

## Enhancing the Stability and Performance of Ni-rich Cathode Materials through Ta Doping: A Combined Theoretical and Experimental Study<sup>†</sup>

Frederike Monsees,<sup>\*a,b</sup> Casimir Misiewicz,<sup>c</sup> Mert Dalkilic,<sup>b</sup> Diddo Diddens<sup>d</sup> and Andreas Heuer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Institute for Physical Chemistry, University of Münster, Münster*

<sup>b</sup> *PowerCo*

<sup>c</sup> *Department of Chemistry - Ångström Laboratory, Uppsala University, Uppsala*

<sup>d</sup> *Helmholtz Institute Münster (IMD-4), Forschungszentrum Jülich GmbH, Münster*

# 1 Supplemental

Table S1 Oxygen vacancy impact factors

Oxygen Release Energy, eV	Valence Charge Oxygen	$d_{V_0^x-Ta^y, \text{\AA}}$	$d_{V_0^x-Li^z, \text{\AA}}$	$d_{V_0^x-Ni^w, \text{\AA}}$	$d_{V_0^x-O^v, \text{\AA}}$	$\bar{d}_{V_0^x-Li^z, \text{\AA}}$
2.03	-0.96	1.96	4.37	1.91	2.52	5.60
2.03	-1.03	2.06	2.02	1.90	2.58	5.86
2.46	-0.96	2.00	3.45	1.88	2.51	5.78
2.43	-0.91	6.14	2.10	1.89	2.52	4.72
1.60	-0.90	8.21	2.10	1.89	2.52	4.72
1.75	-0.90	8.25	2.10	1.89	2.52	4.72
2.06	-0.90	6.20	2.10	1.89	2.52	4.72
2.04	-0.90	8.10	2.11	1.89	2.53	4.72
2.02	-0.90	6.01	2.12	1.89	2.53	4.72
2.05	-0.93	7.04	2.10	1.88	2.52	4.73
2.03	-0.91	4.48	2.11	1.88	2.51	4.73
2.04	-0.84	6.65	3.54	1.88	2.54	4.74
2.08	-0.71	4.41	4.49	1.87	2.49	5.57
2.02	-0.84	5.90	2.10	1.87	2.51	5.88
2.03	-0.76	3.73	3.55	1.86	2.49	5.77
2.06	-0.76	3.42	3.56	1.88	2.49	5.77
1.66	-0.84	6.06	2.09	1.87	2.51	5.88
1.63	-0.84	4.74	2.09	1.87	2.51	5.88
2.48	-0.74	4.37	3.54	1.88	2.49	5.78
2.41	-0.83	6.01	3.55	1.89	2.51	4.74
2.06	-0.75	6.44	3.54	1.86	2.48	5.77
2.21	-0.76	3.35	3.51	1.86	2.49	5.77
2.37	-0.73	4.69	4.50	1.87	2.48	5.57
2.29	-0.85	6.12	2.09	1.87	2.50	5.88
1.81	-0.83	8.17	3.54	1.89	2.52	4.73
1.78	-0.73	4.64	4.51	1.87	2.48	5.57
2.12	-0.83	6.80	3.54	1.89	2.52	4.73
1.96	-0.85	4.66	2.10	1.87	2.51	5.88
2.04	-0.74	5.83	3.54	1.86	2.48	5.77
2.06	-0.74	4.62	3.55	1.86	2.48	5.77
2.12	-0.85	4.37	2.09	1.87	2.51	5.87
2.85	-0.83	4.47	2.13	1.88	2.48	5.27
2.62	-0.88	3.56	2.03	1.86	2.48	5.26
2.08	-0.87	5.91	2.03	1.86	2.48	5.26
1.81	-0.83	4.48	2.10	1.86	2.52	5.88
2.67	-0.85	6.50	2.11	1.87	2.48	5.27
1.92	-0.84	8.06	2.13	1.88	2.50	5.27
1.94	-0.84	4.70	2.13	1.88	2.50	5.27
2.32	-0.86	6.53	2.10	1.88	2.50	5.27
2.24	-0.86	6.66	2.11	1.88	2.50	5.27

