

Supplementary Information

Direct CO₂-to-methanol reduction on Zr₆-MOF based composite catalysts: a critical review

Elif Tezel^a, Dag Sannes^a, Stian Svelle^a, Petra Agota Szilágyi^a and Unni Olsbye^{a*}

^aDepartment of Chemistry, Centre for Materials Science and Nanotechnology, University of Oslo.

*Corresponding Author E-mail Address: unni.olsbye@kjemi.uio.no

Table 1. Detailed information regarding experimental data points used in the article. The data is ordered from high pressure to low pressure and low temperature to high temperature.

Ref. #	MOFs	Active Metal	Metal loading (wt. %)			Reaction Conditions			Performance of Catalysts	
			Cu	Zn	Pt	T (°C)	P (bar)	GHSV (1/h)	Conversion (%)	Selectivity (% MeOH)
1	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	12	4.2		230	50	10000	30	15.7
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	4.19	10		180	40	12000	0.1	100
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	7.53	7.8		180	40	12000	0.12	100
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	8.37	6.9		180	40	12000	0.04	100
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	9.01	6.5		180	40	12000	0.19	100
2	UiO-66 (Zr)	Cu	6.65			180	40	12000	0.19	99.9
2	UiO-66 (Zr)	Cu/ZnO _x	6.21			180	40	12000	0.08	98
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.02	9.5		180	40	12000	0.14	100
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.86	9.24		180	40	12000	0.2	100
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	3.35	10.77		180	40	12000	0.08	100
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	6.7	8.4		180	40	12000	0.47	100
3	UiO-66 (Zr)	Cu	1.5			200	40	10000	NA	11.3
3	UiO-66 (Zr)	Cu	1.4			200	40	10000	NA	4.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.86	9.24		200	40	12000	0.83	99.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	3.35	10.77		200	40	12000	0.36	99.9
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	4.19	10		200	40	12000	0.4	99.7
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.02	9.5		200	40	12000	0.58	99.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	6.7	8.4		200	40	12000	1.41	99.2
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	7.53	7.8		200	40	12000	0.4	99
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	8.37	6.9		200	40	12000	0.23	99
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	9.01	6.5		200	40	12000	0.74	98.8
2	UiO-66 (Zr)	Cu	6.65			200	40	12000	0.25	98.9
2	UiO-66 (Zr)	Cu/ZnO _x	6.21			200	40	12000	0.33	90.2
4	MOF 808	Zn		15.2		200	40	4500	0.01	99
5	UiO-67 (Zr)	Cu-Zn	6.9	6		200	40	18000	0.5	100
4	MOF 808	Zn		15.2		210	40	4500	0.21	99
3	UiO-66 (Zr)	Cu	1.5			220	40	10000	NA	17.6
3	UiO-66 (Zr)	Cu	1.4			220	40	10000	NA	6.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.86	9.24		220	40	12000	1.95	97.7
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	3.35	10.77		220	40	12000	1.06	87.6
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	4.19	10		220	40	12000	1.26	96.2
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.02	9.5		220	40	12000	1.4	92.3
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	6.7	8.4		220	40	12000	1.79	90.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	7.53	7.8		220	40	12000	1.19	86.4
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	8.37	6.9		220	40	12000	0.84	85.9

