

文章编号: 1000-5773(2017)06-0692-06

# NaCl-O<sub>2</sub> 体系高温高压化学反应的 拉曼光谱证据\*

田雨<sup>1,2,3</sup>, 刘雪廷<sup>1,2,3</sup>, 何运鸿<sup>1,2,3</sup>, 赵慧芳<sup>1,2,3</sup>, 姜峰<sup>1,2,3</sup>, 谭大勇<sup>1,2</sup>, 肖万生<sup>1,2</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显微激光双面加热技术, 对 NaCl-O<sub>2</sub> 体系在高温高压下的化学反应进行研究。在 55 GPa 下对样品进行激光加热, 使温度达到 1500~2000 K, 然后在常温下对产物进行拉曼光谱测量。测试数据显示, NaCl-O<sub>2</sub> 体系在上述温压条件下发生了化学反应, 产物包括 NaO<sub>4</sub>、NaCl<sub>3</sub> 等非传统化合物, 以及少量的 NaClO<sub>4</sub> 和中间产物 Cl<sub>2</sub>。易吸潮的 NaO<sub>4</sub> 黑色粉末在常压下仍稳定存在, 其 1384 cm<sup>-1</sup> 特征振动峰反映其结构中存在带分数负电荷的 O-O 原子对。斜方结构 NaCl<sub>3</sub> 表现出强的拉曼信号, 可分辨出 10 个拉曼峰, 并在卸压过程中于 23 GPa 左右完全分解为 NaCl+Cl<sub>2</sub>。实验结果表明, 高压有利于 O 元素和 Cl 元素以非常规阴离子对或聚阴离子的形式出现, 并表现出异于常压和较低压时的化学反应特性。这些特性是否具有普遍性还需要更多的实验体系证实。研究结果为探讨地幔深处氧可能的非常规存在方式提供了新的证据。

**关键词:** NaCl-O<sub>2</sub> 体系; 高温高压; 拉曼光谱; NaO<sub>4</sub>; NaCl<sub>3</sub>

**中图分类号:** O521.2; P311.9 **文献标志码:** A

**doi:** 10.11858/gywlxb.2017.06.003

## 1 引言

氧是地球最主要的组成元素之一, 在地壳和地幔中以硅酸盐和氧化物矿物等形式存在, 也是组成地核的一种轻元素。由于氧具有很强的化学反应活性和较高的电负性, 在各种矿物中大多以 -2 价态与其他元素形成离子键或共价键, 并在地球化学演化和地球各层圈物质循环等过程中发挥控制作用, 表现为氧逸度 ( $f_{O_2}$ ) 是约束矿物及其组合的形成和变化、岩浆演化及其结晶过程、不同元素成矿作用等的重要热力学变量。虽然普遍认为从地表到地幔再到地核, 氧逸度条件逐渐趋于还原, 但是从本质上讲地球物质分布是不均匀的, 地球内部的氧逸度变化也许比普遍认识更复杂。最近, Hu 等<sup>[1]</sup> 通过对赤铁矿 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-O<sub>2</sub> 体系和针铁矿 (FeOOH) 进行高温高压实验研究, 发现富氧的黄铁矿结构 FeO<sub>2</sub> 可以在地球深部 1800 km 以下的温压环境中稳定存在, 反映氧元素在地球下地幔深处氧逸度相对还原条件下可能的独特赋存方式, 并据此探讨地球深部物质循环过程中氧的可能演化模式及其与前寒武大氧化事件的可能关联。这是一个具有重要启示意义的研究结果。要理解地球深部氧可能的非常规存在方式及其物理化学机制, 进而揭示涉及地球深部各种地质现象和过程与氧的循环和演化的可能关系, 需要进一步

\* 收稿日期: 2017-06-02; 修回日期: 2017-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(41572030); 国家重点研发计划“深地资源勘查开采”重点专项(2016YFC0600408)

