

文章编号: 1007-8827(2005)03-0278-08

# 碳质中间相形成机理研究

李同起, 王成扬

(天津大学化工学院 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要:** 碳质中间相是制备高性能炭材料制品的优质前驱体, 其产品已在高性能复合材料、超高功率石墨电极和二次锂离子电池用负极材料等方面得到了成功应用。碳质中间相产品的结构复杂、形态各异, 造成了生产这些产品涉及的原料和处理过程的多样化。为了分析和预测一定条件下获得的碳质中间相产品的性能, 进而确定其具体的用途, 需要弄清碳质中间相的形成机理。通过系统地探讨碳质中间相的形成过程, 对以往文献中的解释给予了归纳和分析。分析认为传统解释中存在许多不合理的地方, 不能对一些现象给予合理的解释; “微域构筑”理论在传统解释的基础上有了很大进步, 但由于该理论中引入了实际上并不存在的片层微晶单元而使其存在缺陷; “颗粒基本单元构筑”理论摒弃了以上两种理论中的不合理成分, 能够对碳质中间相的形成过程进行很好的解释。此外, 对“颗粒基本单元构筑”理论的一些应用也进行了讨论。

**关键词:** 碳质中间相; 形成机理; 基本单元构筑

**中图分类号:** TQ 127.1 **文献标识码:** A

## 1 前言

碳质中间相是重质芳香烃类物质(主要为一些混合物如沥青、重质油等)在热处理过程中生成的一种向列型液晶物质, 是一种生产炭素制品的优良前驱体, 已在诸如中间相炭微球(Mesocarbon Microbeads, MCMB)、中间相沥青基碳纤维(MP-fiber)、针状焦(Needle coke)等方面获得了较好的工业化应用<sup>[1-4]</sup>。近年来, 在利用中间相沥青制备具有导热性能和导电性能可控的泡沫炭方面又获得了突破, 制得的泡沫炭同时具有优良的抗冲击和耐火特性, 在许多领域都具有良好的适用性。同时, 又由于炭材料本身的耐化学腐蚀性、较小的热膨胀系数等特点, 使得这种泡沫材料表现出了其他材料无法比拟的优点而受到了人们的重视<sup>[5-10]</sup>。碳质中间相产品的形态多样, 可以为球形、纤维状、泡沫状或无定形等形状, 同时, 其内部结构也变化多样, 仅就中间相沥青基碳纤维这一产品而言就可以有多种不同的断面结构(如辐射状、同心圆状、皮心状、无规则状等)<sup>[11-16]</sup>。碳质中间相产品的这些差异可以通过控制调整中间相的原料、制备条件以及后续加工工艺来实现。为了合理控制碳质中间相产品的形态和

结构, 就需要弄清碳质中间相的分子结构、中间相的形成过程和外界条件对中间相形成过程的影响, 即需要对碳质中间相的形成机理给予充分的认识。

碳质中间相形成机理的研究基本上可以分为三个阶段: 第一阶段主要为人们对碳质中间相形成的唯象学解释, 这个阶段跨越了碳质中间相研究的大部分时期, 此处称之为碳质中间相的传统形成机理; 第二个阶段为日本学者 I. Mochida 等人对传统形成机理的改进, 提出了碳质中间相的形成和发展是不同结构之间的连续构筑, 而不是小球体之间插入融并的结果, 我们称之为“微域构筑”理论; 第三阶段为笔者对碳质中间相形成过程的最新解释, 摒弃了第二阶段解释中的不合理成分, 提出了“颗粒基本单元构筑”理论。本文将对碳质中间相形成和发展这三个阶段的解释给予较详细的讨论, 同时也对“颗粒基本单元构筑”理论的一些应用进行了探讨。

## 2 碳质中间相分子结构特征

碳质中间相分子是多环芳香烃分子热缩聚的产物, 具有片层状外形, 但对于不同原料制得的中间相, 其分子构型略有不同。图1给出了三种不同沥青原料制得的中间相沥青分子的典型结构模

收稿日期: 2005-06-26; 修回日期: 2005-08-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(50172034)

通讯作者: 王成扬, Tel: +86-22-27406183, Fax: +86-22-27472656, E-mail: cywang@tju.edu.cn

作者简介: 李同起(1977-), 河北景县人, 博士研究生, 主要从事碳质中间相形成机理与具体应用的研究。E-mail: leekey@eyou.cn

型<sup>[17-19]</sup>。三种中间相分子均为片层分子,其中煤系中间相沥青分子接近圆盘状,且支链和侧链较少且短,而石油系中间相沥青分子一般具有较多的支链或侧链,虽然其相对于萘系中间相沥青分子更接近圆盘形,但其平面度较差;对萘系中间相沥青而言,

其分子形状为棒状(Rod-like)。中间相分子的形状是其形成向列型碳质液晶的一个重要因素,正如下面将讨论的那样,中间相分子特殊的二维性(较大的半径/厚度比)造成了球形或鳞状中间相构筑单元的形成。

