

## KCl—O<sub>2</sub> 体系高温高压拉曼光谱研究

田雨<sup>1,2,3</sup>, 肖万生<sup>1,2\*</sup>, 谭大勇<sup>1,2</sup>, 何运鸿<sup>1,2,3</sup>, 赵慧芳<sup>1,2,3</sup>, 姜峰<sup>1,2,3</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640
2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640
3. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 利用金刚石压腔装置和激光加热技术,在高温高压下对 KCl—O<sub>2</sub> 体系进行化学反应研究。实验中先将样品体系预压到 37 GPa, 然后对样品进行激光加热处理, 加热温度(1 800±200) K, 淬火至常温后进行激光拉曼测试。拉曼测试结果显示 KCl—O<sub>2</sub> 体系在高温高压下发生了新奇的化学反应, 生成三方(P-3c1)结构的非传统化合物 KCl<sub>3</sub>、少量 KClO<sub>4</sub>、固体 Cl<sub>2</sub>(Cmca)以及可能存在的另外一种非传统化合物 KO<sub>4</sub>。实验中 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 高压下测到了 11 个拉曼振动峰, 基于 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 第一性原理拉曼光谱的理论计算, 将这 11 个拉曼振动峰进行振动模式归属。P-3c1-KCl<sub>3</sub> 在卸压过程中拉曼峰强度逐渐变弱, 于压力小于 10 GPa 时逐渐分解变成 KCl 和 Cl<sub>2</sub>, 反映其不能在常压下保存。KO<sub>4</sub> 在高压下受到金刚石拉曼峰的干扰难以检测到拉曼峰, 而在常压下打开金刚石压腔后测到了 KO<sub>4</sub> 的 3 个拉曼振动峰。实验显示易吸潮的 KO<sub>4</sub> 黑色粉末能够保存到常压。KCl<sub>3</sub> 和 KO<sub>4</sub> 中分别具有带分数负电荷的非线性对称 Cl—Cl—Cl 聚阴离子链和 O—O 原子对, 反映高压有利于形成非常规聚阴离子(Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>)和阴离子(O<sub>4</sub><sup>-</sup>), 表现出与常压或者低压不一样的化学特性。实验显示在高压下存在数个不同寻常的化学反应, 通过对反应物和生成物的氧化还原价态分析显示, O 得到电子由 0 价变成负价态, 而 Cl 失去电子由负价态变成 0 价或者正价态, 反映高压下 O 得电子能力强于 Cl。这些新奇的化学反应以及非常规聚氯阴离子化合物 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 的实验观察为合成具有奇特性质的聚阴离子化合物提供了新的思路。

**关键词** 高压高温; 三氯聚阴离子; 拉曼光谱; KCl<sub>3</sub>

**中图分类号:** O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1367-05

## 引言

聚阴离子的研究,由来已久,已经有超过一百年的历史。由于聚阴离子具有非传统的电子结构特征,吸引研究者们进行了大量的实验和理论研究。尤其是聚三阴离子 X<sub>3</sub><sup>-</sup>(X=F, Cl, Br, I)以其违反八电子规则的电子结构特征受到重视<sup>[1]</sup>。最初由于研究者有限的认识以及试验条件的限制,仅仅发现碘元素能够聚合成聚阴离子,后来逐步实现了 Br<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sub>9</sub><sup>-</sup>, Br<sub>11</sub><sup>-</sup> 和 Cl<sub>8</sub><sup>2-</sup> 等的合成<sup>[2-5]</sup>, 对于聚阴离子的认识才逐步深入。合成聚卤阴离子的方法很多, 高温高压技术是近几年发展的合成方法<sup>[3, 5, 6-9]</sup>。最近, 在高温高压下合成了较多碱金属-卤素非传统化合物, 例如 NaCl<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, KCl<sub>3</sub><sup>[6]</sup>, KBr<sub>3</sub><sup>[5]</sup> 和 CsI<sub>3</sub><sup>[8]</sup> 等。

