

文章编号: CN31-1363(2000)01-0079-09

膨胀石墨 CuCl_2 -EGICs 的微观结构 TEM 研究

传秀云

(北京大学地质学系矿物教研室, 北京 100871)

摘 要: 采用透射电镜研究了以膨胀石墨为主体材料合成的 CuCl_2 -EGICs 微观结构, 包括垂直和平行石墨碳原子层的层间结构、层面结构。根据 X 射线衍射参数计算获得 2、3、4 阶 CuCl_2 -EGICs 的层间距 I_c 值, 与理论计算值近似。选区电子衍射获得面内结构参数。发现 EGICs 衍射斑点是由石墨碳原子层单斑点和氯化物层多斑点簇组两套相迭而成。EGICs 层面内碳原子层原子排布保持了石墨六角网格状的特点; 氯化铜分子相对碳原子层分布有三种堆垛方式。倒易点分析认为有 $(2 \times 2)R(30^\circ)$ 、 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R(0^\circ)$ 、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R(0^\circ)$ 三种超晶格结构。二阶、三阶 CuCl_2 -GIC 中氯化铜点阵与碳原子点阵之间存在 30° 的偏转角, 而在一阶 CuCl_2 -GIC 中偏转角等于零度。根据高分辨电镜 (HREM)、选区电子衍射 (SAD)、能谱微区成分、光电子能谱 (XPS-ESCA) 和俄歇电子能谱 (XAES) 等结果, 探讨和分析了 CuCl_2 -EGICs 微观结构。

关 键 词: 石墨层间化合物 (GIC); 微观结构; TEM; 选区衍射; 高分辨

中图分类号: TQ 127 **文献标识码:** A

1 引言

石墨和插层物在分子尺度的结合, 产生很微观的变化; GICs 片状结构又增加了 GICs 结构研究的难度。自从 1956 年 Cowley 和 Iber^[1] 获得第一张 GICs 的石墨碳原子层面内方向电子衍射图后, 国际上对 GICs 结构进行了一些成功的研究。1975 年 Evans^[2] 在 K-GICs 获得高分辨图像, 1981~1985 年, 通过 Millward 和 Armstrong^[3] 等人的研究, 获得了 FeCl_3 -GICs、 SbCl_5 -GICs 等垂直 Z 轴方向 (即垂直石墨碳原子层面方向) 的高分辨图像, 证实了 GICs 的层状结构。国内湖南大学、清华大学等单位进行了卓有成效的合成和应用研究^[4], 但对 GICs 的微观结构研究很少。1996 年传秀云、陈代璋、周珣若^[5] 采用膨胀石墨做客体, 合成了膨胀石墨层间化合物, 本文采用电子显微镜选区衍射图、X 射线衍射分析、高分辨图像分析、X 射线光电子谱、扫描电镜微区能谱成分分析等手段, 从层间和面内两个方向, 研究分析了膨胀石墨 CuCl_2 -EGICs 的微观结构。

2 CuCl_2 -EGICs 层间结构研究

2.1 EGICs 的 I_c 值测定

收稿日期: 1999-03-22

基金项目: 中国地质大学 (北京) 矿物岩石材料国家实验室开放基金资助

作者简介: 传秀云, 女, 1965 年生, 博士后, 副教授

图 1 GICs 层间距 I_c 模型

Fig. 1 The model of the layer distance for GICs

Notice: d_i is thickness of intercalator; d_0 is layer distance of graphite; — represents the carbon atom plane of graphite

层间结构主要探讨了 GICs 在 Z 轴方向的层间距 I_c 值, I_c 值是阶数 n 的函数. 对于特定阶结构的 GICs, 已知石墨晶体层间距 $d_0=0.335\text{nm}$ 、插入层厚度 d_i 时, GICs 层间距 I_c 可以通过 $I_c = (n-1)d_0 + d_i^{[6]}$ 计算, 获得 GICs 层间距 I_c 的理论值.

根据 X 射线衍射分析, 参考标准衍射谱^[6], 得到了不同阶数的 $\text{CuCl}_2\text{-GICs}$ 的 I_c 值(表 1) 将试验合成样品的 I_c 和理论计算值相比较, 基本近似. 但膨胀石墨 EGICs 的 I_c 值稍高于天然的非膨胀石墨合成的 GICs.

