明即便对颗粒表面的亲水性进行微小调整也会导致乳液结构发生重大变化. 图 4 展示了 5 组表面性质不同的颗粒在旋节分解后形成的乳液结构, 其中红色为 2, 6-甲基吡啶, 绿色为胶体颗粒, A 组为相分离后直接形成的结构, B 组是对 A 组对应样品进行搅拌后形成的结构. 5 组颗粒分别被高温(170 °C) 干燥了 30, 70, 130, 250 和 600 min. 图 4(1A) 中, 体系直接形成了甲基吡啶液滴, 说明颗粒表面过于亲水. 延长颗粒的干燥时间可以形成类似Bijel 结构(图 4(2A)), 但水相中仍然有甲基吡啶液滴存在; 进一步搅拌后可以形成非球形液滴(图 4(2B)), 说明此时颗粒已经比较疏水. 干燥 130 min 的颗粒能够形成完美的Bijel 结构(图 4(3A)), 即便再次搅拌仍然形成各向异性的液滴(图 4(3B)). 进一步干燥颗粒则能够使其表面呈现较强的疏水性, 进而形成水相液滴, 如图 4(4A) 所示. 搅拌过后, 虽然仍有甲基吡啶液滴形成, 但多数液滴呈现多重乳液模式, 更加证明了颗粒的疏水性质(图 4(4B)). 图 4(5A) 和图 4(5B) 显示, 干燥

10 h 后的颗粒只能形成水相液滴, 说明其表面已经过于疏水. 从图 4(1A) 到图 4(5A) 是一个典型的相反转过程, 在液体的体积比不变的情况下, 颗粒的表面性质是相反转的主要因素. 鉴于此, 研究者通常使用一些表面活性剂(如 CTAB, HMDS 等) 来修饰颗粒的表面基团, 调整它们的表面性质<sup>[35,36]</sup>. 另外, 将亲水性颗粒和疏水性颗粒混合使用被证明是简化颗粒表面修饰, 制备Bijel 结构的有效途径<sup>[37]</sup>.

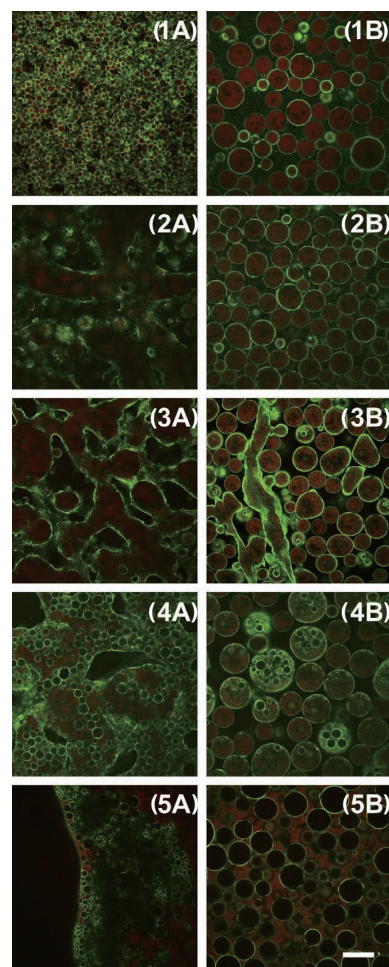


图 4 表面性质不同的颗粒所形成的结构显著不同 图中 1—5 分别使用了在 170 °C 下干燥了 30, 70, 130, 250 min 和 10 h 的胶体颗粒; A 组为旋节分解后直接形成的微观结构; B 组为 A 组样品剪切后得到的结构; 图中标尺均为 100  $\mu\text{m}$ ; 绿色为胶体颗粒, 红色为罗丹明 B 染色的 2, 6-二甲基吡啶相(本图选自参考文献<sup>[34]</sup>)

Fig. 4. Morphologies of emulsions formed by particles dried for increasing lengths of time at 170 °C (1 to 5 : 30, 70, 130, 250 min and 10 h). A column: emulsions/bijels formed by initial separation. B column: the same samples after shearing. Scale bar is 100  $\mu\text{m}$ ; green = particles, red = lutidine-rich phase labeled with rhodamine B. This figure is taken from the reference<sup>[34]</sup>.

旋节分解法制备的乳液结构同样受到液体体积比(或摩尔分数)的影响. 以水-2, 6-二甲基吡啶体系为例, 当二甲基吡啶的摩尔分数为0.042时, 体系形成二甲基吡啶液滴, 水相为连续相; 增加二甲基吡啶的摩尔分数至0.09 甚至更高, 体系形成水相液滴, 此时二甲基吡啶变成了连续相. Bijel 结构(形成于二甲基吡啶的摩尔分数为0.064)可以被视为此相反转过程中出现的过渡形态<sup>[3]</sup>.

