

FENG Aihu, DAI Jieyan, GAO Xu, ZHANG Qingchun, YU Yun. Adsorption Mechanism of NaY Zeolite on Space Contaminants in the CO₂-rich Atmosphere of Mars (in Chinese). *Chinese Journal of Space Science*, 2025, 45(2): 310–316. CSTR:32142.14.cjss.2024-0161. DOI:10.11728/cjss2025.02.2024-0161

火星富 CO₂ 大气环境下 NaY 沸石吸附 分子污染物机制研究*

冯爱虎¹ 戴洁燕¹ 高旭¹ 张青春² 于云¹

1(中国科学院上海硅酸盐研究所 中国科学院特种无机涂层重点实验室 上海 201899)

2(上海大学材料科学与工程学院 上海 200444)

摘要 利用多孔沸石分子筛实时收集空间分子污染物,是解决在轨航天器空间分子污染的新方法.除高真空环境外,飞行任务阶段的火星探测器还面临特殊的富 CO₂ 大气环境.为了克服空间分子污染物对火星探测器的高灵敏分析仪及其他光学敏感部件造成的污染,同时降低分子污染物掩盖潜在生命迹象或导致假阳性结果的可能性,需要验证沸石分子筛是否可以应用于火星探测器.针对火星探测器面临的特殊火星大气环境,本文重点开展富 CO₂ 大气环境下,NaY 沸石分子筛对空间分子污染物的吸附作用机制研究.选用甲苯 (C₇H₈) 作为目标分子污染物,模拟证实 CO₂ 分子主要吸附于 NaY 沸石 β 笼位点,甲苯分子则优先吸附于超笼位点,CO₂ 分子的存在并不影响甲苯分子的吸附.因此,在火星富 CO₂ 大气条件下,NaY 沸石分子筛可以应用于火星探测器,用于控制空间分子污染物水平.

关键词 火星探测器, 富 CO₂ 大气环境, NaY 沸石, 空间分子污染物, 吸附机制

中图分类号 V45

Adsorption Mechanism of NaY Zeolite on Space Contaminants in the CO₂-rich Atmosphere of Mars

FENG Aihu¹ DAI Jieyan¹ GAO Xu¹ ZHANG Qingchun² YU Yun¹

1(Key Laboratory of Inorganic Coating Materials CAS, Shanghai Institute of Ceramics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899)

2(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract Zeolite can effectively collect space contaminants in real time, which is a new approach to control the space molecular contamination. During the long-duration flight, the Mars probe faces not only a high-vacuum environment, but also a special CO₂-rich environment in the Martian atmosphere. In order to overcome the molecular contamination of the highly sensitive analyzers and other optical sensi-

* 东方英才计划领军项目(原上海领军人才)(2023144), 国家自然科学基金项目(52202076), 中国科学院青年创新促进会会员项目(2023261) 和中国科协青年人才托举工程项目(2023QNRC001) 共同资助

2024-11-13 收到原稿, 2024-12-22 收到修定稿

©The Author(s) 2025. This is an open access article under the CC-BY 4.0 License
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

tive parts of the Mars probe, and as well as to reduce the possibility of false-positive signs of life caused by the molecular contaminant, there is an urgent need to verify whether the zeolite molecular adsorption coating can be applied to Mars probe mission. In order to simulate the special Martian atmospheric environment, this work focuses on the adsorption behavior of NaY zeolite on toluene under CO₂ atmosphere. It is confirmed that CO₂ molecules are mainly adsorbed at the β -cage site of NaY zeolite, while toluene molecules are preferentially adsorbed at the “super-cage” site. So the NaY zeolite is fully applicable under the real CO₂-rich conditions in Martian atmosphere, and the adsorption properties of the coating on the low concentration molecular pollutants are not affected.

