

Electronic Supplementary Information

**Intermetallic PdIn Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol: Mechanistic
Studies with a Combined DFT and Microkinetic Modeling Method**

Panpan Wu,^{1,2,3} Bo Yang^{1,4,*}

*¹School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, 393 Middle
Huaxia Road, Shanghai 201210, China*

*²Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050,
China*

³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 101407, China

*⁴CAS Key Laboratory of Low-Carbon Conversion Science & Engineering, Shanghai
Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China*

*Email address: yangbo1@shanghaitech.edu.cn

Table S1. Parameters used for calculating the rate of methanol synthesis at different temperature shown in Figure 8 of the main paper for the clean surfaces, where T , θ , G_a^{eff} and TOF are in the unit of K, ML, eV and $\text{site}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively.

PdIn(110)						
T	k_B/T	θ_{H}^*	θ_{HCOO}^*	G_a^{eff}	TOF _{path L_} equation(3)	TOF _{path L_} CatMAP
453	9.43×10^{12}	5.96×10^{-5}	0.61	0.81	2.17×10^{-5}	2.17×10^{-5}
458	9.54×10^{12}	6.27×10^{-5}	0.56	0.81	2.66×10^{-5}	2.66×10^{-5}
463	9.64×10^{12}	6.59×10^{-5}	0.51	0.81	3.22×10^{-5}	3.22×10^{-5}
468	9.75×10^{12}	6.92×10^{-5}	0.46	0.81	3.84×10^{-5}	3.83×10^{-5}
473	9.85×10^{12}	7.25×10^{-5}	0.41	0.81	4.52×10^{-5}	4.51×10^{-5}
478	9.96×10^{12}	7.60×10^{-5}	0.36	0.82	5.25×10^{-5}	5.24×10^{-5}
483	1.01×10^{13}	7.95×10^{-5}	0.32	0.82	6.02×10^{-5}	6.02×10^{-5}
488	1.02×10^{13}	8.32×10^{-5}	0.28	0.82	6.85×10^{-5}	6.84×10^{-5}
493	1.03×10^{13}	8.69×10^{-5}	0.25	0.82	7.71×10^{-5}	7.70×10^{-5}
498	1.04×10^{13}	9.07×10^{-5}	0.22	0.82	8.61×10^{-5}	8.60×10^{-5}
503	1.05×10^{13}	9.46×10^{-5}	0.19	0.82	9.55×10^{-5}	9.54×10^{-5}
508	1.06×10^{13}	9.86×10^{-5}	0.16	0.83	1.05×10^{-4}	1.05×10^{-4}
513	1.07×10^{13}	1.03×10^{-4}	0.14	0.83	1.15×10^{-4}	1.15×10^{-4}
518	1.08×10^{13}	1.07×10^{-4}	0.12	0.83	1.26×10^{-4}	1.25×10^{-4}
523	1.09×10^{13}	1.11×10^{-4}	0.11	0.83	1.36×10^{-4}	1.36×10^{-4}
528	1.10×10^{13}	1.16×10^{-4}	0.09	0.83	1.47×10^{-4}	1.47×10^{-4}
533	1.11×10^{13}	1.20×10^{-4}	0.08	0.84	1.59×10^{-4}	1.58×10^{-4}
538	1.12×10^{13}	1.24×10^{-4}	0.07	0.84	1.70×10^{-4}	1.70×10^{-4}
543	1.13×10^{13}	1.29×10^{-4}	0.06	0.84	1.82×10^{-4}	1.82×10^{-4}
548	1.14×10^{13}	1.34×10^{-4}	0.05	0.84	1.95×10^{-4}	1.94×10^{-4}
553	1.15×10^{13}	1.39×10^{-4}	0.05	0.84	2.08×10^{-4}	2.07×10^{-4}

PdIn(211)