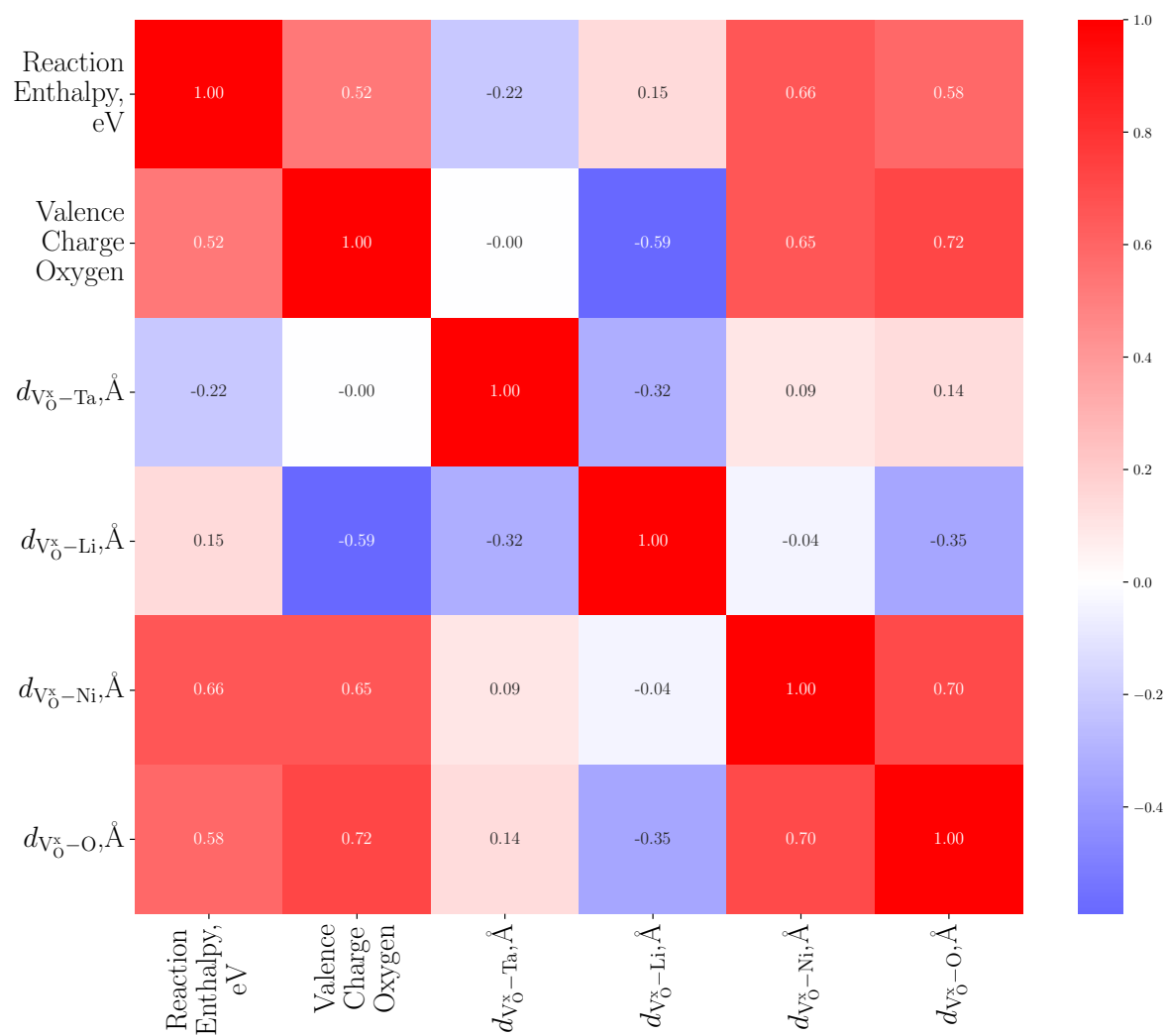


Fig. S1 Correlation matrix of oxygen vacancy impact factors.

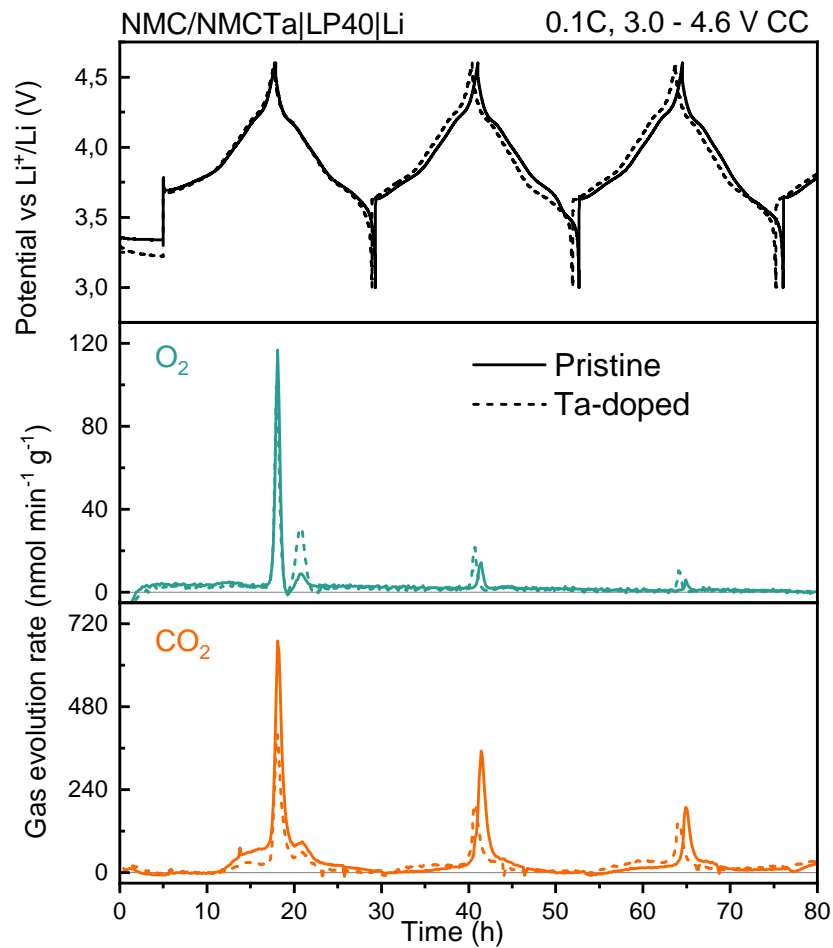


Fig. S2 Extended gas evolution profiles for O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> during cycling of pristine and Ta-doped NMC811

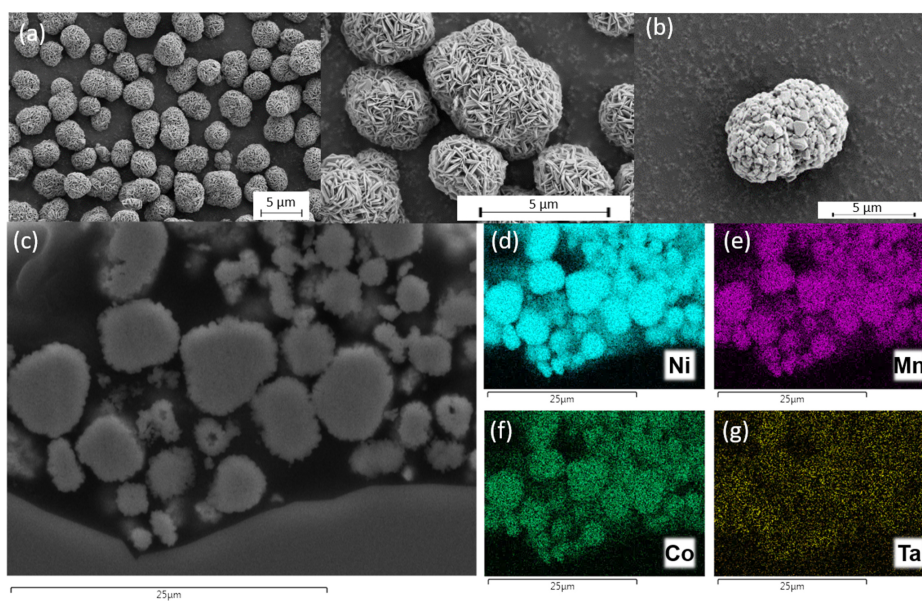


Fig. S3 SEM characterization of Ta-doped samples (reprinted from [2], DOI: 10.1149/1945-7111/ac8a1b) with permission)

