

Ni 修饰多壁碳纳米管材料的制备及表征研究

沈炳顺, 武小满, 李海燕, 林国栋, 张鸿斌*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用化学还原沉积法将少量镍负载分散到多壁碳纳米管(MWCNT, 简称为 CNT)上, 制得一系列不同 Ni 载量的 $x\%$ (质量百分数) Ni/CNT 复合材料; 利用多种谱学工具(如 TEM, SEM, XRD, H_2 -TPD 和 CO -TPD) 对其物化性能进行表征, 结果表明, 所制得沉积镍颗粒粒径在 ~ 10 nm 量级; H_2 -TPD 和 CO -TPD 测试结果表明, 经 Ni 修饰的 CNT 比单纯 CNT 对 H_2 和 CO 具有更强的吸附活化能力, 其所促进的 Cu 基催化剂对 CO 加氢成甲醇的催化活性比无 CNT 促进或单纯 CNT 促进的同类催化剂均明显提高。

关键词: 多壁碳纳米管; Ni/MWCNT; 化学还原沉积法; H_2 的吸附活化; CO 加氢

中图分类号: O 643.35

文献标识码: A

碳纳米管(CNT)——一类由 sp^2 -C 构成的类石墨平面, 按一定方式组合而成的一维碳素纳米材料, 近年来被用作新型催化剂载体或促进剂的研究与日俱增, 主要应用研究领域较集中在液相和气相的选择加氢、脱氢、氢解等过程。新近 Serp 等^[1]发表的综论认为, 在这些领域业已进行的研究工作的确显示出令人鼓舞的前景。从化学催化角度考虑, CNT 诱人的特性, 除其高的机械强度、类石墨结构的管壁、纳米级的管腔、以及由 sp^2 -C 构成的表面外, 其优良的电子传递性能、对 H_2 强的吸附活化能力、以及对吸附氢在催化剂上溢流可能产生的促进作用也很值得注意; 而利用某些过渡金属对其进行预修饰, 可望进一步提高其对 H_2 的吸附活化和溢流性能。

许多研究者一直在探讨如何将一些金属或其化合物沉积在碳纳米管表面上。已报道的有将被沉积的金属元素熔化成液体直接润湿/分散于碳纳米管表面上, 但 Ebbesen 等^[2]的研究显示仅仅少数低表面张力的液体能润湿碳纳米管表面; 也有用某些所谓“敏化剂”对预氧化的惰性碳纳米管表面进行修

饰^[3]; 但更多地是利用化学浸渍负载法, 将被沉积金属的相应化合物浸渍负载于经预氧化的碳纳米管表面上, 必要时再经后续还原处理。本文采用化学还原沉积法将少量 Ni 负载分散到多壁碳纳米管(MWCNT, 简称为 CNT)上, 制得一类 Ni 修饰多壁碳纳米管复合材料, 记为 $x\%$ Ni/CNT ($x\%$ 为质量百分数), 表征研究结果显示, 该材料上沉积 Ni 颗粒粒径在 ~ 10 nm 量级, 其对 H_2 的吸附活化能力较之纯 CNT 大为提高; 将该材料作为促进剂, 所制备 $x\%$ Ni/CNT 促进的 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂对 CO/CO_2 加氢成甲醇的催化活性明显高于无 CNT 促进或单纯 CNT 促进的同类催化剂。

1 实验

本文所用碳纳米管是一种“鱼骨型”多壁碳纳米管, 系以 CH_4 为碳源、根据我们先前报道的方法^[4]自行制备。粗产品以浓硝酸在 ~ 363 K 温度下回流、热浸泡一定时间, 以除去残留催化剂组分并调变其表面为亲水性, 后经去离子水洗涤, 378 K 烘干备用。

金属 Ni 修饰多壁碳纳米管的制备系采用化学还原沉积法^[3,5~7]进行。将计量经纯化的 CNT 试样浸没于 $SnCl_2$ 溶液中, 经超声处理数分钟, 而后过滤并将滤饼移入去离子水中, 浸泡数分钟后再过滤, 再将滤饼移入 $PdCl_2$ 溶液中并经超声处理数分钟, 再过滤、洗涤, 后将经洗涤的固形物移入含有一定量乙

收稿日期: 2004-06-21

基金项目: 国家自然科学基金(50072021), 教育部科技基金(20010384002), 福建省自然科学基金(2001H017)资助

作者简介: 沈炳顺(1977-), 男, 硕士研究生。

* Corresponding author, E-mail: hbzhang@xmu.edu.cn

二胺、NaOH 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的镀槽中,充分搅拌 20 min,加入一定量 NaBH_4 ,继续搅拌至没有气泡产生,镀液经过滤,洗涤,固形物经 378 K 温度下烘干,即得 Ni 修饰碳纳米管 Ni/CNT. 控制镀液中 Ni 盐的浓度,可制得不同 Ni 含量的 $x\% \text{Ni/CNT}$.