Key words Mars probe, CO₂-rich Martian atmosphere, NaY zeolite, Space contamination, Adsorption mechanism

0 引言

火星是中国深空探测的重要目标之一, 火星探测器通常需要配置高灵敏分析仪, 用于检测痕量有机分子, 进行生命体痕迹的探测. 在火星探测器飞行任务阶段, 主要面临两种极端空间环境^[1]. 一种是地球到火星之间 6 个月飞行期间面临的高真空环境 (10^{-5} Pa), 另一种是火星大气层环境, 含约 96% 的 CO₂ 以及少量的氩、氮和氧等, 气压在 $10^2 \sim 10^3$ Pa. 在上述长期飞行任务过程中, 火星探测器所用非金属材料释放的碳氢类、硅氧烷等不同空间分子污染物容易沉积到高灵敏分析仪及其他光学系统敏感部件表面, 严重影响探测器性能. 此外, 沉积到高灵敏分析仪部件上的分子污染物还会掩盖潜在的生命迹象或导致假阳性结果^[2,3]. 因此, 在“飞—绕—落”长时间飞行任务阶段, 需要进行空间分子污染物的控制研究, 严格保证火星探测器的高清洁度.

利用沸石分子筛在高真空情况下吸附空间分子污染物, 是控制航天器空间分子污染的有效新方法. 与多孔炭、多孔硅、MOFs 等相比, 沸石分子筛材料除了拥有大的比表面积、丰富孔道结构外, 还具有独特的优异热稳定性和超低真空挥发性等特点, 十分适合用作空间吸附剂材料^[4,5]. 目前, 美国 NASA 已经将沸石分子筛以分子吸附涂层的方式应用于不同航天器. 2016 年沸石分子筛被应用于 ICON 卫星的远紫外成像摄谱仪^[6]. 2017 年前后, NASA 多次利用约翰逊航天中心的大型真空室对詹姆斯·韦伯望远镜 (JWST) 进行地面真空测试, 真空室内放置了大量涂敷沸石分子吸附涂层的面板, 用于望远镜敏感部件的分子污染防治^[7]. 沸石分子筛也被用于 ICESat-2 卫星的激

光测高计系统^[8]. 法国太空研究中心 (CNES)、上阿尔萨斯大学等则在铝合金基体上直接生长了不同类型微孔沸石薄膜^[9], 证实 BEA, MFI 和 FAU 三类沸石薄膜对不同污染物具有一定吸附性能. 北京卫星环境工程研究所在国内最先开展了不同沸石圆片对某电缆放气挥发物的真空吸附性能研究^[10]. 哈尔滨工业大学利用以氧化锌和沸石粉为核、原子层沉积技术制备的超薄氧化物膜层为壳的核壳结构粉体作为原料, 与低挥发树脂黏结剂混合制备出沸石分子吸附涂层, 研究了涂层对 703 硅橡胶污染物的吸附性能, 证实涂层吸附量为 $12.9 \sim 16.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[11].

综上所述, 沸石分子筛材料已被广泛应用于高真空环境下在轨航天器的分子污染物控制, 但在其他深空探测任务中的应用较少. 目前, NASA 已计划将沸石分子筛应用于火星探测器的敏感部件^[1]. 考虑到 NaY 沸石分子筛具有独特超笼结构, 表现出优异分子吸附特性^[12,13], 这里重点针对火星探测器面临的特殊极端火星大气环境, 率先开展富 CO₂ 大气环境下 NaY 沸石分子筛对空间污染物的吸附作用机制研究. 相关研究成果可为中国火星探测任务中空间分子污染物的吸附控制提供理论指导与技术支持.

1 计算模拟与测试表征方法

1.1 NaY 沸石模型建立

为保证计算模拟结果的可验证性, 构建的 NaY 沸石模型的硅铝比值需与实测 NaY 保持一致 (NaY 沸石购买于天津南化催化剂有限公司, 硅铝比为 2.6). 如图 1 所示, 利用 Materials Studio 软件自带数据库构建 FAU 结构沸石母体模型, 其硅铝原子

比例为 1:1, 化学式为 $\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}$. 将 FAU 模型中 42 个铝原子调整为硅原子, 整个取代过程需满足 Löwenstein 规则, 同时引入 54 个钠原子作为平衡电荷, 得到硅铝比为 2.6 的 NaY 沸石分子筛模型. 图 2(a)~(c) 分别为不同方向的沸石模型. 从图 2(b)(c) 中可以清楚看到中间的较大笼结构为超笼, 其周围较小的笼结构为 β 笼.