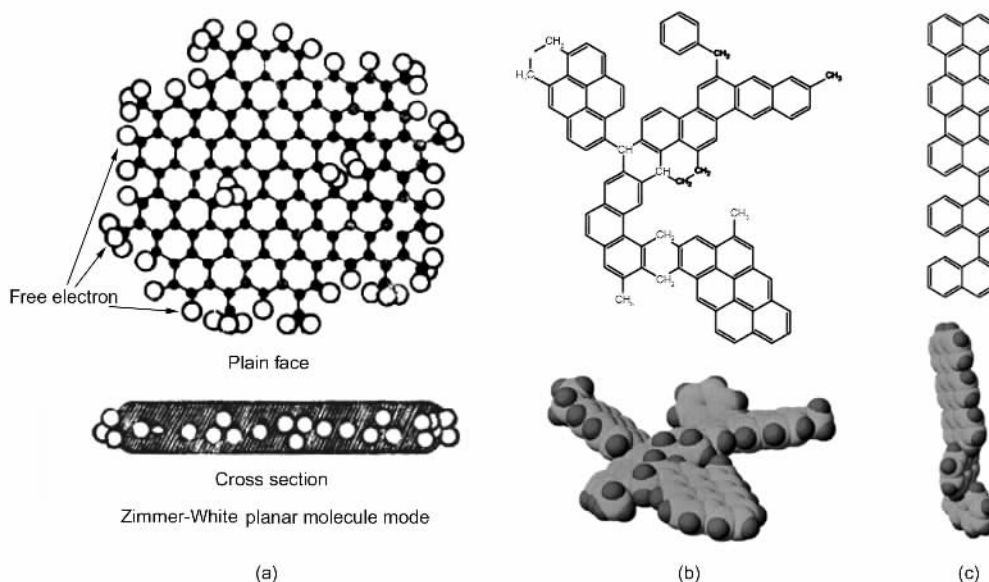


图1 碳质中间相的典型聚芳烃分子模型 (a)煤系中间相沥青分子<sup>[12]</sup>, (b)石油系中间相沥青分子<sup>[13]</sup>, (c)萘系中间相沥青分子<sup>[14]</sup>

Fig. 1 Models for polyaromatic hydrocarbon molecules in carbonaceous mesophase. (a) Coal tar pitch derived mesogens, (b) Petroleum pitch or residue derived mesogens and (c) Naphthalene pitch derived mesogens

对于特定的一种碳质中间相,其不同分子的形状具有一定的相似性,但分子大小却存在着较宽的分布。对在强有机溶剂(如喹啉、吡啶等)中具有不同溶解能力的碳质中间相而言,它们的中间相分子形状和大小也不同。难溶的中间相,其分子量分布靠近大分子量一端,且含有的支链往往较少。以含有一定喹啉不溶物的沥青为原料制得的碳质中间相具有这些特征,而对于在强有机溶剂中具有较大溶解能力的中间相而言,其分子量分布则主要集中在中小分子量附近,且支链的存在更促进了它们在溶剂中的溶解。以不含喹啉不溶物的石油沥青、重质油或萘系沥青为原料获得的中间相沥青具有这些特征。

### 3 碳质中间相形成过程的传统解释

在碳质中间相研究的早期以至中期,研究者们认为碳质中间相的大致形成过程为<sup>[15,16]</sup>:沥青分子在热作用下长大形成层积体,然后由这些层积体吸收各向同性的母液长大。当中间相球体继续长大时,球体之间片层分子相互插入,进而融合形成更大

的球体。当球体的尺寸大到一定程度时,由于表面张力不能维持球体形状而发生球体的解体变形,进而形成体中间相。其形成过程可用图2来表示<sup>[20,21]</sup>。

由图2中给出的中间相形成过程可以看出,热缩聚促成了沥青分子缩合长大形成大平面芳香分子,这些大片层分子取向层积后在表面张力的作用下变成小球体,即形成中间相进一步发展的核。这些球形核物质吸收沥青中的分子后长大,形成的中间相球体一般具有“地球仪”型结构(简作B-T结构)。当中间相球体长到一定尺寸后,球体间相遇融并形成大的球体。大球体之间继续相遇融并,直至内部结构紊乱,最后球体解体形成体中间相和半焦物质。王茂章<sup>[21]</sup>对沥青分子的热缩聚过程给予了讨论,认为存在如图3所示的液相炭化反应过程。

图2所示的中间相形成过程虽然大致描述了碳质中间相的形成过程,但实际上存在如下问题:

(1)对球体长大的过程解释为小球体吸收母液分子,解释含混;

(2)认为球体的长大是靠小球体之间片层的相互插入。我们知道,中间相球体在形成过程中会有相当多的小分子物质被夹杂到球体中,这些小分子物质填充在大片层分子之间。不同球体片层间的相互插入所需的能量一定特别高,以至于不可能实现。

(3)认为大球体的相互融并对球体的长大起了重要的作用。如果球体是靠大球体之间的相互融并而长大的话,那么大球体的数量就应该越来越少,而实验中(尤其是非均相成核中间相形成过程中)往往观察不到这种现象。

(4)研究发现匀相体系中生成的碳质中间相的一些过程类似于图2所示的过程,球体长大过程中存在球体的融并现象,其在各阶段的偏振光显微照片如图4(I)所示,但随着研究的深入,发现非均相成核中间相球体长大过程中没有发现有明显的球体融并现象,只是在形成体中间相时直接融并,如图4(II)所示。