T	k_B/T	θ_H^*	θ_{HCOO^*}	G_a^{eff}	$\text{TOF}_{\text{path I_}}$ equation(3)	$\text{TOF}_{\text{path I_}}$ CatMAP
453	9.43×10^{12}	6.59×10^{-6}	0.99	0.80	5.02×10^{-7}	1.05×10^{-7}
458	9.54×10^{12}	7.10×10^{-6}	0.98	0.80	7.01×10^{-7}	1.72×10^{-7}
463	9.64×10^{12}	7.64×10^{-6}	0.98	0.80	9.72×10^{-7}	2.76×10^{-7}
468	9.75×10^{12}	8.20×10^{-6}	0.97	0.81	1.34×10^{-6}	4.35×10^{-7}
473	9.85×10^{12}	8.80×10^{-6}	0.97	0.81	1.82×10^{-6}	6.71×10^{-7}
478	9.96×10^{12}	9.42×10^{-6}	0.96	0.81	2.46×10^{-6}	1.02×10^{-6}
483	1.01×10^{13}	1.01×10^{-5}	0.95	0.81	3.30×10^{-6}	1.51×10^{-6}
488	1.02×10^{13}	1.08×10^{-5}	0.93	0.81	4.39×10^{-6}	2.19×10^{-6}
493	1.03×10^{13}	1.15×10^{-5}	0.92	0.81	5.78×10^{-6}	3.13×10^{-6}
498	1.04×10^{13}	1.22×10^{-5}	0.90	0.82	7.55×10^{-6}	4.38×10^{-6}
503	1.05×10^{13}	1.30×10^{-5}	0.88	0.82	9.77×10^{-6}	6.02×10^{-6}
508	1.06×10^{13}	1.38×10^{-5}	0.86	0.82	1.25×10^{-5}	8.14×10^{-6}
513	1.07×10^{13}	1.47×10^{-5}	0.83	0.82	1.59×10^{-5}	1.08×10^{-5}
518	1.08×10^{13}	1.56×10^{-5}	0.80	0.82	2.00×10^{-5}	1.41×10^{-5}
523	1.09×10^{13}	1.65×10^{-5}	0.77	0.83	2.48×10^{-5}	1.82×10^{-5}
528	1.10×10^{13}	1.75×10^{-5}	0.74	0.83	3.05×10^{-5}	2.30×10^{-5}
533	1.11×10^{13}	1.84×10^{-5}	0.70	0.83	3.72×10^{-5}	2.87×10^{-5}
538	1.12×10^{13}	1.95×10^{-5}	0.66	0.83	4.48×10^{-5}	3.53×10^{-5}
543	1.13×10^{13}	2.06×10^{-5}	0.62	0.83	5.34×10^{-5}	4.29×10^{-5}
548	1.14×10^{13}	2.17×10^{-5}	0.58	0.84	6.30×10^{-5}	5.13×10^{-5}
553	1.15×10^{13}	2.28×10^{-5}	0.54	0.84	7.35×10^{-5}	6.07×10^{-5}