表 1 试验合成的不同阶数 $\text{CuCl}_2\text{-GICs}$ 的 I_c/nm Table 1 I_c (nm) values of the different stage $\text{CuCl}_2\text{-GICs}$ synthesized

	1-stage	2-stage	3-stage	4-stage
$\text{CuCl}_2\text{-EGIC}$	0.9452	1.2875	1.6164	1.9570
$\text{CuCl}_2\text{-GIC}^{[6]}$	0.940	1.275	1.600	1.935

2.2 平行 Z 轴方向高分辨图像

将一定量的 EGICs, 放入蒸馏水中, 利用超声波振荡器分散 10min, 汲取一定量分散液体, 置于 200~300 目喷碳钼网微栅上, 自然干燥 24h, 得到观察高分辨的样品. 因为 EGICs 保留了石墨的层状结构, 微栅上的 EGICs 片大多平躺. 所以要观察 Z 轴方向的高分辨像具有一定的困难. 但是 EGICs 仍然保留了其原料膨胀石墨的微观结构, 这些片状的 EGICs 局

图 2 一阶 $\text{CuCl}_2\text{-EGICs}$ 高分辨图像及其电子衍射图

Fig. 2 High-resolution c-axis lattice image and electron diffraction pattern from 1-stage $\text{CuCl}_2\text{-EGICs}$

(a) The twisted edge of EGICs(72900); (b) Selected electron diffraction pattern(72898);

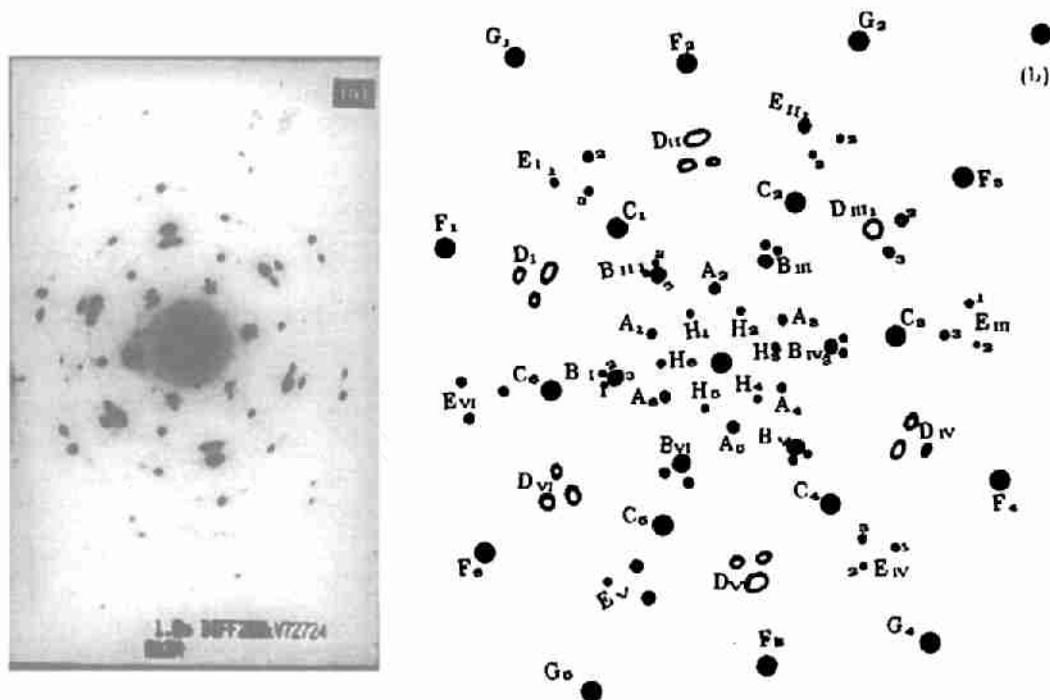
(c) High-resolution lattice image(4000k)

部边缘翘曲. 使用双倾样品台, 在翘曲边缘 (图 2(b)), 得到了一阶 CuCl_2 -EGICs 高分辨图像 (图 2(c)). 该方法与 G.R.Millward 等人^[3] 在 FeCl_3 -GICs 上使用的方法相同.