美国宾夕法尼亚大学的 Haase 等<sup>[35,38]</sup>利用微流法和光引发来驱动旋节分解, 成功制备出微米尺寸的线状 Bijel 结构, 粒状 Bijel 结构和膜状 Bijel 结构如图 5 所示. 其中, 微流法是把不相容的水相和油相混合在第三相溶剂(酒精)中, 又将混合物快速注入同向流动的连续相(水)中, 使混合物中的溶剂分散进连续相, 导致水相和油相发生相分离. 控制混合物和连续相在微流法中的相对流速可以形成连续的线状 Bijel 结构和分离的粒状 Bijel 结构<sup>[38]</sup>. 如果在混合物中加入光引发剂, 则可以利用紫外光照射导致水油两相分离, 得到光诱导的膜状 Bijel 结构. 由于这种方法利用了第三相

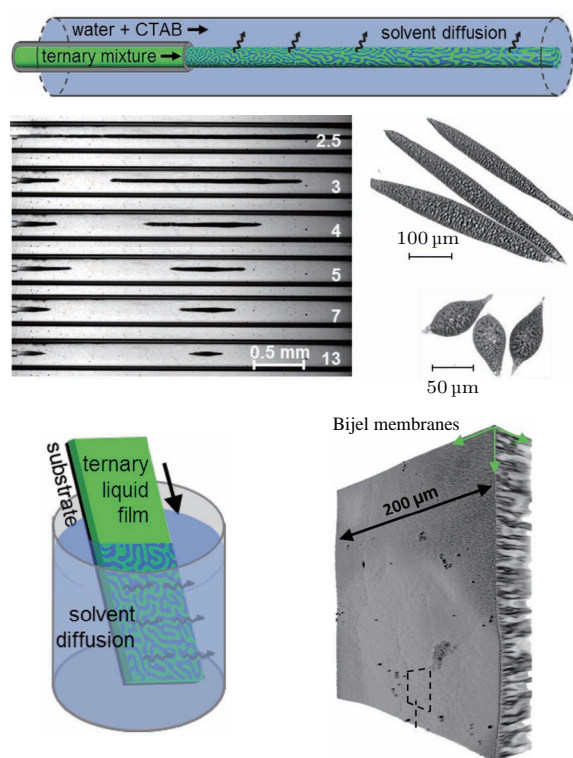


图5 溶剂转换诱导相分离法制备出的线状、粒状和膜状 Bijel 结构(本图选自参考文献<sup>[35, 38]</sup>)

Fig. 5. Bijel fibers, microparticles, and membranes created by solvent transfer-induced phase separation. This figure is taken from the Refs.<sup>[35, 38]</sup>.

溶剂来引发相分离, 因此被称作溶剂转换诱导相分离法(solvent transfer-induced phase separation, STRIPS). STRIPS法无需调节温度, 也扩展了实验室制备 Bijel 的材料体系.

#### 4 近年来 Bijel 的研究进展及其在工业应用中受到的限制

Bijel 之所以受到研究者的广泛关注, 最重要的原因是它结构上的独特性能和它在工业领域的巨大应用潜力<sup>[39]</sup>. 首先, Bijel 是一种具有固体性质的三维凝胶, 有一定的弹性模量和屈服应力<sup>[31,36]</sup>, 这相较于普通的“Pickering”乳液具有明显优势. 其次, Bijel 的非线性力学性质也很引人注目<sup>[39]</sup>. 颗粒层在界面上的“固化”过程主要是在界面张力的作用下, 由界面收缩导致的, 所以当胶体颗粒间存在较大排斥力时, 引入一个足够大的应力迫使颗粒层重组, 整个体系就会表现出瞬时的液态性质, 直至颗粒层再次“固化”. 相比之下, 传统的屈服机制通常只是通过局部塑性形变的积累导致的. 第三, 从应用的角度讲, Bijel 独特的双连续性可以作为交叉流微反应介质或“膜触发器”, 两种流体能够沿相反的方向进行流动(图 6(a)). 研究发现尽管颗粒在界面上紧密排列, 但仍有约 10% 的界面暴露在空隙中. 试剂可以在界面的间隙处密切接触, 进而发生反应. 反应生成物如果不能溶于体系中的任何一相, 则可以通过液体流动直接带出体系外, 这是普通球形液滴所不能做到的. 最后, 通过调节胶体颗粒的尺寸和体积分数, Bijel 的形态和性能都是可控的, 其剪切模量可以在 5 个数量级上进行调控. 基于上述性质, Bijel 被认为可以应用在多个领域, 如过滤装置, 电池组件(双相传输介质), 传感器, 固体催化剂<sup>[35,40]</sup>, 化妆品, 食品调味剂<sup>[36]</sup>等.

近年来关于 Bijel 的研究进展主要体现在三个方面. 第一是理论研究和数值模拟; 第二是新型 Bijel 体系的探索; 第三是研究 Bijel 在工业领域的应用.

