

# LaNi<sub>5</sub> 储氢过程的热力学分析<sup>\*</sup>

张秀兰<sup>1)</sup> 黄 整<sup>1)†</sup> 陈 波<sup>2)</sup> 麻焕锋<sup>1)</sup> 高国强<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 西南交通大学理学院, 成都 610031)

<sup>2)</sup> 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(2006 年 8 月 25 日收到, 2006 年 12 月 1 日收到修改稿)

分析了 LaNi<sub>5</sub> 储氢过程的热力学平衡关系, 根据平衡状态下的热力学函数, 导出了能够完整描述整个实验范围  $P-C-T$  关系的平衡公式. 利用  $P-C-T$  平衡公式对不同温度下平衡压力与储氢量的变化曲线进行了拟合分析, 计算并讨论了储氢过程中平衡反应的热力学函数.

关键词: LaNi<sub>5</sub>, 热力学,  $P-C-T$  关系

PACC: 6410, 6550

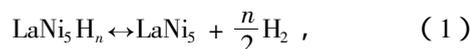
## 1. 引 言

氢是人类的理想能源, 对于储氢材料的研究主要分为非金属<sup>[1-2]</sup>和金属<sup>[3-10]</sup>等类别. LaNi<sub>5</sub> 合金及其衍生物是具有良好的吸收/解吸动力学特性的储氢材料, 也可用于氢同位素的储存、分离、纯化、泵输与增压等. 目前已对 LaNi<sub>5</sub> 及其衍生物作了广泛的实验和理论研究. 人们改变稀土的组成及含量, 研究其储氢特性的变化, 例如 Nakamura 等用中子粉末衍射对 LaNi<sub>4.9</sub>Al<sub>0.1</sub>D<sub>x</sub> 的晶体结构和氢的占位做了解析等温线的研究<sup>[3]</sup>, Joubert 等对 LaNi<sub>5-x</sub>Pt<sub>x</sub>-H<sub>2</sub> 系统的结构和吸氢特性做了研究<sup>[4]</sup>, 樊志剑等研究了 LaNi<sub>5</sub>D<sub>x</sub> ( $x = 0, 0.3$ ) 化合物的中子粉末衍射<sup>[5]</sup>, 刘实等对氢在球磨储氢合金中的存在行为进行了研究<sup>[6]</sup>. 理论上的研究主要集中在能量和电子结构方面<sup>[7-9]</sup>, 例如 Nakamura 等采用紧束缚线形 *Muffin tin* 轨道以及原子球近似 (TB-LMTO-ASA) 分别计算了 LaNi<sub>5</sub>,  $\alpha$ -La<sub>5</sub>Ni<sub>10</sub>H, 以及  $\beta$ -La<sub>2</sub>Ni<sub>14</sub> 的电子结构和能量<sup>[7]</sup>. Hector Jr 等采用密度泛函理论 (DFT) 方法, 对 LaNi<sub>5</sub> 和 LaNi<sub>5</sub>H<sub>7</sub> 的电子结构和弹性性质进行了计算<sup>[9]</sup>. 然而, 由 LaNi<sub>5</sub> 及其氢化物的晶体结构和能量导出其储氢过程中的平衡压力-储氢量-温度变化关系 (即  $P-C-T$  关系) 仍然是一个引人注目而又困难的课题, 这要求首先建立 LaNi<sub>5</sub> 储氢过程的基本热

力学方法. 在氢的同位素应用方面, 实验发现 LaNi<sub>5</sub> 合金氟化合物经过长时间储存后, 引起的氟老化效应会改变氟化物的微观结构并影响其性能. 最近, 文献 [10] 对 LaNi<sub>5</sub> 系统的氟老化效应进行了研究, 为研究氟的老化效应提供了实验基础. 要深入研究氟老化效应, 首先需要了解 LaNi<sub>5</sub> 储氢过程的机理. 本文对 LaNi<sub>5</sub> 储氢过程的热力学平衡过程进行了理论分析, 导出了 LaNi<sub>5</sub> 储氢过程中热力学函数与  $P-C-T$  曲线之间的关系, 通过拟合实验的  $P-C-T$  曲线, 计算并讨论了储氢过程中的热力学函数关系.