这些研究发现,随着卤族元素相对原子量的增大,合成其对应聚合物的压力越低,并且需求的温度也越低。例如, NaCl<sub>3</sub> 最低合成压力为 54 GPa 左右<sup>[3]</sup>; KCl<sub>3</sub> 合成的最低压力为 20 GPa 左右<sup>[6]</sup>; KBr<sub>3</sub> 合成最低压力为 2 GPa 左右<sup>[5]</sup>; CsI<sub>3</sub> 则在常压即可合成<sup>[8]</sup>。NaCl<sub>3</sub> 和 KCl<sub>3</sub> 合成需要高温高压处理<sup>[3, 7]</sup>, KBr<sub>3</sub> 高压常温下就能合成<sup>[5]</sup>。因此,相对原子量较小的聚氯和聚氟阴离子合成需要较高的压力,合成难度较大。

目前对于聚阴离子结构和性质的研究大多限于理论预测和计算模拟,实验合成的聚阴离子化合物相对较少。因此,探索聚阴离子的实验合成方法仍然显得尤为重要。这些聚卤物质重要的研究价值在于其化学键组成的多样性,拉曼光谱对于研究化学键振动极为灵敏,所以拉曼光谱技术是一种有效研究手段<sup>[10]</sup>。最近,我们在研究非常规氟和高温高压化学

收稿日期: 2019-03-11, 修订日期: 2019-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41572030), 中国科学院先导专项 B(XDB18010403)资助

作者简介: 田雨, 1990年生, 中国科学院广州地球化学研究所博士研究生 e-mail: tianyu@gig.ac.cn

\* 通讯联系人 e-mail: wsxiao@gig.ac.cn

反应的 NaCl—O<sub>2</sub> 实验体系的产物中测到了 Pnma-NaCl<sub>3</sub> 的拉曼峰<sup>[10]</sup>。非常规化学产物 Pnma-NaCl<sub>3</sub> 的出现促使我们探索研究合成聚氯阴离子的新途径。本论文报道了高温高压下利用 KCl—O<sub>2</sub> 化学反应体系合成非常规聚阴离子 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 的研究结果, 这对于高温高压合成聚卤阴离子化合物有所启发。

## 1 实验部分

实验中使用的金刚石对顶砧顶部直径为 400 μm。采用厚度为 0.25 mm 的 T301 不锈钢片作封垫, 预压厚度 ~40 μm, 电火花打孔后作为样品腔, 样品腔孔径 105 μm。利用金刚石压腔预压 KCl 样品到厚度 ~20 μm, 并挑选大小 ~50 × 50 μm<sup>2</sup> 的 KCl 薄片放置于样品孔中, 利用液氮冷却的方法充入液氧, 并放置 ~5 μm 大小的红宝石微粒作压标<sup>[11]</sup>。在常温下加压样品到 ~37 GPa, 利用 SPI 光纤激光器(波长 1 070 nm, 功率 100 W)加热样品。高压下变成深色的固态氧(ε-O<sub>2</sub>)吸收红外激光束产生高温。利用光谱仪收集样品辐射光谱, 通过黑体辐射方程拟合样品加热温度[(~1 800 ± 200) K]<sup>[12]</sup>。样品加热后, 在常温下利用 Renishaw 2000 型显微拉曼光谱仪进行拉曼测量, 激发光波长为 532 nm 的激光, 激发的拉曼信号通过 1 800 线光栅色散并由热电致冷的 CCD 采集, 采样时间根据信号强度变化进行调整(10~200 s)。

本研究利用 Materials Studio 程序的 CASTEP 模块在高压下对 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 进行拉曼光谱理论计算。几何优化利用 GGA-PBE 函数, 采用 Norm-Conserving 赝势, 截断能量为 830 eV, 布里渊区 Monkhorst-Pack 格子 *k* 点取样间隔为 0.04 Å<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学反应产物

