

**ROLES OF METAL CATALYSTS ON THE HYDROGEN  
STORAGE BEHAVIORS OF  $\text{LiAlH}_4/\text{LiBH}_4$**



Ms. Labhatrada Phuirot

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole  
2010

530026

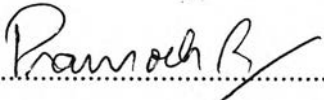
**Thesis Title:** Roles of Metal Catalysts on the Hydrogen Storage Behaviors of  $\text{LiAlH}_4/\text{LiBH}_4$   
**By:** Ms. Labhatrada Phuirot  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit  
Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan  
Dr. Santi Kulprathipanja


---

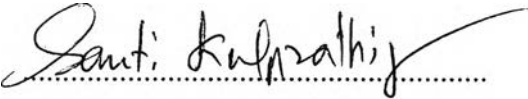
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

  
..... Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


**Thesis Committee:**

  
.....  
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

  
.....  
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

  
.....  
(Dr. Santi Kulprathipanja)

  
.....  
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

  
.....  
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

## ABSTRACT

5171005063: Petrochemical Technology Program

Labhrada Phuirot: Roles of Metal Catalysts on the Hydrogen Storage Behaviors of  $\text{LiAlH}_4/\text{LiBH}_4$

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Asst. Prof.

Boonyarach Kitiyanan, Dr. Santi Kulprathipanja 71 pp.

Keywords: Hydrogen Storage/Hydrogen Desorption/ $\text{LiAlH}_4/\text{LiBH}_4$ /Metal Catalyst

The hydrogen storage capacities of both undoped and doped Li–Al–H, Li–B–H, and Li–Al–B–H systems were studied through thermo-volumetric analysis. All samples were mixed by mechanical ball milling. The hydrogen desorption was performed from room temperature to 300°C (to 350°C for Li–B–H systems) with a heating rate of 2°C min<sup>-1</sup> and the absorption was done at 300°C (at 120°C for Li–Al–H systems) and 8.5 MPa hydrogen for 6 h. In the case of the undoped systems,  $\text{LiAlH}_4$  decomposes into two steps starting at 145°C and continues to 220°C with the total hydrogen amount of 7.6 wt%.  $\text{LiBH}_4$  desorbs a small amount of hydrogen of 0.1–1.0 wt% between 95 and 300°C. For the  $\text{LiAlH}_4$ – $\text{LiBH}_4$  mixtures, a 2:1  $\text{LiAlH}_4$ : $\text{LiBH}_4$  molar ratio releases the highest amount of hydrogen at 6.6 wt% in the temperature range of 100–220°C. In the case of the doped systems, 1 mol% of metal catalysts ( $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VCl}_3$ , or  $\text{ZrCl}_4$ ) was doped to the systems. For  $\text{LiAlH}_4$ , all of the additives lower the temperature in the first and second steps of the hydrogen desorption and improve the amount of hydrogen released. For  $\text{LiBH}_4$ , a small amount of a catalyst can improve the reversibility for at least three cycles. The  $\text{LiAlH}_4$ – $\text{LiBH}_4$  mixture in the presence of  $\text{TiCl}_3$  desorbs hydrogen at the lowest temperature (40°C). Furthermore, 3 and 5 mol%  $\text{TiCl}_3$  were added to the  $\text{LiAlH}_4$ – $\text{LiBH}_4$  mixture. The hydrogen desorption capacity decreases with the increase in the doping amount. No hydrogen absorption was observed for any of the doped  $\text{LiAlH}_4$ – $\text{LiBH}_4$  samples. In addition, XRD patterns indicate Al and LiH in the Li–Al–H and Li–Al–B–H systems after the desorption corresponding to the decomposition reaction of  $\text{LiAlH}_4$ .