作者简介: 田雨(1990-), 男, 博士研究生, 主要从事高压矿物学研究. E-mail: tianyu@gig.ac.cn

通讯作者: 肖万生(1968-), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压矿物物理研究. E-mail: wsxiao@gig.ac.cn

了解氧在地球深部高温高压环境中的化学反应性、电子亲和性等各种基础物理化学性质和行为。

目前对单质氧的高压行为研究主要集中在氧的相图<sup>[2]</sup>,包括各相的物理性质和相变条件、氧的熔融温压曲线等,其他相关研究还包括地学中的氧逸度效应<sup>[3-4]</sup>、新材料高温高压合成中过量氧对元素价态的控制<sup>[5-8]</sup>等。Walker等<sup>[9]</sup>在1.5~9 GPa压力范围、25~1 000 °C温度范围内,利用KClO<sub>4</sub>和KClO<sub>3</sub>在高温高压下分解产生O<sub>2</sub>,系统研究了不同温压条件下液态氧的体积性质。此外,研究人员还利用KClO<sub>3</sub>、KClO<sub>4</sub>、NaClO<sub>4</sub>等富氧化合物在高温高压下分解生成氧气,使合成环境处于富氧条件,由此高温高压合成出含变价元素的新材料,实验的温压范围为2~6 GPa、800~1 450 °C<sup>[5-8]</sup>。上述各种高氯酸盐在高温高压下分解生成单质氧的化学反应方程式为 $AClO_4 \rightarrow ACl + 2O_2$  (A=K,Na),显示出高温高压条件下Cl从O得到电子变成带负电的阴离子,与根据电负性推测它们的得失电子能力相反,其原因很可能是在有限压力条件下高温导致氧的得电子能力变弱,而压力作用可能被温度效应所掩盖。

为了解更高温压条件下氧的化学反应性质及得失电子能力的变化,本研究对NaCl-O<sub>2</sub>体系进行高温高压实验研究,并利用拉曼光谱技术对实验产物进行探测,了解该体系在高温高压下可能发生的化学反应,通过比较体系中O、Cl的得失电子能力及化学反应特性,揭示更高压力环境中氧性质的可能变化及其导致的非常规性质和行为。该实验体系可以作为离子型化合物与氧气在高温高压下化学反应研究的代表。

## 2 实验和测试方法

本研究所采用的高温高压实验设备为对称型金刚石压腔(Diamond Anvil Cell,DAC)装置,金刚石压砧的顶面直径为300 μm。采用厚度为0.25 mm的T301不锈钢片作为封垫,预压厚度约为40 μm,样品孔径为105 μm。利用DAC预压NaCl样品至厚度约15 μm,并挑选尺寸为50 μm×50 μm的NaCl薄片放置于样品孔中,充入液氧(利用液氮冷却的方法),并放置直径约5 μm的红宝石微粒作为压标<sup>[10]</sup>。在常温下加压样品至55 GPa;然后利用激光双面加热系统(SPI光纤激光器,波长为1 070 nm,功率100 W,加热斑点尺寸约20 μm)加热样品(高压下变成深色的固态氧吸收激光能量产生高温),总加热时间约1 h;利用光谱仪收集样品的辐射光谱,通过黑体辐射方程拟合样品的加热温度(1 500~2 000 K)。由于在扫描加热过程中,样品体系在高温下发生流动,致使加热斑点处的样品组成发生变化,加热温度不易控制并随时间发生波动,导致样品加热温度的变化范围较大。加热后,在常温下利用Renishaw 2000型显微拉曼光谱仪(通过单晶硅进行标定)测量拉曼谱,激发光波长为532 nm,样品产生的拉曼信号经1 800 l/mm光栅分光,并由热电致冷的CCD采集,采谱时间根据信号强度有所变化(10~200 s)。由于加热后红宝石荧光信号消失,为此采用金刚石的拉曼峰测量实验压力<sup>[11]</sup>。卸压过程中,在约12 GPa时再次对样品体系进行激光加热,拉曼光谱测试结果显示该压力点下样品在加热前后未发生任何变化。