测量高分辨条纹间距, 主要为 0.945nm, 为一阶 CuCl_2 -EGICs 的 Z 轴间距 (I_c 值). 另外, 还有 1.262、1.618nm 的条纹间距, 分别为二阶、三阶 CuCl_2 -EGICs 的 Z 轴间距 (I_c 值). 由此可知, 在同一个 EGICs 片内, 阶结构并不完全一致, 具有混阶现象.

3 面内结构

片状 EGICs 择优取向严重, X 射线衍射分析很难获得碳原子层面内的 X 、 Y 轴方向 (面内结构) 信息. 在 H8100 电子显微镜下, 选择垂直 Z 轴方向的 EGICs 片, 进行选区电子衍射分析, 获得面内结构参数. 下面分别分析、计算 CuCl_2 -EGICs 的结构.



为在 EGICs 中, 层面内碳原子层分布与石墨基本相近似, 保持了石墨六角网格状的特点. 指标化后, 计算得到了 EGICs 碳原子层参数 a . 表 2 计算了三阶 CuCl_2 -EGICs 碳原子层参数 a . 据此计算得到的 1、2、3 阶 CuCl_2 -EGICs 碳原子层参数 a 分别为 0.2400、0.2319 和 0.2395nm. 而二阶、三阶普通石墨 GICs 的参数分别为 0.2453、0.2388nm, 其中二阶参数值因 GICs 片有少量重迭计算可能有误差.

表 2 三阶 CuCl_2 -EGICs 碳原子层的参数计算 ($L \times \lambda=0.002596\text{nm}$)
Table 2 Crystal parameters of the third stage CuCl_2 -EGICs in carbon layer

Diffraction point	Distance between diffraction point and transmission spot/mm	Distance between two crystal plane d/nm	$1/d^2$	Miller index (hkl)	a/nm
C	12.5	2.077	0.2318	100	0.2398
F ₂	12.75	1.194	0.7044	110	0.2388
G ₁	25.0	1.038	0.9281	200	0.2397
Average value					0.2395

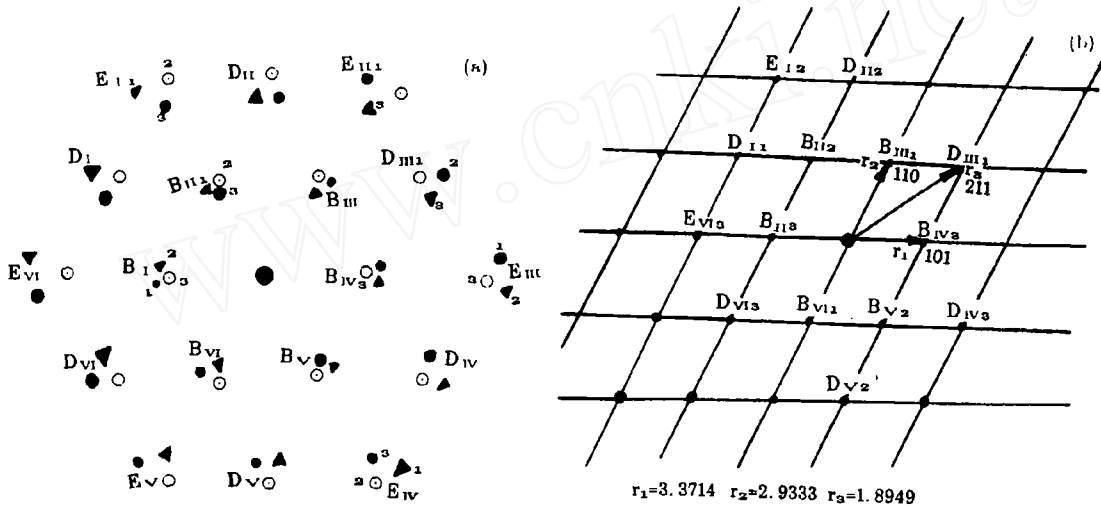


图 4 CuCl_2 -EGICs 的倒易点阵

Fig. 4 The in-plane diffraction pattern of CuCl_2 -EGICs

(a) All of in-plane diffraction points of CuCl_2 ; (b) A group of in-plane diffraction points of $\text{CuCl}_2[111]$