2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	9.01	6.5		220	40	12000	1.6	84.7
2	UiO-66 (Zr)	Cu	6.65			220	40	12000	0.51	85.1
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	6.21			220	40	12000	0.85	78.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	6.21			220	40	12000	0.85	78.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	8.37	6.9		220	40	12000	0.84	85.9
5	UiO-67 (Zr)	Cu-Zn	6.9	6		220	40	18000	1.2	100
4	MOF 808	Zn		15.2		220	40	4500	0.36	99
4	MOF 808	Zn		15.2		230	40	4500	0.78	99
3	UiO-66 (Zr)	Cu	1.5			240	40	10000	NA	23.3
3	UiO-66 (Zr)	Cu	1.4			240	40	10000	NA	10.4
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.86	9.24		240	40	12000	3.04	89
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	3.35	10.77		240	40	12000	1.57	82.6
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	4.19	10		240	40	12000	2	86.9
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.02	9.5		240	40	12000	2.55	80.6
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	6.7	8.4		240	40	12000	2.62	83.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	7.53	7.8		240	40	12000	2.23	80.6
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	9.01	6.5		240	40	12000	2.47	82.6
2	UiO-66 (Zr)	Cu	6.65			240	40	12000	1.18	62.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	6.21			240	40	12000	1.21	70.3
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	8.37	6.9		240	40	12000	1.38	84.7
4	MOF 808	Zn		15.2		240	40	4500	1.1	99
5	UiO-67 (Zr)	Cu-Zn	6.9	6		250	40	18000	3.3	100
5	UiO-67 (Zr)	Cu-Zn	6.9	6		250	40	6000	7.2	100
5	UiO-67 (Zr)	Cu-Zn	6.9	6		250	40	1600	17.4	85.6
5	UiO-67 (Zr)	Cu-Zn	10.5	2.7		250	40	18000	0.88	100
5	UiO-67 (Zr)	Cu-Zn	10.1	5.5		250	40	18000	1.56	100
5	UiO-67 (Zr)	Cu-Zn	6.7	6.1		250	40	18000	3.42	100
5	UiO-67 (Zr)	Cu	11			250	40	18000	0.76	100
5	UiO-67 (Zr)	Cu	11			250	40	1600	5.6	51.9
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.86	9.24		250	40	18000	3	87.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.86	9.24		250	40	12000	3.51	86.1
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.86	9.24		250	40	6000	4.39	84.2
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.86	9.24		250	40	1500	7.33	82.4
2	UiO-66 (Zr)	Cu	6.65			250	40	12000	1.72	60.2
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	6.21			250	40	12000	0.44	85.3
4	MOF 808	Zn		4.3		250	40	4500	0.6	94.3
4	MOF 808	Zn		8.2		250	40	4500	1.1	99
4	MOF 808	Zn		11.5		250	40	4500	1.6	99
4	MOF 808	Zn		15.2		250	40	4500	2.1	99
4	UiO-66 (Zr)	Zn		12.9		250	40	4714	0	0
4	UiO-66 (Zr)	Zn		13.8		250	40	4500	1.29	99

4	UiO-67 (Zr)	Zn		12.2		250	40	4500	1.53	99
3	UiO-66 (Zr)	Cu	1.5			260	40	10000	NA	24.1
3	UiO-66 (Zr)	Cu	1.4			260	40	10000	NA	9.9
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	5.86	9.24		260	40	12000	4.3	77.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	3.35	10.77		260	40	12000	2.6	72.4
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	4.19	10		260	40	12000	3.31	76
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	6.7	8.4		260	40	12000	3.96	75.4
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	7.53	7.8		260	40	12000	3.08	76.6
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	8.37	6.9		260	40	12000	1.96	75.5
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x (DSM)	9.01	6.5		260	40	12000	3.6	74
2	UiO-66 (Zr)	Cu	6.65			260	40	12000	2.26	58.7
2	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	6.21			260	40	12000	1.65	65.4
3	UiO-66 (Zr)	Cu	1.5			280	40	10000	NA	19.9
3	UiO-66 (Zr)	Cu	1.4			280	40	10000	NA	6.2
6	UiO-66 (Zr)	Cu	1.4			230	32	11667	NA	NA
6	UiO-66 (Zr)	Cu	1.4			250	32	11667	NA	29.6
6	UiO-66 (Zr)	Cu	0.04			250	32	11667	NA	NA
6	UiO-66 (Zr)	Cu	7.62			250	32	11667	NA	NA
6	UiO-66 (Zr)	Cu	1.8			250	32	11667	NA	NA
6	UiO-66 (Zr)	Cu	1.4			275	32	11667	NA	NA
7	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	170	30	NA	1.7	41.5
7	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	190	30	NA	2.5	22.5
7	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	210	30	NA	4.3	42.5
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	25.9	10.5		220	30	2400	13	53
7	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	240	30	NA	9.1	31.8
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	10.5	4.2		240	30	2400	5.2	48.3
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	25.9	10.5		240	30	2400	18.5	49.2
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	25.9	10.5		240	30	4800	15.6	52.2
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	25.9	10.5		240	30	9600	11.8	55.6
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	25.9	10.5		240	30	12000	8.5	56.2
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	40.6	16.6		240	30	2400	12.6	46.4
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	17.8	18.1		240	30	2400	3.1	45.9
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	27.8	7.1		240	30	2400	7.6	60.6
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	25.9	10.5		260	30	2400	21.9	39.2
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	25.9	10.5		280	30	2400	21.4	29.1
8	UiO-66 (Zr)	Cu-ZnO _x	25.9	10.5		300	30	2400	19	27.5
7	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	170	20	NA	1.7	36.2
7	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	170	15	NA	1.7	33.3
9	UiO-66 (Zr)	Cu	1			175	10	NA	3	100
9	UiO-66 (Zr)	Cu	1.4			175	10	NA	NA	NA
9	UiO-66 (Zr)	Cu	1			200	10	NA	2.76	100