## บทคัดย่อ

ลภัสรดา ผุขรอด: บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะต่อพฤติกรรมการกักเก็บไฮโดรเจนของลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์/ลิเทียมโบโรไฮไดรด์ (Roles of Metal Catalysts on the Hydrogen Storage Behaviors of  $\text{LiAlH}_4/\text{LiBH}_4$ ) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์ วิจิตร ผศ.ดร. บุนยรัชต์ กิตยानันท์ และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา 71 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาความสามารถในการเก็บก๊าซไฮโดรเจนของระบบลิเทียม-อะลูมิเนียม-ไฮโดรเจน ( $\text{Li-Al-H}$ ) ลิเทียม-โบรอน-ไฮโดรเจน ( $\text{Li-B-H}$ ) และ ลิเทียม-อะลูมิเนียม-โบรอน-ไฮโดรเจน ( $\text{Li-Al-B-H}$ ) โดยใช้เทคนิคการปลดปล่อยก๊าซที่ปริมาตรคงที่จากอุณหภูมิห้องถึง  $300^\circ\text{C}$  (ถึง  $350^\circ\text{C}$  สำหรับระบบ  $\text{Li-B-H}$ ) และการดูดซึมก๊าซที่  $300^\circ\text{C}$  (ที่  $120^\circ\text{C}$  สำหรับระบบ  $\text{Li-Al-H}$ ) ภายใต้ความดัน 8.5 MPa ของไฮโดรเจนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง การเตรียมสารตัวอย่างทำโดยใช้เครื่องบดแบบเหวี่ยง ผลการทดลองพบว่า สำหรับระบบที่ไม่ได้เติมตัวเร่งปฏิกิริยา ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์แตกตัวเพื่อปลดปล่อยไฮโดรเจนในสองขั้นตอน เริ่มต้นที่  $145^\circ\text{C}$  ถึง  $220^\circ\text{C}$  และปลดปล่อยไฮโดรเจนได้ทั้งหมด 7.6% โดยน้ำหนัก ลิเทียมโบโรไฮไดรด์ปลดปล่อยไฮโดรเจนในปริมาณเพียงเล็กน้อยประมาณ 0.1 – 1.0% โดยน้ำหนัก ระหว่างอุณหภูมิ  $95^\circ\text{C}$  ถึง  $300^\circ\text{C}$  ส่วนระบบลิเทียม-อะลูมิเนียม-โบรอน-ไฮโดรเจน พบว่าสัดส่วนโดยโมลของลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ต่อลิเทียมโบโรไฮไดรด์ที่ 2:1 ปลดปล่อยไฮโดรเจนได้สูงสุด 6.6% โดยน้ำหนัก ระหว่างอุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  ถึง  $220^\circ\text{C}$  การเติม 1% โดยโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ ไททาเนียมไตรคลอไรด์ ( $\text{TiCl}_3$ ) ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) วานาเดียมไตรคลอไรด์ ( $\text{VCl}_3$ ) หรือเซอร์โคเนียมเตตระคลอไรด์ ( $\text{ZrCl}_4$ ) พบว่า สำหรับลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดอุณหภูมิการปลดปล่อยไฮโดรเจนทั้งสองขั้นตอน และปลดปล่อยไฮโดรเจนได้มากขึ้น สำหรับลิเทียมโบโรไฮไดรด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้น้อย 3 วัฏจักร ส่วนสารผสมระหว่างลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์และลิเทียมโบโรไฮไดรด์ พบว่าสารผสมที่เติมไททาเนียมไตรคลอไรด์สามารถปลดปล่อยไฮโดรเจนได้ที่อุณหภูมิต่ำสุดคือ  $40^\circ\text{C}$  การเพิ่มปริมาณไททาเนียมไตรคลอไรด์เป็น 3% และ 5% โดยน้ำหนัก ทำให้สารผสมปลดปล่อยไฮโดรเจนได้น้อยลงเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และไม่เกิดปฏิกิริยาผันกลับ นอกจากนี้พบว่าลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์และสารผสมลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์และลิเทียมโบโรไฮไดรด์ เปลี่ยนรูปไปเป็นอะลูมิเนียม ( $\text{Al}$ ) และ ลิเทียมไฮไดรด์ ( $\text{LiH}$ ) หลังการปลดปล่อยไฮโดรเจนซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาการสลายตัวของลิเทียมอะลูมิเนียมไฮไดรด์

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work could not be accomplished without the facilities and financial supports of the following organizations as well as these individual assistances.