1.2 污染物分子模型建立

由于甲苯 (C_7H_8) 为航天器所使用的灰皮电缆等非金属材料释放的主要污染物之一, 因此研究选用甲

苯作为目标空间分子污染物. 利用 Materials Studio 软件构建 C_7H_8 和 CO_2 分子模型, 然后利用 Forcite 模块对污染物分子进行能量优化和结构优化, 得到目标分子结构模型, C_7H_8 和 CO_2 分子模型分别如图 3(a)(b) 所示.

1.3 计算分析 NaY 沸石对污染物分子的吸附

NaY 沸石对不同污染物分子的吸附过程均通过 Materials Studio 软件进行模拟. 基于巨正则系综蒙特卡罗方法 (Monte Carlo) 的基本原理, 模拟计算 C_7H_8 和 CO_2 及其二者混合物在 NaY 沸石内部的吸

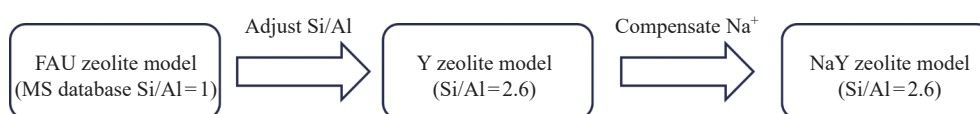


图 1 NaY 沸石分子筛模型建立流程

Fig. 1 Model building process of NaY zeolite

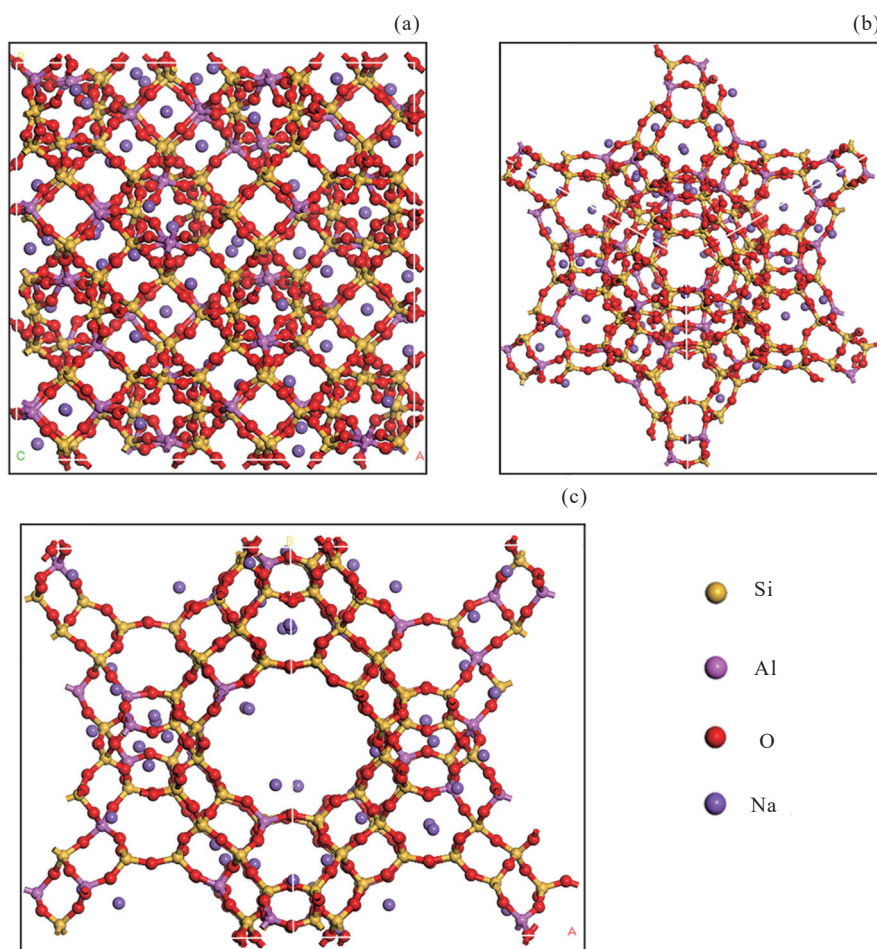


图 2 NaY 沸石分子筛模型

Fig. 2 Model diagram of NaY zeolite

附过程. 模拟过程使用蒙特卡罗平衡步骤、生产步骤进行运行, 使用 COMPASS 力场进行吸附模拟, 蒙特卡罗步长总数设为 10^7 , 其中前 5×10^6 步使得体系达到平衡, 后 5×10^6 步用于吸附计算.

1.4 测试表征 NaY 沸石对 CO₂ 分子的吸附

利用贝士德仪器科技(北京)有限公司研制的全自动物理吸附仪, 测试表征 NaY 沸石对 CO₂ 分子的实际吸附量, 吸附压力设为 0.3281~129364.8 Pa. 通过验证沸石对 CO₂ 分子的模拟吸附量与实测吸附量之间的对应关系, 验证计算模型和计算方法的有效性.

2 结果与讨论