## 2. 理论方法

LaNi<sub>5</sub> 是一种具有 CaCu<sub>5</sub> 型晶体结构的稀土储氢合金, 属六方晶系, 空间群为  $P6/mmm$ <sup>[11]</sup>. 实验研究表明, 其中 La 占 1a 位, Ni 占 2c 和 3g 位置; 其氢化物中的氢原子在 LaNi<sub>5</sub> 晶体中可能占据的位置分别为 6m, 4h, 12o, 12n 和 3f 等 5 种占位. Lartigue 曾用中子粉末衍射检测到 LaNi<sub>5</sub>D<sub>6.7</sub><sup>[12]</sup>, 一般据此认为 LaNi<sub>5</sub>H<sub>n</sub> 氢化物中的储氢量  $n$  不超过 7. 因此, 可以认为 LaNi<sub>5</sub> 合金在储氢时, 存在以下平衡反应:



其中,  $n = 1-7$ . 设 LaNi<sub>5</sub>H<sub>n</sub> 各组分在固体合金中的摩尔百分比浓度分别为  $X_n$ , 则平衡反应 (1) 中的平

<sup>\*</sup> 中国工程物理研究院科学技术基金 (批准号 20050212) 资助的课题.

<sup>†</sup> 联系作者: E-mail: Zhhuang@home.swjtu.edu.cn

衡关系为

$$e^{-\frac{\Delta G_n}{R \cdot T}} = \frac{X_0}{X_n} \cdot P^{n/2}, \quad (2)$$

其中  $\Delta G_n$  为平衡反应式(1)的 Gibbs 函变,  $R$  为理想气体普适量,  $T$  为平衡温度,  $P$  为气体氢的平衡压力,  $X_0$  为  $\text{LaNi}_5$  在固体合金中的摩尔百分比浓度. 固体合金中各组分的摩尔百分比浓度满足如下关系:

$$\sum_{n=0}^7 X_n = 1, \quad (3)$$

$$\sum_{n=0}^7 n \cdot X_n = C, \quad (4)$$

其中,  $C$  为固体合金晶体中氢原子的含量, 即每摩尔固体合金(分子式  $\text{LaNi}_5$ )中吸附的氢原子摩尔数. 由(2)–(4)式, 可以导出  $P$  与  $C$  之间的关系为

$$C = \frac{\sum_{n=1}^7 n \cdot e^{\frac{\Delta G_n}{R \cdot T}} \cdot P^{n/2}}{1 + \sum_{n=1}^7 e^{\frac{\Delta G_n}{R \cdot T}} \cdot P^{n/2}}, \quad (5)$$

这就是  $\text{LaNi}_5$  储氢过程中的  $P$ - $C$ - $T$  关系.

根据热力学理论, 平衡反应式(1)的  $\Delta G_n$  可写为如下形式:

$$\Delta G_n = \Delta E_n + P \cdot \Delta V_n - T \cdot \Delta S_n, \quad (6)$$

其中  $\Delta E_n$ ,  $\Delta V_n$ ,  $\Delta S_n$  分别为平衡反应(1)前后内能、体积和熵的变化.  $\Delta E_n$  和  $\Delta S_n$  可以近似地表示为

$$\begin{aligned} \Delta E_n &= \Delta E_n^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{V,n} \cdot n \cdot dT \\ &= \Delta E_n^0 + \Delta C_{V,n} \cdot T - \Delta C_{V,n} \cdot T_0, \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_n &= \Delta S_n^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_{P,n}}{T} dT \\ &= \Delta S_n^0 + \Delta C_{P,n} \cdot \ln T - \Delta C_{P,n} \cdot \ln T_0, \quad (8) \end{aligned}$$

其中  $\Delta E^0$  和  $\Delta S^0$  为平衡反应式(1)前后在标准条件下的内能和熵的变化,  $\Delta C_{V,n}$  和  $\Delta C_{P,n}$  为平衡反应式(1)前后的等体热容和等压热容的变化,  $T_0$  为标准条件下的温度.