First of all, I am deeply grateful to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit for his gainful guidance, beneficial recommendations, significant suggestions, and encouragement. I also would like to praise his being steady and calm to me, including his patience for proofread my thesis.

I would like to express the truthful appreciation to my US co-advisor, Dr. Santi Kulprathipanja, for his useful advices. His ideas and point of views are favorable. As well as another co-advisor, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, I am thankful for his mercies.

My gratitude is extended to the thesis committees, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, for their important comments.

I sincerely appreciate Mr. Atsadawuth Siangsai and Ms. Pattaraporn Sridechprasat, who provided me useful information, helpful explanation and practical techniques throughout of this work.

Special thanks are forwarded not only to all professors for establishment the knowledge to me but also all entire PPC friends and staffs for their support and helps until this work got done.

All facilities and financial support were provided by the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand; The Petroleum and Petrochemical College (PPC), Chulalongkorn University, Thailand; National Science and Technology Development Agency (Reverse Brain Drain Project, RDB), Thailand; The 90<sup>th</sup> Anniversary of Chulalongkorn University Fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund); and UOP, A Honeywell Company, USA.

Last but not least, I would like to express the deepest appreciation to my parents who play the greatest roles in this success. Thanks for their invaluable support and encouragement.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	xi
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>21</b>
3.1 Materials	21
3.2 Sample Preparation	21
3.3 Experimental Set-up	22
3.4 Hydrogen Sorption Data Collection	23
3.4.1 Desorption	23
3.4.2 Absorption	25
3.5 Characterization	25
 <b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	 <b>27</b>
4.1 Effect of Combination of Li–Al–B–H System	27
4.2 Effect of Catalysts on Hydrogen Desorption in the Li–Al–H System	 28
4.2.1 Effect of Catalysts	28

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.2.2 Reversibility	30
4.3 Effect of Catalysts on Hydrogen Desorption in the Li–B–H Systems	30
4.3.1 Effect of Catalysts	30
4.3.2 Reversibility	32
4.4 Effect of Catalysts on Hydrogen Desorption in the Li–Al–B–H System	37
4.4.1 Effect of Catalysts	37
4.4.2 Effect of $\text{TiCl}_3$ Loading	38
4.4.3 Reversibility	38
4.5 Phase Transformation during the Desorption/Absorption	41
4.5.1 Phase Transformation during the Desorption/Absorption of Li–Al–H Systems	41
4.5.2 Phase Transformation during the Desorption/Absorption of Li–Al–B–H Systems	45
4.6 Roles of Metal Catalysts on the $\text{LiAlH}_4/\text{LiBH}_4$	49
<b>V CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>50</b>
5.1 Conclusions	50
5.2 Recommendations	51
<b>REFERENCES</b>	<b>52</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>55</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>71</b>