理论研究和数值模拟方面, Bijel 结构首先是通过数值模拟(晶格-玻尔兹曼方法)得到的<sup>[5]</sup>, 后来经实验验证<sup>[3]</sup>. 理论先行, 不仅能为实验指明较为清晰的方向, 也能为实验中遇到的问题提供理论辅助. 在关于 Bijel 的数值模拟工作中, 胶体颗粒是最

主要的研究对象. 研究发现, 胶体颗粒在液-液界面所形成的膜结构十分稳定, 即使周围液体再次混合, 即液-液界面不再存在时仍能保持原状, 形成一种特殊的凝胶 (Monogel, 图 6 (b)). 胶体颗粒之间强大的毛细管力被认为是 Monogel 稳定存在的关键因素. Sanz 等<sup>[41]</sup>通过数值模拟, 确认在颗粒间短程吸引 (short-ranged attraction) 和长程排斥

(long-ranged repulsion) 的共同作用下, 体系能够形成稳定的 Monogel 结构. Kim 等<sup>[40]</sup>的工作证明, 被磁性胶体颗粒稳定的 Bijel 结构能够利用外部磁场进行调控或摧毁. 另外, 胶体颗粒的接触角对体系结构的影响也在数值模拟中得到了印证<sup>[42]</sup>. 由于本文主要总结 Bijel 在实验方面的研究进展, 理论研究和数值模拟将不进行重点讨论.

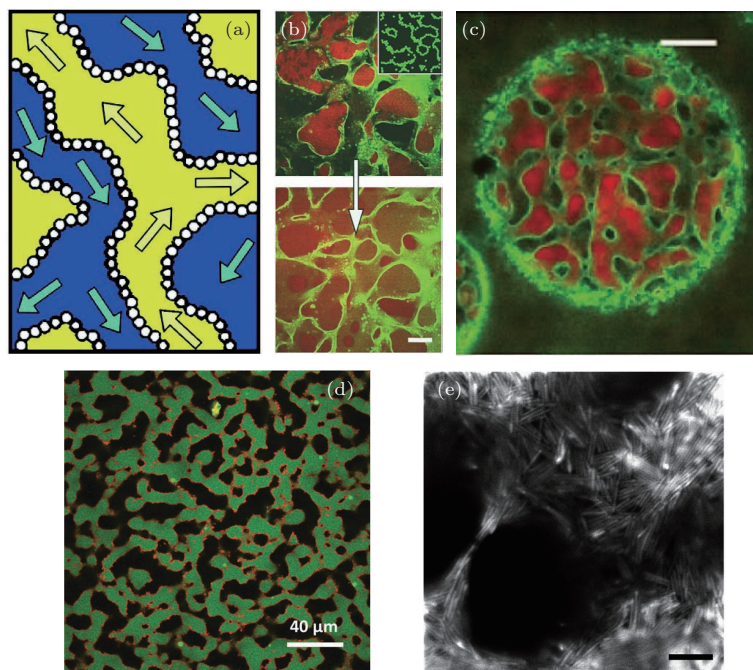


图 6 (a) Bijel 结构的双向导通示意图; (b)—(e) 近年来对 Bijel 的研究进展; (b) 颗粒膜结构所稳定的 Monogel (标尺为 100  $\mu\text{m}$ ), 上图为 40  $^{\circ}\text{C}$  时的样品结构, 下图为冷却样品之后形成的单相液体体系, 可以看到颗粒层并没有被破坏; (c) Bijel 胶囊 (标尺为 100  $\mu\text{m}$ ); (d) 利用非极性液体制备的 Bijel 结构; (e) 柱形颗粒稳定的 Bijel 液-液界面 (标尺为 5  $\mu\text{m}$ ); ((a)—(e) 分别选自参考文献<sup>[39]</sup>, <sup>[41]</sup>, <sup>[36]</sup>, <sup>[43]</sup> 和 <sup>[44]</sup>)

Fig. 6. (a) Internal flow within the bijel microstructure; (b) a monogel structure formed by water-lutidine mixtures containing silica particles, scale bar is 100  $\mu\text{m}$ , the upper images were taken with the samples at 40  $^{\circ}\text{C}$  and the lower images were taken after cooling into a single-fluid phase; (c) Bijel capsule (scale bar is 100  $\mu\text{m}$ ); (d) nonpolar Bijel; (e) Bijel stabilized using rod-like particles (scale bar is 5  $\mu\text{m}$ ). (a)—(e) are taken from Ref. <sup>[39]</sup>, <sup>[41]</sup>, <sup>[36]</sup>, <sup>[43]</sup> and <sup>[44]</sup> respectively.

新型 Bijel 体系是指在材料、制备方法和结构方面不同于以往的 Bijel 体系. 2011 年, 爱丁堡大学的 Tavaoli 等<sup>[36]</sup>使用乙二醇-硝基甲烷体系成功制备出 Bijel 结构. 这种 Bijel 也属于低分子量液体体系, 但与水-2, 6 二甲基吡啶体系相比有着明显的优势. 首先, 它的域尺寸可以控制在 10  $\mu\text{m}$  以内; 其次, 这种 Bijel 具有较强的弹性, 能够在域结构被破坏后进行自修复和重组装; 第三, 在以往制备多重乳液方法的基础上, Tavaoli 等<sup>[36]</sup>成功制备出了 Bijel 胶囊 (图 6 (c)), Bijel 胶囊是一种全新的软物质模型, 在控制释放领域 (如食物配方中) 有巨大的应用潜力. 除此之外, 非极性液体<sup>[43]</sup> 和非球形胶体颗

粒<sup>[44]</sup> 也被用来制备 Bijel 结构 (图 6 (d) 和图 6 (e)); 前文提到的溶剂转换诱导相分离法成功尝试更是将 Bijel 的制备工艺和材料大大扩展<sup>[35,38]</sup>.