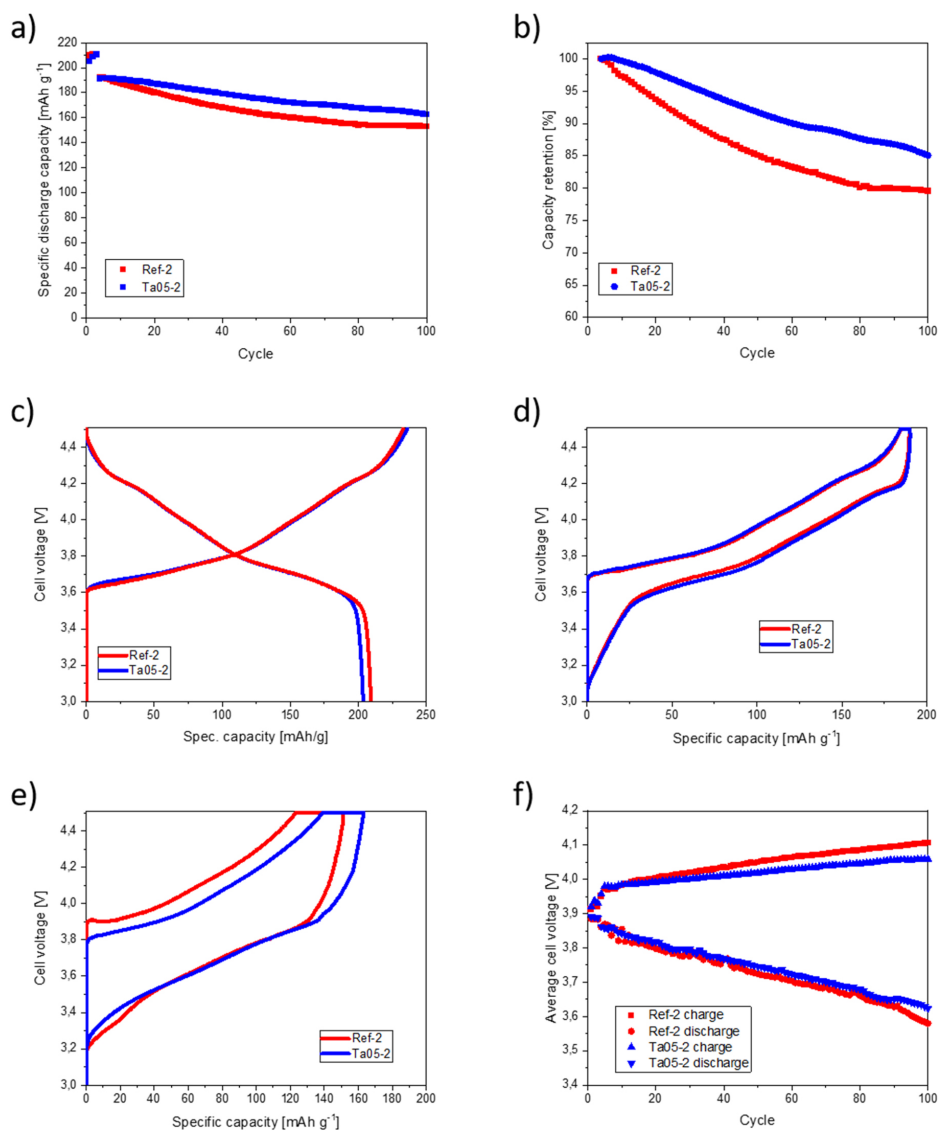


Fig. S4 Electrochemical performance comparison of 0.5 mol% Ta-doped vs. pristine samples: discharge capacity, capacity retention, and voltage profiles (reprinted from [? ,DOI: 10.1149/1945-7111/ ac8a1b] with permission)

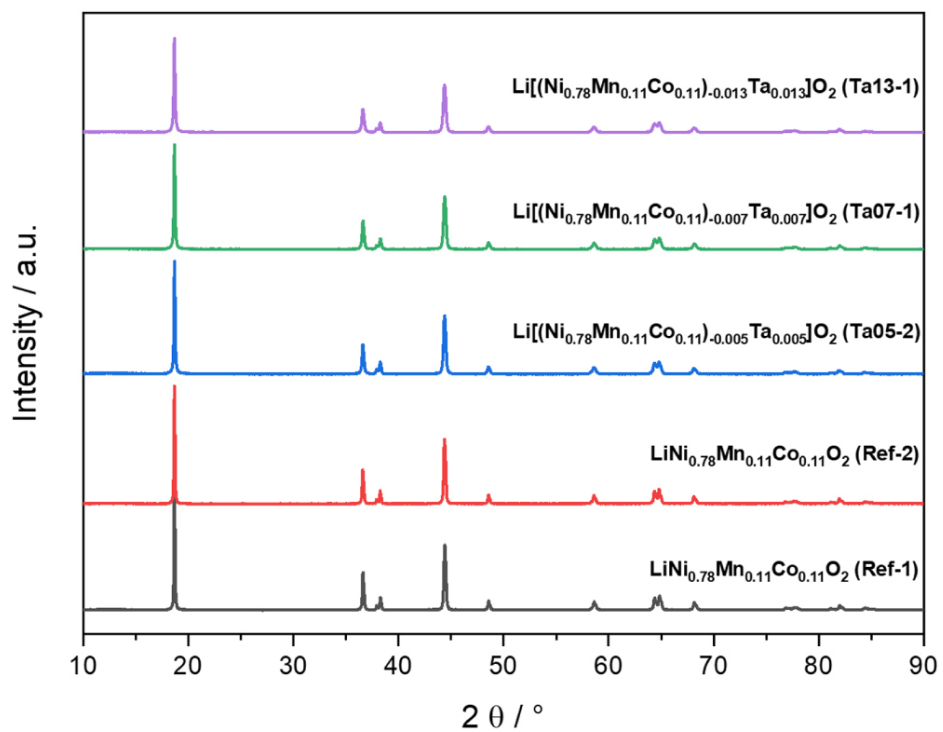


Fig. S5 X-ray powder diffraction patterns of Ta-doped and undoped samples (reprinted from [?], DOI: 10.1149/1945-7111/ac8a1b] with permission)