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Theoretical hydrogen capacity of metal hydrides and complex hydrides	13
2.2 Examples of inter-metallic compounds	14
3.1 Compressibility factors at different temperature ranges	25
4.1 Desorption amount (wt%) and temperature (°C) of LiAlH <sub>4</sub> -LiBH <sub>4</sub> mixtures	27
4.2 Dehydrogenation amount (wt%) and temperature (°C) of doped LiAlH <sub>4</sub> in the first (R1) and second (R2) steps	29
4.3 Desorption amount (wt%) and temperature (°C) of doped 2LiAlH <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub> in the first (R1) and second (R2) steps	39
4.4 Desorption amount (wt%) and temperature (°C) of TiCl <sub>3</sub> -doped 2LiAlH <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub> in the first (R1) and second (R2) steps	40
A1 Hydrogen capacities of LiBH <sub>4</sub> in the 1 <sup>st</sup> cycle of the hydrogen desorption/absorption	55
A2 Hydrogen capacities of LiBH <sub>4</sub> in the 1 <sup>st</sup> cycle of the hydrogen desorption/absorption	55
A3 Hydrogen capacities of LiBH <sub>4</sub> in the 3 <sup>rd</sup> cycle of the hydrogen desorption/absorption	55
B1 Changed pressure of as-milled LiAlH <sub>4</sub>	56
B2 Changed pressure of 1 mol% TiO <sub>2</sub> -LiAlH <sub>4</sub>	56
B3 Changed pressure of 1 mol% TiCl <sub>3</sub> -LiAlH <sub>4</sub>	57
B4 Changed pressure of 1 mol% VCl <sub>3</sub> -LiAlH <sub>4</sub>	57
B5 Changed pressure of 1 mol% ZrCl <sub>4</sub> -LiAlH <sub>4</sub>	58
B6 Changed pressure of as-milled LiBH <sub>4</sub>	58



<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
B7 Changed pressure of 1 mol% TiO <sub>2</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 1 <sup>st</sup> desorption	59
B8 Changed pressure of 1 mol% TiO <sub>2</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 2 <sup>nd</sup> desorption	59
B9 Changed pressure of 1 mol% TiO <sub>2</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 3 <sup>rd</sup> desorption	60
B10 Changed pressure of 1 mol% TiCl <sub>3</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 1 <sup>st</sup> desorption	60
B11 Changed pressure of 1 mol% TiCl <sub>3</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 2 <sup>nd</sup> desorption	61
B12 Changed pressure of 1 mol% TiCl <sub>3</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 3 <sup>rd</sup> desorption	61
B13 Changed pressure of 1 mol% VCl <sub>3</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 1 <sup>st</sup> desorption	62
B14 Changed pressure of 1 mol% VCl <sub>3</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 2 <sup>nd</sup> desorption	62
B15 Changed pressure of 1 mol% VCl <sub>3</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 3 <sup>rd</sup> desorption	63
B16 Changed pressure of 1 mol% ZrCl <sub>4</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 1 <sup>st</sup> desorption	63
B17 Changed pressure of 1 mol% ZrCl <sub>4</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 2 <sup>nd</sup> desorption	64
B18 Changed pressure of 1 mol% ZrCl <sub>4</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the 3 <sup>rd</sup> desorption	64
B19 Changed pressure of a 1:1 LiAlH <sub>4</sub> :LiBH <sub>4</sub> molar ratio mixture	65
B20 Changed pressure of a 2:1 LiAlH <sub>4</sub> :LiBH <sub>4</sub> molar ratio mixture	65
B21 Changed pressure of a 3:1 LiAlH <sub>4</sub> :LiBH <sub>4</sub> molar ratio mixture	66
B22 Changed pressure of a 4:1 LiAlH <sub>4</sub> :LiBH <sub>4</sub> molar ratio mixture	66

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
B23	Changed pressure of a 1:2 LiAlH <sub>4</sub> :LiBH <sub>4</sub> molar ratio mixture	67
B24	Changed pressure of 1 mol% TiO <sub>2</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub>	67
B25	Changed pressure of 1 mol% VCl <sub>3</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub>	68
B26	Changed pressure of 1 mol% ZrCl <sub>4</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub>	68
B27	Changed pressure of 1 mol% TiCl <sub>3</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub>	69
B28	Changed pressure of 3 mol% TiCl <sub>3</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub>	69
B29	Changed pressure of 5 mol% TiCl <sub>3</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub>	70