图 1 显示了本研究所测的加热前(曲线 *a*)和加热后(曲线 *b*)、卸压过程中(曲线 *c*)和理论计算(曲线 *e*)的拉曼光谱以及 Zhang 等<sup>[6]</sup>指认的 22 GPa P-3c1-KCl<sub>3</sub> (曲线 *d*)的拉曼光谱。37.1 GPa 所示拉曼光谱为高压下激光加热前所测样品的拉曼光谱 *a*, 测到了 ε-O<sub>2</sub> 的平移振动峰  $\nu_{L1}$  (225 cm<sup>-1</sup>) 和  $\nu_{L2}$  (490 cm<sup>-1</sup>) 峰<sup>[9, 13]</sup> 以及其他一些高压下才出现的小峰 (217 和 615 cm<sup>-1</sup>), ε-O<sub>2</sub> 对称伸缩振动峰位于 1628 cm<sup>-1</sup>。除了 ε-O<sub>2</sub> 的拉曼峰, 37.1 GPa 没有测到其他拉曼峰。说明 KCl—O<sub>2</sub> 在常温高压下不发生化学反应, 而 KCl 在此压力下为 B2 相, 没有拉曼信号。然后对样品体系进行双面激光加热, 加热后体系压力减小为 32.8 GPa, 测到拉曼光谱 *b*, 对比后发现加热前后拉曼光谱发生显著变化, 表明样品体系在高温高压下发生某种化学变化。拉曼光谱 *b* 中除了测到 ε-O<sub>2</sub> 的 475 cm<sup>-1</sup> 峰, 还出现了一系列波数小于 475 cm<sup>-1</sup> 的新拉曼峰以及一个 1 066 cm<sup>-1</sup> 拉曼峰(1 066 cm<sup>-1</sup> 拉曼峰对应高压下 KClO<sub>4</sub> 的伸缩振动峰; 我们未发表的数据显示 KClO<sub>4</sub> 的伸缩振动峰  $\nu_1$  在此压力下处于这一波数; 本研究中  $\nu_1$  峰较弱, 表明合成的 KClO<sub>4</sub> 量较少)。需要强调的是, 高温高

压下样品发生熔融, 样品在加热点向周围扩散, 处于相对开放的体系, 所以造成高温高压化学反应产物向四处流动, 使得不同测试点测到不同的产物。

对加热后的样品体系进行卸压拉曼测试。18.0 GPa 测试到拉曼光谱 *c*, 可以看出, 拉曼光谱 *c* 基本上继承了拉曼光谱 *b* 的所有拉曼峰, 表明在卸压到 18.0 GPa 时, 体系内物质仍然稳定存在。曲线 *c* 中除了 KClO<sub>4</sub> 的伸缩振动峰、ε-O<sub>2</sub> 的平移振动峰和曲线 *b* 中波数小于 475 cm<sup>-1</sup> 的一系列峰外, 还测到了一个 541 cm<sup>-1</sup> 的拉曼峰(对应于高压下斜方 Cmca 结构固态 Cl<sub>2</sub> 的伸缩振动峰<sup>[9]</sup>)。说明本研究中高温高压化学反应合成了 KClO<sub>4</sub> 和 Cl<sub>2</sub>, 这与 NaCl—O<sub>2</sub> 高温高压化学反应现象一致, 然而均不属于聚氯阴离子, 所以我们继续探索体系内存在聚阴离子的可能性。

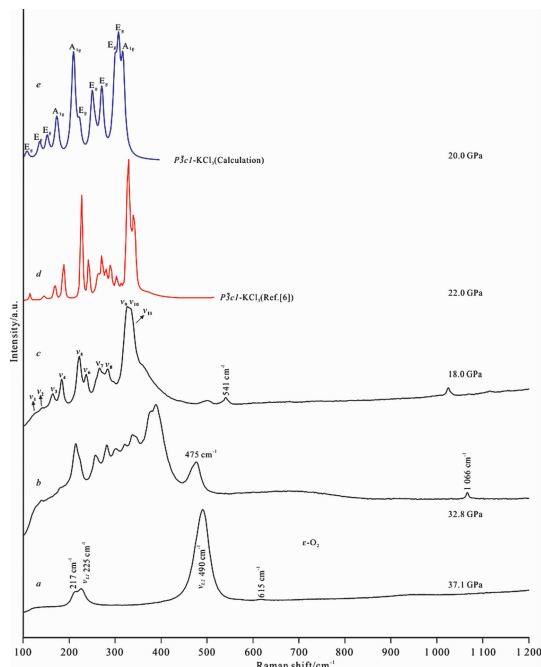


图 1 KCl—O<sub>2</sub> 体系高温高压化学反应前后及卸压所测代表性拉曼光谱

*a*: 加热前所测; *b*: 加热后所测; *c*: 卸至 18 GPa 所测; *d*: Zhang 等<sup>[6]</sup>所测 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 拉曼光谱; *e*: 理论计算 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 拉曼光谱