分析 EGICs 中碳原子层参数变化发现: (1) 膨胀石墨 EGICs 的碳原子层参数 a 随阶数不同发生微小的变化. 阶数越高, a 值越小, 二者成反比关系. 这是因为碳原子与插层物质电荷转移, 形成了受主 EGICs^[7]. 这与 Millman S. E.^[8] 等人的结论一致. 另外, X 射线光电子能谱 (XPS-ECSA) 也证实碳原子与插入物存在一定的化学键合力^[9]; (2) 膨胀石墨 EGICs 的碳原子层参数 a 接近于石墨, 稍小于石墨 a 值 (0.246nm), 也小于普通石墨 GICs^[10], 这是因为 EGICs 内, 碳原子层原子排布虽然近似于石墨晶体. 但膨胀石墨孔隙多, 结构蓬松, 导致 EGICs 的参数发生微小变化.

3.2 氯化铜分子层内结构分析

分析 EGICs 中的每个氯化物位均为斑点簇: CuCl_2 -EGICs 为三个衍射斑点, 与普通石墨 GICs 相比, 膨胀石墨 EGICs 表现出一定弧度 (图 3)。

CuCl_2 -EGICs 的每个氯化铜衍射位置均出现三个衍射斑点, 三衍射斑点分布状态近似于石墨的六次对称分布 (如图 3(b) 中的 B、D、E 点位). 分析其原因在于: 氯化铜分子相对碳原子层分布有三种位置. 也就是说, 类似于六方晶系石墨相邻碳原子层交错堆积形成的 *abab* 堆积, 在 EGICs 中, 氯化铜层有三种堆垛方式, 各种堆垛方式之间, 存在微小夹角 (图 4(a)), 相当于层错, 这与 Hauw 所认为的三个不同的等效位置相似^[11]. 根据衍射点的强度分三种方式所占的数量并不均衡, 而是以强度最大的一种方式为主, 其它两种相应较少. 根据衍射点的分布特点和衍射强度, 可以分别提出三组氯化铜位的衍射点 (图 4(a)).

氯化铜位各衍射点的 *d* 值 (表 3) 与 CuCl_2 相近似. 这说明在 EGICs 中氯化铜仍然保留了 CuCl_2 的晶体特点^[12]. 选择氯化铜三衍射点中强度最大的一组, 作出其倒易点阵图 (图 4(b)). 指标化, 获得各衍射点的晶面参数 (*hkl*) (表 3). 根据倒易点阵可以计算出该方向氯化铜的晶带轴指数为 [111], 这说明与石墨碳原子层平行的氯化铜晶带轴位 [111].

表 3 三阶 CuCl_2 -EGICs 氯化铜位衍射点的面网间距

Table 3 Crystal parameters of the third stage CuCl_2 -EGICs in cupric chloride layer

Diffraction point	Distance between diffraction point and transmission spot/mm	Distance between two crystal plane <i>d</i> /nm	JCPDS 34-198	Miller index (<i>hkl</i>)
B _{II} 2	8.75	0.2968	0.2889	110
B _{IV} 3	7.7	0.3371	0.3446	101
D _{III} 3	13.7	0.1895	0.1868	211
B _{II} 1	8.85	0.2933		011
E _{IV} 3	15.2	0.1708	0.1701	202
E _{II} 1	17.35	0.1496		220

Notice: the diffraction pattern and its points are in Fig.3, the number of sample is 6-1

膨胀石墨 EGICs 表现出一定弧度, 这是因为膨胀石墨中存在大量孔隙和位错, 引发了微细畴结构, 插层反应不均一性使畴结构更加发达, 弧化了衍射斑点. X 射线光电子能谱分析 (XPS-ESCA)、STEM 电子显微镜二次电子能谱分析结果证实: 氯离子存在空位, 产生的自由电子等也会影响电子衍射斑点的强度^[9]. 畴结构和离子空位等因素共同作用, 弧化了衍射斑点, 并增大了氯化物位衍射强度.