## 3 结果和讨论

图1显示了本实验测得的拉曼谱(波数范围为100~1 200 cm<sup>-1</sup>)以及Zhang等<sup>[12]</sup>指认的Pnma-NaCl<sub>3</sub>在57 GPa压力下的拉曼光谱。55.1 GPa压力下的拉曼光谱(曲线a)为未加热样品的拉曼光谱,对应ε-O<sub>2</sub><sup>[13]</sup>。曲线a中除1 660 cm<sup>-1</sup>处的对称伸缩振动峰(曲线a中未显示)外,还在258 cm<sup>-1</sup>(ν<sub>L1</sub>)和552 cm<sup>-1</sup>(ν<sub>L2</sub>)处出现平移振动峰,以及两个在较高压力下才出现的拉曼峰(237和659 cm<sup>-1</sup>)<sup>[13]</sup>,除此之外未探测到其他拉曼信号,说明常温高压下NaCl与O<sub>2</sub>未发生化学反应。55.1 GPa压力下NaCl为B2相,没有拉曼信号。加热后样品体系压力降为53.5 GPa。图1中两条该压力下的拉曼光谱(曲线b和曲线c)采自样品的两个不同位置,可以看到与加热前相比有显著差异,表明样品体系在高温高压下发生了化学变化。需要说明的是,在加热过程中加热斑点处的ε-O<sub>2</sub>发生熔融,样品在高温高压下发生化学反应的同时,反应产物在加热斑点内扩散和流动,加热斑点处于相对开放的状态,导致不同测点的拉曼光谱出现差异。曲线b除了在低波数区出现一系列新的拉曼峰之外,在ε-O<sub>2</sub>的ν<sub>L2</sub>振动峰

( $546\text{ cm}^{-1}$ )附近出现  $560\text{ cm}^{-1}$  峰(对应高压下斜方结构  $\text{Cl}_2$  (空间群  $Cmca$ ) 的对称伸缩振动峰<sup>[14]</sup>)以及  $1150\text{ cm}^{-1}$  弱峰(对应高压下  $\text{NaClO}_4$  中  $\text{ClO}_4^-$  的对称伸缩振动峰;  $\text{NaClO}_4$  的高压拉曼测试显示, 此压力下  $\text{ClO}_4^-$  的对称伸缩振动峰位于此波数, 此数据尚未发表)。曲线 c 在低波数区的拉曼信号显著增强, 可分辨出 10 个峰(用  $N_i$  指示;  $i=1, 2, \dots, 10$ ), 对应的波数( $\nu_i$ )如表 1 所示; 属于  $\epsilon\text{-O}_2$  和  $\text{Cl}_2$  的拉曼信号显著减弱, 未见  $\text{NaClO}_4$  的拉曼信号。图 1 中曲线 d 引自文献[12], 为  $57\text{ GPa}$  时斜方结构  $\text{NaCl}_3$  (空间群  $Pnma$ ) 的拉曼光谱。对比发现,  $53.5\text{ GPa}$  压力下测得的曲线 c 与曲线 d 基本一致, 由此可以认为,  $\text{NaCl-O}_2$  体系在本实验的温压条件下发生化学反应, 产物包含  $Pnma\text{-NaCl}_3$ 。

表 1  $53.5\text{ GPa}$  压力下实验观测的斜方结构  $\text{NaCl}_3$  ( $Pnma$ ) 拉曼谱带频率

Table 1 Raman modes of the orthorhombic  $\text{NaCl}_3$  ( $Pnma$ ) observed at  $53.5\text{ GPa}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$	$\nu_7$	$\nu_8$	$\nu_9$	$\nu_{10}$
204	218	246	284	305	336	388	408	428	480