### Fig. 1 Representative Raman spectra of KCl—O<sub>2</sub> system obtained before and after high temperature and high pressure chemical reaction, and on decompression

*a*: Measured before heating; *b*: Measured after heating; *c*: Measured by decompressing to 18 GPa; *d*: The Raman spectrum of P-3c1-KCl<sub>3</sub> cited from Ref. [6]; *e*: The Raman spectrum of P-3c1-KCl<sub>3</sub> in theoretical calculation

拉曼光谱中波数小于 475 cm<sup>-1</sup> 的一系列新拉曼峰可以辨认出 11 个振动模, 依次按  $V_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots$ ) 进行标记, 其对应波数如表 1 所示。将这组峰与曲线 *d* 所示 Zhang 等<sup>[6]</sup>指认的 22 GPa P-3c1-KCl<sub>3</sub> 的拉曼光谱进行对照, 发现结果基本一致。除此之外, 结合本研究理论计算 20 GPa P-3c1-KCl<sub>3</sub> (曲线 *e*) 的拉曼光谱, 将 *c*, *d*, *e* 三个曲线同时对比, 结果也基本吻合。由此我们可以认定这组拉曼峰属于 P-3c1-

KCl<sub>3</sub> 的拉曼光谱, KCl—O<sub>2</sub> 高温高压化学反应中合成了三聚阴离子化合物 P-3c1-KCl<sub>3</sub>。在理论计算结果的基础上, 将实验测试到 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 的拉曼峰进行了归属指认, 如表 1 所示。

表 1 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 实验测试(18 GPa)和理论计算(20 GPa)的拉曼光谱

Table 1 Raman shift (cm<sup>-1</sup>) of P-3c1-KCl<sub>3</sub> observed at 18 GPa and calculated at 20 GPa

Modes	Calc.	Exp.
$\nu_1$ $E_g$	108	125
$\nu_2$ $E_g$	136	142
$\nu_3$ $E_g$	152	164
$\nu_4$ $A_{1g}$	173	183
$\nu_5$ $A_{1g}$	209	221
$\nu_6$ $E_g$	221	237
$\nu_7$ $E_g$	250	266
$\nu_8$ $E_g$	271	283
$\nu_9$ $E_g$	301	326
$\nu_{10}$ $E_g$	307	332
$\nu_{11}$ $A_{1g}$	316	338

对 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 进行第一性原理的拉曼光谱计算。在 30 GPa 的几何优化后的晶胞参数和原子占位见表 2。如图 2 所示, 分析 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 的晶体结构发现其由 K<sup>+</sup> 和 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 聚阴离子组成, K<sup>+</sup> 和 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 之间是离子键, 三聚阴离子 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 中 Cl 原子之间是共价键, 三个 Cl 原子价态不一样<sup>[6]</sup>。Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 中两个 Cl—Cl 键长相等, 为 2.264 Å, Cl—Cl—Cl 键角为 179.4°, 接近 180°, 呈非线性对称分布。这种价键组合比较接近自由 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子的化学键形式, 因为自由 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子两个 Cl—Cl 键长(2.313 Å)相等, 键角为 180°, 属于理想线性对称模型<sup>[14]</sup>, 但是在本研究中 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 会受到阳离子的影响, 呈现非线性对称形式, 不同于理想模型。受到阳离子影响后, Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子物理和化学性质会发生变化, 其拉曼光谱也不同于 Sun 等<sup>[14]</sup> 计