2.1 NaY 沸石吸附 CO₂ 分子模拟

利用 Sorption 模块计算分析 NaY 沸石对 CO₂ 分子的吸附过程. 吸附温度为 298 K 时, NaY 沸石对 CO₂ 分子的模拟吸附数据和实测数据如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 在模拟和实测情况下, NaY 沸石对 CO₂ 分子的等温吸附曲线具有高度一致的增长趋势,

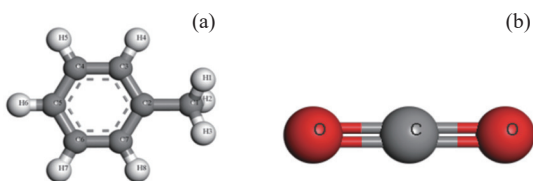


图 3 C₇H₈ (a) 和 CO₂ (b) 分子结构模型

Fig. 3 Structure diagram of C₇H₈ (a) and CO₂ (b) molecules

均表现出 I 型微孔特性. 在低压阶段, CO₂ 分子吸附量会快速增加, 然后随着吸附压力的增加缓慢达到吸附平衡状态.

进一步模拟分析吸附温度对 NaY 沸石吸附 CO₂ 分子的影响. 如图 5(a) 所示, 随着温度的增加, NaY 沸石对 CO₂ 分子的饱和和吸附量显著下降. 温度为 195 K 时, 单位晶胞 NaY 沸石对 CO₂ 分子吸附量约为 150 分子, 而当温度为 373 K 时, 其吸附量下降到 50 分子. 这是由于 CO₂ 分子在 NaY 沸石内部的吸附和脱附过程是动态的, 随着温度升高, 分子的自由能增加, CO₂ 分子更容易逃逸出来, 导致 NaY 沸石表现出更低的饱和和吸附量特性. 同时, 从图 5(b) 可以看出, 不同温度情况下, CO₂ 分子的吸附热数值均较

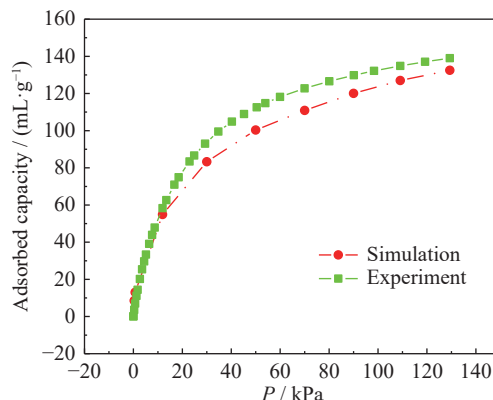


图 4 NaY 沸石对 CO₂ 分子的模拟吸附量与实测吸附量对比

Fig. 4 Comparisons of simulated and measured adsorption capacity of NaY zeolite on CO₂ molecules