因此,上述对碳质中间相形成机理的解释不能很好地阐明中间相的形成和发展过程。

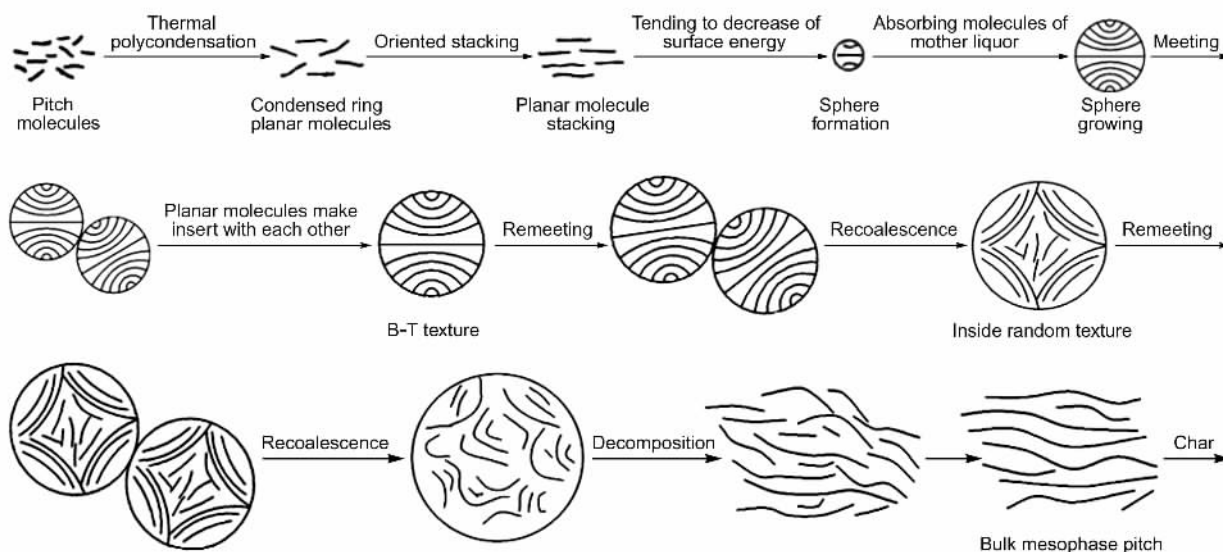


图2 碳质中间相形成和发展的传统解释示意图<sup>[15,16]</sup>

Fig. 2 Traditional explanation of carbonaceous mesophase formation and development

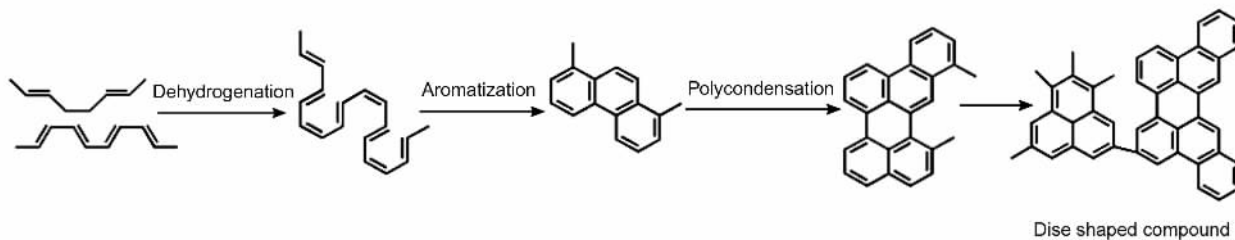


图3 液相炭化过程中碳质中间相分子的形成、发展过程

Fig. 3 Formation and growth of carbonaceous mesophase mesogens during liquid carbonization

#### 4 碳质中间相形成的“微域构筑”理论

鉴于碳质中间相形成过程的传统解释中存在许多不合理的地方,日本学者 I. Mochida 等人<sup>[22]</sup>提出了“微域构筑”理论,他们认为碳质中间相的形成过程是先形成具有规则形状的片状分子堆积单元,然后由片状分子堆积单元构成球形的微域,再由微域

堆积成中间相球体的过程,如图5所示。

I. Mochida 等人提出的“微域构筑”理论认为中间相形成过程中先形成微域单元,再由微域单元构筑中间相球体,从而避开了球体片层之间相互插入而长大的不合理解释,可以同时有效地解释两种不同成核方式中间相的形成过程。另外,这种机理还可以合理地解释中间相球体连续长大的现象,对成功解释碳质中间相的形成过程具有很大作用。