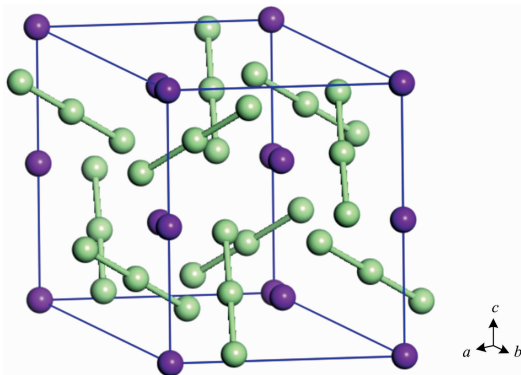


图 2 P3c1-KCl<sub>3</sub> 在 30 GPa 几何优化后的的晶体结构  
紫色原子代表 K 原子, 浅绿色代表 Cl 原子

Fig. 2 Crystal structure of the P-3c1-KCl<sub>3</sub> at 30 GPa after geometrical optimizing

Light-green and light-violet spheres represent Cl and K atoms, respectively

算的自由 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 的拉曼光谱。例如, 理论上 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 有 16 个拉曼振动模( $\Gamma_{\text{Raman}} = 5A_{1g} + 11E_g$ ) (本研究测试到的拉曼峰数目符合理论计算), 自由 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子具有 6 个拉曼振动模, P-3c1-KCl<sub>3</sub> 多于自由 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子。

表 2 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 在 30 GPa 理论计算的晶胞参数和原子占位  
Table 2 The lattice parameters and atomic positions of P-3c1-KCl<sub>3</sub> in theoretical calculation (30 GPa)

P-3c1-KCl <sub>3</sub> 30 GPa				
$a=7.123 \text{ \AA}; b=7.123 \text{ \AA}; c=8.779 \text{ \AA}; V=385.80 \text{ \AA}^3$				
Atom	Site	$x$	$y$	$z$
K	2b	0.000 0	0.000 0	0.000 0
K	4d	0.333 3	0.666 7	0.146 8
Cl	12g	0.298 4	0.405 3	0.900 2
Cl	6f	0.257 9	0.257 9	0.250 0

分析 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 2×1×1 超胞, 如图 3 所示, P-3c1-KCl<sub>3</sub> 晶体可以看成由两组不同原子占位的 K 原子和三组不同走向的 Cl—Cl—Cl 三元链构成。每组 Cl—Cl—Cl 三元链的 Cl—Cl 键长和键角均相等。同一 Cl—Cl—Cl 三元链方向, 相邻 Cl—Cl—Cl 三元链之间 Cl...Cl 距离(3.045 Å)(图中红色虚线所示)也相等, 三个 Cl—Cl—Cl 三元链互成一定角度相交。虽然相邻 Cl—Cl—Cl 三元链之间 Cl...Cl 距离(3.045 Å)大于一般的 Cl—Cl 键长, 但是依然小于 Cl 原子的范德华半径(3.5 Å)之和<sup>[15]</sup>, 所以同一方向相邻 Cl—Cl—Cl 三元链之间存在着弱键相互作用, 每组 Cl—Cl—Cl 三元链平移延伸形成一层 Cl<sub>n</sub> 多元链, 整体上 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 可以看作由三层 Cl<sub>n</sub> 多元链构成的面相交。理论计算结果显示 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 拉曼振动主要由 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 聚阴离子引起, 因为无限延伸的 Cl<sub>n</sub> 链会产生极强的极化率变化, 产生较强的拉曼光谱。

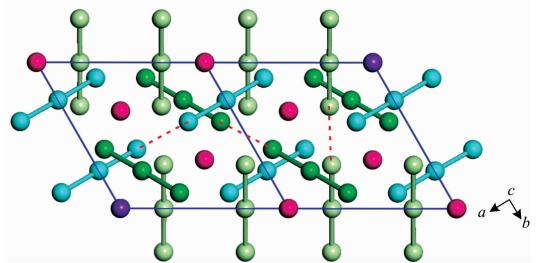


图 3 P-3c1-KCl<sub>3</sub> 投射到(001)面的 2×1×1 超胞结构图  
浅绿、深绿和浅蓝色原子分别表示三个不同方向的 Cl—Cl—Cl 链, 紫色和品红色原子代表两种不同原子占位的 K 原子