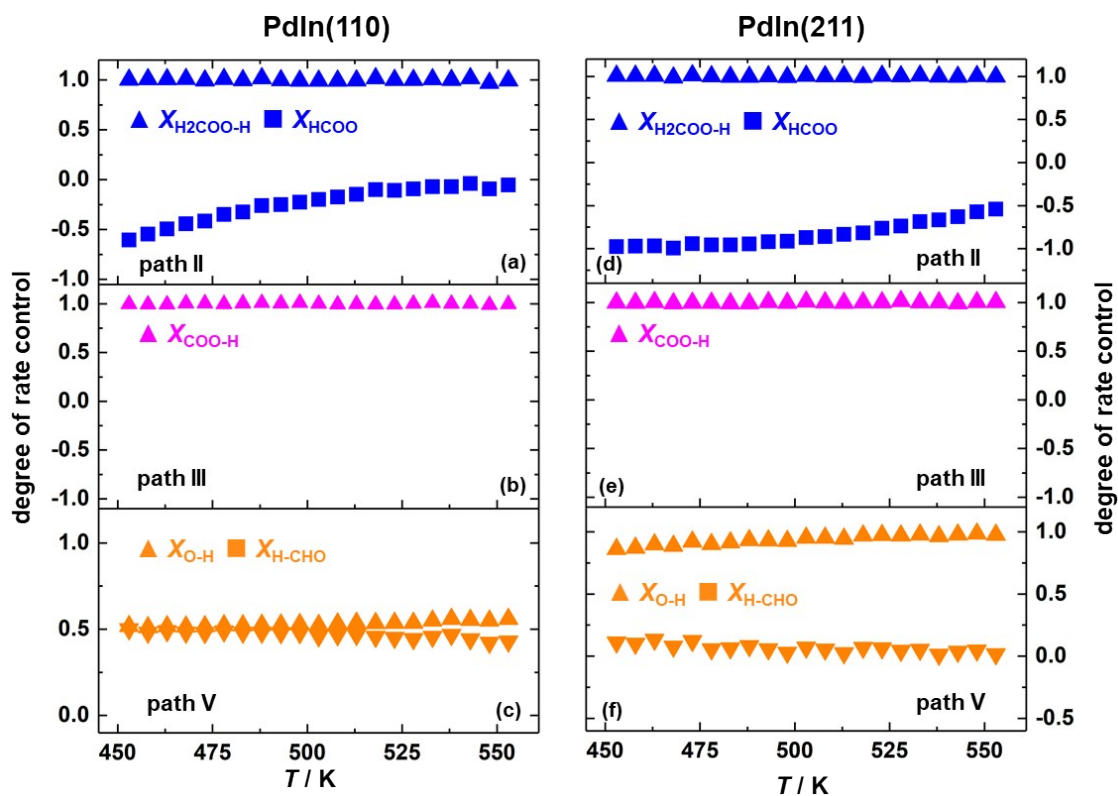


Figure S1. Degree of rate control (DRC) analysis results of the unfavorable reaction paths for CO and CH₃OH formation as a function of temperature at $p_{\text{reactant}} = 50$ bar on PdIn(110) (left) and PdIn(211) (right).