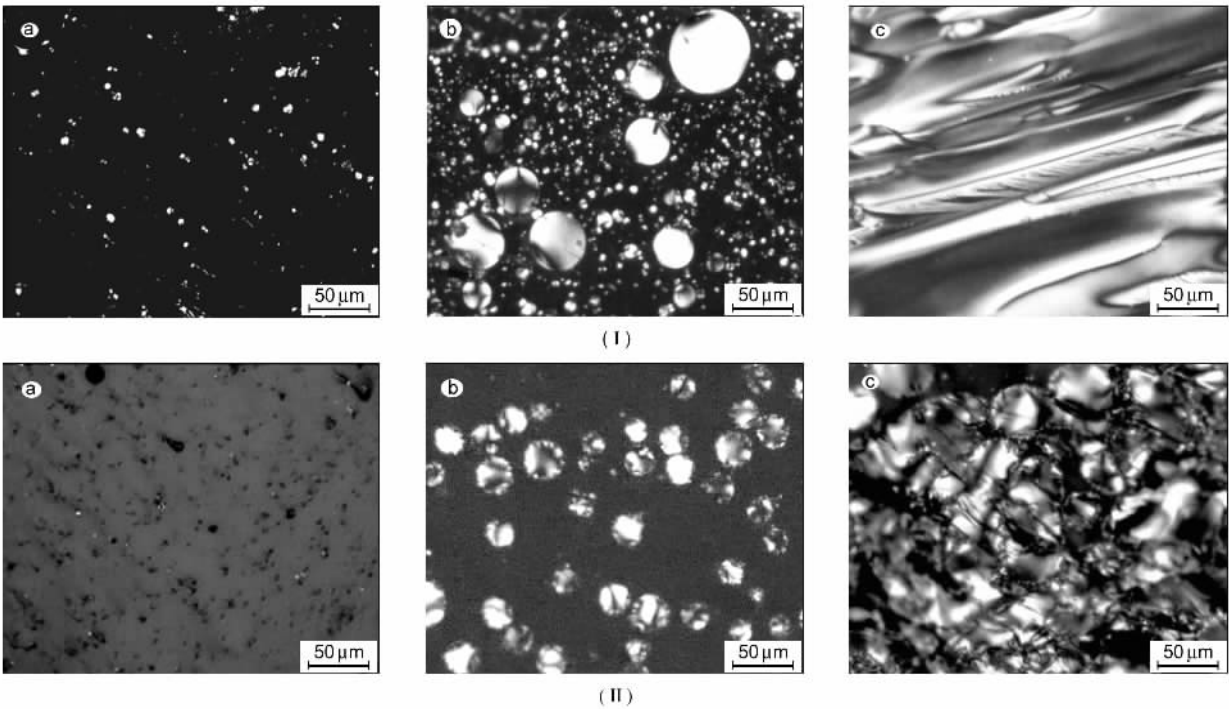


图 4 碳质中间相的形成和发展过程 ( a )成核过程 , ( b )球体长大 , ( c )球体融并后形成体中间相  
Fig. 4 Formation and development of carbonaceous mesophase. ( a )Nucleation , ( b )Growth of spherical mesophase and  
( c )Bulk mesophase formed after coalescence of mesophase spheres

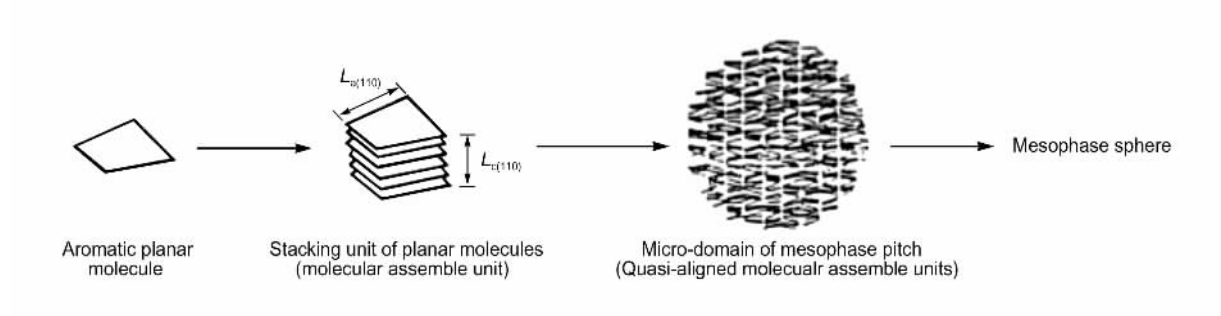


图 5 I. Mochida 等人提出的“微域构筑”中间相形成机理  
Fig. 5 Microdomain building process of carbonaceous mesophase brought forward by I. Mochida I et al

5 碳质中间相形成的“颗粒单元基本构筑”理论

由图 5 可知“微域构筑”理论中引入了实际上并不存在的片状分子堆积单元(即规则微晶),而使得该理论也存在不足。(笔者考虑,规则微晶单元的引入可能源于他们对 X 射线衍射分析所反映的微晶结构的误解,我们知道 X 射线衍射分析所反映的微晶结构是对材料微观结构进行平均的结果,实际上并不存在这些微晶。)

笔者<sup>[23]</sup>在研究了非均相成核中间相形成的基础上,对中间相形成过程的解释作了进一步修正,提

出了含有一定喹啉不溶物的煤焦油沥青中间相形成的“球形基本单元构筑”(Building from Spherical Basic Units,BSBU)理论,即中间相形成和发展过程是三级结构的连续构筑:先由小芳香分子缩聚形成大平面片层分子(一级结构),再由大平面片层分子层积形成球形的中间相构筑单元,然后由这些构筑单元直接堆积形成中间相球体,如图 6 所示。为了能把该理论更好地适用于具有不同分子构型的其他原料,此处把该理论进一步扩展为“粒状基本单元构筑”(Building from Granular Basic Units,BGBU)理论,即构成中间相的基本单元不局限为球形体,可以为其他形状的颗粒。