美国加州大学的 Ali Mohraz 课题组一直致力于 Bijel 的实践应用. Lee 等<sup>[45]</sup>通过溶剂交换和光处理, 首次得到了三维双连续型凝胶支架, 使其能够应用于细胞和组织工程, 如改善细胞运动和有效物质在微结构中的运输. 2016 年, 在已有成果的基础上, Witt 等<sup>[46]</sup>制备出一种三维双连续的镍/氢氧化镍多孔电极, 比之前报道过的能量密度高出 1.5 倍, 大大提高了电极的储能功效. 这项成果预示着能够定向设计各种电极, 满足不同的性能要



求, 推进新一代电化学设备和能源材料的研发. 最近, 利用 Bijel 结构作为模板, 南京工业大学的 Cai 等<sup>[47]</sup> 与英国科学家们成功地将离子掺入连续相中, 并以高聚物作为支撑, 实现了同一体系刚性和导电性的理想结合, 使 Bijel 直接转化为双连续复合电解质.

然而, 虽然不断有新的方法和材料被用于制备 Bijel 结构, 它在工业领域的应用还是受到了来自多方面的约束. 以旋节分解法为例, 淬火是实验的必要步骤, 淬火速率是实验成功与否的关键因素之一, 这与高聚物体系相似<sup>[48,49]</sup>. 图 7 表明, 尺寸较大的颗粒只在特定的淬火速率下才能形成 Bijel 结构, 当淬火速率较低时, 体系形成分散的球形液滴<sup>[32]</sup>. 尽管小尺寸颗粒能够在多种不同的淬火速率下形

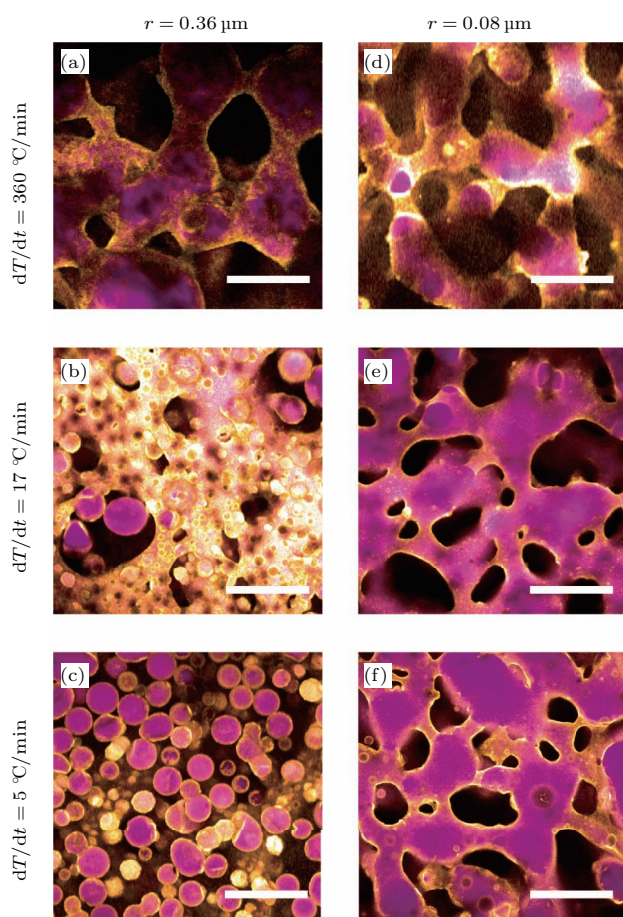


图 7 颗粒尺寸和淬火速率对 Bijel 的形成的影响. 淬火速率  $dT/dt$  为 (a), (d)  $360\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; (b), (e)  $17\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; (c), (f)  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 样品使用的颗粒粒径  $r$  为 (a), (b), (c)  $360\text{ nm}$ ; (d), (e), (f)  $80\text{ nm}$  (本图取自参考文献<sup>[32]</sup>)

Fig. 7. Influence of particle size and quenching rate on the formation of Bijel: Quenching rate  $dT/dt$ : (a), (d)  $360\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; (b), (e)  $17\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; (c), (f)  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; the used particle size  $r$ : (a), (b), (c)  $360\text{ nm}$ ; (d), (e), (f)  $80\text{ nm}$ . This figure is taken from Ref. <sup>[32]</sup>.

成 Bijel, 但温度的介入, 尤其是比较精确的温度控制, 本身就不利于工业应用. 目前, 已知的能够制备 Bijel 的体系十分有限, 且多数材料都是黏度很高的高聚物<sup>[43]</sup>, 除了水-2, 6-二甲基吡啶体系外, 尚没有完备的低分子量液体形成 Bijel 结构的研究. 2, 6-二甲基吡啶是无色油状液体, 具有与水相似的密度 ( $0.93\text{ g/mL}$ ), 微溶于热水, 因此这是一个水-油体系, 具有较低的临界溶点. 然而, 2, 6-二甲基吡啶同时属低毒类有害物质, 易燃, 遇高温有爆炸危险, 所以这一体系在生物应用中有较大限制. 另外, 水-油体系所能制备的 Bijel 结构尺寸很小, 大约只有几毫升, 体相 Bijel 很容易发生结构塌陷, 这背后的具体原因尚不清晰 (或许与两种液体的黏度有关), 但却直接制约了其工业应用. 最后, 如前文提到的, 颗粒的表面性质对 Bijel 的形态有很大影响, 而修饰颗粒的表面性质会占用大量实验时间和资源, 这也在一定程度上限制了 Bijel 的推广和工业应用. 正因如此, 首先在实验室中制备出 Bijel 的爱丁堡大学 Clegg 博士在 2008 年发表的一篇综述中说: “It would be of great value to be able to fabricate a Bijel of low molecular-weight liquids via direct mixing, and one way to think about this is to consider the effect of shear on phase-separating liquids”<sup>[50]</sup>. 2015 年, 爱丁堡大学软物质课题组与宝洁公司 (新加坡) 开展合作, 正式启动了搅拌法制备 Bijel 的研究.