Table S2 Training structures for the transition metal sublattice

no	Ni	Co	Mn	E <sub>DFT</sub>	E <sub>CE</sub>	Dist to GSL meV/f.u.	cell formula	space group
1	0.00	0.00	1.00	-21.80	-21.80	0.000	LiMnO <sub>2</sub>	<i>R-3m</i>
2	0.00	0.11	0.89	-21.51	-21.55	0.020	Li <sub>9</sub> Mn <sub>8</sub> CoO <sub>18</sub>	<i>R-3</i>
3	0.00	0.11	0.89	-21.53	-21.55	0.000	Li <sub>9</sub> Mn <sub>8</sub> CoO <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
4	0.00	0.13	0.88	-21.50	-21.52	0.002	Li <sub>8</sub> Mn <sub>7</sub> CoO <sub>16</sub>	<i>C2/m</i>
5	0.00	0.14	0.86	-21.44	-21.45	0.012	Li <sub>7</sub> Mn <sub>6</sub> CoO <sub>14</sub>	<i>C2/m</i>
6	0.00	0.14	0.86	-21.45	-21.45	0.004	Li <sub>7</sub> Mn <sub>6</sub> CoO <sub>14</sub>	<i>C2/m</i>
7	0.00	0.17	0.83	-21.39	-21.43	0.009	Li <sub>6</sub> Mn <sub>5</sub> CoO <sub>12</sub>	<i>P2/m</i>
8	0.00	0.20	0.80	-21.30	-21.33	0.014	Li <sub>10</sub> Mn <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	<i>P-1</i>
9	0.00	0.20	0.80	-21.30	-21.35	0.010	Li <sub>10</sub> Mn <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	<i>P2/m</i>
10	0.00	0.20	0.80	-21.31	-21.30	0.000	Li <sub>5</sub> Mn <sub>4</sub> CoO <sub>10</sub>	<i>R-3m</i>
11	0.00	0.29	0.71	-21.09	-21.07	0.010	Li <sub>7</sub> Mn <sub>5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	<i>C2/m</i>
12	0.00	0.38	0.63	-20.86	-20.88	0.023	Li <sub>8</sub> Mn <sub>5</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>16</sub>	<i>P1</i>
13	0.00	0.40	0.60	-20.80	-20.74	0.021	Li <sub>10</sub> Mn <sub>6</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>20</sub>	<i>P-1</i>
14	0.00	0.43	0.57	-20.73	-20.67	0.020	Li <sub>7</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	<i>C2/m</i>
15	0.00	0.44	0.56	-20.71	-20.66	0.000	Li <sub>9</sub> Mn <sub>5</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-3m1</i>
16	0.00	0.50	0.50	-20.54	-20.51	0.033	Li <sub>8</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>16</sub>	<i>C2/c</i>
17	0.00	0.50	0.50	-20.55	-20.52	0.029	Li <sub>10</sub> Mn <sub>5</sub> Co <sub>5</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2</i>
18	0.00	0.56	0.44	-20.41	-20.39	0.030	Li <sub>9</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
19	0.00	0.57	0.43	-20.37	-20.34	0.024	Li <sub>7</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	<i>C2/m</i>
20	0.00	0.60	0.40	-20.28	-20.22	0.044	Li <sub>5</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	<i>C2/m</i>
21	0.00	0.60	0.40	-20.28	-20.26	0.043	Li <sub>10</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>6</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2/m</i>
22	0.00	0.60	0.40	-20.31	-20.31	0.019	Li <sub>10</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>6</sub> O <sub>20</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>
23	0.00	0.63	0.38	-20.23	-20.23	0.038	Li <sub>8</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	<i>P-1</i>
24	0.00	0.63	0.38	-20.24	-20.18	0.020	Li <sub>8</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	<i>C2/m</i>
25	0.00	0.67	0.33	-20.12	-20.10	0.044	Li <sub>9</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
26	0.00	0.70	0.30	-20.05	-20.00	0.029	Li <sub>10</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>7</sub> O <sub>20</sub>	<i>P2/m</i>
27	0.00	0.75	0.25	-19.90	-19.88	0.054	Li <sub>8</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	<i>C2/c</i>
28	0.00	0.75	0.25	-19.94	-19.86	0.015	Li <sub>8</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	<i>C2/m</i>
29	0.00	0.78	0.22	-19.81	-19.83	0.079	Li <sub>9</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
30	0.00	0.83	0.17	-19.72	-19.72	0.033	Li <sub>6</sub> MnCo <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	<i>P-1</i>
31	0.00	0.83	0.17	-19.75	-19.67	0.000	Li <sub>6</sub> MnCo <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	<i>P-3m1</i>