TEM 和 SEM 观测分别在日本日立 H600 型透射电镜和德国 LEO-1530 型扫描电镜上进行. 碳纳米管基物料的物相分析在 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型转靶 X 射线粉末衍射仪上进行,仪器工作条件为:以 Cu-K 为辐射源,工作电流 30 mA;工作电压 40 kV,石墨单色器,测角仪采用连续扫描方式,扫描速度为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 试样的 H_2 -TPD 测量在常规程序升温-GC 组合装置上进行. 每次实验 $x\% \text{Ni/CNT}$ 用量为 50 mg,粒度 40~80 目;测试前将试样置于反应管中,经高纯 Ar 气热脱附处理 4 h,后将温度调至 433 K,切换、导入高纯 H_2 (99.999% 纯度) 进行 H_2 的吸附,历时 30 min,接着在该 H_2 气流中降至室温,让其在室温下继续吸附 1 h,再切换为载气 Ar 进行吹扫,直至气相色谱仪工作基线“走平”,始以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率进行程序升温脱附测试,脱附尾气由气相色谱仪 (Shimadzu GC-8A) TCD 作在线检测.

$x\% \text{Ni/CNT}$ 促进的甲醇合成 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_{1-y}\% (x\% \text{Ni/CNT})$, 由共沉淀法制备;用作参比样的不含 $x\% \text{Ni/CNT}$ 或单纯 CNT 促进的共沉淀型催化剂, $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ 或 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_{1-y}\% \text{CNT}$, 的制备程序与之相仿. 合成气制甲醇反应活性评价在加压固定床连续流动反应器-GC 组合系统上进行. 每次试验催化剂用量为 0.50 g,反应条件为:413~523 K,2.0 MPa,原料合成气组成为 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 62/30/5/3$. 反应物和产物由在线双柱双气路气相色谱仪 (GC-950 型) 的 TCD 作现场分析;CO 转化率由 N_2 -内标法计算,甲醇时空产率直接由外标法 (即工作曲线法) 测量.

(CO)/ $V(\text{CO}_2)$ / $V(\text{N}_2) = 62/30/5/3$. 反应物和产物由在线双柱双气路气相色谱仪 (GC-950 型) 的 TCD 作现场分析;CO 转化率由 N_2 -内标法计算,甲醇时空产率直接由外标法 (即工作曲线法) 测量.