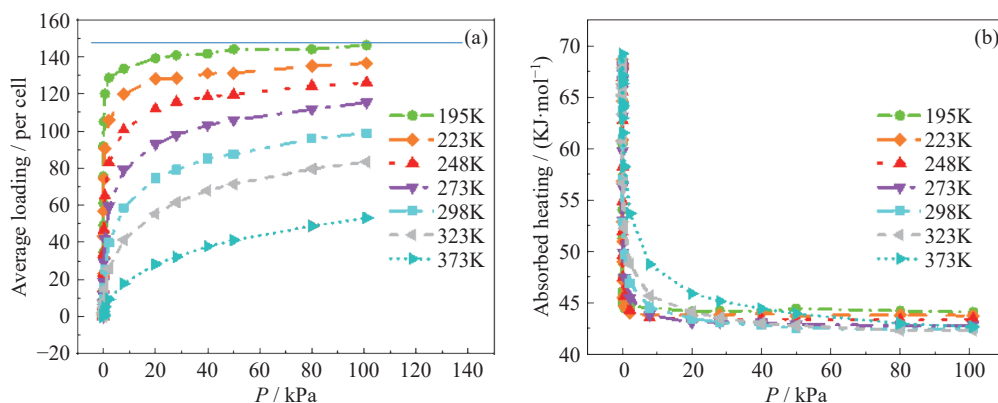


图 5 不同温度情况下 NaY 沸石对 CO₂ 分子的模拟吸附量 (a) 及吸附热 (b)

Fig. 5 Simulated adsorption capacity (a) and adsorption heat (b) of NaY zeolite on CO₂ molecules under different temperatures

低, 仅约为 $45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明 CO_2 分子在 NaY 沸石内部的吸附和脱附比较容易。

火星大气压在 $10^2 \sim 10^3 \text{ Pa}$ 之间变化, 对应 CO_2 分子的吸附压力约为 500 Pa 。计算结果表明, 在该压力条件下, 单位晶胞 NaY 沸石对 CO_2 分子的饱和吸附量低于 5 个分子。图 6 为压力 500 Pa 时 CO_2 分子在 NaY 沸石内部的分布密度, 可以看出 CO_2 分子吸附量较低, 且吸附位点主要位于由六元环组成的 β 笼位置, 而非直径更大的超笼内部。这是由于 CO_2 分子动力学直径较小, 因此优先吸附于吸附力更大的 β 笼位点。

2.2 NaY 沸石吸附 $\text{CO}_2/\text{C}_7\text{H}_8$ 分子模拟

在火星大气环境中, NaY 沸石分子筛需要同时吸附 CO_2 分子和污染物分子, 因此进一步研究了 NaY 沸石对 CO_2 及 C_7H_8 分子的竞争吸附过程。密闭空间内设置一定含量的 CO_2 分子, 然后逐渐加入

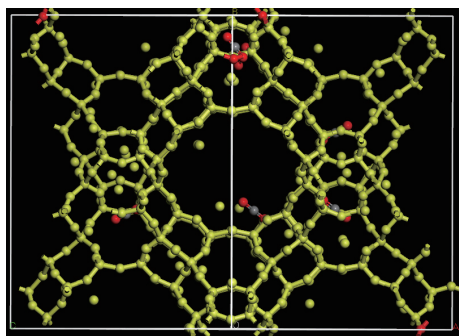


图 6 压力为 500 Pa 时 CO_2 分子在 NaY 沸石内部的分布密度

Fig. 6 Distribution density of CO_2 molecules in NaY zeolite at $P = 500 \text{ Pa}$