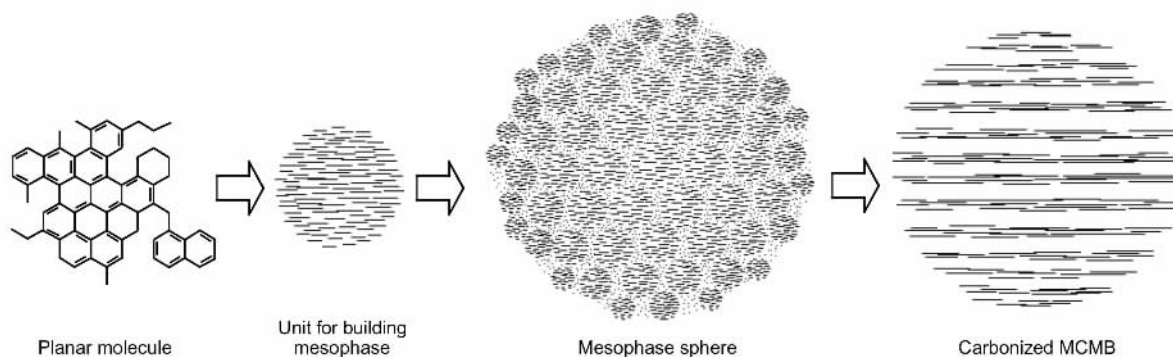


图 6 碳质中间相形成的 BGBU 过程

Fig. 6 BGBU formation process of carbonaceous mesophase

结合以前的研究结果,利用 BGBU 理论对碳质中间相的形成过程作较详细的解释如下:

原料沥青的芳香分子在加热过程中发生脱氢、断链、缩合、聚合等反应,总体效果使得芳香分子不断长大,且其平面度也变大。当分子尺寸大到一定程度时,芳香分子就会在片层间离域非共价大  $\pi$ - $\pi$  键的作用下堆积起来,形成中间相构筑单元。在中间相形成初期,这些构筑单元充当了中间相进一步生长的核。随着热处理的深入,构筑单元逐渐出现,这些后续生成的构筑单元就会堆积到中间相的核上形成中间相球体。中间相球体的长大过程是不断形成的构筑单元连续堆积的过程,从而使得球体连续长大,这与实验中观察到的现象一致<sup>[23]</sup>。上述解释也反过来说明了球体间融并长大的不合理解释,因为,如果球体是靠融并长大的话,那么长大过程中球体尺寸会出现不连续性,而实验中往往观察不到这种情况。当球体之间靠近,且接触的时间较长时,后续堆积到球体上的构筑单元会把球体连接起来,同时球体接触的部分也会发生分子间的化学键合,使得球体表现为融并。对于具有较好流动性的中间相球体,还会发生球体内部的分子重排,形成融并体,进而形成体中间相。体系的黏度往往是控制构筑单元形成和球体构筑过程的一个重要因素,同时它也控制了球体之间能否接触和接触时间长短。因此,黏度是影响中间相形成和发展的一个非常重要的因素。

从碳质中间相形成过程来看,化学反应和物理作用在中间相形成和发展的不同阶段分别起了不同的作用:在中间相形成初期(即成核阶段),由于芳香分子很小,分子间的大  $\pi$ - $\pi$  键还很弱,使得物理的分子堆积作用很弱,而在热作用下,芳香分子的脱氢缩合聚合作用使得分子不断长大。因此,在这个

阶段化学作用占主要地位。在中间相发展初期和中期(主要指球形中间相生成和长大阶段),芳香分子已长大成为具有一定尺寸的平面片层分子,分子间作用力明显增大,而使得分子间相互层积起来,形成中间相构筑单元,构筑单元堆积进而形成中间相球体,这个过程为分子的物理排列和调整过程,并且小分子物质从反应体系的物理逸出也为大芳香分子之间的接触创造了条件。与此同时,体系内的小分子继续缩聚长大形成中间相分子,从而表现为化学反应也频繁发生。另外,中间相球体内部的片层分子也不断缩聚长大<sup>[24]</sup>。总体看来,碳质中间相发展的初期和中期表现为化学反应和物理调整的联合作用,形成具有内部大分子有序层积的碳质中间相球体。在碳质中间相发展后期(主要指中间相球体解体、体中间相形成和半焦的形成阶段),由于体系中高反应活性分子的缩合聚合作用基本停止,化学作用虽然在一定程度上存在,但已不明显;同时,由于体系的黏度增大,使得分子之间的层积和调整作用都变得较弱。因此,这个过程表现为化学反应和物理调整的弱联合作用。

## 6 BGBU 理论的应用

### 6.1 原料沥青中喹啉不溶物对中间相形成和发展的作用

研究表明,制备碳质中间相的原料沥青中喹啉不溶物的多少对中间相的形成和发展起很重要的作用,它的存在造成了中间相球体形成的滞后<sup>[25]</sup>,形成的球体大小比较均匀,且球体往往为喹啉不溶物<sup>[26]</sup>,很难进一步融并形成良好的广域体中间相。虽然研究结果在一定程度上达成了以上共识,但目前为止,研究者们关于喹啉不溶物对中间相的成

核是否具有促进作用仍存在争议<sup>[27, 28]</sup>。实际上,由BGBU理论可知,碳质中间相形成初期要先形成亚微米的球核(与后续生成的构筑单元相似)。由于喹啉不溶物(至少一部分喹啉不溶物)的尺寸和性质类似于这些核物质<sup>[23, 26]</sup>,因此,成核过程中会把这些喹啉不溶物充当中间相形成的核;另一方面,喹啉不溶物充当核物质也符合中间相形成时体系能量降低的要求<sup>[29]</sup>,从而增加了中间相在形成初期的球体数量<sup>[25]</sup>。由于在单位时间内生成的中间相构筑单元的数量由原料和反应体系的条件决定,而与中间相球核的数量无关,因此含有喹啉不溶物的原料在一定反应条件下制备中间相球体时,由于球体数量的增加而使得球体的生长比较缓慢。