根据图 1 显示的拉曼光谱测试结果, 推测  $\text{NaCl-O}_2$  体系在本实验的温压条件下可能发生如下化学反应



上述 3 个反应方程式中, (1) 式很可能是中间反应, 生成的  $\text{Cl}_2$  与  $\text{NaCl}$  进一步发生化学反应



(4) 式即为 Zhang 等<sup>[12]</sup> 通过高温高压实验合成  $\text{NaCl}_3$  的化学反应。

在上述几种可能的化学反应中, 没有考虑高温高压下  $\text{NaCl}$  先分解成单质  $\text{Na}$  和  $\text{Cl}_2$  的可能性, 原因包括两方面: (1) 现有的理论研究认为, 高压下  $\text{NaCl}$  是一种相当稳定的化合物, 不会自发地分解成其他化合物<sup>[12]</sup>; (2)  $\text{NaCl}$  的压力-温度 ( $p$ - $T$ ) 熔融曲线<sup>[15]</sup> 表明, 直到熔融状态,  $\text{NaCl}$  仍不发生分解。

在上述几种可能的化学反应中, 可能的产物  $\text{NaO}_x$  在图 1 所示的拉曼光谱中未反映出来。当实验卸压到常压,  $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  等气相物质释出, 在样品室中观察到黑色粉末 ( $\text{NaO}_x$  易吸潮而变化), 原位探测其拉曼光谱, 发现在  $100\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  波数范围内只探测到  $\text{NaClO}_4$  信号, 另外在  $1384\text{ cm}^{-1}$  处出现一个明显的拉曼峰, 如图 2 所示。常压下  $\text{O}_2$  的振动峰位为  $1556\text{ cm}^{-1}$ , 为  $\text{O-O}$  键伸缩振动<sup>[2]</sup>; 超氧化物  $\text{NaO}_2$  中  $\text{O}_2^-$  的振动频率为  $1156\text{ cm}^{-1}$ <sup>[16-17]</sup>, 反映带负电荷的  $\text{O-O}$  键伸缩振动因键长增大而导致振动频率降低。对于低温下惰性气体分隔的  $\text{O}_4^-$ , 其离子构型为两个等价的带分数负电荷的  $\text{O-O}$  原子对呈矩形排列 ( $D_{2h}$  对称型), 根据红外光谱测量结果, 推测其  $\text{O-O}$  键伸缩振动 ( $A_g$  模, 在该构型中为非拉曼活性) 频率为  $1290\text{ cm}^{-1}$ , 理论计算显示  $A_g$  模的频率为  $1300$  或  $1384\text{ cm}^{-1}$ <sup>[17-20]</sup>。由此

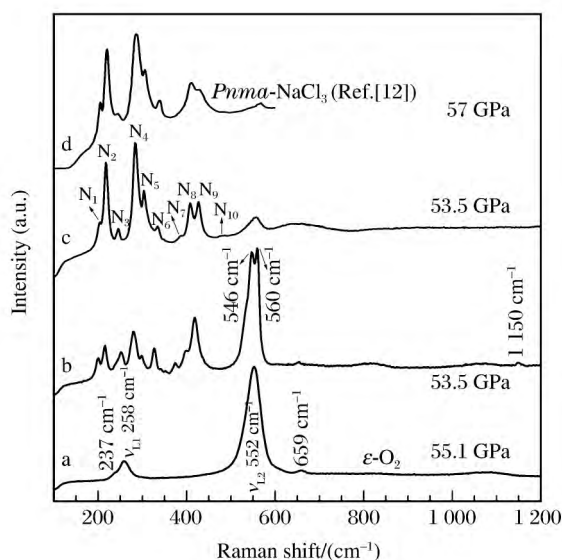
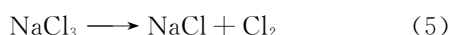


图 1  $\text{NaCl-O}_2$  体系高温高压化学反应前后代表性拉曼光谱 (曲线 a 为加热前测量结果 ( $55.1\text{ GPa}$ ), 反映  $\epsilon\text{-O}_2$  的信号; 曲线 b 和曲线 c ( $53.5\text{ GPa}$ ) 代表加热后不同测量点的拉曼光谱, 曲线 d 为  $57\text{ GPa}$  时斜方结构 ( $Pnma$ )  $\text{NaCl}_3$  的拉曼光谱<sup>[12]</sup>, 与曲线 c 对照)