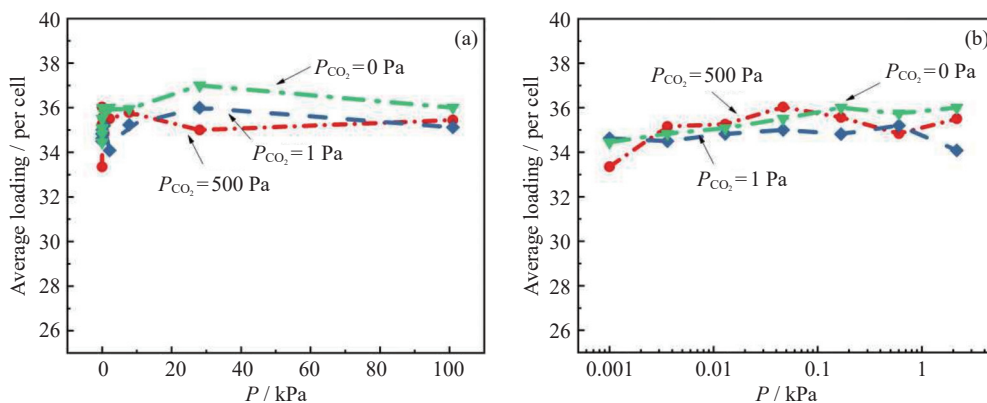


图 7 CO_2 及 C_7H_8 分子在 NaY 沸石内部的竞争吸附曲线

Fig. 7 Competitive adsorption characteristics of CO_2 and C_7H_8 molecules in NaY zeolite

C_7H_8 分子, 模拟分析 C_7H_8 分子在 NaY 沸石内部的扩散过程。如图 7(a) 所示, 当 C_7H_8 分子浓度较高时 ($P_{\text{toluene}} > 10 \text{ kPa}$), 密闭空间内含有的 CO_2 分子会影响 NaY 沸石对 C_7H_8 分子的吸附。当 CO_2 分压为 500 Pa 时, CO_2 分子的存在会降低 NaY 沸石对 C_7H_8 分子的吸附量。这是由于 C_7H_8 分子浓度较高时, C_7H_8 分子不能被超笼位点全部吸附, 部分 C_7H_8 分子需要吸附于 β 笼位点, 然而 CO_2 分子会占据部分 β 笼位置, 因此 C_7H_8 分子可以占据的 β 笼位点减少, 最终引起 NaY 沸石对 C_7H_8 分子的饱和吸附量下降。

然而, 当空间内含有一定量 CO_2 分子, 而 C_7H_8 分子浓度较低时 ($P_{\text{toluene}} \leq 1 \text{ Pa}$), NaY 沸石对 C_7H_8 分子的饱和吸附量变化不明显。从 NaY 沸石内部 CO_2 及 C_7H_8 分子的分布密度 (见图 8) 可以看出, CO_2 分子主要吸附在 β 笼位点, 而分子结构更复杂的 C_7H_8 分子优先吸附在超笼附近。此时, 由于 NaY 沸石内部超笼尚未达到饱和吸附状态, 因此 CO_2 分子的存在并不显著影响 C_7H_8 分子的吸附。

为了更好地评估火星大气层环境中 CO_2 气体对 NaY 沸石吸附污染物性能的影响, 需要评估火星探测器在长期工作时, NaY 沸石在已经饱和和吸附 CO_2 分子的情况下, 是否还能有效吸附 C_7H_8 分子等污染物。首先让 NaY 沸石饱和吸附 CO_2 分子 (CO_2 压强设为 500 Pa), 获得 NaY- CO_2 沸石结构模型, 然后模拟分析 NaY- CO_2 沸石对 C_7H_8 分子的吸附行为。如图 9 所示, NaY- CO_2 沸石对 C_7H_8 分子的吸附曲线与初始 NaY 沸石保持一致, 其饱和吸附量均为 36 个 C_7H_8 分子。