## 6.2 对中间相炭微球表面颗粒或粒状突起的解释

中间相炭微球的表面往往被一些颗粒或粒状突起所覆盖<sup>[23, 26, 30]</sup>,如图7所示。从碳质中间相研究的开创性工作<sup>[31]</sup>以来,研究者们一直认为中间相炭

微球表面的颗粒或粒状突起是原料中的喹啉不溶物在中间相球体形成过程中聚集在球体表面的结果。然而,这种解释却存在如下问题:如果原料中的喹啉不溶物在中间相球体形成过程中聚集在球体的表面上,那么这些颗粒必然没有充当中间相形成的核物质,那它们对中间相的成核没有贡献,或者说它们对中间相球体的形成是“惰性的”。既然这些颗粒在球体长大过程中一直保持在球体表面,那么它们对球体的生长也没有贡献。问题是既然这些颗粒对球体的成核和生长都没有贡献,那么是什么作用力使得这些颗粒聚集到球核上?形成的中间相球体又是如何绕过这些密集的“惰性”颗粒而获得母液中的构筑单元的呢?另外,由不含喹啉不溶物的沥青中获得的中间相球体,如萘系沥青系中间相炭微球(如图7(a)和(b)所示),其表面也被许多颗粒所覆盖,这些颗粒无法解释为原料中的喹啉不溶物。从以上疑问可以看出,传统的解释不合理。

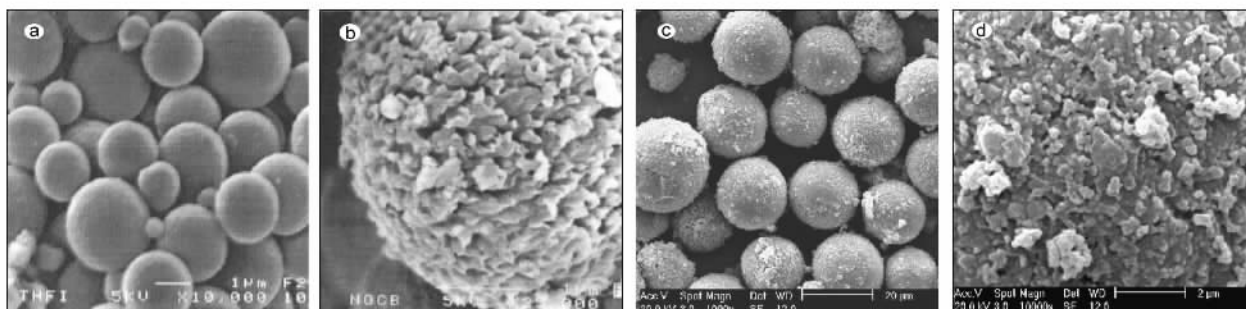


图7 不同原料制得的中间相炭微球(MCMB)的形态和表面特征(a)和(b)萘系沥青-MCMB<sup>[30]</sup>, (c)和(d)含有较多QI的煤焦油沥青-MCMB<sup>[23]</sup>, (b)和(d)为球体的表面放大SEM照片

Fig. 7 Morphologies of MCMB prepared from different raw materials (a) and (b) naphthalene pitch-derived MCMB, (c) and (d) MCMB derived from a coal tar pitch with a relative high amount of QI, (b) and (d) are the SEM micrographs of MCMB surfaces

利用BGBU理论就可以很容易地把这些颗粒解释为中间相球体形成的构筑单元。既然中间相形成是颗粒基本单元构筑的结果,那么在用溶剂从热处理沥青中洗出中间相炭微球的过程中,小分子物质被溶解除去,而具有难溶大分子的构筑单元则显露出来。不难想象,在洗出中间相炭微球的过程中一定在母液中洗出一定量的难溶构筑单元,而文献<sup>[23, 26]</sup>中已成功分离得到了这些物质。

## 6.3 不同尺寸物理添加剂对中间相形成和发展的预测

由BGBU理论可以推测,在碳质中间相能够形成的反应体系条件下,在体系中加入固体颗粒物质势必会干扰中间相球体的形成和长大。例如,具有和构筑单元相似(包括尺寸、性质等)的固体颗粒可

能会充当中间相的构筑单元而被包覆到中间相球体中,而由于其类似于构筑单元的特征,它们不会改变中间相球体的内部结构。但如果固体颗粒的尺寸较大,形成的中间相球体可能会改变其球体的外形,同时其内部结构也会发生改变。笔者的一些研究已证明了上述推断<sup>[16, 23, 24, 26]</sup>。

## 参考文献

- [1] 李凯, 栾志强. 中间相沥青基炭泡沫[J]. 新型炭材料, 2004, 19(1): 77-78.  
(LI Kai, LUAN Zhi-qiang. Pitch-based carbon foam[J]. New Carbon Materials, 2004, 19(1): 77-78.)
- [2] 王成扬, 李明伟, 郑嘉明, 等. 中间相沥青熔融纺制异形纤维的研究[J]. 新型炭材料, 2003, 18(1): 10-14.