对于固体, 其物态方程可表示为体积  $V$  在温度  $T_0$  和零压强的附近 Taylor 展开,

$$V_s = V_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (T - T_0) - \kappa_T \cdot P], \quad (9)$$

其中  $V_0$  为温度  $T_0$  和零压时固体的体积,  $\alpha$  为体胀系数,  $\kappa_T$  为等温压缩系数. 忽略反应前后固体的等温压缩系数的变化, 则平衡反应式(1)前后晶体体积变化为

$$\Delta V_{s,n} = (\Delta V_{s0,n} - \Delta(V_{s0,n} \cdot \alpha)) \cdot T_0$$

$$+ \Delta(\alpha V_{0,n}) \cdot T. \quad (10)$$

气体氢的摩尔体积可以由理想气体的状态方程计算:

$$PV_g = RT. \quad (11)$$

为计算方便, 固体合金中各组分的内能、体积、热容和熵, 可以近似地表示为  $n$  的正比例关系:

$$\Delta E_n = n \cdot \Delta E_1, \quad (12)$$

$$\Delta V_n = n \cdot \Delta V_1, \quad (13)$$

$$\Delta C_{V,n} = n \cdot \Delta C_{V,1}, \quad (14)$$

$$\Delta C_{P,n} = n \cdot \Delta C_{P,1}, \quad (15)$$

$$\Delta S_n = n \cdot \Delta S_1. \quad (16)$$

将(7)–(16)式代入(6)式, 可以得到

$$\begin{aligned} \Delta G &= n \cdot R \cdot (a_1 + a_2 \cdot P + a_3 \cdot T + a_4 \cdot P \cdot T \\ &\quad + a_5 \cdot T \cdot \ln T), \quad (17) \end{aligned}$$

其中系数为

$$a_1 = \frac{\Delta E_1^0 - \Delta C_{V,1} \cdot T_0}{R}, \quad (18)$$

$$a_2 = \frac{\Delta V_1 - \Delta(V_1 \cdot \alpha) \cdot T_0}{R}, \quad (19)$$

$$a_3 = \frac{1}{2} + \frac{\Delta C_{V,1}}{R} - \frac{\Delta S_1^0 - \Delta C_{P,1} \cdot \ln T_0}{R}, \quad (20)$$

$$a_4 = \frac{\Delta(V_1 \cdot \alpha)}{R}, \quad (21)$$

$$a_5 = -\frac{\Delta C_{P,1}}{R}. \quad (22)$$

平衡反应(1)的  $\Delta S$  和  $\Delta H$  可以由  $\Delta G$  对温度的偏导数求出, 即

$$\begin{aligned} \Delta S_n &= -\left(\frac{\partial \Delta G_n}{\partial T}\right)_{P,n} \\ &= -n \cdot R \cdot (a_3 + a_4 \cdot P + a_5 \cdot T + a_5 \cdot \ln T), \quad (23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_n &= \Delta G_n - T \cdot \left(\frac{\partial \Delta G_n}{\partial T}\right)_{P,n} \\ &= n \cdot R \cdot (a_1 + a_2 \cdot P - a_5 \cdot T). \quad (24) \end{aligned}$$

平衡反应前后体积变化为

$$\begin{aligned} \Delta V_n &= n \cdot \left[ \Delta V_1 - \Delta(V_1 \cdot \alpha) \cdot T_0 \right. \\ &\quad \left. + \Delta(V_1 \cdot \alpha) \cdot T + \frac{1}{2} \cdot \frac{R \cdot T}{P} \right] \\ &= n \cdot R \cdot \left[ a_2 + a_4 \cdot T + \frac{1}{2} \cdot \frac{T}{P} \right], \quad (25) \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned} \Delta E_n &= \Delta H_n - P \cdot \Delta V_n \\ &= \Delta H_n - n \cdot R \cdot \left( P \cdot a_2 \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ P \cdot a_4 \cdot T + \frac{1}{2} \cdot T) \\
 &= n \cdot R \cdot \left( a_1 - a_4 \cdot P \cdot T \right. \\
 &\quad \left. - a_5 \cdot T - \frac{1}{2} \cdot T \right). \quad (26)
 \end{aligned}$$

因此,只要确定系数  $a_i$ ,就可以得到在一定温度和压力下,储氢反应热力学函数的变化。

当  $n = 1$  时,平衡反应式(1)的热力学函数为

$$\begin{aligned}
 \Delta G_1 &= R \cdot (a_1 + a_2 \cdot P + a_3 \cdot T \\
 &\quad + a_4 \cdot P \cdot T + a_5 \cdot T \cdot \ln T), \quad (27)
 \end{aligned}$$

$$\Delta S_1 = -R \cdot (a_3 + a_4 \cdot P + a_5 + a_5 \cdot \ln T), \quad (28)$$

$$\Delta H_1 = R \cdot (a_1 + a_2 \cdot P - a_5 \cdot T), \quad (29)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta E_1 &= R \cdot \left( a_1 - a_4 \cdot P \cdot T - a_5 \cdot T - \frac{1}{2} \cdot T \right). \\
 &\quad (30)
 \end{aligned}$$