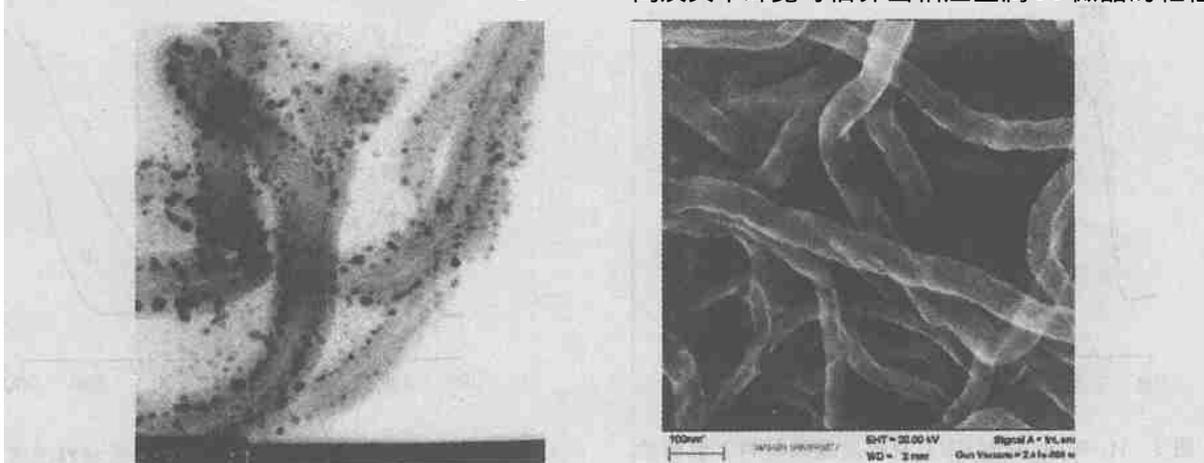
2 结果与讨论

2.1 Ni/CNT 的 TEM 和 SEM 观测

图 1 示出经化学还原沉积修饰的 8%Ni/CNT 的 TEM 和 SEM 图像. 从图 1 可见,化学沉积后的 CNT 表面相当均匀地粘附着许多金属纳米 Ni 颗粒,粒径在 ~10 nm 上下. 这些 TEM 和 SEM 图像表明,采用化学还原沉积法的确能将少量 Ni 均匀地沉积分散在 CNT 表面上,得到一种复合多壁碳纳米管材料 Ni/CNT.

2.2 Ni/CNT 的 XRD 表征

图 2a 为 CNT 试样的 XRD 谱, $2\theta = 26.1^\circ, 43.1^\circ$ 和 53.5° 处的 XRD 峰分别系源于 (002)、(100) 和 (004) 晶面的特征衍射峰^[8,9]. 图 2b 示出的是 Ni-修饰碳纳米管试样 8%Ni/CNT 的 XRD 谱,在 $38.9^\circ, 44.5^\circ, 52.5^\circ$ 和 77.0° 处出现不属于 CNT 的弱峰. 经查对相关手册,可知它们主要系来自金属 Ni 微晶的贡献. 值得指出的是,该试样 8% 的 Ni 载量对于比表面积为 $\sim 135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 CNT 基质来说已相当高,但所观察到的相应金属 Ni_x^0 衍射峰强度却很弱并有所宽化,表明沉积于 CNT 表面的 Ni_x^0 微晶粒度较小,分散度较高,这与一般认为未经高温处理的化学镀镍层主要系由极小的晶体或完全非晶体组成的观点^[5] 相一致. 利用 Scherrer 公式,由 $2\theta = 38.9^\circ$ 衍射峰的峰高及其半峰宽可估算出相应金属 Ni 微晶的粒径约



(a) TEM

(b) SEM

图 1 8%Ni/CNT 的电镜图

Fig. 1 TEM (a) and SEM (b) images of the 8%Ni/CNTs

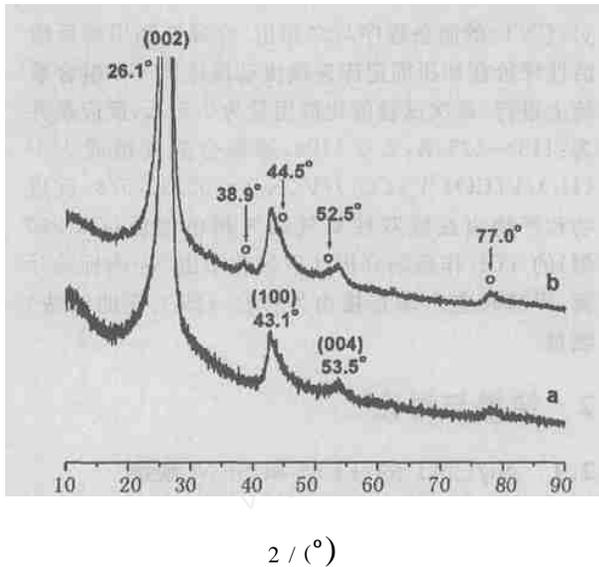


图 2 Ni-修饰 CNT 及其相关材料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of: a) CNTs and b) 8% Ni/CNTs ("o" marks for peaks of metallic nickel)

12 nm, 与从 TEM 图像估算的相吻合.