Fig. 3 The 2×1×1 superlattice of P-3c1-KCl<sub>3</sub> projected on the (001) plane

The light-green, dark-green, and light-blue atoms represent the Cl—Cl—Cl chains in three different directions, and the purple and magenta atoms represent the K atoms in two different atomic positions

## 2.2 化学反应机制

通过对上述体系高温高压化学反应产物的拉曼光谱鉴定, 可以确定 KCl—O<sub>2</sub> 体系也经历了类似 NaCl—O<sub>2</sub> 体系的高温高压化学反应。高温高压下主要有以下三个化学反应:



其中, 式(1)可能为中间反应, 因为 KCl 和  $\text{Cl}_2$  会发生化学反应<sup>[7]</sup>:



这属于 Zhang 等<sup>[6]</sup>研究合成  $\text{KCl}_3$  的化学反应。

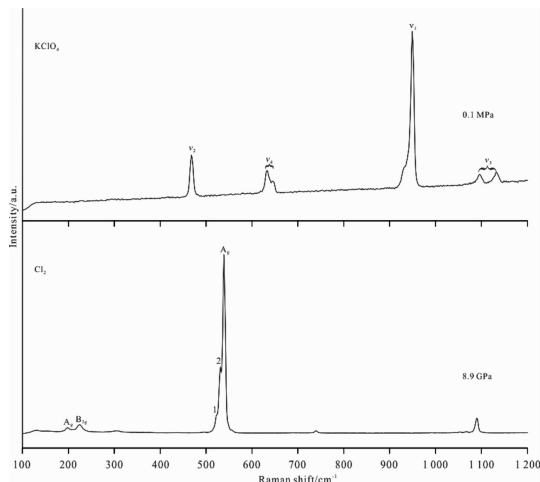


图 4 卸压至 8.9 GPa 所测 Cmcm- $\text{Cl}_2$  拉曼光谱和卸至常压时  $\text{KClO}_4$  所测拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of Cmcm- $\text{Cl}_2$  under 8.9 GPa and  $\text{KClO}_4$  under 0.1 MPa during decompression

对于上述反应方程中的  $\text{KO}_x$ , 在图 1 所测拉曼光谱中未显示出。借鉴  $\text{NaCl}-\text{O}_2$  实验研究方法, 将样品体系卸压到常压, 气体物质( $\text{O}_2$  和  $\text{Cl}_2$ ) 放出后, 观察测试样品腔中的物质。发现样品台上存在一片黑色粉末物质, 在  $100 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$  波数范围内测到了  $\text{KClO}_4$  的拉曼光谱, 如图 4 所示, 与文献报道的拉曼光谱一致<sup>[16]</sup>。在大于  $1\,200\text{ cm}^{-1}$  波数范围, 除了测到金刚石的拉曼峰外(黑色样品粘在金刚石上, 测试时不可避免的测到了金刚石的拉曼峰), 还测到了三个波数为  $1\,386$ ,  $1\,361$  和  $1\,345\text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰, 如图 5 所示。 $1\,386\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰与带分数负电荷的  $\text{O}_4^{2-}$  阴离子的伸缩振动拉曼峰<sup>[17]</sup>位置接近, 并且与  $\text{NaO}_4$  的拉曼峰( $1\,384\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>也接近, 因此这三个峰可能是  $\text{KO}_4$  的拉曼振动峰。常压下的测试结果与  $\text{NaCl}-\text{O}_2$  高温高压实验研究基本一致, 测到的  $\text{KO}_4$  的拉曼峰数目多于  $\text{NaO}_4$  的原因是两者结构的差异造成的。要了解更多  $\text{KO}_4$  的结构及其特性还需要进一步实验研究。