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Hydrogen sorption on the surface of the solid.	5
2.2	Model of the metal hydrides interaction.	9
2.3	Absorption and desorption of metal hydrides.	9
2.4	Potential energy of a hydrogen molecule and of two hydrogen atoms.	10
2.5	Pressure-concentration-temperature curve (PCT diagram) and Van't Hoff plot.	12
2.6	Comparison of metal hydrides, carbon nanotubes, and other hydrocarbons	15
3.2	Photograph of the experimental set-up.	23
4.1	Correlation between temperature and hydrogen capacity during the desorption of (a) as-milled $\text{LiAlH}_4$ ; (b) $2\text{LiAlH}_4 + \text{LiBH}_4$ ; (c) $3\text{LiAlH}_4 + \text{LiBH}_4$ ; (d) $4\text{LiAlH}_4 + \text{LiBH}_4$ (e) $\text{LiAlH}_4 + \text{LiBH}_4$ ; (f) $\text{LiAlH}_4 + 2\text{LiBH}_4$ ; and (g) as-milled $\text{LiBH}_4$ .	28
4.2	Correlation between temperature and hydrogen capacity during the desorption of: (a) 1 mol% $\text{ZrCl}_4 - \text{LiAlH}_4$ ; (b) 1 mol% $\text{VCl}_3 - \text{LiAlH}_4$ ; (c) 1 mol% $\text{TiCl}_3 - \text{LiAlH}_4$ (d) 1 mol% $\text{TiO}_2 - \text{LiAlH}_4$ ; and (e) as-milled $\text{LiAlH}_4$ .	30
4.3	Correlation between temperature and hydrogen capacity during the 1 <sup>st</sup> desorption of: (a) 1 mol% $\text{ZrCl}_4 - \text{LiBH}_4$ ; (b) 1 mol% $\text{VCl}_3 - \text{LiBH}_4$ ; (c) 1 mol% $\text{TiCl}_3 - \text{LiBH}_4$ ; (d) 1 mol% $\text{TiO}_2 - \text{LiBH}_4$ ; and (e) as-milled $\text{LiBH}_4$ .	31
4.4	Correlation between temperature and hydrogen capacity during the 2 <sup>nd</sup> desorption of: (a) 1 mol% $\text{ZrCl}_4 - \text{LiBH}_4$ ; (b) 1 mol% $\text{VCl}_3 - \text{LiBH}_4$ ; (c) 1 mol% $\text{TiCl}_3 - \text{LiBH}_4$ ; and (d) 1 mol% $\text{TiO}_2 - \text{LiBH}_4$ .	32

FIGURE	PAGE
4.5 Correlation between temperature and hydrogen capacity during the 3 <sup>rd</sup> desorption of: (a) 1 mol% ZrCl <sub>4</sub> -LiBH <sub>4</sub> ; (b) 1 mol% VCl <sub>3</sub> -LiBH <sub>4</sub> ; (c) 1 mol% TiCl <sub>3</sub> -LiBH <sub>4</sub> ; (d) and 1 mol% TiO <sub>2</sub> -LiBH <sub>4</sub> .	33
4.6 Correlation between temperature and hydrogen capacity during the desorption of 1 mol% ZrCl <sub>4</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the: (a) 1 <sup>st</sup> desorption; (b) 2 <sup>nd</sup> desorption; and (c) 3 <sup>rd</sup> desorption.	34
4.7 Correlation between temperature and hydrogen capacity during the desorption of 1 mol% VCl <sub>3</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the: (a) 1 <sup>st</sup> desorption; (b) 2 <sup>nd</sup> desorption; and (c) 3 <sup>rd</sup> desorption.	35
4.8 Correlation between temperature and hydrogen capacity during the desorption of 1 mol% TiCl <sub>3</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the: (a) 1 <sup>st</sup> desorption; (b) 2 <sup>nd</sup> desorption; and (c) 3 <sup>rd</sup> desorption.	36
4.9 Correlation between temperature and hydrogen capacity during the desorption of 1 mol% TiO <sub>2</sub> -LiBH <sub>4</sub> in the: (a) 1 <sup>st</sup> desorption; (b) 2 <sup>nd</sup> desorption; and (c) 3 <sup>rd</sup> desorption.	37
4.10 Correlation between temperature and hydrogen capacity during the desorption of: (a) 1 mol% ZrCl <sub>4</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> +LiBH <sub>4</sub> ; (b) 1 mol% VCl <sub>3</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> +LiBH <sub>4</sub> ; (c) 1 mol% TiCl <sub>3</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> +LiBH <sub>4</sub> ; (d) 1 mol% TiO <sub>2</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> +LiBH <sub>4</sub> ; and (e) 2LiAlH <sub>4</sub> +LiBH <sub>4</sub> .	39
4.11 Correlation between temperature and hydrogen capacity during the desorption of: (a) 2LiAlH <sub>4</sub> +LiBH <sub>4</sub> ; (b) 1 mol% TiCl <sub>3</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> +LiBH <sub>4</sub> ; (c) 3 mol% TiCl <sub>3</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> +LiBH <sub>4</sub> ; and (d) 5 mol% TiCl <sub>3</sub> -2LiAlH <sub>4</sub> +LiBH <sub>4</sub> .	40
4.12 XRD patterns of: (a) as-received LiAlH <sub>4</sub> ; (b) milled LiAlH <sub>4</sub> for 15 min; and (c) desorbed LiAlH <sub>4</sub> at 300°C.	42