32	0.00	0.86	0.14	-19.18	-19.63	0.513	Li <sub>7</sub> MnCo <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	<i>R-3m</i>
33	0.00	0.90	0.10	-19.57	-19.58	0.011	Li <sub>10</sub> MnCo <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2/m</i>
34	0.00	1.00	0.00	-19.33	-19.33	0.000	LiCoO <sub>2</sub>	<i>R-3m</i>
35	0.10	0.20	0.70	-20.86	-20.84	0.009	Li <sub>10</sub> Mn <sub>7</sub> Co <sub>2</sub> NiO <sub>20</sub>	<i>C2/m</i>
36	0.10	0.40	0.50	-20.30	-20.28	0.073	Li <sub>10</sub> Mn <sub>5</sub> Co <sub>4</sub> NiO <sub>20</sub>	<i>Cm</i>
37	0.10	0.40	0.50	-20.34	-20.33	0.032	Li <sub>10</sub> Mn <sub>5</sub> Co <sub>4</sub> NiO <sub>20</sub>	<i>P1</i>
38	0.10	0.50	0.40	-20.08	-20.10	0.041	Li <sub>10</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>5</sub> NiO <sub>20</sub>	<i>P1</i>
39	0.10	0.70	0.20	-19.61	-19.58	0.018	Li <sub>10</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> NiO <sub>20</sub>	<i>P2/m</i>
40	0.10	0.70	0.20	-19.62	-19.60	0.011	Li <sub>10</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> NiO <sub>20</sub>	<i>P2/m</i>
41	0.10	0.80	0.10	-19.35	-19.33	0.020	Li <sub>10</sub> MnCo <sub>8</sub> NiO <sub>20</sub>	<i>P-1</i>
42	0.10	0.80	0.10	-19.36	-19.34	0.013	Li <sub>10</sub> MnCo <sub>8</sub> NiO <sub>20</sub>	<i>P2/m</i>
43	0.10	0.90	0.00	-19.06	-19.05	0.009	Li <sub>10</sub> Co <sub>9</sub> NiO <sub>20</sub>	<i>P-1</i>
44	0.10	0.90	0.00	-19.06	-19.06	0.006	Li <sub>10</sub> Co <sub>9</sub> NiO <sub>20</sub>	<i>P-1</i>
45	0.11	0.00	0.89	-21.31	-21.32	0.000	Li <sub>9</sub> Mn <sub>8</sub> NiO <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
46	0.11	0.11	0.78	-21.03	-21.03	0.007	Li <sub>9</sub> Mn <sub>7</sub> CoNiO <sub>18</sub>	<i>P1</i>
47	0.11	0.33	0.56	-20.47	-20.49	0.017	Li <sub>9</sub> Mn <sub>5</sub> Co <sub>3</sub> NiO <sub>18</sub>	<i>P1</i>
48	0.11	0.89	0.00	-19.03	-19.01	0.011	Li <sub>9</sub> Co <sub>8</sub> NiO <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
49	0.11	0.89	0.00	-19.03	-19.03	0.002	Li <sub>9</sub> Co <sub>8</sub> NiO <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
50	0.13	0.00	0.88	-21.25	-21.21	0.001	Li <sub>8</sub> Mn <sub>7</sub> NiO <sub>16</sub>	<i>P-1</i>
51	0.13	0.13	0.75	-20.92	-20.94	0.016	Li <sub>8</sub> Mn <sub>6</sub> CoNiO <sub>16</sub>	<i>C2/m</i>
52	0.13	0.75	0.13	-19.36	-19.34	0.016	Li <sub>8</sub> MnCo <sub>6</sub> NiO <sub>16</sub>	<i>C2/m</i>
53	0.14	0.43	0.43	-20.07	-20.10	0.039	Li <sub>7</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> NiO <sub>14</sub>	<i>P1</i>
54	0.14	0.71	0.14	-19.36	-19.33	0.028	Li <sub>7</sub> MnCo <sub>5</sub> NiO <sub>14</sub>	<i>P1</i>
55	0.14	0.86	0.00	-18.94	-18.92	0.012	Li <sub>7</sub> Co <sub>6</sub> NiO <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
56	0.17	0.00	0.83	-21.06	-21.08	0.002	Li <sub>6</sub> Mn <sub>5</sub> NiO <sub>12</sub>	<i>P-1</i>
57	0.17	0.17	0.67	-20.65	-20.66	0.000	Li <sub>6</sub> Mn <sub>4</sub> CoNiO <sub>12</sub>	<i>P-1</i>
58	0.17	0.33	0.50	-20.21	-20.18	0.026	Li <sub>6</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> NiO <sub>12</sub>	<i>P-1</i>
59	0.17	0.50	0.33	-19.78	-19.79	0.039	Li <sub>6</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> NiO <sub>12</sub>	<i>P1</i>
60	0.17	0.83	0.00	-18.88	-18.86	0.007	Li <sub>6</sub> Co <sub>5</sub> NiO <sub>12</sub>	<i>C2/m</i>
61	0.20	0.40	0.40	-19.90	-19.92	0.020	Li <sub>10</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2/c</i>
62	0.20	0.50	0.30	-19.61	-19.58	0.053	Li <sub>10</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	<i>P1</i>
63	0.20	0.80	0.00	-18.79	-18.79	0.005	Li <sub>10</sub> Co <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2/m</i>
64	0.22	0.00	0.78	-20.81	-20.80	0.000	Li <sub>9</sub> Mn <sub>7</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>