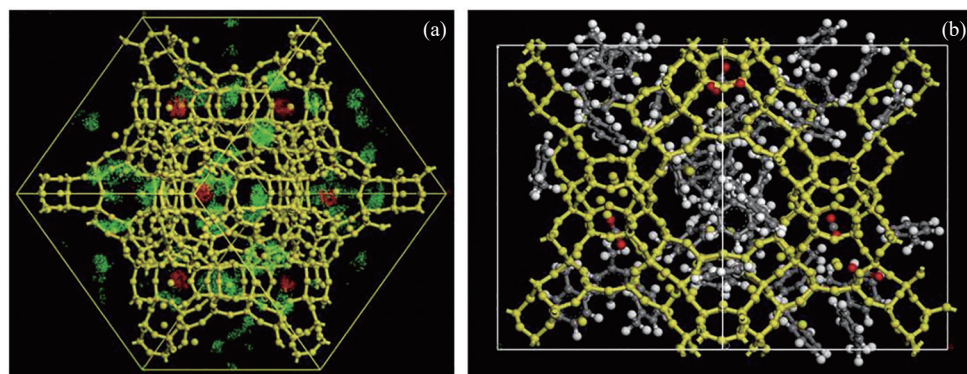


图 8 NaY 沸石内部 CO₂ 及 C₇H₈ 分子的分布密度. (a) 中红色表示 CO₂, 绿色表示 C₇H₈

Fig. 8 Distribution density of CO₂ and toluene molecules in NaY zeolite. Red represents CO₂ and green represents C₇H₈ in (a)

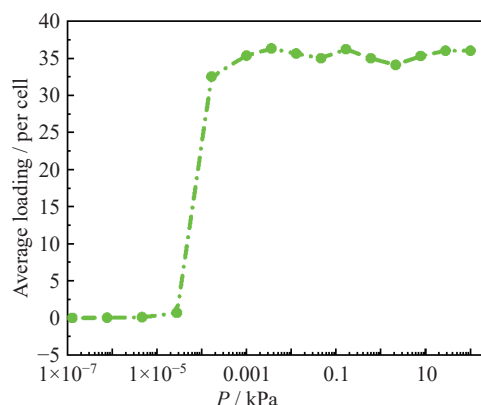


图 9 NaY-CO₂ 沸石对 C₇H₈ 分子的模拟吸附曲线

Fig. 9 Simulated adsorption capacity curves of NaY-CO₂ zeolite for C₇H₈ molecules

图 10 给出了 NaY-CO₂ 沸石内部 C₇H₈ 分子的分布密度, 可以看出 CO₂ 分子主要吸附于 β 笼位置, 而 C₇H₈ 分子则吸附于超笼位置, 饱和吸附 CO₂ 分子后, 并不影响 NaY 沸石对低浓度 C₇H₈ 分子的吸附。

3 结论

针对火星探测器面临的特殊火星大气环境, 研究了富 CO₂ 大气环境下 NaY 沸石对甲苯分子的吸附行为. 结果表明 CO₂ 分子主要吸附于 NaY 沸石 β 笼位点, 甲苯分子优先吸附于超笼位点. 当甲苯分子浓度较低时, CO₂ 分子的存在并不影响甲苯分子的吸附量; 当 C₇H₈ 分子浓度较高时, 占据 β 笼位点的 CO₂ 对甲苯分子的吸附会产生一定影响. 因此, 在火星大气真实富 CO₂ 环境下, NaY 沸石分子筛可以应用。

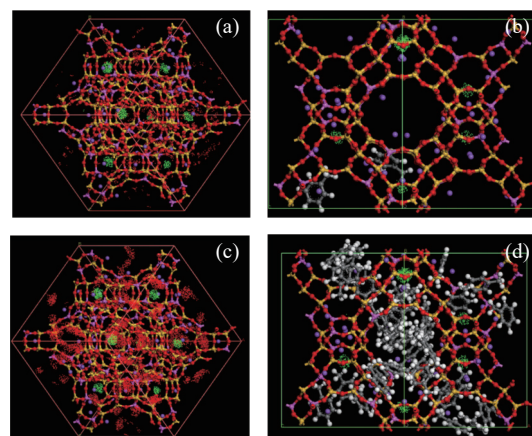


图 10 不同压力下 NaY-CO₂ 沸石内部 C₇H₈ 分子的分布密度. (a)(b) $P_{\text{toluene}} = 10^{-4}$ Pa, (c)(d) $P_{\text{toluene}} = 1$ Pa

Fig. 10 Distribution density of C₇H₈ molecules in NaY-CO₂ zeolite at different pressures.