### 3. 结果与讨论

采用(5)式和(17)式对文献[10]中 LaNi<sub>5</sub> 在三个不同温度下气的解吸附实验数据进行拟合,拟合得到的系数列于表 1。根据拟合结果绘出了三个温度下 LaNi<sub>5</sub> 储氢的  $P$ - $C$ - $T$  关系曲线,如图 1 所示。

表 1 LaNi<sub>5</sub> 解吸附  $P$ - $C$ - $T$  曲线的系数

$a_1/$	$a_2/$	$a_3/$	$a_4/$	$a_5/$
(K/mol·H)	(K/MPa·mol·H)	(1/mol·H)	(1/MPa·mol·H)	(1/mol·H)
$1.5749 \times 10^4$	613.57	-229.71	-0.66811	31.356

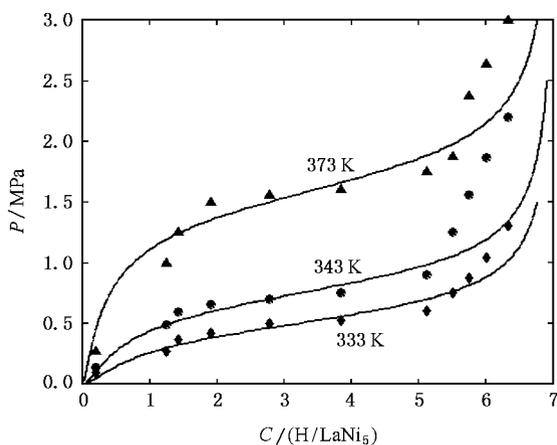


图 1 LaNi<sub>5</sub>H<sub>x</sub> 的  $P$ - $C$ - $T$  关系(实验数据来自文献[10])

由图 1 可见,拟合结果在整个实验范围内与实验数据基本符合,由气体压强计算的储氢量与实验

数据的标准偏差为 0.47。为讨论储氢量的影响,表 2 列出了储氢量为  $C = 1-6$  时,在 333 K, 343 K, 373 K 时的平衡压强。

表 2 在一定温度和储氢量下的压力  $P$  (MPa)

$C$	333 K	343 K	373 K
0	0	0	0
1	0.2547	0.4328	1.1057
2	0.3854	0.6050	1.3663
3	0.4785	0.7217	1.5319
4	0.5694	0.8307	1.6812
5	0.6802	0.9610	1.8551
6	0.8782	1.1879	2.1487

由平衡压力可以计算固体晶体中 LaNi<sub>5</sub>H<sub>n</sub> 组分的摩尔百分比浓度,即

$$X_n = \frac{e^{\frac{\Delta G_n}{R \cdot T}} \cdot P^{n/2}}{\sum_{i=0}^7 e^{\frac{\Delta G_i}{R \cdot T}} \cdot P^{i/2}}. \quad (31)$$

计算结果表明,固体合金中的储氢量  $C$  相同时,在实验的三个不同温度下,各组分的比例是非常接近的。在表 3 中列出了在 333 K,  $C = 1-6$  时,各组分的摩尔百分比浓度。

表 3 温度为 333 K 时,一定储氢量下各组分的比例浓度

$C$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$
1	0.4934	0.2511	0.1277	0.0650	0.0331	0.0168	0.0086	0.0044
2	0.2940	0.2145	0.1565	0.1142	0.0833	0.0608	0.0444	0.0324
3	0.1715	0.1556	0.1411	0.1280	0.1161	0.1054	0.0956	0.0867
4	0.0871	0.0959	0.1056	0.1163	0.1280	0.1410	0.1552	0.1709
5	0.0324	0.0443	0.0608	0.0833	0.1142	0.1565	0.2145	0.2940
6	0.0044	0.0086	0.0168	0.0331	0.0650	0.1278	0.2511	0.4934

可以看出,固体合金系统形成氢化物时,并不是单一组分的晶体相。当  $C = 1$  时,系统中主要包含 LaNi<sub>5</sub>, LaNi<sub>5</sub>H 和 LaNi<sub>5</sub>H<sub>2</sub> 组分,这三个组分所占比例的和达到 87%。随着  $C$  的增大,含氢量的较大的组分在晶体中的比例浓度相应增大,当  $C = 3-4$  时,各组分所占的比例接近;当  $C = 6$  时,LaNi<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub> 和 LaNi<sub>5</sub>H<sub>7</sub> 三个组分的比例的和为 87%,成为系统的主要组分。