2.3 Ni/CNT 复合材料的 H₂-TPD 和 CO-TPD 表征研究

图 3 示出 H₂ 在 8% Ni/CNT 和纯 CNT 两种材料上先在 433 K 吸附、而后降至室温继续吸附、接着在 293 ~ 803 K 温度范围进行程序升温脱附得到的 H₂-

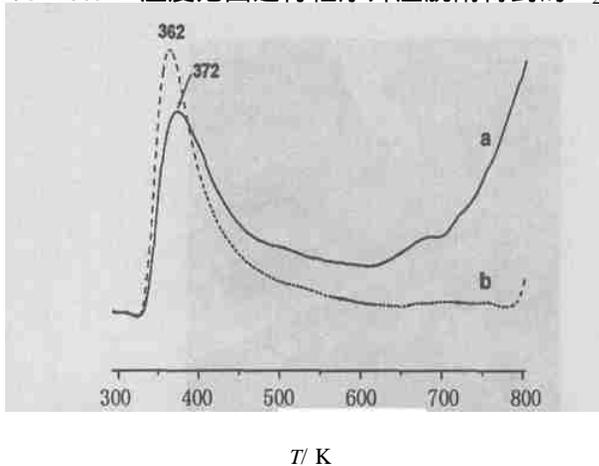


图 3 H₂ 在 Ni-修饰 CNT 及相应基质材料上吸附的 H₂-TPD 谱

Fig. 3 H₂-TPD spectra of hydrogen adsorbed on: a) 8% Ni/CNTs; b) CNTs

TPD 谱. 参照先前关于 H₂ 在纯化 CNT 上吸附的表征结果^[10] (即: 在常温下绝大部分 (~ 99%) H₂ 在 CNT 上的吸附是可逆的, 并兼具非解离和解离两种吸附形式), 图 3 中 362 K 处的低温峰可归属于弱化学吸附氢物种 (多为非解离化学吸附 H₂(a) 物种) 的脱附; 随着温度持续上升, TPD 谱线转而下降、走势由急转缓, 并缓慢地延至 623 K, 此段谱线最可能对应于解离化学吸附 H(a) 的脱附; 当温度升至 ~ 803 K 时, TPD 谱线转而上升, 脱附产物中不仅含 H₂, 还含有 CH₄, C₂H₄ 和 C₂H₂ 等 C₁/C₂-烃, 后者系某些强化学吸附 H(a) 物种与 CNT 表面某些价键不饱和度较高的 C 原子发生加氢反应的产物.

与 H₂ 在纯化 CNT 上吸附相比, H₂ 在 8% Ni/CNT 上吸附的 TPD 谱峰形较胖, 低温脱附峰的峰温位置延至 372 K (推迟 10 K), 此后谱线下降走势缓慢, 当温度升至 ~ 623 K 时, TPD 谱线即提前转而上升, 比 H₂/CNT 体系的第二个上升点提前 180 K. 这些差异多半暗示, 由于金属 Ni 组分对 CNT 表面的修饰、以及对 H₂ 吸附的参与, 导致如下两个结果: 一是在总吸附氢量中, 解离吸附氢所占份额增加, 非解离吸附氢所占份额相应下降; 另一是 CNT 基质某些表面 C 的加氢反应的起动温度由于 Ni 组分的促进而有所下降. 通过对谱峰面积强度的拟合计算, 可算得图 3 中两试样 TPD 谱线的总面积强度比为: $S_{Ni/CNT}/S_{CNT} \sim 1.8$, 表明适量 Ni 的修饰促使 CNT 先在 433 K 而后降至室温对 H₂ 的总吸附量提高 ~ 80%.

图 4 为 CO 在 8% Ni/CNT 和纯 CNT 两种材料上先在 433 K 吸附、而后降至室温继续吸附、接着在 293 ~ 803 K 温度范围进行程序升温脱附得到的 CO-TPD 谱. 对于 CO 在纯 CNT 上的吸附, 随着温度程序