以上分析发现, 在 EGICs 中, 碳原子基本保留了石墨晶体中的六角网格状分布. 不同阶结构的 EGICs, 碳原子晶胞参数虽然具有一些差异, 但是碳原子层层面内晶胞参数 *a* 值基本与石墨中相似. 氯化铜有三种不同的堆垛方式, 但三种方式数量并不均衡. 氯化铜以 [111] 晶带与碳原子层面相联结.

4 CuCl_2 -EGICs 超晶格结构

碳原子层和氯化铜分子层交替变换, 形成了一定的阶结构. 两个层的规律交互, 同时也形成了一定范围的超晶格结构. 本文分析得到不同阶结构 EGICs 的超晶格结构 (表 4). 图 3

的 A、H 点为三阶 CuCl_2 -EGICs 超晶格倒易点, 六次对称分布, 面网间距分别为 0.4636、0.5523nm, 与碳原子层的 [100] 面网间距比较, 分别为 2、 $\sqrt{7}$, 此外 B_3 点为 $\sqrt{3}$. 分析倒易点分布特点认为, 存在三种超晶格结构: $(2 \times 2)R(30^\circ)$ 、 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R(0^\circ)$ 、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R(0^\circ)$. 该结论与 Evans^[2] 等人对碱金属 EGICs 面内超晶格结构的结论一致.

表 4 膨胀石墨不同阶段结构 CuCl_2 -EGICs 超晶格倒易点阵结构类型

Table 4 Super-lattice structure in the different stage of CuCl_2 -EGICs synthesized with the expanded graphite

Stage	The super-lattice structure in the EGICs	Sample No.
1-stage	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R(0^\circ)$	8-1
2-stage	$(2 \times 2)R(30^\circ)$; $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R(0^\circ)$	7-2
3-stage	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R(0^\circ)$; $(2 \times 2)R(30^\circ)$; $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R(0^\circ)$	6-1, Fig. 3

这些超晶格结构的形成与石墨碳原子层内能量变化有关. 一个石墨碳原子层里, 六方类苯环中心有一个能量最低位置, 六方环边为高能位, 所以存在有能量波动. 插层反应时, 插入物粒子主要占据低能位, 形成了较规则的结构, 如果粒子间相互作用, 互相影响, 则会形成粒子大范围的规则排列, 形成超晶格结构. 根据表 3 计算结果, 还可以发现: EGICs 的超晶格倒易点阵常数越大, 所形成的超晶格结构范围越广. 根据超晶格倒易点阵分析, 可以勾画出 CuCl_2 -GICs 的超晶格结构 (图 5)^[3,13].

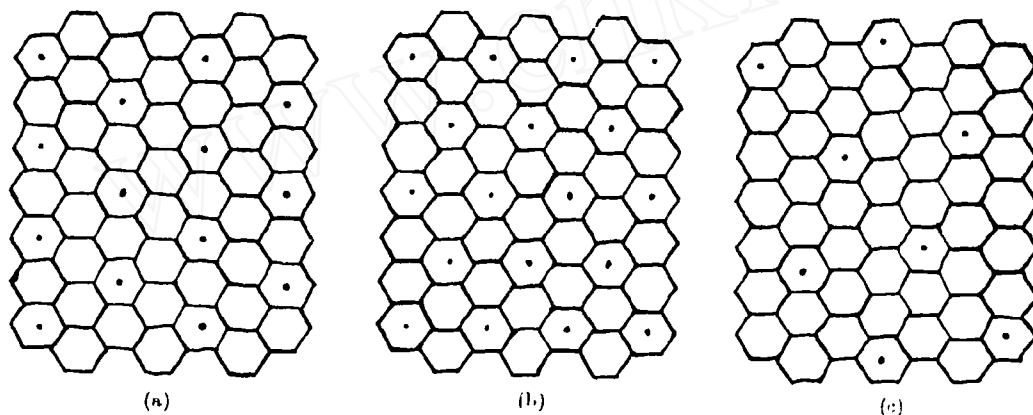


图 5 CuCl_2 -GICs 的超晶格结构示意图

Fig. 5 Super-lattice structures of CuCl_2 -GICs

(a) $(2 \times 2)R(30^\circ)$; (b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R(0^\circ)$; (c) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R(0^\circ)$