no	Ni	Co	Mn	E <sub>DFT</sub>	E <sub>CE</sub>	Dist to GSL meV/f.u.	cell formula	space group
65	0.22	0.33	0.44	-19.96	-19.98	0.026	Li <sub>9</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
66	0.22	0.33	0.44	-19.96	-19.98	0.024	Li <sub>9</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
67	0.22	0.33	0.44	-19.96	-19.94	0.023	Li <sub>9</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
68	0.22	0.33	0.44	-19.99	-19.97	0.001	Li <sub>9</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
69	0.22	0.44	0.33	-19.68	-19.72	0.016	Li <sub>9</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2</i>
70	0.22	0.56	0.22	-19.39	-19.38	0.020	Li <sub>9</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
71	0.22	0.67	0.11	-19.06	-19.07	0.020	Li <sub>9</sub> MnCo <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
72	0.22	0.78	0.00	-18.73	-18.68	0.009	Li <sub>9</sub> Co <sub>7</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
73	0.22	0.78	0.00	-18.73	-18.74	0.005	Li <sub>9</sub> Co <sub>7</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
74	0.22	0.78	0.00	-18.74	-18.75	0.000	Li <sub>9</sub> Co <sub>7</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
75	0.25	0.13	0.63	-20.35	-20.37	0.025	Li <sub>8</sub> Mn <sub>5</sub> CoNi <sub>2</sub> O <sub>16</sub>	<i>Cm</i>
76	0.25	0.25	0.50	-20.06	-20.10	0.011	Li <sub>8</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>16</sub>	<i>C2/c</i>
77	0.25	0.38	0.38	-19.72	-19.74	0.022	Li <sub>8</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>16</sub>	<i>P2</i>
78	0.25	0.50	0.25	-19.36	-19.40	0.057	Li <sub>4</sub> MnCo <sub>2</sub> NiO <sub>8</sub>	<i>C2/m</i>
79	0.25	0.50	0.25	-19.42	-19.46	0.000	Li <sub>8</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>16</sub>	<i>P-1</i>
80	0.25	0.75	0.00	-18.66	-18.66	0.006	Li <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> NiO <sub>8</sub>	<i>R-3m</i>
81	0.29	0.29	0.43	-19.79	-19.80	0.015	Li <sub>7</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	<i>P1</i>
82	0.29	0.43	0.29	-19.41	-19.43	0.025	Li <sub>7</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
83	0.29	0.57	0.14	-18.97	-18.99	0.026	Li <sub>7</sub> MnCo <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	<i>C2/m</i>
84	0.29	0.71	0.00	-18.55	-18.57	0.018	Li <sub>7</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
85	0.30	0.10	0.60	-20.21	-20.22	0.009	Li <sub>10</sub> Mn <sub>6</sub> CoNi <sub>3</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2</i>
86	0.30	0.40	0.30	-19.41	-19.39	0.023	Li <sub>10</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>20</sub>	<i>P1</i>
87	0.30	0.50	0.20	-19.08	-19.04	0.054	Li <sub>10</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2</i>
88	0.30	0.50	0.20	-19.11	-19.09	0.026	Li <sub>10</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>20</sub>	<i>P1</i>
89	0.30	0.50	0.20	-19.12	-19.12	0.014	Li <sub>10</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>20</sub>	<i>P1</i>
90	0.30	0.60	0.10	-18.82	-18.81	0.017	Li <sub>10</sub> MnCo <sub>6</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>20</sub>	<i>P2</i>
91	0.33	0.00	0.67	-20.31	-20.30	0.000	Li <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> NiO <sub>6</sub>	<i>C2/m</i>
92	0.33	0.11	0.56	-20.03	-20.05	0.002	Li <sub>9</sub> Mn <sub>5</sub> CoNi <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	<i>P1</i>
93	0.33	0.22	0.44	-19.74	-19.74	0.000	Li <sub>9</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
94	0.33	0.56	0.11	-18.75	-18.75	0.021	Li <sub>9</sub> MnCo <sub>5</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2</i>
95	0.33	0.56	0.11	-18.76	-18.76	0.018	Li <sub>9</sub> MnCo <sub>5</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2</i>
96	0.33	0.56	0.11	-18.76	-18.70	0.018	Li <sub>9</sub> MnCo <sub>5</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	<i>Cm</i>
97	0.33	0.56	0.11	-18.76	-18.77	0.016	Li <sub>9</sub> MnCo <sub>5</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2</i>
98	0.33	0.67	0.00	-18.43	-18.39	0.007	Li <sub>6</sub> Co <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	<i>P-1</i>
99	0.38	0.00	0.63	-20.11	-20.12	0.000	Li <sub>8</sub> Mn <sub>5</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>16</sub>	<i>C2/m</i>
100	0.38	0.25	0.38	-19.39	-19.37	0.075	Li <sub>8</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>16</sub>	<i>P1</i>
101	0.38	0.25	0.38	-19.45	-19.41	0.015	Li <sub>8</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>16</sub>	<i>P1</i>
102	0.38	0.38	0.25	-19.05	-19.07	0.034	Li <sub>8</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>16</sub>	<i>P-1</i>
103	0.38	0.38	0.25	-19.05	-19.02	0.031	Li <sub>8</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>16</sub>	<i>C2</i>
104	0.40	0.10	0.50	-19.71	-19.67	0.024	Li <sub>10</sub> Mn <sub>5</sub> CoNi <sub>4</sub> O <sub>20</sub>	<i>P1</i>
105	0.40	0.10	0.50	-19.73	-19.72	0.003	Li <sub>10</sub> Mn <sub>5</sub> CoNi <sub>4</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2</i>
106	0.40	0.20	0.40	-19.41	-19.38	0.060	Li <sub>10</sub> Mn <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>20</sub>	<i>P1</i>
107	0.40	0.40	0.20	-18.85	-18.87	0.012	Li <sub>10</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2/c</i>
108	0.40	0.50	0.10	-18.54	-18.51	0.017	Li <sub>10</sub> MnCo <sub>5</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>20</sub>	<i>P-1</i>
109	0.43	0.00	0.57	-19.85	-19.85	0.005	Li <sub>7</sub> Mn <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
110	0.43	0.29	0.29	-19.04	-19.04	0.010	Li <sub>7</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
111	0.43	0.43	0.14	-18.60	-18.60	0.016	Li <sub>7</sub> MnCo <sub>3</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	<i>P1</i>
112	0.43	0.57	0.00	-18.17	-18.17	0.008	Li <sub>7</sub> Co <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
113	0.43	0.57	0.00	-18.17	-18.18	0.004	Li <sub>7</sub> Co <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	<i>C2/m</i>
114	0.44	0.11	0.44	-19.47	-19.49	0.013	Li <sub>9</sub> Mn <sub>4</sub> CoNi <sub>4</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
115	0.44	0.56	0.00	-17.34	-17.97	0.000	Li <sub>9</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
116	0.44	0.56	0.00	-18.08	-18.13	0.053	Li <sub>9</sub> Co <sub>5</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2/m</i>
117	0.50	0.00	0.50	-19.47	-19.48	0.029	Li <sub>2</sub> MnNiO <sub>4</sub>	<i>C2/m</i>
118	0.50	0.00	0.50	-19.50	-19.49	0.000	Li <sub>8</sub> Mn <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>16</sub>	<i>C2/c</i>
119	0.50	0.10	0.40	-19.17	-19.17	0.033	Li <sub>10</sub> Mn <sub>4</sub> CoNi <sub>5</sub> O <sub>20</sub>	<i>P-1</i>
120	0.50	0.10	0.40	-19.19	-19.20	0.013	Li <sub>10</sub> Mn <sub>4</sub> CoNi <sub>5</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2</i>
121	0.50	0.10	0.40	-19.19	-19.21	0.009	Li <sub>10</sub> Mn <sub>4</sub> CoNi <sub>5</sub> O <sub>20</sub>	<i>P1</i>
122	0.50	0.10	0.40	-19.20	-19.18	0.000	Li <sub>10</sub> Mn <sub>4</sub> CoNi <sub>5</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2</i>
123	0.50	0.13	0.38	-19.09	-19.09	0.034	Li <sub>8</sub> Mn <sub>3</sub> CoNi <sub>4</sub> O <sub>16</sub>	<i>P2/m</i>
124	0.50	0.20	0.30	-18.87	-18.85	0.025	Li <sub>10</sub> Mn <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>20</sub>	<i>P1</i>
125	0.50	0.30	0.20	-18.59	-18.61	0.003	Li <sub>10</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>20</sub>	<i>P1</i>
126	0.50	0.40	0.10	-18.27	-18.26	0.015	Li <sub>10</sub> MnCo <sub>4</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>20</sub>	<i>P2</i>
127	0.56	0.00	0.44	-19.15	-19.13	0.034	Li <sub>9</sub> Mn <sub>4</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
128	0.56	0.00	0.44	-19.17	-19.19	0.013	Li <sub>9</sub> Mn <sub>4</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
129	0.56	0.00	0.44	-19.18	-19.16	0.001	Li <sub>9</sub> Mn <sub>4</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2</i>
130	0.56	0.11	0.33	-18.85	-18.88	0.002	Li <sub>9</sub> Mn <sub>3</sub> CoNi <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	<i>C2</i>