- ( WANG Cheng-yang, LI Ming-wei, ZHENG Jia-ming, *et al.* Melt-spinning of non-circular fibers from mesophase pitches[ J ]. *New Carbon Materials*, 2003, **18**( 1 ): 10-14. )
- [ 3 ] 芦时林, Rand B. 高导热大直径中间相沥青碳纤维的研制及结构表征[ J ]. *新型炭材料*, 2000, **15**( 1 ): 1-5.
- ( LU Shi-lin, Rand B. Large diameter carbon filaments from mesophase pitch for thermal management applications[ J ]. *New Carbon Materials*, 2000, **15**( 1 ): 1-5. )
- [ 4 ] 李宝华, 吕永根, 凌立成, 等. 中间相炭微球用作锂离子电池阳极的充放电性能研究[ J ]. *新型炭材料*, 1999, **14**( 4 ): 28-33.
- ( LI Bao-hua, LU Yong-gen, LING Li-cheng, *et al.* Charge-discharge properties of mesocarbon microbeads for the anodes of lithium ion batteries[ J ]. *New Carbon Materials*, 1999, **14**( 4 ): 28-33. )
- [ 5 ] Klett J W, McMillan A D, Gallego N C, *et al.* Effects of heat treatment conditions on the thermal properties of mesophase pitch-derived graphitic foams[ J ]. *Carbon*, 2004, **42**: 1849-1852.
- [ 6 ] Griffith G. Carbon foam: A next-generation structural material, industrial heating, 2002[ EB/OL ]. [http://www.industrialheating.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP\\_Features\\_Item/0\\_2832\\_87444\\_00.html](http://www.industrialheating.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP_Features_Item/0_2832_87444_00.html). Added in August, 2004.
- [ 7 ] Mehta R, Anderson D P, Hager J W. Graphitic open-celled carbon foams: processing and characterization[ J ]. *Carbon*, 2003, **41**: 2174-2176.
- [ 8 ] Gallego N C, Klett J W. Carbon foams for thermal management[ J ]. *Carbon*, 2003, **41**: 1461-1466.
- [ 9 ] Klett J, Hardy R, Romine E, *et al.* High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties[ J ]. *Carbon*, 2000, **38**: 953-973.
- [ 10 ] Umamoto K, Saito S, Berber S, *et al.* Carbon foam: Spanning the phase space between graphite and diamond[ Z ]. *Physical Review B*, **64**: 193409-1-3.
- [ 11 ] Robinson K E, Edie D D. Microstructure and texture of pitch-based ribbon fibers for thermal management[ J ]. *Carbon*, 1996, **34**( 1 ): 13-36.
- [ 12 ] Mochida I, Yoon S H, Takano N, *et al.* Microstructure of mesophase pitch-based carbon fiber and its control[ J ]. *Carbon*, 1996, **34**( 8 ): 941-956.
- [ 13 ] Wang C Y, Li M W, Wu Y L, *et al.* Preparation and microstructure of hollow mesophase pitch-based carbon fibers[ J ]. *Carbon*, 1998, **36**( 12 ): 1749-1754.
- [ 14 ] Lü Y Y, Wu D, Zha Q F, *et al.* Skin-core structure in mesophase pitch-based carbon fibers: causes and prevention[ J ]. *Carbon*, 1998, **36**( 12 ): 1719-1724.
- [ 15 ] 王成扬, 李明伟, 郭崇涛, 等. 不同形状中间相沥青碳纤维的横断面结构[ J ]. *材料研究学报*, 2000, **14**( 4 ): 431-437.
- ( WANG Cheng-yang, LI Ming-wei, GUO Chong-tao, *et al.* Cross-sectional texture of mesophase pitch-based carbon fiber with different shapes[ J ]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2000, **14**( 4 ): 431-437. )
- [ 16 ] 王成扬, 姜卉, 李鹏, 等. 原生 QI 成核中间相炭微球的结构[ J ]. *新型炭材料*, 2000, **15**( 4 ): 9-12.
- ( WANG Cheng-yang, JIANG Hui, LI Peng, *et al.* Structure of mesocarbon microbeads formed with original QI as seed crystals[ J ]. *New Carbon Materials*, 2000, **15**( 4 ): 9-12. )
- [ 17 ] Zimmer J E, White J L. Disclination structure in carbonaceous mesophase and graphite[ Z ]. *Aerospace Report*, 1976. 1-5.
- [ 18 ] Fitzer E. Carbon Fibers and Their Composites[ M ]. New York: Springer-Verlag, 1985.
- [ 19 ] Mochida I, Shimizu K, Korai Y, *et al.* Preparation of mesophase pitch from aromatic hydrocarbons by the aid of HF/BF<sub>3</sub>[ J ]. *Carbon*, 1990, **28**( 2-3 ): 311-319.
- [ 20 ] 张家埭. 碳材料工程基础[ M ]. 北京: 冶金工业出版社, 1992. 87-125.
- ( ZHANG Jia-dai. Foundation of Carbon Materials Engineering[ M ]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992. 77-125. )
- [ 21 ] 王茂章. 有机化合物的液相炭化化学[ J ]. *化学通报*, 1990( 12 ): 22-28, 44.
- ( WANG Mao-zhang. Chemistry of liquid phase carbonization of organic compounds[ J ]. *Chemistry*, 1990( 12 ): 22-28, 44. )
- [ 22 ] Yoon S H, Korai Y, Mochida I. Axial nano-scale microstructures in graphitized fibers inherited from liquid crystal mesophase pitch[ J ]. *Carbon*, 1996, **34**( 1 ): 83-88.
- [ 23 ] 李同起, 王成扬, 郑嘉明, 等. 非均相成核中间相炭微球的形成过程及其结构演变[ J ]. *新型炭材料*, 2004, **19**( 4 ): 281-288.
- ( LI Tong-qi, WANG Cheng-yang, ZHENG Jia-ming, *et al.* Formation of MCMB through heterogeneous nucleation and the development of their structures[ J ]. *New Carbon Materials*, 2004, **19**( 4 ): 281-288. )
- [ 24 ] 李同起, 王成扬, 刘秀军, 等. 中间相炭微球之碳层结构随温度演变的扫描电子显微镜分析[ J ]. *科学通报*, 2004, **49**( 7 ): 633-638.
- ( LI Tong-qi, WANG Cheng-yang, LIU Xiu-jun, *et al.* SEM analysis of the changes of carbon layer structure of mesocarbon microbeads heat-treated at different temperatures[ J ]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, **49**( 7 ): 633-638. )
- [ 25 ] Moriyama R, Hayashi J-i, Chiba T. Effects of quinoline-insoluble particles on the elemental processes of mesophase sphere formation[ J ]. *Carbon*, 2004, **42**: 2443-2449.
- [ 26 ] 李同起, 王成扬, 刘秀军, 等. 鳞片石墨对中间相炭微球结构的影响[ J ]. *新型炭材料*, 2002, **17**( 4 ): 1-6.
- ( LI Tong-qi, WANG Cheng-yang, LIU Xiu-jun, *et al.* Influence of flake-like graphite on the microtexture of mesocarbon microbeads[ J ]. *New Carbon Materials*, 2002, **17**( 4 ): 1-6. )
- [ 27 ] Tillmanns H, Pietzka G, Pauls H. Influence of the quinoline-insoluble matter in pitch on carbonization behavior and structure of pitch cokes[ J ]. *Fuel*, 1978, **57**( 3 ): 171-173.
- [ 28 ] Stadelhofer J W. Examination of the influence of natural quinoline-insoluble material on the kinetics of mesophase formation[ J ]. *Fuel*, 1980, **59**( 5 ): 360-361.