Fig. 1 Representative high pressure Raman spectra of experimental  $\text{NaCl-O}_2$  system obtained before and after high temperature and high pressure chemical reaction (The curve a ( $55.1\text{ GPa}$ ) presents the observed result of the sample before heating, which is the Raman signal of  $\epsilon\text{-O}_2$  under this pressure; both curve b and curve c ( $53.5\text{ GPa}$ ) present the Raman spectra measured at various positions after heating; curve d, cited from Ref. [12] for comparison with the  $53.5\text{ GPa}$  curve c, is the Raman spectrum of the orthorhombic ( $Pnma$ )  $\text{NaCl}_3$  at  $57\text{ GPa}$ .)

推测,本实验观察到的  $1\,384\text{ cm}^{-1}$  振动是  $\text{NaO}_4$  的 O—O 键伸缩振动峰。这是合成钠的双超氧化物 ( $\text{NaO}_4$ ) 固体样品的首次报道。最近的理论研究认为,  $\text{LiO}_4$  在常压下可以稳定存在,并具有超导电性<sup>[21]</sup>。  $\text{NaO}_4$  是否具有与  $\text{LiO}_4$  类似的结构和性质需进一步研究证实。

在本实验的高温高压条件下  $\text{NaCl}$  与  $\text{O}_2$  反应形成  $\text{Pnma-NaCl}_3$ 。根据群论分析,  $\text{Pnma-NaCl}_3$  有 24 个拉曼振动谱带 ( $8A_g + 4B_{1g} + 8B_{2g} + 4B_{3g}$ ), 本实验观察到 10 个拉曼峰, 未观察到一些弱峰或更低波数峰, 或存在峰的重叠现象。  $\text{Pnma-NaCl}_3$  结构中, 存在  $\text{Cl}_3^-$  (为非线性、非对称的 Cl-Cl-Cl 构型),  $\text{Cl}_3^-$  所带的 1 个负电荷在 3 个 Cl 原子间非均匀分布<sup>[12,22]</sup>。这种常压下较难形成的三氯聚阴离子  $\text{Cl}_3^-$ <sup>[22]</sup> 在高压下却较易出现。卸压过程中,  $\text{Pnma-NaCl}_3$  的各拉曼峰频率均随着压力降低而向低波数移动, 且由于非静水压力原因而逐渐宽化, 导致有些峰重叠而不易分辨, 并在低于 23 GPa 时无法测出其信号, 表明  $\text{Pnma-NaCl}_3$  发生了分解反应。与此同时, 属于  $\text{Cmca-Cl}_2$  的拉曼信号强度增大。图 3 所示的 6.9 GPa 压力下  $\text{Cl}_2$  的拉曼信号与文献[14]中纯氯样品的高压拉曼光谱完全一致, 且在该测试点没有观察到  $\text{O}_2$  的拉曼信号, 说明低压下  $\text{Pnma-NaCl}_3$  分解产生的  $\text{Cl}_2$  聚集在一起并与  $\text{O}_2$  分离, 其分解反应为



(5) 式是 (4) 式的逆反应, 与 Zhang 等<sup>[12]</sup> 的实验观察一致。

(3) 式是本实验温压条件下的主反应, 也是 (1) 式和 (4) 式的合反应。该反应产物中, O 和 Cl 都带有分数的负电荷, 高压导致 O 和 Cl 元素出现非常规的化学价态, 其机制可能是高压有利于 O—O 原子对和 Cl-Cl-Cl 三氯聚阴离子稳定存在, 也许可以利用分子轨道理论解释这些实验现象。

