Table S1. Optimized structural parameters of other metastable Li-B compounds like Li_6B_5, Li_5B_4, Li_7B_6, LiB_4, and LiB_6 at ambient pressure.

Structure	Lattice parameters (Å, deg.)		Wyckoff position		x	y	z
Li_6B_5	a=4.777	Li:	6f		0.4162	0.7511	0.0829
(R-3)	α=92.2	B:	1a		0.0000	0.00000	0.0000
		B:	2c		0.4000	0.4000	0.4000
		B:	2c		0.8000	0.8000	0.8000
Li_6B_5	a= 6.886	Li:	3c		0.0000	0.3323	0.2966
($P31m$)	c= 7.946	Li:	3c		0.0000	0.6669	0.1297
		Li:	3c		0.0000	0.3336	0.6283
		Li:	3c		0.0000	0.6675	0.4627
		Li:	3c		0.0000	0.6656	0.7949
		Li:	3c		0.0000	0.3342	0.9621
		B:	1a		0.0000	0.0000	0.1989
		B:	1a		0.0000	0.0000	0.3989
		B:	1a		0.0000	0.0000	0.5989
		B:	1a		0.0000	0.0000	0.7990
		B:	1a		0.0000	0.0000	0.9990
		B:	2b		0.3333	0.6667	0.0709
		B:	2b		0.3333	0.6667	0.2709
		B:	2b		0.3333	0.6667	0. 4709
		B:	2b		0.3333	0.6667	0. 6710
		B:	2b		0.3333	0.6667	0. 8709
Li_6B_5	a=8.672	Li:	4i		0.1684	0.0000	0.1944
($C2/m$)	b=3.974	Li:	4i		0.1661	0.0000	0.5273
	c=7.947	Li:	4i		0.1651	0.0000	0.8615
	β=127.4	B:	2d		0.0000	0.5000	0.5000
		B:	4i		0.4998	0.0000	0.0999

	B:	4*i*	0.4997	0.0000	0.6997
Li$_5$B$_4$	Li:	2*c*	0.5000	0.5000	0.0000
(*Immm*)	Li:	4*e*	0.2188	0.0000	0.0000
	Li:	4*f*	0.0895	0.5000	0.0000
	B:	8*n*	0.3582	0.2504	0.0000

Li$_5$B$_4$ (*Immm*): a=16.303, b=3.138, c=4.039

Li$_7$B$_6$ (*Cc*): a=8.638, b=13.876, c=7.553, β=144.4

Li:	4*a*	0.0101	0.0500	0.8103
Li:	4*a*	0.5101	0.0424	0.8206
Li:	4*a*	0.2705	0.0517	0.3283
Li:	4*a*	0.7709	0.0387	0.3231
Li:	4*a*	0.4533	0.2158	0.7030
Li:	4*a*	0.1327	0.2142	0.0485
Li:	4*a*	0.2979	0.2843	0.8812
B:	4*a*	0.2027	0.1199	0.7105
B:	4*a*	0.0521	0.1211	0.3866
B:	4*a*	0.7044	0.1240	0.7124
B:	4*a*	0.5569	0.1232	0.3880
B:	4*a*	0.3867	0.1191	0.0536
B:	4*a*	0.3790	0.3795	0.5485

LiB$_4$ (*Immm*): a=4.666, b=5.818, c=5.503

Li:	4*h*	0.0000	0.2784	0.5000
B:	4*i*	0.0000	0.0000	0.1593
B:	4*g*	0.0000	0.2853	0.0000
B:	8*m*	0.3085	0.0000	0.3420

LiB$_6$ (*Cmmm*): a= 9.104, b= 4.781, c= 4.781

Li:	4*g*	0.1631	0.0000	0.0000
B:	8*n*	0.0000	0.8077	0.6798
B:	8*o*	0.4035	0.0000	0.8087
B:	8*q*	0.1636	0.3203	0.5000