## 5 室温下通过直接搅拌制备 Bijel 结构

在之前的研究中, 人们发现高聚物体系在相反转过程中会出现类似 Bijel 的结构<sup>[50]</sup>. 而相同条件下, 低分子量液体在搅拌时所形成的非球形液滴会迅速回缩成为球形液滴, 很难形成连续态. 将这两种体系进行对比, 不难发现黏度是影响体系结构的重要因素. 因此, 两种黏度系数比较大的低分子量液体——甘油和硅油, 被用以深入探索室温下制备 Bijel 结构的方法.

体系中的液-液界面由直径约为  $30\text{ nm}$  的二氧化硅颗粒稳定. 纳米颗粒被首先分散在乙醇中, 然后借助超声波探头 (Sonics Vibracell VCX500) 将其分散在甘油中. 混合物被移至  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘箱中静置一夜, 使甘油相中掺杂的乙醇挥发. 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 作为表面活性剂也被加入到甘

油相中(颗粒与CTAB的质量比为3:4). 硅油相含有等质量的两种硅油, 黏度分别为10000和50 cSt ( $1 \text{ cSt} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ). 将甘油相和硅油相以6:5

(质量比)混合, 先用磁力搅拌子以每分钟200转的转速搅拌1 min, 静置约2 min后再高速搅拌5 min. 整个实验过程如图8所示.

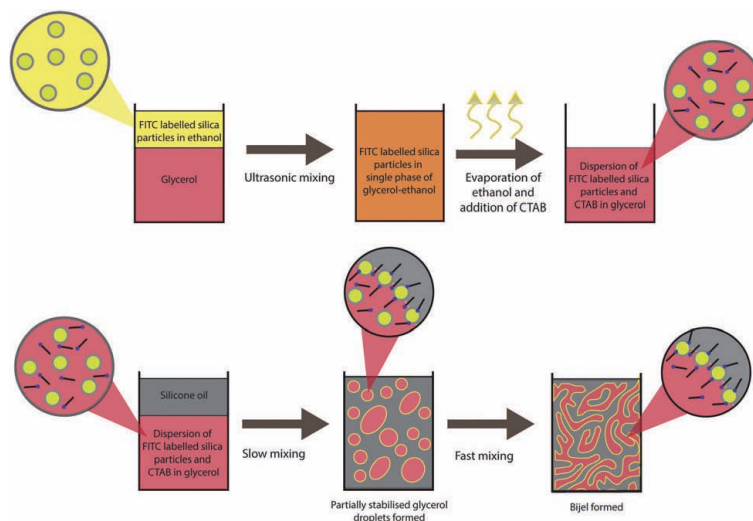


图8 室温下通过直接搅拌制备Bijel结构的流程图(本图选自参考文献[51])

Fig. 8. A diagram showing the protocol for making a bicontinuous structure by simply mixing. This figure is taken from the Ref. [51].

用共聚焦荧光显微镜(zeiss observer, Z1)观察搅拌后形成的微观结构如图9所示. 其中, 700 nm激光被用来激发甘油相中含有的尼罗红(Nile red); 488 nm激光被用来激发由FITC标记的纳米颗粒. 可以明显地看到, 纳米颗粒良好地稳定在液-液界面上, 形成了比较均匀的网状结构. 由于剪切力的作用, 这种网状结构往往带有一定的方向性. 尽管结构尺寸比较大, 但两种液体在三维方向上是联通的, 也就是说, 这是一个十分理想的Bijel结构.

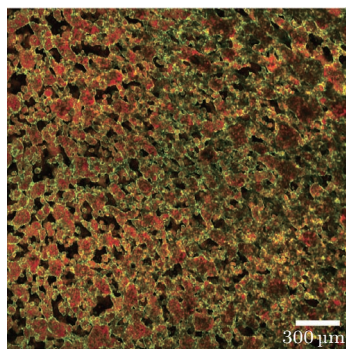


图9 共聚焦显微镜中观察到的Bijel结构, 其中红色为尼罗红染色的甘油相, 黄色为FITC标记的纳米颗粒(本图选自参考文献[51])

Fig. 9. Confocal micrograph of Bijel formed by direct mixing. The green is the FITC labeled nanoparticles and red is the Nile red labeled glycerol. This figure is taken from Ref. [51].