实验中也观察到  $\text{NaClO}_4$ , 但是其信号强度较低, 且观察到该信号的测试点较少, 表明由 (2) 式生成  $\text{NaClO}_4$  的量很少, 反映在本实验温压条件下 (2) 式的平衡常数  $k \ll 1$ , 或者相对于 (3) 式, (2) 式是次要反应。卸压至常压时获得了信号明显的  $\text{NaClO}_4$  拉曼光谱 (见图 3), 与常压下分析纯  $\text{NaClO}_4$  试剂的拉曼光谱及相关文献报道的  $\text{NaClO}_4$  拉曼光谱<sup>[23-24]</sup> 相一致。从另一个角度来看, (2) 式指示  $\text{Cl}^-$  失去电子变成正的价态, 而 O 原子从零价态变成负价态, 在一定程度上反映出在较高的压力条件下 O 的得电子能力仍强于 Cl, 且形成  $\text{ClO}_4^-$  阴离子团, 而非其他含低价 Cl 元素的阴离子团, 如  $\text{ClO}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  等<sup>[25]</sup>。

## 4 结 论

$\text{NaCl-O}_2$  体系在约 55 GPa、1 500~2 000 K 的温压环境下发生化学反应, 产物包括  $\text{NaO}_4$ 、 $\text{NaCl}_3$ 、 $\text{NaClO}_4$  等, 高压下 O 和 Cl 表现出异于常压或较低压力时的化学反应特性和物理化学性质。高温高压合成的  $\text{NaO}_4$  在常压下仍能稳定存在, 而  $\text{NaCl}_3$  在卸压过程中于 23 GPa 左右完全分解。  $\text{NaO}_4$  中出现

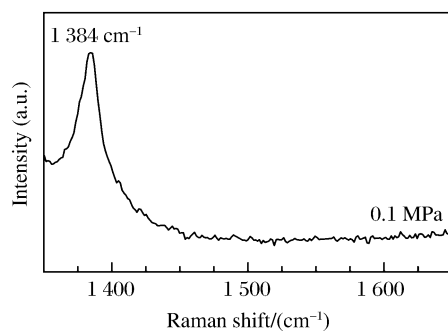


图 2 常压下  $\text{NaO}_4$  黑色粉末的  $1\,384\text{ cm}^{-1}$  特征拉曼峰  
Fig. 2 Characteristic  $1\,384\text{ cm}^{-1}$  Raman band of the black  $\text{NaO}_4$  powder sample in ambient conditions

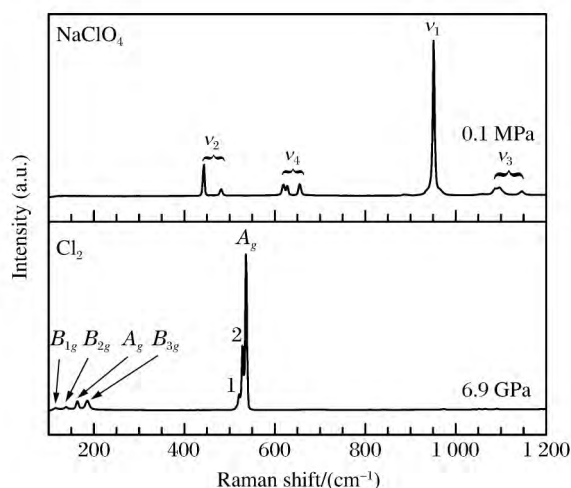


图 3 卸压过程中测量的固体  $\text{Cmca-Cl}_2$  的拉曼光谱 (6.9 GPa 时) 和  $\text{NaClO}_4$  的拉曼光谱 (0.1 MPa)  
Fig. 3 Observed Raman spectra of solid  $\text{Cmca-Cl}_2$  under 6.9 GPa and  $\text{NaClO}_4$  under 0.1 MPa in decompression

带分数负电荷的双 O-O 原子对,而 NaCl<sub>3</sub> 中出现三氯聚阴离子 Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>,说明高压有利于 O 和 Cl 的非常规阴离子稳定存在。这些非常规 O 和 Cl 在高压下稳定存在的方式是否具有普遍性及其高压稳定机制的理论阐述,值得进一步深入研究。本研究所采用的反应体系为进一步探索诸如 NaO<sub>4</sub>、NaCl<sub>3</sub> 等非传统新材料提供了一条新途径。我们推测碱金属卤化物-O<sub>2</sub> 体系在高温高压下应该存在类似的化学反应。