本研究合成的 P-3c1- $\text{KCl}_3$  在卸压到压力小于 10 GPa 时

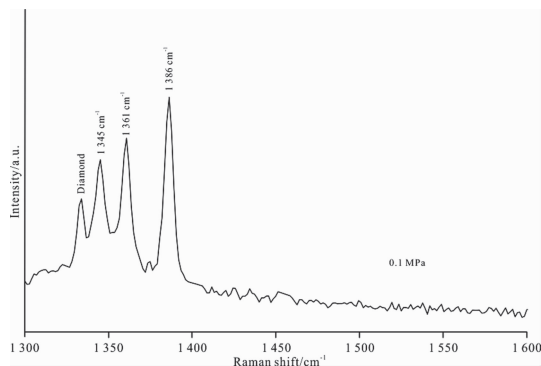


图 5 常压下  $\text{KO}_4$  的特征拉曼峰( $1\,386$ ,  $1\,361$  和  $1\,345\text{ cm}^{-1}$ )  
Fig. 5 The characteristic Raman peaks of  $\text{KO}_4$  at ambient pressure ( $1\,386$ ,  $1\,361$  and  $1\,345\text{ cm}^{-1}$ )

逐渐分解, 放出  $\text{Cl}_2$ , 如图 4 所示 8.9 GPa 测到了信号较强, 较纯的  $\text{Cl}_2$  的拉曼峰, 反应方程为:



反应式(5)与 Zhang 等<sup>[6]</sup>的实验观察一致。

上述化学反应式(2)为主反应, 它是反应式(1)和式(4)的合反应。化学反应式(3)所示 KCl 和  $\text{O}_2$  发生化合反应生成  $\text{KClO}_4$ , 与 Walker 等<sup>[18]</sup>展示的  $\text{KClO}_4$  在  $1.5 \sim 9\text{ GPa}$  压力下分解反应正好相反。反应式(1)和反应式(3)显示 O 得到电子由 0 价变成负价态, 而 Cl 失去电子由负价态变成 0 价或者正价态, 反映了高压下 O 得电子能力强于 Cl。非常规化学反应产物  $\text{KCl}_3$  和  $\text{KO}_4$  中 O 和 Cl 元素均带有分数负电荷, 反映高压有利于 O 和 Cl 形成带非常规价态的 O—O 阴离子对和 Cl—Cl—Cl 三聚阴离子链。

### 3 结 论

(1)  $\text{KCl}-\text{O}_2$  体系在  $37.1\text{ GPa}$ ,  $(1\,800 \pm 200)\text{ K}$  高温高压下发生了新奇的化学反应现象, 化学反应产物有非传统化合物  $\text{KCl}_3$  和可能存在的  $\text{KO}_4$ , 少量的  $\text{KClO}_4$  以及中间化学反应产物  $\text{Cl}_2$ 。

(2)  $\text{KCl}_3$  测到了 11 个拉曼峰, 在卸压过程中小于  $10.0\text{ GPa}$  分解变成  $\text{KCl}$  和  $\text{Cl}_2$ 。 $\text{KO}_4$  可以保存到常压。非传统化合物  $\text{KCl}_3$  的出现对于合成聚卤阴离子提供了新思路。

(3) 非常规化学反应产物  $\text{KCl}_3$  和  $\text{KO}_4$  可以在高压下稳定存在, 其中 O 和 Cl 元素均带有分数负电荷, 反映高压有利于 O 和 Cl 形成带非常规价态的 O—O 阴离子对和 Cl—Cl—Cl 三聚阴离子链, 表现出与常压或者低压不同的化学性质。

### References

- [1] Ciancaleoni G, Arca M, Caramori G F, et al. European Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 2016(23): 3804.
- [2] Brückner R, Haller H, Steinhauer S, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(51): 15579.
- [3] Zhang W, Oganov A R, Goncharov A F, et al. Science, 2013, 342(6165): 1502.
- [4] Brückner R, Pröhm P, Wiesner A, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(36): 10904.
- [5] Patel N N, Verma A K, Mishra A K, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(11): 7996.