室温下通过直接搅拌形成Bijel结构需要多种因素共同作用. 首先, CTAB作为表面活性剂, 一方面能够调节纳米颗粒的表面性质, 使它们更容易被甘油和硅油同时润湿; 另一方面, CTAB还能够降低两种液体间的表面张力(从  $(26.4 \pm 0.2) \text{ mN/m}$  降到  $(21.2 \pm 0.5) \text{ mN/m}$ ), 使颗粒更容易被吸附到界面上去. 实验发现, 如果不添加CTAB, 体系将不能形成稳定的液滴, 颗粒将不会稳定在界面上. 第二, 两种液体较高的黏度使它们在搅拌过程中形成非球形的液滴, 而且不会迅速回缩成球形, 这使纳米颗粒被尽可能多地吸附到界面上. 随着界面的收缩, 颗粒在界面上形成紧密排列(jammed), 从而锁定了这些非球形液滴的结构. 同时, 剪切力会引发液滴的随机结合, 使相同液体形成连续相. 随着搅拌的进行, 体系最终形成了图9所示的Bijel结构.

必须指出, 探索这种室温下通过直接搅拌得到的Bijel结构, 过程并非一帆风顺. 其中最大的难题在于如何确保这种Bijel结构能够长久稳定. 甘油的密度为  $1.26 \text{ g/mL}$ , 硅油的密度为  $0.96 \text{ g/mL}$ , 两者之间较大的密度差决定了甘油结构会在形成连续相后自然下沉, 最终破坏掉Bijel体系. 经过反复的实验发现, 通过慢速搅拌和高速搅拌相结合的方法可以在甘油相中填充进大量的硅油液滴(如

图 10(a) 所示), 大大缩小了两种连续相之间的密度差, 从而显著提高了体系的稳定性. 图 10(b) 表明, 即使在两个月之后, 体系仍然保持比较理想的双连续结构.

这项工作发表在《Soft Matter》杂志上, 被选用为当期封底 [51], 是国际上首次在室温下直接通过相分离得到双连续型乳液凝胶. 它的意义还在于, 这种 Bijel 结构填补了低分子量液体体系和高聚物体系之间的研究断层, 扩展了 Bijel 的应用空间. 后续将在实验上进一步探究黏度(或黏度比)如何影响体系的最终结构.

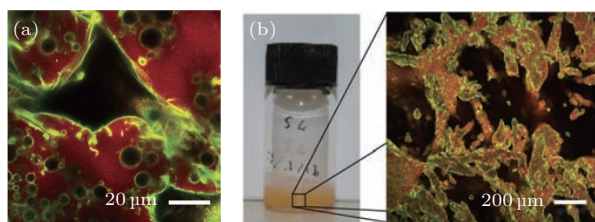


图 10 (a) 硅油液滴填充入甘油相中有利于 Bijel 结构的稳定性; (b) 两个月之后的 Bijel 样品仍然保持理想的双连续结构 (本图选自参考文献 [51])

Fig. 10. (a) Confocal micrograph of a sample showing silicone oil droplets inside the glycerol phase; (b) two months after making the sample which shows the stability of the structure microscopically and macroscopically. This figure is taken from Ref. [51].

2017 年, 美国高聚物材料专家 Russell 团队 [52] 在室温下制备出特征尺寸更小的 Bijel 体系. 他们将体系中的一种液体经过功能化处理, 使其能够与纳米颗粒在界面上进行“识别”和“绑定”. 在搅拌的作用下, 体系能够形成灵活清晰的液-液界面, 从而形成亚微米甚至是纳米尺寸的双连续结构. 这项工作的作者认为, 该方法适用于各种液体, 有广阔的应用前景.

## 6 总结与展望

本文从“Pickering”乳液入手, 总结了 Bijel 的学术背景和探究过程, 重点关注了近年来 Bijel 在低分子量液体体系中的研究进展, 并介绍了在室温下通过直接搅拌形成 Bijel 的实验方法. 对 Bijel 的研究经历了从数值模拟到实验验证, 从理论探索到工业应用的一系列过程, 涉及软凝聚态物理、流体力学、材料技术和物理化学的相关知识, 以及液体界面张力、胶体颗粒表面性质、毛细管力、自组装、相分离等参量和物理学过程. 当前, Bijel 结构的制

备工艺已经被大大简化, 其在生物医学等领域的应用价值将逐步展现.

当然, 围绕着 Bijel 仍然有许多谜团, 有待抽丝剥茧找出答案. 其中最值得关注的是胶体颗粒从一相液体转移到液-液界面的动力学过程. 这一过程中, 颗粒最初被分散在一种液体中, 彼此间距较大, 相互作用很弱, 可以被视为“气态”; 当被吸附到界面上后, 颗粒之间的相互作用变得明显, 开始进行自组装, 此时可以被视为“液态”; 随着自组装的进行, 颗粒在界面上达到紧密排列, 所形成的二维膜具有一定的弹性模量和屈服应力, 是“固态”结构. 这一动力学过程与颗粒的表面性质和两种液体的黏度比有直接关系, 有助于深入了解各种形态的“Pickering”乳液和 Bijel 结构的形成机理. 另外, 它联结了低分子量液体体系和高聚物体系, 可以充分利用两种体系之间的差异, 以实际应用为目的, 更好地选择实验材料和配比. 要探究颗粒在体系中的动力学过程需要流变测试和成像技术的有机结合. 由于这是一个三维过程, 同时又是在高速剪切下进行的, 所以目前并没有相关研究报道. 示踪技术和光谱检测或许能够为这一研究提供简单有效的途径.