(a)(b) $P_{\text{toluene}} = 10^{-4}$ Pa, (c)(d) $P_{\text{toluene}} = 1$ Pa

参考文献

- [1] ABRAHAM N S, JALLICE D E. Preliminary testing of NASA's molecular Adsorber coating technology for future missions to Mars[C/OL]. (2018-10-09) [2024-04-07]. <https://ntrs.nasa.gov/citations/20180006126>
- [2] STRAKA S, PETERS W, HASEGAWA M, *et al.* Development of molecular adsorber coatings[C]//Proceedings of the SPIE Optical System Contamination: Effects, Measurements, and Control 2010. San Diego: SPIE, 2010, **7794**: 77940C
- [3] ABRAHAM N S, HASEGAWA M M, STRAKA S A. Development and testing of molecular Adsorber coatings[C]//Optical System Contamination: Effects, Measurements,

- and Control 2012. San Diego: SPIE, 2012, **8492**: 849203
- [4] PARK J, CHO K H, KIM J C, *et al.* Design of olefin-phobic zeolites for efficient ethane and ethylene separation[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, **35**(5): 2078-2087
- [5] FU D L, PARK Y, DAVIS M E. Zinc containing small-pore zeolites for capture of low concentration carbon dioxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**(5): e202112916
- [6] ABRAHAM N S, HASEGAWA M M, SECUNDA M S. Application of the molecular adsorber coating technology on the ionospheric connection explorer program[C]//Systems Contamination: Prediction, Control, and Performance 2016. San Diego Convention Center. San Diego: SPIE, 2016, **9952**: 99520D
- [7] ABRAHAM N S, HASEGAWA M M, WOOLDRIDGE E M, *et al.* The use of the molecular adsorber coating technology to mitigate vacuum chamber contamination during pathfinder testing for the James Webb Space Telescope [C]//Systems Contamination: Prediction, Control, and Performance 2016. San Diego: SPIE, 2016, **9952**: 99520C
- [8] ABRAHAM N S, JALLICE D E. Using NASA's Molecular Adsorber Coating technology during thermal vacuum testing to protect critical laser flight optics on the ATLAS instrument[C]//Systems Contamination: Prediction, Control, and Performance 2018. San Diego: SPIE, 2018, **10748**: 107480F
- [9] LAURIDANT N, DAOU T J, ARNOLD G, *et al.* Zeolite hybrid films for space decontamination[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **172**: 36-43
- [10] LI Na, YUAN Xiaoxue, MENG Lifei, *et al.* Absorption properties of zeolite molecular sieves in contamination control of spacecraft[J]. *Journal of Astronautics*, 2016, **37**(4): 494-498 (李娜, 阮小雪, 孟立飞, 等. 沸石分子筛对航天器分子污染物的吸附性能研究 [J]. 宇航学报, 2016, **37**(4): 494-498)
- [11] LU Songtao, LI Yang, HONG Yang, *et al.* Preparation method of white molecular adsorption coating with thermal control function: CN, 202011357083.1[P]. 2021-03-12 (卢松涛, 李杨, 洪杨, 等. 一种具有热控功能的白色分子吸附涂层的制备方法: CN, 202011357083.1[P]. 2021-03-12)
- [12] FENG A H, DAI J Y, GAO X, *et al.* Influence of the surfactant on structural characterizations and molecular adsorption properties of surfactant-templated NaY zeolite[J]. *Chemical Physics Letters*, 2024, **841**: 141181
- [13] DAI Jieyan, FENG Aihu, MI Le, *et al.* Adsorption mechanism of NaY zeolite molecular Adsorber coating on typical space contaminations[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(10): 1237-1244 (戴洁燕, 冯爱虎, 米乐, 等. NaY 沸石分子吸附涂层对典型空间污染物的吸附机制研究 [J]. 无机材料学报, 2023, **38**(10): 1237-1244)

作者简介



冯爱虎 男, 出生于 1991 年, 工学博士, 副研究员/硕士生导师, 研究方向为航天器特种无机功能涂层。

E-mail: fengaihu@mail.sic.ac.cn



于云 (通信作者) 女, 出生于 1967 年, 工学博士, 研究员/博士生导师, 研究方向为航天器特种无机涂层与热防护材料。

E-mail: yunyush@mail.sic.ac.cn