表 4 列出了利用表 2 中的压强和温度,由(27)-(29)式计算得到的平衡反应式(1)的热力学函数。

表 4 平衡反应式(1)的热力学函数

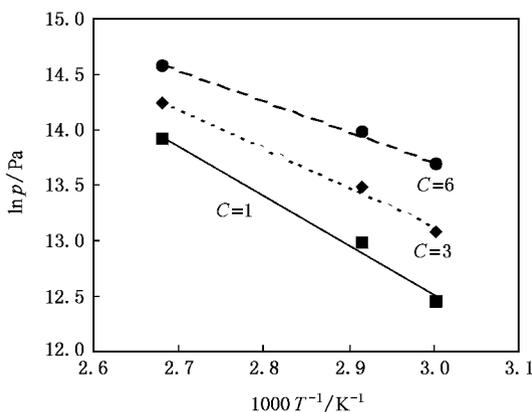
C	333 K			343 K			373 K		
	$\Delta H_1/\text{kJ}$	$\Delta S_1/\text{J}$	$\Delta G_1/\text{kJ}$	$\Delta H_1/\text{kJ}$	$\Delta S_1/\text{J}$	$\Delta G_1/\text{kJ}$	$\Delta H_1/\text{kJ}$	$\Delta S_1/\text{J}$	$\Delta G_1/\text{kJ}$
0	44.13	135.0	-0.8054	41.53	127.2	-2.116	33.70	105.4	-5.601
1	44.15	135.0	-0.8056	41.54	127.3	-2.117	33.71	105.4	-5.602
2	44.14	135.0	-0.8056	41.54	127.3	-2.117	33.71	105.4	-5.602
3	44.04	135.0	-0.8037	41.44	127.0	-2.112	33.63	105.2	-5.589
4	44.14	135.0	-0.8055	41.53	127.3	-2.116	33.71	105.4	-5.601
5	44.13	135.0	-0.8054	41.53	127.2	-2.116	33.70	105.4	-5.601
6	44.14	135.0	-0.8055	41.53	127.3	-2.116	33.71	105.4	-5.601

从表 4 可以发现,相同温度下,  $C=0-6$  时,尽管平衡压力不同,但反应式(1)的  $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$  基本不变. 随着温度的升高,  $\Delta H$  和  $\Delta S$  下降,  $\Delta G$  的绝对值增大. 表明温度增大有利于平衡反应式(1)的解吸过程, 温度减小有利于氢的吸附.

一般认为  $\text{LaNi}_5$  的吸附和解吸过程中, 在很大的温度范围内, 平衡压力  $P$  与温度  $T$  的关系可以由 van 't Hoff 关系描述, 即  $\ln P$  与  $1/T$  呈严格的直线关系,

$$\ln P = \frac{\Delta H}{R \cdot T} - \frac{\Delta S}{R}. \quad (32)$$

图 2 给出了不同储氢量  $C$  时的 van 't Hoff 线. 由图中直线的斜率和截距, 即可计算出  $\text{LaNi}_5$  的吸附/解吸过程的  $\Delta H$  和  $\Delta S$ , 列于表 5.

图 2  $\text{LaNi}_5\text{D}_x$  去氢化的 van 't Hoff 线

随着储氢量的增大, 由 van 't Hoff 关系得到的  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  存在减小的趋势, 与表 4 的规律不同. 需要指出的是, 由本文导出的(5)式可以完整地描述整个实验范围的  $P-C-T$  关系, 优于 van 't Hoff 关系式.

表 5 平衡反应式(1)的热力学函数(van 't Hoff)

C	1	2	3	4	5	6
$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{H})$	36.94	32.02	29.32	27.53	25.25	22.67
$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{H})$	214.9	203.48	197.2	193.15	187.77	182.1

## 4. 结 论

1. 分析了固体合金  $\text{LaNi}_5$  储氢过程的热力学平衡关系, 根据平衡状态下的热力学函数, 导出了能够完整地描述整个实验范围  $P-C-T$  关系的平衡公式. 类似的  $P-C-T$  平衡公式作者未见文献报道.

2. 采用本文导出的  $P-C-T$  平衡公式, 对文献 [8] 的实验数据进行了拟合分析. 拟合得到的  $P-C-T$  平衡曲线与实验数据符合较好. 计算并讨论了储氢过程中平衡反应的热力学函数  $\Delta H_1$ 、 $\Delta S_1$  和  $\Delta G_1$ , 表明平衡反应的热力学函数受温度变化的影响, 但是基本不受平衡压力变化的影响.