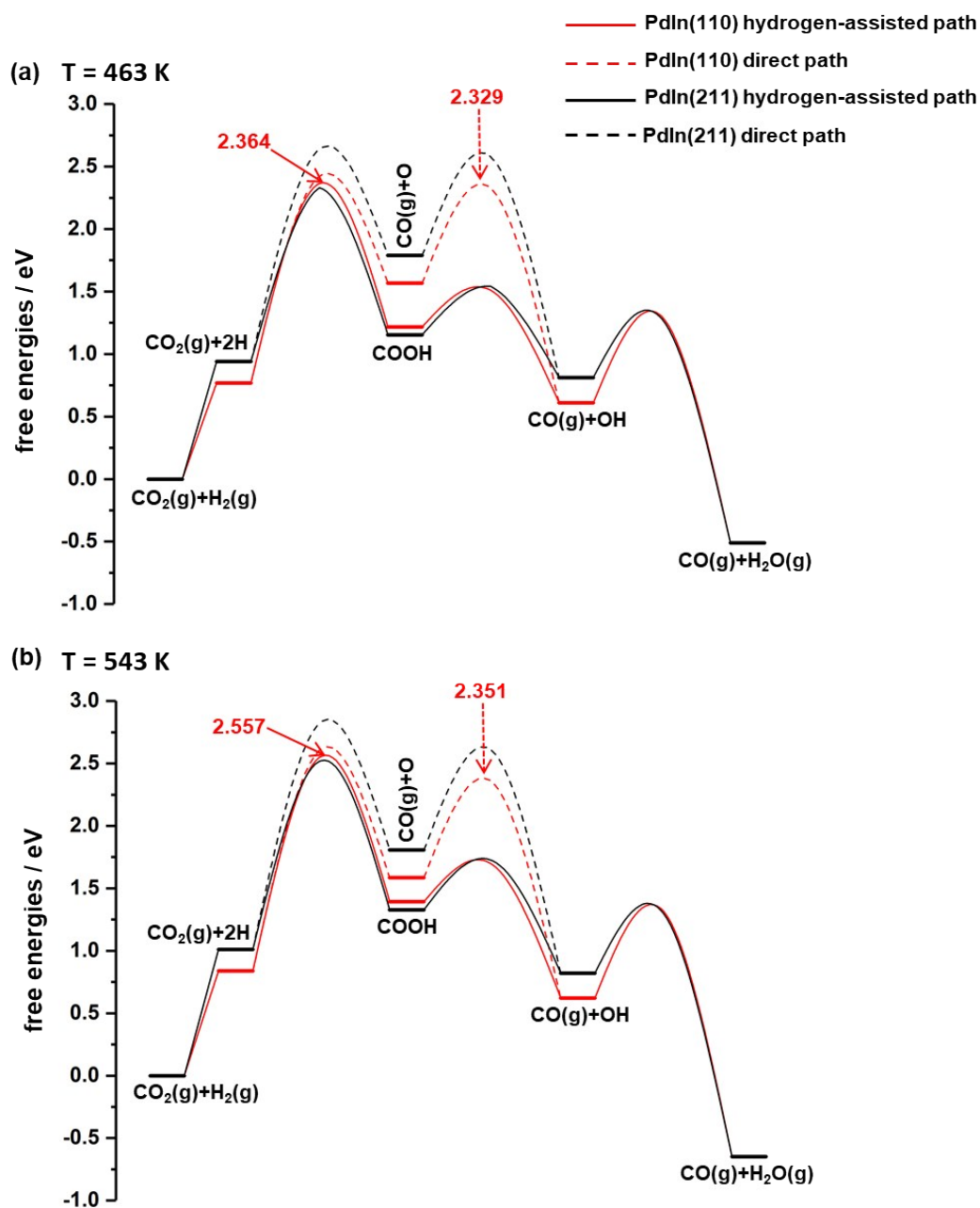


Figure S2. Free energy profiles of the reaction pathway for CO formation (a) $T = 463$ K and (b) 543 K on PdIn(110) and PdIn(211).

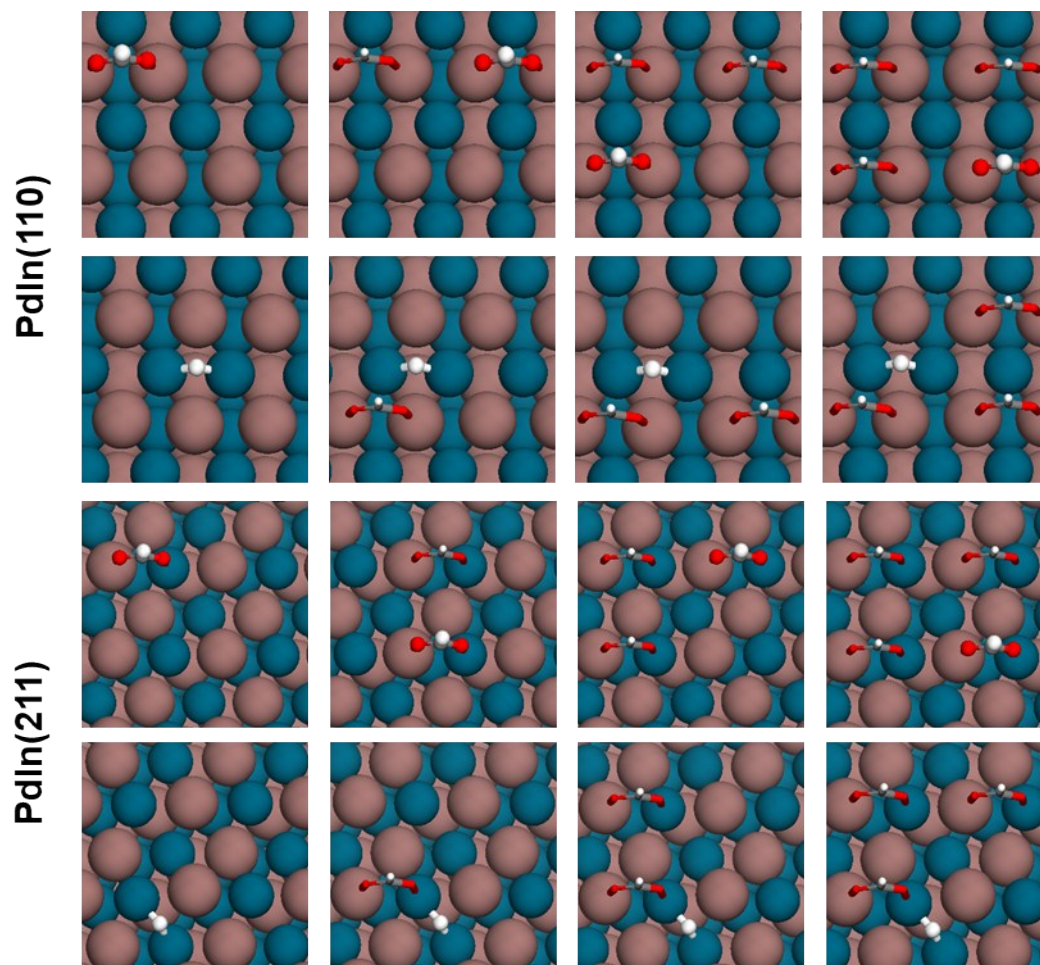


Figure S3. Adsorption configurations of HCOO and H on PdIn(110) and PdIn(211) with different numbers of spectating formate pre-adsorbed.