no	Ni	Co	Mn	E <sub>DFT</sub>	E <sub>CE</sub>	Dist to GSL meV/f.u.	cell formula	space group
131	0.56	0.33	0.11	-18.16	-18.14	0.008	Li <sub>9</sub> MnCo <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	<i>P1</i>
132	0.57	0.00	0.43	-19.09	-19.06	0.000	Li <sub>7</sub> Mn <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	<i>C2/m</i>
133	0.57	0.43	0.00	-17.77	-17.73	0.009	Li <sub>7</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	<i>C2/m</i>
134	0.57	0.43	0.00	-17.78	-17.75	0.000	Li <sub>7</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
135	0.60	0.10	0.30	-18.63	-18.65	0.000	Li <sub>10</sub> Mn <sub>3</sub> CoNi <sub>6</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2/m</i>
136	0.60	0.20	0.20	-18.30	-18.30	0.000	Li <sub>10</sub> Mn <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>6</sub> O <sub>20</sub>	<i>C2/m</i>
137	0.60	0.30	0.10	-18.01	-18.00	0.004	Li <sub>10</sub> MnCo <sub>3</sub> Ni <sub>6</sub> O <sub>20</sub>	<i>P-1</i>
138	0.63	0.00	0.38	-18.78	-18.79	0.005	Li <sub>8</sub> Mn <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	<i>P2/m</i>
139	0.63	0.38	0.00	-17.62	-17.60	0.011	Li <sub>8</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	<i>P2/m</i>
140	0.63	0.38	0.00	-17.63	-17.60	0.009	Li <sub>8</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	<i>P2</i>
141	0.63	0.38	0.00	-17.63	-17.62	0.008	Li <sub>8</sub> Co <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	<i>C2/m</i>
142	0.67	0.17	0.17	-18.00	-17.94	0.029	Li <sub>6</sub> MnCoNi <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	<i>P-1</i>
143	0.67	0.17	0.17	-18.01	-18.01	0.022	Li <sub>6</sub> MnCoNi <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	<i>P-1</i>
144	0.70	0.10	0.20	-18.04	-18.08	0.003	Li <sub>10</sub> Mn <sub>2</sub> CoNi <sub>7</sub> O <sub>20</sub>	<i>P2/m</i>
145	0.70	0.20	0.10	-17.72	-17.72	0.016	Li <sub>10</sub> MnCo <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> O <sub>20</sub>	<i>P1</i>
146	0.71	0.00	0.29	-18.26	-18.26	0.006	Li <sub>7</sub> Mn <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
147	0.71	0.00	0.29	-18.27	-18.27	0.000	Li <sub>7</sub> Mn <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
148	0.71	0.14	0.14	-17.82	-17.85	0.008	Li <sub>7</sub> MnCoNi <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	<i>C2</i>
149	0.71	0.14	0.14	-17.82	-17.82	0.006	Li <sub>7</sub> MnCoNi <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	<i>P1</i>
150	0.71	0.14	0.14	-17.82	-17.83	0.005	Li <sub>7</sub> MnCoNi <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	<i>P1</i>
151	0.75	0.00	0.25	-18.05	-18.03	0.010	Li <sub>4</sub> MnNi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	<i>P2/m</i>
152	0.75	0.00	0.25	-18.05	-18.06	0.005	Li <sub>4</sub> MnNi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	<i>C2/m</i>
153	0.75	0.13	0.13	-17.67	-17.69	0.008	Li <sub>8</sub> MnCoNi <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	<i>C2/m</i>
154	0.75	0.25	0.00	-17.29	-17.29	0.000	Li <sub>4</sub> CoNi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	<i>P2/m</i>
155	0.78	0.00	0.22	-17.89	-17.88	0.009	Li <sub>9</sub> Mn <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
156	0.78	0.00	0.22	-17.89	-17.87	0.008	Li <sub>9</sub> Mn <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
157	0.78	0.00	0.22	-17.89	-17.89	0.003	Li <sub>9</sub> Mn <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
158	0.78	0.22	0.00	-17.20	-17.13	0.017	Li <sub>9</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> O <sub>18</sub>	<i>R-3</i>
159	0.78	0.22	0.00	-17.21	-17.18	0.004	Li <sub>9</sub> Co <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-1</i>
160	0.80	0.10	0.10	-17.45	-17.42	0.014	Li <sub>10</sub> MnCoNi <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	<i>P1</i>
161	0.80	0.10	0.10	-17.45	-17.45	0.008	Li <sub>10</sub> MnCoNi <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	<i>P-1</i>
162	0.80	0.10	0.10	-17.45	-17.45	0.000	Li <sub>10</sub> MnCoNi <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	<i>P2/m</i>
163	0.83	0.00	0.17	-17.54	-17.55	0.036	Li <sub>6</sub> MnNi <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	<i>C2/m</i>
164	0.83	0.00	0.17	-17.57	-17.60	0.000	Li <sub>6</sub> MnNi <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	<i>P-1</i>
165	0.86	0.00	0.14	-17.42	-17.46	0.015	Li <sub>7</sub> MnNi <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
166	0.86	0.14	0.00	-16.99	-16.98	0.005	Li <sub>7</sub> CoNi <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
167	0.86	0.14	0.00	-16.99	-16.98	0.003	Li <sub>7</sub> CoNi <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	<i>P-1</i>
168	0.89	0.00	0.11	-17.23	-17.22	0.008	Li <sub>9</sub> MnNi <sub>8</sub> O <sub>18</sub>	<i>R-3</i>
169	0.89	0.11	0.00	-16.87	-16.84	0.028	Li <sub>9</sub> CoNi <sub>8</sub> O <sub>18</sub>	<i>P-3m1</i>
170	0.90	0.00	0.10	-17.17	-17.19	0.002	Li <sub>10</sub> MnNi <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	<i>P-1</i>
171	0.90	0.10	0.00	-16.87	-16.86	0.000	Li <sub>10</sub> CoNi <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	<i>P-1</i>
172	1.00	0.00	0.00	-16.58	-16.58	0.000	LiNiO <sub>2</sub>	<i>R-3m</i>