3. 值得指出的是, 本文导出的  $P-C-T$  平衡式(5)和热力学函数关系式(17)表明, 如果知道氢气和  $\text{LaNi}_5$  及其氢化物的能量、体积、热容及物态方程等性质, 即可以导出  $\text{LaNi}_5$  固体合金储氢过程的  $P-C-T$  关系. 而这些性质都可以通过量子力学的晶体结构理论计算得到, 这正是储氢材料理论研究领域的重要课题.

另外, 由于本文采用的实验数据有限, 因此通过(11)~(16)式引入了合理的近似. 相信如果采用更多的实验数据, 则减少理论近似的引入, 也可以得到较好的分析结果.

- [ 1 ] Zheng H , Wang S Q , Cheng H M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 10 ( in Chinese ) [ 郑 宏、王绍青、成会明 2005 物理学报 **54** 10 ]
- [ 2 ] Yi S P , Zhang H Y , Ouyang Y , Wang Y H , Pang J S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5 ( in Chinese ) [ 易双萍、张海燕、欧阳玉、王银海、庞晋山 2006 物理学报 **55** 5 ]
- [ 3 ] Nakamura Y , Ishigaki T , Kamiyama T , Akiba E 2004 *J. Alloys and Compounds* **384** 195
- [ 4 ] Joubert J M , Charton J , Percheron-Guegan A 2003 *Journal of Solid State Chemistry* **173** 379
- [ 5 ] Fan Z J , Chen B , Sun G A , Xue Y J , Chen D F , Zhang X A 2006 *Atomic Energy Science and Technology* **40** 111 ( in Chinese ) [ 樊志剑、陈 波、孙光爱、薛艳杰、陈东风、张晓安 2006 原子能科学技术 **40** 111 ]
- [ 6 ] Liu S , Zheng H , Zhao Y , Xun L Y , Wang L B , Yang X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3 ( in Chinese ) [ 刘 实、郑 华、赵 越、熊良钺、王隆保、杨 勋 2003 物理学报 **52** 3 ]
- [ 7 ] Nakamura H , Nguyen-Manh , Pettifor D. G. 1998 *J. Alloys and Compounds* **281** 81
- [ 8 ] Liu Y , Wu F 2005 *Journal of Functional Materials* **36** 394 ( in Chinese ) [ 刘 杨、吴 锋 2005 功能材料 **36** 394 ]
- [ 9 ] Hector Jr L G , Herbst J F , Capehart T W 2003 *J. Alloys and Compounds* **353** 74
- [ 10 ] Xiong Y F , Li R , Luo D L 2002 *J. Atom. Mole. Phys* **19** 11 ( in Chinese ) [ 熊义富、李 嵘、罗德礼 2002 原子与分子物理学报 **19** 11 ]
- [ 11 ] Soubeyroux J L , Percheron-Guegan A and Achard J C 1987 *J. Less-Common Met.* **129** 181
- [ 12 ] Lartigue C , Le Bail A , Percheron-Guegan A 1987 *J. Less-Common Met.* **129** 65

## Thermodynamic analysis of the hydrogen storage of LaNi<sub>5</sub> \*

Zhang Xiu-Lan<sup>1)</sup> Huang Zheng<sup>1)†</sup> Chen Bo<sup>2)</sup> Ma Huan-Feng<sup>1)</sup> Gao Guo-Qiang<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> School of Science , Southwest Jiaotong University , Chengdu 610031 , China )

<sup>2)</sup> Institute of Nuclear Physics and Chemistry , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China )

( Received 25 August 2006 ; revised manuscript received 1 December 2006 )

### Abstract

The thermodynamic equilibrium relationship of the hydrogen storage of LaNi<sub>5</sub> is analyzed. An equilibrium formula describing the *P-C-T* relationship for covering all the available experimental data is derived. The experimental *P-C-T* relationship is analyzed using the equilibrium formula. The thermodynamic functions for the equilibrium of the hydrogen storage are calculated and discussed.

**Keywords :** LaNi<sub>5</sub> , thermodynamics , *P-C-T* relationship

**PACC :** 6410 , 6550

\* Project supported by the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics ( Grant No. 20050212 ).

† E-mail Zhhuang@home.swjtu.edu.cn