9	UiO-66 (Zr)	Cu	1			225	10	NA	2.5	100
9	UiO-66 (Zr)	Cu	1			250	10	NA	1.48	100
9	UiO-66 (Zr)	Cu	1.4			250	10	NA	NA	NA
7	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	170	8	NA	1.5	22.5
10	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	170	8	NA	1.3	18.5
10	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	170	6	NA	1.13	15.8
10	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	170	3	NA	1	8.4
10	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	170	1	NA	0.88	2.6
7	UIO-67(Zr)	Pt			2.7	170	1	NA	1.3	2

#DSM : Double solvent method

References

1. Z. G. Duma, X. Dyosiba, J. Moma, H. W. Langmi, B. Louis, K. Parkhomenko and N. M. Musyoka, *Catalysts*, 2022, **12**, 401.
2. Y. Yang, Y. Xu, H. Ding, D. Yang, E. Cheng, Y. Hao, H. Wang, Y. Hong, Y. Su, Y. Wang, L. Peng and J. Li, *Catalysis Science & Technology*, 2021, **11**, 4367-4375.
3. C. E. Pompe and P. Á. Szilágyi, *Faraday Discussions*, 2021, **231**, 371-383.
4. J. Zhang, B. An, Z. Li, Y. Cao, Y. Dai, W. Wang, L. Zeng, W. Lin and C. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143**, 8829-8837.
5. B. An, J. Zhang, K. Cheng, P. Ji, C. Wang and W. Lin, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**, 3834-3840.
6. Y. Zhu, J. Zheng, J. Ye, Y. Cui, K. Koh, L. Kovarik, D. M. Camaioni, J. L. Fulton, D. G. Truhlar, M. Neurock, C. J. Cramer, O. Y. Gutiérrez and J. A. Lercher, *Nature Communications*, 2020, **11**, 5849.
7. E. S. Gutterød, S. H. Pulumati, G. Kaur, A. Lazzarini, B. G. Solemsli, A. E. Gunnæs, C. Ahoba-Sam, M. E. Kalyva, J. A. Sannes, S. Svelle, E. Skúlason, A. Nova and U. Olsbye, *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**, 17105-17118.
8. J. Yu, G. Chen, Q. Guo, X. Guo, P. Da Costa and D. Mao, *Fuel*, 2022, **324**, 124694.
9. B. Rungtaweevoranit, J. Baek, J. R. Araujo, B. S. Archanjo, K. M. Choi, O. M. Yaghi and G. A. Somorjai, *Nano Letters*, 2016, **16**, 7645-7649.
10. E. S. Gutterød, A. Lazzarini, T. Fjermestad, G. Kaur, M. Manzoli, S. Bordiga, S. Svelle, K. P. Lillerud, E. Skúlason, S. Øien-Ødegaard, A. Nova and U. Olsbye, *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**, 999-1009.