如前文所述, 目前能够形成 Bijel 结构的体系有限, 并非所有不相容的液体都能够在胶体颗粒的稳定下形成 Bijel 结构. 两种液体要达到什么样的条件才能够形成稳定的 Bijel 结构是一个令人困惑的问题. 这其中涉及很多的变量, 比如液体的极性、黏度、密度、介电常数、表面张力等. 目前已经清楚的是, 如果两种液体的密度差别较大, 那么即便形成了 Bijel 结构, 密度大的液体也有可能较快发生沉降, 导致相分离. 其他的因素, 尤其是黏度的作用, 将是非常值得研究的课题. 我们相信即便有胶体颗粒的保护, 低黏度的液体更容易回缩成球形液滴, 很难形成长久稳定的各向异性结构, 只有黏度较高的液体才有利于 Bijel 的形成. 我们目前正在进行的一项工作就是探究黏度(或黏度比)对二元液体体系最终形态的影响.

现阶段, 我们已经开启了 Bijel 成果转化的第一步, 希望能够找到它在化妆品领域中的应用. 传统的“水包油”或“油包水”结构不利于某些有效成分的运输和释放, 而 Bijel 却能够从根本上解决这一难题, 使亲油性和亲水性物质都能得到畅通的运输, 充分的反应, 合理的释放, 有效的利用. 希望在

不久的将来, Bijel 能够真正融入日常生活, 为人类带来便利.

感谢英国爱丁堡大学 Paul Clegg 博士提出的写作意见, 以及南京工业大学蔡栋宇博士的讨论.

## 参考文献

- [1] Torquato S 2002 *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties* (New York: Springer)
- [2] Larson R G 1999 *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford: Oxford University Press) pp261–440
- [3] Herzig E M, White K A, Schofield A B, Poon W C K, Clegg P S 2007 *Nat. Mater.* **6** 966
- [4] Lazo N D B, Scott C E 2001 *Polymer* **42** 4219
- [5] Stratford K, Adhikari R, Pagonabarraga I, Desplat J C, Cates M E 2005 *Science* **309** 2198
- [6] Lefebure S, Ménager C, Cabuil V, Assenheimer M, Gallet F, Flament C 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 2733
- [7] Binks B P 2002 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7** 21
- [8] Binks B P, Horozov T S 2006 *Colloidal Particles at Liquid Interfaces* (Cambridge: Cambridge University Press) p518
- [9] Binks B P, Clint J H, Whitby C P 2005 *Langmuir* **21** 5307
- [10] Arditty S, Schmitt V, Giermanska-Kahn J, Leal-Calderon F 2004 *J. Colloid Interface Sci.* **275** 659
- [11] Liu A J, Nagel S R 1998 *Nature* **396** 21
- [12] Cui M, Emrick T, Russell T P 2013 *Science* **342** 460
- [13] Vandebriel S, Vermant J, Moldenaers P 2010 *Soft Matter* **6** 3353
- [14] Dickinson E, van Vliet T 2003 *Food Colloids, Biopolymers and Materials* (Cambridge: Royal Society of Chemistry) p68
- [15] Williams P A, Phillips G O 2004 *Gums and Stabilisers for the Food Industry* (Cambridge: Royal Society of Chemistry) p394
- [16] Pickering S U 1907 *J. Chem. Soc. Trans.* **91** 2001
- [17] Friberg S E, Friberg S H 2013 *Encyclopedia of Colloid and Interface Science* (Berlin: Springer Berlin Heidelberg) pp366–414
- [18] Clegg P S, Tavecchi J W, Wilde P J 2016 *Soft Matter* **12** 998
- [19] Binks B P, Tyowua A T 2016 *Soft Matter* **12** 876
- [20] Pang X, Wan C, Wang M, Lin Z 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 5524
- [21] Nisisako T 2016 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **25** 1
- [22] Ge L, Li X, Friberg S E, Guo R 2016 *Colloid Polym. Sci.* **294** 1815
- [23] Zarzar L D, Sresht V, Sletten E M, Kalow J A, Blankschtein D, Swager T M 2015 *Nature* **518** 520
- [24] Bécu L, Benyahia L 2009 *Langmuir* **25** 6678
- [25] Mulligan M K, Rothstein J P 2011 *Langmuir* **27** 9760
- [26] Chew C H, Li T D, Gan L H, Quek C H, Gan L M 1998 *Langmuir* **14** 6068
- [27] Miller W Lash, McPherson R H 1908 *J. Phys. Chem.* **12** 706
- [28] Debenedetti P G 1996 *Metastable Liquids* (New Jersey: Princeton University Press)
- [29] Bray A J 1994 *Adv. Phys.* **43** 357
- [30] Kendon V M, Cates M E, Pagonabarraga I, Desplat J C, Bladon P 2001 *J. Fluid Mech.* **440** 147
- [31] Herzig, Eva M 2008 *Ph. D. Dissertation* (Edinburgh: The University of Edinburgh)
- [32] Reeves M, Brown A T, Schofield A B, Cates M E, Thijssen J H J 2015 *Phys. Rev. E* **92** 032308
- [33] White K A, Schofield A B, Binks B P, Clegg P S 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 494223
- [34] White K A, Schofield A B, Wormald P, Tavecchi J W, Binks B P, Clegg P S 2011 *J. Colloid Interface Sci.* **359** 126
- [35] Haase M F, Stebe K J, Lee D 2015 *Adv. Mater.* **27** 7065
- [36] Tavecchi J W, Thijssen J H, Schofield A B, Clegg P S 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2020
- [37] Cai D, Clegg P S 2015 *Chem. Commun.* **51** 16984
- [38] Haase M F, Sharifi-Mood N, Lee D, Stebe K J 2016 *ACS Nano* **10** 6338
- [39] Cates M E, Clegg P S 2008 *Soft Matter* **4** 2132
- [40] Kim E, Stratford K, Cates M E 2010 *Langmuir* **26** 7928
- [41] Sanz E, White K A, Clegg P S, Cates M E 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 255502
- [42] Jansen F, Harting J 2011 *Phys. Rev. E* **83** 046707
- [43] Bai L, Fruehwirth J W, Cheng X, Macosko C W 2015 *Soft Matter* **11** 5282
- [44] Hijnen N, Cai D, Clegg P S 2015 *Soft Matter* **11** 4351
- [45] Lee M N, Thijssen J H, Witt J A, Clegg P S, Mohraz A 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 417
- [46] Witt J A, Mumm D R, Mohraz A 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 1000
- [47] Cai D, Richter F H, Thijssen J, Bruce P G, Clegg P 2018 *Mater. Horiz.* DOI: 101039/C7MH01038A
- [48] Chung H J, Ohno K, Fukuda T, Composto R J 2005 *Nano Lett.* **5** 1878
- [49] Chung H J, Ohno K, Fukuda T, Composto R J 2007 *Macromolecules* **40** 384
- [50] Clegg P S 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 113101
- [51] Cai D, Clegg P S, Li T, Rumble K A, Tavecchi J W 2017 *Soft Matter* **13** 4824
- [52] Huang C, Forth J, Wang W, Hong K, Smith G S, Helms B A, Russell T P 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1060