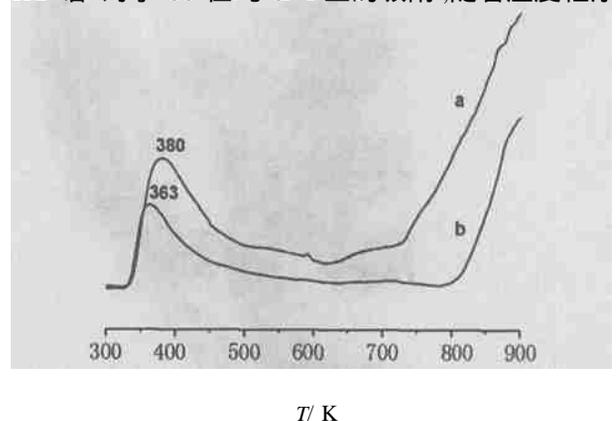


图 4 CO 在 Ni-修饰 CNT 及相应基质材料上吸附的 CO-TPD 谱

Fig. 4 CO-TPD spectra of CO adsorbed on: a) 8% Ni/CNTs; b) CNTs

地上升, CO-TPD 峰先是出现在 363 K, 此后 CO-TPD 谱线缓慢下降, 直到温度升至 ~ 800 K 转而急剧上升. 在 363 K 处的低温峰多半系源于非解离吸附 CO 物种的脱附, ~ 800 K 以上的高温峰则可能源于某些与 CNT 表面发生强相互作用的 CO 吸附物种的脱附.

与 CO 在纯化 CNT 上吸附相比, 在 8 %Ni/ CNT 上 CO 吸附的 TPD 谱低温脱附峰的峰温位置延后至 380 K (推迟 17 K), 而高温峰的起始温度提前至 ~ 630 K (比 CO/ CNT 体系的第二个上升点提前 ~ 170 K). 这些差异表明, 由于金属 Ni 组分对 CNT 表面的修饰, 及其对 CO 吸附的参与, 促使 CO 的非解离和解离吸附量均明显增加. 由图 4 两试样的 CO-TPD 谱峰相对面积强度可估算出, 8 %Ni 在 CNT 的沉积促使其对 CO 的总吸附量提高几近 1 倍.

2.4 Ni/ CNT 促进的 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂上 CO/ CO₂ 加氢成甲醇的反应活性

我们前已报道^[11-13], 在 CNT 促进的共沉淀型 Cu-ZnO-Al₂O₃ 基催化剂中, 以组成为 Cu₆Zn₃Al₁-12.5 %CNT 的催化剂对甲醇合成的催化活性为佳. 本文以此为基础, 维持碳纳米管基促进剂的最佳添加量 (12.5 %, 质量百分数) 不变, 考察促进剂 x %Ni/ CNT 中不同 Ni 修饰量对所制备催化剂 Cu₆Zn₃Al₁-12.5 % (x %Ni/ CNT) 对甲醇合成催化活性的影响, 结果示于表 1.

Ni-修饰 CNT 促进的催化剂 Cu₆Zn₃Al₁-12.5 % (8 %Ni/ CNT) 在 ~ 413 K 就显示出可观活性, 在 2.0 MPa, V(H₂)/ V(CO)/ V(CO₂)/ V(N₂) = 62/ 30/ 5/ 3, GHSV = 2 700 mL (STP) · h⁻¹ · (g-catal.)⁻¹ 的反应条件下, 所观测 CO 转化率 (X_{CO}) 为 4.8 %, 相应甲醇时空产率 (STY_{CH₃OH}) 为 61.8 mg · h⁻¹ · (g-catal.)⁻¹; 其最佳操作温度在 493 K 附近, X_{CO} 达 34.8 %, STY 为

442 mg · h⁻¹ · (g-catal.)⁻¹, 是不含 x %Ni/ CNT 的催化剂 Cu₆Zn₃Al₁ (320 mg · h⁻¹ · (g-catal.)⁻¹, 在 503 K) 和单纯 CNT 促进催化剂 Cu₆Zn₃Al₁-12.5 %CNT (378 mg · h⁻¹ · (g-catal.)⁻¹, 在 503 K) 分别的 1.38 和 1.17 倍. 同在 503 K 反应温度下, 前者的本征反应速率达 0.087 μmol · CO · s⁻¹ · (m²-surf. Cu)⁻¹, 分别是后两个参比样的 113 % 和 110 %.