## References:

- [1] HU Q, KIM D Y, YANG W, et al. FeO<sub>2</sub> and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles [J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 241-244.
- [2] FREIMAN Y A, JODL H J. Solid oxygen [J]. *Phy Rep*, 2004, 401(1): 1-228.
- [3] BORISOV A, PALME H. Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(20): 4349-4357.
- [4] FROST D J, LIEBSKE C, LANGENHORST F, et al. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle [J]. *Nature*, 2004, 428(6981): 409-412.
- [5] KAWASAKI S, TAKANO M, KANNO R, et al. Phase transitions in Fe<sup>4+</sup> (3d<sup>4</sup>)-perovskite oxides dominated by oxygen-hole character [J]. *J Phys Soc Jpn*, 1998, 67(5): 1529-1532.
- [6] KOHSAKA Y, AZUMA M, YAMADA I, et al. Growth of Na-doped Ca<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> single crystals under high pressures of several GPa [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(41): 12275-12278.
- [7] AZUMA M, SAITO T, ISHIWATA S, et al. Single crystal growth of transition metal oxides at high pressures of several GPa [J]. *Physica C*, 2003, 392: 22-28.
- [8] CHENG J G, ZHOU J S, GOODENOUGH J B, et al. Pressure dependence of metal-insulator transition in perovskites RNiO<sub>3</sub> (R=Eu, Y, Lu) [J]. *Phys Rev B*, 2010, 82(8): 085107.
- [9] WALKER D, CLARK S M, CRANSWICK L M D, et al. O<sub>2</sub> volumes at high pressure from KClO<sub>4</sub> decomposition; D' as a siderophile element pump instead of a lid on the core [J]. *Geochem Geophys Geosystems*, 2002, 3(11): 1-26.
- [10] MAO H K, XU J A, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. *J Geophys Res Solid Earth*, 1986, 91(B5): 4673-4676.
- [11] ONO S, MIBE K, OHISHI Y. Raman spectra of culet face of diamond anvils and application as optical pressure sensor to high temperatures [J]. *J Appl Phys*, 2014, 116(5): 053517.
- [12] ZHANG W, OGANOV A R, GONCHAROV A F, et al. Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides [J]. *Science*, 2013, 342(6165): 1502-1505.
- [13] AKAHAMA Y, KAWAMURA H. High-pressure Raman spectroscopy of solid oxygen [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(22): R15602.
- [14] JOHANNSEN P G, HOLZAPFEL W B. Effect of pressure on Raman spectra of solid chlorine [J]. *J Phys C*, 1983, 16(33): L1177.
- [15] BOEHLER R, ROSS M, BOERCKER D B. Melting of LiF and NaCl to 1 Mbar: systematics of ionic solids at extreme conditions [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(24): 4589-4592.
- [16] HARTMANN P, BENDER C L, VRACAR M, et al. A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO<sub>2</sub>) battery [J]. *Nat Mater*, 2013, 12(3): 228-232.
- [17] BATES J B, BROOKER M H, BOYD G E. Raman spectra of O<sub>2</sub><sup>-</sup> and O<sub>3</sub><sup>-</sup> ions in alkali-metal superoxides and ozonides [J]. *Chem Phys Lett*, 1972, 16(2): 391-395.
- [18] MANCERON L, LE QUERE A M, PERCHARD J P. Reinvestigation of the infrared spectrum of the tetroxide anion in solid argon; structural implications [J]. *J Phys Chem*, 1989, 93(8): 2960-2963.
- [19] CHERTIHIN G V, ANDREWS L. On the spectrum and structure of the isolated O<sub>4</sub><sup>-</sup> anion in solid argon [J]. *J Chem Phys*, 1998, 108(15): 6404-6407.
- [20] AQUINO A J A, TAYLOR P R, WALCH S P. Structure, properties, and photodissociation of O<sub>4</sub><sup>-</sup> [J]. *J Chem Phys*, 2001, 114(7): 3010-3017.
- [21] DONG X, LI Y L, OGANOV A R, et al. Novel chemistry of lithium oxides and superconducting low-pressure LiO<sub>4</sub>