## INVITED REVIEW

# Research progress of bicontinuous interfacially jammed emulsion gel (Bijel)\*

Li Tao<sup>†</sup> Chen Ke Jure Dobnikar

(Key Laboratory of Soft Matter Physics, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

( Received 1 March 2018; revised manuscript received 21 March 2018 )

## Abstract

In 2005, a bicontinuous arrangement of domains was explored by large-scale computer simulations. In a binary liquid host, the behaviors of neutrally wetting particles were simulated following an instantaneous quench into the demixed region. As the two mutually immiscible liquids phase separate, particles can be swept up by the freshly created interface and jam together as the domains coarsen, forming a particle-stabilized interface between two continuous liquid phases. This type of material is known as “bicontinuous interfacially jammed emulsion gel” (Bijel), and has been demonstrated experimentally using water-lutidine mixture in 2007. It is believed that Bijels have rich potential applications in diverse areas including healthcare, food, energy and reaction engineering due to their unique structural, mechanical and transport properties.

As a new class of soft materials, Bijels have received great attention in recent years, and have been developed by using different liquids and non-spherical particles. However, a wide gap remains between the experimental systems and the industrial applications. This short review will critically assess current progress of Bijels and relevant studies including the attempts and challenges to use them in industry; the creation of Bijels by direct mixing at room temperature will be highlighted specifically.

Chapter 1 presents the theoretical background. For binary-liquid systems containing dispersed colloidal particles, arrested composites can be created via the stabilization of convoluted fluid-fluid interfaces. Based on this, different morphologies of Pickering emulsions would be obtained. Chapter 2 first focuses on some complex emulsions, including Janus droplets and multiple emulsions, and then induces the bi-continuous structures. Such structures were originally formed through spinodal decomposition, which catches the phase demixing of an initially single-phase liquid mixture containing a colloidal suspension, and normally needs to control the temperature carefully. In Chapter 3, the mechanism of spinodal decomposition is presented. Chapter 4 shows some recent research progress of Bijels, including the studies with different liquid systems, nonspherical particles and some chemical property measurements. This chapter also summarizes the challenges in using Bijels in industry. In Chapter 5, a new method of creating Bijels by direct mixing at room temperature is demonstrated. This method simply needs high viscosity liquids, nanoparticles and a surfactant; it not only bridges the gap between conventional Bijel production (see Chapter 3) and that of particle stabilized bicontinuous structures using bulk polymers, but also bypasses the careful particle modification and phase separation steps for conventional Bijels. In Chapter 6 some conclusions are drawn and a general outlook is also provided.

**Keywords:** Bijel, liquid-liquid interfaces, colloids, self-assembly

**PACS:** 47.57.-s, 81.05.-t, 82.70.Dd, 64.75.Yz

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180371

\* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2017 M620946) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474327).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [litao444@iphy.ac.cn](mailto:litao444@iphy.ac.cn)