- [6] Zhang W, Oganov A R, Zhu Q, et al. *Scientific Reports*, 2016, 6: 26265.
- [7] Redeker F A, Beckers H, Riedel S. *Chemical Communications*, 2017, 53(96): 12958.
- [8] Patel N N, Sunder M, Garg A B, et al. *Physical Review B*, 2017, 96(17): 174114.
- [9] TIAN Yu, LIU Xue-ting, HE Yun-hong, et al(田雨, 刘雪廷, 何运鸿, 等). *Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报)*, 2017, 31(6): 692.
- [10] LIU Jiang-mei, LIU Wen-han, TENG Yuan-jie, et al(刘江美, 刘文涵, 滕渊洁, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(7): 2061.
- [11] Ye Y, Shim S H, Prakapenka V, et al. *High Pressure Research*, 2018, 38(4): 377.
- [12] Shen G, Mao H K. *Reports on Progress in Physics*, 2017, 80(1): 016101.
- [13] Ochoa-Calle A J, Zicovich-Wilson C M, Ramírez-Solís A. *Chemical Physics Letters*, 2015, 638: 82.
- [14] Sun Z, Moore III K B, Hill J G, et al. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(13): 3339.
- [15] HU Sheng-zhi, XIE Zhao-xiong, ZHOU Chao-hui(胡盛志, 谢兆雄, 周朝晖). *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2010, 26(7): 1795.
- [16] Signorini G F, Righini R, Schettino V. *Chemical Physics*, 1991, 154(2): 245.
- [17] Aquino A J A, Taylor P R, Walch S P. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, 114(7): 3010.
- [18] Walker D, Clark S M, Cranswick L M D, et al. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2002, 3(11): 1.

## Raman Spectra of KCl—O<sub>2</sub> at High Pressure and High Temperature

TIAN Yu<sup>1,2,3</sup>, XIAO Wan-sheng<sup>1,2\*</sup>, TAN Da-yong<sup>1,2</sup>, HE Yun-hong<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Hui-fang<sup>1,2,3</sup>, JIANG Feng<sup>1,2,3</sup>

1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. Key Lab of Guangdong Province for Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** The chemical reaction of KCl—O<sub>2</sub> system was studied under high pressure and high temperature by using the diamond anvil cell and the laser heating technology. The KCl—O<sub>2</sub> sample was heated at 37 GPa [(1 800±200) K] and then the products were measured by Raman technology at ambient temperature. The Raman test results show that the KCl—O<sub>2</sub> system undergoes a chemical reaction at high pressure and high temperature, producing a non-conventional compound KCl<sub>3</sub> with a trigonal (P-3c1) structure, a small amount of KClO<sub>4</sub>, solid Cl<sub>2</sub> (Cmca), and possibly existing another non-traditional compound KO<sub>4</sub>. In this experiment, 11 Raman vibration peaks of P-3c1-KCl<sub>3</sub> were measured under high pressure. According to the theoretical calculation of the Raman spectrum of P-3c1-KCl<sub>3</sub> in the first principle, the 11 Raman vibration peaks were assigned to the vibration modes. The P-3c1-KCl<sub>3</sub> gradually weakens on decompression, and decomposes into KCl and Cl<sub>2</sub> below 10 GPa, indicating that P-3c1-KCl<sub>3</sub> cannot be stored under ambient pressure. It is difficult to detect the Raman peak of KO<sub>4</sub> for being disturbed by the Raman peak of diamond under high pressure, and the three Raman vibration peaks of KO<sub>4</sub> are detected after opening the diamond anvil cell under ambient pressure. Experiments have shown that the moisture-absorbing KO<sub>4</sub> black powder can be stored at ambient pressure. The emergence of novel chemical reaction products of KCl<sub>3</sub> and KO<sub>4</sub> shows that high pressure promotes oxygen and chlorine forming unconventional pair-anions (O—O pair-anions) and polyanions (Cl—Cl—Cl polyanions) with the negative charge of the fraction, indicating that the two elements have unconventional chemical properties under high pressure. Experiments have also shown that there are several unusual chemical reactions under high pressure. The oxidation state of the reactants and products shows that O gains electrons from zero to negative valence, while Cl loses electrons from negative valence to zero or positive valence state, reflecting that O is more electron-friendly than Cl. These novel chemical reactions provide a new pathway to synthesize the polyhalide anions compounds that may have exotic properties.

**Keywords** High pressure and high temperature; Trichloride; Raman spectra; KCl<sub>3</sub>

(Received Mar. 11, 2019; accepted Jul. 20, 2019)

\* Corresponding author