- [EB/OL]. [2017-06-02]. <https://arxiv.org/abs/1603.02880>.
- [22] BRÜCKNER R, HALLER H, ELLWANGER M, et al. Polychloride monoanions from [Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> to [Cl<sub>9</sub>]<sup>-</sup>: a Raman spectroscopic and quantum chemical investigation [J]. *Chem—Eur J*, 2012, 18(18): 5741–5747.
- [23] TOUPRY-KRAUZMAN N, POULET H. Temperature dependence of the Raman spectra of NaClO<sub>4</sub> in relation to the 581 K phase transition [J]. *J Raman Spectrosc*, 1978, 7(1): 1–6.
- [24] LUTZ H D, BECKER R A, KRUSKA B G, et al. Raman-, IR- und FIR-messungen an wasserfreiem natriumperchlorat NaClO<sub>4</sub> im temperaturbereich zwischen 90 und 600 K [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 1979, 35(7): 797–806.
- [25] EYSEL H H. Raman intensities of liquids; absolute scattering activities and Cl—O bond EOPs of ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ions in aqueous solution [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 1988, 44(10): 991–997.

## Raman Evidences of Chemical Reaction of NaCl-O<sub>2</sub> System at High Pressure and High Temperature

TIAN Yu<sup>1,2,3</sup>, LIU Xue-Ting<sup>1,2,3</sup>, HE Yun-Hong<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Hui-Fang<sup>1,2,3</sup>,  
JIANG Feng<sup>1,2,3</sup>, TAN Da-Yong<sup>1,2</sup>, XIAO Wan-Sheng<sup>1,2</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:** In this study we studied the chemical reaction of the NaCl-O<sub>2</sub> system under high pressure and high temperature using the diamond anvil cell apparatus and the double-sided laser heating technology. The sample was heated to about 1 500–2 000 K under a pressure of 55 GPa, and then analyzed by the Raman measurement at room temperature. The determined data show that the NaCl-O<sub>2</sub> system undergoes a chemical reaction under the above-mentioned pressure and temperature conditions. The products include the nontraditional compounds of NaO<sub>4</sub> and NaCl<sub>3</sub>, as well as a small amount of NaClO<sub>4</sub> and intermediate product Cl<sub>2</sub>. The black NaO<sub>4</sub> powder, being apt to absorb moisture, can still exist in the ambient condition. The diagnostic zero-pressure Raman band of 1 384 cm<sup>-1</sup>, assigned to the symmetric stretching vibration of the O<sub>4</sub><sup>-</sup> anion in NaO<sub>4</sub>, suggests the occurrence of O-O atom pair with a negative fractional valence in the structure. The orthorhombic structure of NaCl<sub>3</sub> exhibited a strong Raman signal, which could distinguish 10 Raman peaks in our measurements. It decomposes into NaCl + Cl<sub>2</sub> under about 23 GPa on decompression. The experimental results suggest that both elements of oxygen and chlorine prefer to occur in the unconventional form of pair-anions or polyanions caused by their unique chemical reactivity under high pressure, differing from that in atmospheric and lower pressure environments. It requires more robust evidences from various experimental systems to confirm whether these properties of oxygen and chlorine under high pressure are universal. Oxygen is one of the most important constituent elements on Earth, and most of the Earth is in high temperature and high pressure environment. This study provides new evidence for the possible unconventional existence of oxygen in the mantle.

**Key words:** NaCl-O<sub>2</sub> system; high pressure and high temperature; Raman spectrum; NaO<sub>4</sub>; NaCl<sub>3</sub>