值得一提的是, 观察图 3 的选区电子衍射图, 发现面网间距为 0.32nm 的衍射斑点 d 值误差超过 0.03%, 达到 0.047%, 该斑点衍射强度较高, 与其它三斑点的强度分布相比较, 分布异常. 出现这个现象的原因可能 EGICs 中的氯化铜超晶格分布所致, 也就是说, EGICs 中氯化铜相对石墨碳原子层超晶格分布, 产生了超晶格点阵. 这个超点阵衍射点恰好与氯化铜三斑点中的面网间距为 0.3446nm 的衍射斑靠近, 而且在测量计算该斑点的面网间距时, 采用的是该斑点中心位置. 对于超点阵来说, 这个位置是合适的, 但是对于该处强度本身较弱的氯化铜斑点起了掩盖作用. 测量计算该斑点内缘, 即靠近零点边缘位置, 面网间距

$d=0.3461\text{nm}$, 这样该衍射点处至少覆盖同一角度面网间距为 $0.3245\sim 0.3461\text{nm}$ 的衍射点. 而该处 CuCl_2 衍射点的面网间距为 0.3446nm , 恰好被覆盖在这个强斑点内. 这说明前面假设是正确的, 即超晶格点阵与氯化铜三斑点中的一个重合. 这个超晶格点阵为六次对称, 计算得到超晶格晶胞参数 $a=0.3794\text{nm}$, 与石墨六方晶系斑点相对应, 形成了 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R(0^\circ)$ 超晶格结构.

5 氯化铜层结构与碳原子层的位向关系

分析 CuCl_2 -EGICs(平行 Z 轴) 超晶格结构(表 3), EGICs 中的氯化铜超晶格与碳原子层存在一定的位向关系. 作者在三阶 CuCl_2 -EGICs 中都发现: 氯化铜点阵与碳原子点阵之间存在 30° 的偏转角(图 3). 也就是说, 在二阶、三阶 CuCl_2 -EGICs 中, 氯化铜超晶格相对于碳原子层的六角网格状结构, 偏转了 30° . 而在一阶 CuCl_2 -GIC 中偏转角等于零度, 没有发生偏转. 这与 J. S. Speck 和 X. Hao 等人^[14] 在 CoCl_2 -GICs、 MnCl_2 -GICs 中发现的现象相似. 只是在 CoCl_2 -GICs 中, 二阶偏转角等于 30° , 一阶等于零度, 在一阶 MnCl_2 -GICs 中, 偏转角等于 $30^\circ\pm(0\sim 4^\circ)$. 由此可以得出结论: 在 EGICs 中, 插入物分子存在状态, 相对碳原子层具有一定的择优取向性. 不同阶结构, 插层物氯化铜超晶格结构择优取向性不同.

6 垂直 Z 轴方向高分辨图像

片状 EGICs 在微珊上大多垂直 Z 轴平躺, 选其边缘部位, 4000K 的放大倍数(包括洗照片时放大的 10 倍), 获得了 CuCl_2 -EGICs 垂直 Z 轴方向高分辨图像(图 6). 发现其中存在三组方向条纹, 三组条纹间距基本相等, 为 0.2765nm , 接近于石墨碳原子层面内的结构参数. 三组条纹互相交叉, 组成了菱形格子, 据此证明: 在 EGICs 中, AB 面方向仍然保持了六方晶系的微观结构. EGICs 片表面的插层物氯化物在制样过程部分溶失掉, 但根据高分辨条纹分析可以肯定: EGICs 的层面结构仍然保留了近似于碳原子六角网格状分布的特点.

7 CuCl_2 -GICs 的层间结构模型探讨

王正德^[4] 利用 X 射线精细结构分析, 获得了普通石墨合成的 CuCl_2 -GICs 中 Cu-Cl、Cu-Cu 离子间距资料 ($0.229, 0.335\text{nm}$), 他认为在 EGICs 中 CuCl_2 八面体是以斜着的面存在碳原子层之间. 该上述模型是在金属阳离子没有变价的前提下建立的.