FIGURE	PAGE
4.13 XRD patterns of: (a) as-received $\text{LiAlH}_4$ ; (b) milled 1 mol% $\text{ZrCl}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ for 120 min; and (c) desorbed 1 mol% $\text{ZrCl}_4$ - $\text{LiAlH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ .	43
4.14 XRD patterns of: (a) as-received $\text{LiAlH}_4$ ; (b) milled 1 mol% $\text{VCl}_3$ - $\text{LiAlH}_4$ for 120 min; and (c) desorbed 1 mol% $\text{VCl}_3$ - $\text{LiAlH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ .	43
4.15 XRD patterns of: (a) as-received $\text{LiAlH}_4$ ; (b) milled 1 mol% $\text{TiCl}_3$ - $\text{LiAlH}_4$ for 120 min; and (c) desorbed 1 mol% $\text{TiCl}_3$ - $\text{LiAlH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ .	44
4.16 XRD patterns of: (a) as-received $\text{LiAlH}_4$ ; (b) milled 1 mol% $\text{TiO}_2$ - $\text{LiAlH}_4$ for 120 min; and (c) desorbed 1 mol% $\text{TiO}_2$ - $\text{LiAlH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ .	44
4.17 XRD patterns of: (a) milled $\text{LiAlH}_4$ ; (b) milled $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; (c) desorbed $\text{LiAlH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ ; and (d) desorbed $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ .	45
4.18 XRD patterns of : (a) milled $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; (b) desorbed $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ ; (c) milled 1 mol% $\text{ZrCl}_4$ - $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; and (d) desorbed 1 mol% $\text{ZrCl}_4$ - $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ .	46
4.19 XRD patterns of : (a) milled $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; (b) desorbed $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ ; (c) milled 1 mol% $\text{VCl}_3$ - $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; and (d) desorbed 1 mol% $\text{VCl}_3$ - $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ .	46
4.20 XRD patterns of : (a) milled $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; (b) desorbed $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ ; (c) milled 1 mol% $\text{TiO}_2$ - $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; and (d) desorbed 1 mol% $\text{TiO}_2$ - $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ .	47

FIGURE	PAGE
4.21 XRD patterns of : (a) milled $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; (b) desorbed $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ ; (c) milled 1 mol% $\text{TiCl}_3-2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; and (d) desorbed 1 mol% $\text{TiCl}_3-2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ .	47
4.22 XRD patterns of : (a) milled $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; (b) desorbed $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ ; (c) milled 3 mol% $\text{TiCl}_3-2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; and (d) desorbed 3 mol% $\text{TiCl}_3-2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ .	48
4.23 XRD patterns of : (a) milled $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; (b) desorbed $2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ ; (c) milled 5 mol% $\text{TiCl}_3-2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ for 120 min; and (d) desorbed 5 mol% $\text{TiCl}_3-2\text{LiAlH}_4+\text{LiBH}_4$ at $300^\circ\text{C}$ .	48