实验结果显示, 在 493 K 的反应温度下, 在 Cu₆Zn₃Al₁-12.5 % (8 %Ni/ CNT) 催化剂上, CO/ CO₂ 加氢成甲醇的选择性 99.5 %, 反应尾气中作为 CO/ CO₂ 加氢主要副产物的 CH₄ 其浓度在 GC 检测极限以下; 而当反应温度达到 503 K 时, 始观测到可观量 CH₄ 的生成; 此后, 尽管 CO 转化率继续随反应温度升高而增加, 但生成 CH₄ 的选择性快速上升, 并检测到少量其他副产物 (如乙醇, 丁醇等) 的生成, 甲醇选择性则相应下降, 并导致其时空产率明显下降. 实验结果也表明, 在这些催化剂上 CO/ CO₂ 加氢生成 CH₄ 的选择性高低与催化剂中 Ni 含量多寡存在相关性, 其高低顺序为: Cu₆Zn₃Al₁-12.5 % (5 %Ni/ CNT) < Cu₆Zn₃Al₁-12.5 % (8 %Ni/ CNT) < Cu₆Zn₃Al₁-12.5 % (16 %Ni/ CNT). 为兼获高的甲醇时空产率和选择性, 催化剂组成看来以 Cu₆Zn₃Al₁-12.5 % (8 %Ni/ CNT) (就催化剂的总组成而言, Ni 的含量 ~ 1 %) 为佳, 反应温度以 ~ 493 K 为宜.

以上结果表明, 对 H₂ 和 CO 具有强吸附活化能力的金属 Ni 组分对 CNT 的预修饰进一步改善了 CNT 对 H₂ 和 CO 的吸附活化性能, 并进而提高其所促进 Cu 基催化剂对 H₂ 和 CO 的吸附活化能力, 有利于在工作态催化剂上营造较高稳态浓度活泼氢和 CO 吸附物种的表面氛围, 于是有助于提高 CO 加氢生成甲醇的表面反应速率.

表 1 若干催化剂上 CO/ CO₂ 加氢成甲醇的反应性

Tab. 1 Reactivity of hydrogenation of CO/ CO₂ to methanol over several catalysts^{*}

催化剂试样	比表面/ 铜表面 / m ² · g ⁻¹	反应温度 / K	CO 转化率 / %	甲醇时空产率 / mg · h ⁻¹ · g ⁻¹	本征反应速率 / μmol · CO · s ⁻¹ · (m ² -surf. Cu) ⁻¹
Cu ₆ Zn ₃ Al ₁ -0 %CNT	50.1/ 34.1	503	26.4	320.3	0.077
Cu ₆ Zn ₃ Al ₁ -12.5 %CNT	63.1/ 38.6	503	30.5	378.6	0.079
Cu ₆ Zn ₃ Al ₁ -12.5 % (8 %Ni/ CNT)	77.2/ 41.2	493 503	34.8 36.0	442.3 394.0	0.084 0.087

* Reaction conditions: 2.0 MPa, V(H₂)/ V(CO)/ V(CO₂)/ V(N₂) = 62/ 30/ 5/ 3, GHSV = 2 700 mL (STP) · h⁻¹ · (g-catal.)⁻¹

3 结 论

1) 用化学还原沉积法,可制得一类金属 Ni 高度分散/修饰的多壁碳纳米管基复合材料 $x\% \text{Ni}/\text{CNT}$; TEM, SEM 和 XRD 观测显示,沉积在碳纳米管表面的金属 Ni 颗粒粒径在 $\sim 12 \text{ nm}$ 量级。

2) H_2 -TPD 和 CO -TPD 测量显示,少量金属 Ni 对 CNT 的修饰导致其对 H_2 或 CO 的吸附活化能力明显提高;在总吸附量大幅度增加的同时,解离吸附氢 $\text{H}(\text{a})$ 和强化学吸附 $\text{CO}(\text{a})$ 在总吸附量中所占比例也明显上升。

3) $x\% \text{Ni}/\text{CNT}$ 促进的与单纯 CNT 促进的 Cu 基催化剂上 CO 加氢成甲醇的对比评价结果显示,少量金属 Ni 对 CNT 的预修饰使其促进效应大为提高,表现为在 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1-12.5\% (8\% \text{Ni}/\text{CNT})$ 催化剂上 503 K 反应温度下 CO 加氢的本征反应速率比单纯 CNT 促进的参比样 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1-12.5\% \text{CNT}$ 提高 10% ,表明 $x\% \text{Ni}/\text{CNT}$ 可以作为 CO 加氢反应催化剂的优良促进剂。

参考文献:

- [1] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis [J]. Appl. Catal. A- General, 2003, 253: 337 - 358.
- [2] Ebbesen T W. Wetting, filling and decorating carbon nanotubes [J]. J. Phys. Chem. Solids, 1996, 57: 951.
- [3] Ang L M, Hor T S A, Xu G Q, et al. Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel [J]. Carbon, 2000, 38: 363 - 372.
- [4] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH_4 or CO on a Ni-MgO catalyst [J]. Carbon, 1997, 35: 1495 - 1501.
- [5] 沃尔夫冈 里德尔, 著. 化学镀镍 [M]. 罗守福, 译. 上海: 上海交通大学出版社, 1996. 28, 65.
- [6] 黎华, 周绍民. 化学镀铜用的 $\text{PdCl}_2\text{-SnCl}_2$ 催化液的性能研究 [D]. 厦门: 厦门大学 (理学博士论文), 1984.
- [7] Ang L M, Hor T S A, Xu G Q, et al. Electroless plating of metal onto carbon nanotubes activated by a single-step activation method [J]. Chem. Mater., 1999, 11: 2115 - 2118.
- [8] 陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 等. 催化裂解 CH_4 或 CO 制碳纳米管结构性能的谱学表征 [J]. 高等学校化学学报, 1998, 19: 765 - 769.
- [9] Zhang H B, Lin G D, Zhou Z H, et al. Raman spectra of MWCNTs and MWCNTs-based H_2 -adsorbing systems [J]. Carbon, 2002, 40: 2429 - 2436.
- [10] 周振华, 武小满, 王毅, 等. H_2 在碳纳米管基材料上的吸附-脱附特性 [J]. 物理化学学报, 2002, 18: 692 - 698.
- [11] Zhang H B, Dong X, Lin G D, et al. Methanol synthesis from $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ over CNT-promoted $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ catalyst [A]. ACS Symp Ser No. 852: Utilization of Greenhouse Gases [C]. Washington DC: ACS, 2003. 195 - 209.
- [12] Dong X, Zhang H B, Lin G D, et al. Highly active CNT-promoted $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for methanol synthesis from $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ [J]. Catal. Lett., 2003, 85(3-4): 237 - 246.
- [13] Dong X, Shen B S, Zhang H B, et al. Study on highly active catalyst and once-through process for methanol synthesis from syngas [J]. J. Nat. Gas Chem., 2003, 12: 49 - 55.

Preparation and Characterization of a Material of Carbon Nanotubes Decorated by Nickel

SHEN Bing-shun ,WU Xiao-man ,LI Hai-yan ,LIN Guo-dong ,ZHANG Hong-bin *

(College of Chemistry & Chem. Eng. ,State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces ,Xiamen University ,Xiamen 361005 ,China)

Abstract : By using chemical reduction-deposition method ,a metallic nickel-decorated multi-walled carbon nanotube material ,symbolized as $x\% \text{Ni/CNTs}$,was prepared. TEM and XRD measurements demonstrated that the metallic nickel was evenly coated onto the carbon nanotube substrate ,with granule-diameter of the Ni_x^0 -crystallites at $\sim 12 \text{ nm}$. The H_2 -TPD and CO-TPD measurements showed that the modification of metallic nickel to the CNTs resulted not only in a significant increase in the total amounts of its adsorbing hydrogen and CO ,but also in pronounced enhance of the proportion of the dissociatively adsorbed hydrogen H(a) and strongly chemisorbed CO(a) in their respective total amount of adsorption. With this composite nano-carbon material as an additive ,a co-precipitated $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (8%Ni/CNT) catalyst was prepared. The assay of its catalytic activity for methanol synthesis from syngas showed that under the reaction conditions of 2.0 MPa , $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 62/30/5/3$, $\text{GHSV} = 2700 \text{ mL(STP) h}^{-1} \cdot (\text{g-catal.})^{-1}$,the observed CO conversion and methanol STY reached 34% and $442 \text{ mg h}^{-1} \cdot (\text{g-catal.})^{-1}$,which was about 38% and 17% higher than those over the $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ and $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% CNT catalysts , respectively ,at the respective optimal operation temperature ,513 K and 503 K. The results of the present work indicated that the nickel-modified CNTs could serve as a promoter more excellent than the simple CNTs. Its unique feature of promoting adsorption/ spillover of hydrogen and CO would be beneficial to generating microenvironments with higher stationary-state concentration of active hydrogen-species and chemisorbed CO(a) on surface of the functioning catalyst ,and thus be favorable to increasing the rate of the CO hydrogenation reactions.

Key words : MWCNTs ;Ni-decorated MWCNTs ;chemical reduction-deposition ; H_2 adsorption-activation ;CO hydrogenation