高分辨电子显微镜(HREM)分析证实了 EGICs 中氯化物层结构. 氯化物和碳原子层分别成层排列. 根据选区电子衍射, 氯化物层以 $[111]$ 晶带轴与碳原子层联结. 碳原子层和氯化物层基本保持了原有晶体结构, 碳原子层参数随阶数发生微小规律畸变; 氯化物层相对碳原子层分布有氯化铜分子相对碳原子层分布有三种堆垛方式, 各种堆垛方式之间存在微小夹角.

根据微区成分、光电子能谱分析(XPS-ESCA)和俄歇电子能谱(XAES)等分析结果, 认为 CuCl_2 -GICs 中铜和氯的原子比不等于 $2^{[9]}$. 铜离子存在两种价态阳离子, CuCl_2 -EGICs 中存在两种以不同价态阳离子为中心的离子团. 其中, 二价阳离子形成的配位体作为主体, 构成 EGICs 氯化物层主骨架, 一价阳离子形成的配位可能作为桥团, 共同组成 EGICs 中氯化物层. 氯化物层以 $[111]$ 晶带轴与碳原子层联结.

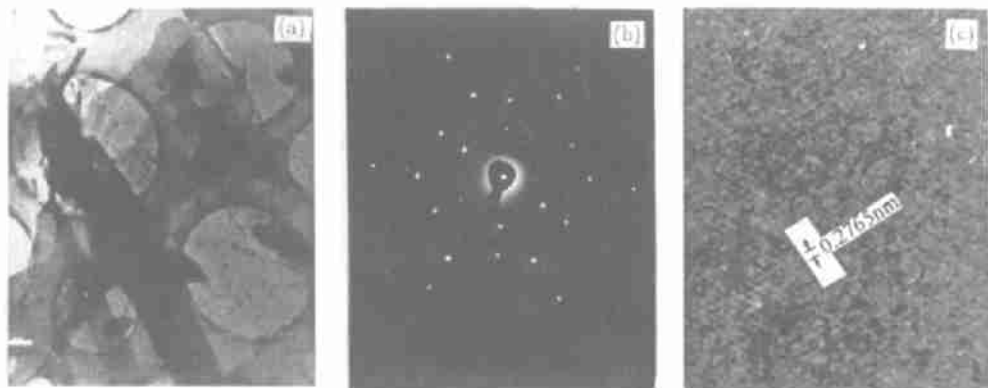


图 6 CuCl_2 -GICs 垂直 Z 轴方向的高分辨图像

Fig. 6 High-resolution $\perp c$ -axis lattice image and electron diffraction pattern from CuCl_2 -EGICs
(a) The micrograph of EGICs(72900); (b) Selected electron diffraction pattern(52910); (c) High-resolution lattice image (72902); Sample number:8-1(4000k)

8 结论

1. 根据 X 射线衍射分析, 得到 2、3、4 阶 CuCl_2 -EGICs 的 I_c 值 (1.2777、1.6440、1.9443nm), 与理论计算值近似. 获得了 CuCl_2 -EGICs 平行和垂直 Z 轴方向高分辨图像.

2. 选区电子衍射获得面内结构参数发现: EGICs 层面内碳原子层原子排布保持了石墨六角网格状的特点, 参数 a 值随阶数不同发生微小变化, EGICs 的碳原子层参数 a 接近于石墨, 稍小于石墨 a 值 (0.246nm), 因为存在畸结构和离子空位, EGICs 的碳原子层参数 a 小于普通石墨 GICs. 氯化铜分子相对碳原子层分布有三种堆垛方式, 各种堆垛方式之间存在微小夹角. 氯化铜仍然保留了 CuCl_2 晶体特点.

3. 碳原子层和氯化铜分子层交替形成层结构.