- [ 29 ] Shui H , Feng Y , Shen B , *et al.* Kinetics of mesophase transformation of coal tar pitch[ J ]. *Fuel Processing Technology* , 1998 , **55** : 153-160.
- [ 30 ] Mochida I , Korai Y , Ku C H , *et al.* Chemistry of synthesis , structure , preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch[ J ]. *Carbon* , 2000 , **38** : 305-328.
- [ 31 ] Brooks J D , Taylor G H. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase[ J ]. *Carbon* , 1965 , **3** : 185-193.

## The formation mechanism of carbonaceous mesophase

LI Tong-qi , WANG Cheng-yang

( *Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry , School of Chemical Engineering and Technology , Tianjin University , Tianjin 300072 , China* )

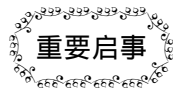
**Abstract :** Carbonaceous mesophase is an excellent precursor for the production of high-performance carbon materials which have been successfully applied in high-performance composites , ultra-high power graphite electrodes and anodes of rechargeable lithium ion batteries. The complicated structures and various forms of carbonaceous mesophase make the raw materials and production process involved more complicated. It is important to have a good understanding of the mesophase formation mechanism in order to predict the performance of mesophase based carbon materials prepared under different conditions and to determine further their applications. A review of the formation process and mechanism of carbonaceous mesophase is given based on explanations in previous papers and a new *Building from Granular Basic Units* ( BGBU ) theory is proposed. It is found that there are many unreasonable explanations in traditional theory that cannot clarify some experimental facts. Microdomain building theory made great progress in explaining the formation of carbonaceous mesophase , but the introduction of the non-existent stacking units of molecules is a defect of the theory. BGBU theory was brought forward based on the former theories and can explain the formation process of carbonaceous mesophase very well. In addition , some applications of BGBU theory are discussed.

**Keywords :** Carbonaceous mesophase , Formation mechanism , Building from basic units

**Corresponding author :** WANG Cheng-yang , Tel : + 86-22-27406183 , Fax : + 86-22-27472656 , E-mail : cywang@tju.edu.cn

**Foundation item :** National Natural Science Foundation of China ( 50172034 ) .

**Author introduction :** LI Tong-qi ( 1977- ) , male , Ph. D. Student , engaged in the formation and application of carbonaceous mesophase.  
E-mail : leekey@eyou.com



### 重要启事

凡投向我刊的论文 ,属于国家自然科学基金、国家各部委基金 ,以及其他重大或重要科研项目 ,请随稿提供项目名称、年度、编号和项目批准书( 复印件 )。本刊对国家自然科学基金及其他基金资助课题的重点论文优先发表。

凡投向我刊的论文 ,有获优秀论文奖、科研成果奖 ,及其在某单位产生经济效益、社会效益等 ,请及时向我刊提供获奖证书的复印件或有关证明 ,本刊将考虑优先发表提供证明者的论文。

《新型炭材料》编辑部