Table S3 Training structures for the Lithium sublattice

no	Li	$E_{\text{DFT}}$	$E_{\text{CE}}$	Dist to GSL meV/f.u.	cell formula	space group
1	0	-19.74	-19.74	0	$\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_{10}$	$P2/m$
2	0.1	-20.08	-20.08	0.028	$\text{LiMnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_9$	$P2/m$
3	0.1	-20.09	-20.09	0.023	$\text{LiMnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_9$	$P2/m$
4	0.1	-20.11	-20.11	0.002	$\text{LiMnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_9$	$P2$
5	0.2	-20.44	-20.44	0.04	$\text{Li}_2\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_8$	$P2$
6	0.2	-20.45	-20.45	0.026	$\text{Li}_2\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_8$	$P2/m$
7	0.2	-20.48	-20.48	0	$\text{Li}_2\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_8$	$P2/m$
8	0.3	-20.77	-20.77	0.055	$\text{Li}_3\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_7$	$P2$
9	0.3	-20.8	-20.8	0.028	$\text{Li}_3\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_7$	$P2/m$
10	0.3	-20.81	-20.81	0.015	$\text{Li}_3\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_7$	$P2$
11	0.3	-20.82	-20.82	0.006	$\text{Li}_3\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_7$	$P2/m$
12	0.3	-20.82	-20.82	0.001	$\text{Li}_3\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_7$	$P2$
13	0.4	-21.03	-21.03	0	$\text{Li}_4\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_6$	$P2$
14	0.4	-21.06	-21.06	0.109	$\text{Li}_4\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_6$	$P2$
15	0.4	-21.09	-21.09	0.082	$\text{Li}_4\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_6$	$P2$
16	0.4	-21.09	-21.09	0.081	$\text{Li}_4\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_6$	$P2$
17	0.4	-21.16	-21.17	0.006	$\text{Li}_4\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_6$	$P2$
18	0.4	-21.17	-21.17	0	$\text{Li}_4\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_6$	$P2/m$
19	0.5	-21.42	-21.42	0.096	$\text{Li}_5\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_5$	$P2$
20	0.5	-21.48	-21.48	0.035	$\text{Li}_5\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_5$	$P2$
21	0.5	-21.51	-21.51	0	$\text{Li}_5\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_5$	$P2/m$
22	0.6	-21.71	-21.71	0.138	$\text{Li}_6\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_4$	$P2$
23	0.6	-21.73	-21.72	0.125	$\text{Li}_6\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_4$	$P2$
24	0.6	-21.77	-21.76	0.082	$\text{Li}_6\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_4$	$P2$
25	0.6	-21.78	-21.78	0.066	$\text{Li}_6\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_4$	$P2/m$
26	0.6	-21.81	-21.81	0.037	$\text{Li}_6\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_4$	$P2$
27	0.6	-21.85	-21.85	0	$\text{Li}_6\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_4$	$P2/m$
28	0.7	-22.04	-22.04	0.104	$\text{Li}_7\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_3$	$P2$
29	0.7	-22.1	-22.11	0.039	$\text{Li}_7\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_3$	$P2/m$
30	0.7	-22.11	-22.11	0.034	$\text{Li}_7\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_3$	$P2/m$
31	0.7	-22.14	-22.14	0.003	$\text{Li}_7\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_3$	$P2$
32	0.7	-22.14	-22.14	0.001	$\text{Li}_7\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_3$	$P2$
33	0.8	-22.4	-22.4	0.03	$\text{Li}_8\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_2$	$P2$
34	0.8	-22.43	-22.43	0.005	$\text{Li}_8\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_2$	$P2/m$
35	0.8	-22.43	-22.43	0	$\text{Li}_8\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_2$	$P2$
36	0.8	-22.43	-22.44	0	$\text{Li}_8\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}_2$	$P2$
37	0.9	-22.7	-22.7	0.03	$\text{Li}_9\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}$	$P2/m$
38	0.9	-22.73	-22.73	0	$\text{Li}_9\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}\text{H}$	$P2$
39	1	-23.02	-23.02	0	$\text{Li}_{10}\text{MnCoNi}_8\text{O}_{20}$	$P2/m$