4. 认为也形成了超晶格结构: $(2 \times 2)R(30^\circ)$ 、 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R(0^\circ)$ 、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R(0^\circ)$. 二阶、三阶 CuCl_2 -GICs 的氯化铜点阵与碳原子点阵之间存在 30° 的偏转角, 而在一阶 CuCl_2 -GICs 中偏转角等于零度.

5. 根据各种分析结果认为: 在 CuCl_2 -EGICs 中, 氯化物和碳原子层分别成层排列, 氯化物层以 $[111]$ 晶带轴与碳原子层联结. 石墨和氯化物原有晶体结构发生微小畸变, 二价阳离子配位体组成主格架, 一价阳离子配位体作为桥团, 共同组成 EGICs 中氯化物层. 氯化物以 $[111]$ 晶带轴与石墨碳原子层联结.

参考文献:

- [1] Cowley J M, Ibers J A. *Acta Crystallogr*, 1956, 9: 421-423.
- [2] Evans E L, Thomas J M. *J. Solid state Chem.* 1975, 14 (1): 99-101.
- [3] Dab-Min David Hwang, In: Zabel S. A. Solin, ed. *Graphite Intercalation Compounds I, Structure and dynamics*, Springer Series In Materials Science; Vol.18, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1992. 247-279.
- [4] Wang Z D. Establishment of molten salt method for synthesis of graphite intercalation compounds with metal chlorides, Toyohashi University of Technology, Doctor Thesis, 1989. 101-109

- [5] Chuan Xiu-Yun, Chen Dai-Zhang, Zhou Xun-Ruo. *Carbon*, 1997, **35** (2): 311-313.
- [6] Inagaki M, Ohira M. *J. Material Reseach*, 1990, **5**(8): 1703-1707, 24.
- [7] 传秀云, 陈代璋, 周珣若, 材料科学与工程, 1998, **16** (4): 45-48.
- [8] Millman S E, Corson M R, Hoy G R. *Phy Rew B*, 1982, **25** (11): 6595-6601.
- [9] 传秀云, 陈代璋, 周珣若. 硅酸盐学报, 1999, **27** (3): 35-39.
- [10] 传秀云. CuCl_2 - NiCl_2 -GICs 合成、结构、传导性能研究. 中国地质大学 (北京) 博士论文, 1996 年 6 月.
- [11] Hauw C, Gaultier J, Flandrois S, *et al. Synthetic Metal*, 1983, **7**: 313-315.
- [12] 郭可信, 叶恒强, 吴玉琨著. 电子衍射图在晶体学中的应用. 北京: 科学出版社, 1983. 251-295, 331-335, 412-444.
- [13] 传秀云. 新型碳材料, 1996, **12** (2): 36-42.
- [14] Speck J S, Nicholls J T, Wuensch, *et al. H. Miyazaki: Phil. Mag.* **B64**, 1991, 181-183.

Micro-structures of the CuCl_2 -GICs on TEM

CHUAN Xiu-Yun

(Department of Geology, Division of Mineral Materials, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The layer and in-plane structure of CuCl_2 -GICs, synthesized with expanded graphite, was detected by TEM. The I_c values of the 2-,3-,4-stage CuCl_2 -GICs calculated on the X-ray diffraction patterns was similar to the theoretical values. The parameter of the in-plane structure was calculated on the selected area electron diffraction pattern. The diffraction spots of the GICs consist of single spots of carbon atom plane of graphite and triple spots of chloride. The single spots imply that carbon atom of the in-plane of GICs is put in the order of the hexagonal net of graphite. Compared with the size of carbon atom, the triple spots of chloride signify that there are three sizes of the molecule of cupric chloride. According to the lattice of CuCl_2 -GICs, there are three kinds of super-structure: $(2 \times 2)R(30^\circ)$, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R(0^\circ)$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R(0^\circ)$. The angles of the lattice of cupric chloride and carbon atom are 30° in the 2-stage and 3-stage CuCl_2 -GICs, 0° in 1-stage CuCl_2 -GICs. According to electron diffraction pattern, high resolution image, chemical compounds analyses, XPS-ESCA and XAES, the frame of micro-structure of the CuCl_2 -GICs was made.

Key words graphite intercalation compounds(GICs); micro-structure; TEM; electron diffraction; high resolution image