

全固态电池三电极测试技术：分离正负极行为

两电极电池为什么掩盖了容量衰减的真正原因、参比电极在固态电池中如何工作，以及如何解读得到的阻抗数据。

最后更新: 2026-09-24 · 在线阅读: <https://labcorematerials.com/zh-hans/resources/three-electrode-solid-state-battery-testing>

两电极电池的问题

你把一个固态电池循环了 80 圈。容量从 180 mAh/g 掉到 120 mAh/g，阻抗从 $40\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 涨到 $310\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。现在回答一个问题：**是哪个电极坏了？**

在两电极配置下，你回答不了。你测到的电池电压，是正极电位和负极电位的差：

$$V_{\text{电池}} = E_{\text{正极}} - E_{\text{负极}}$$

一个数，两个未知量。 $250\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 的阻抗上升可能是：

- 负极侧锂枝晶穿透了隔离层
- 硫化物电解质和 NMC 正极之间长出了高阻界面层
- 正极复合材料在脱锂时体积变化导致接触损失
- 以上任意组合

每一种都需要完全不同的对策。抑制枝晶意味着提高堆压或加中间层；正极界面层生长意味着给活性材料包覆 (LiNbO_3 、 Li_2ZrO_3)；接触损失意味着重新配复合材料或改压制工艺。猜错方向，两个月就没了。

三电极电池通过增加一个**参比电极**解决这个问题——第三个端子，保持稳定的已知电位，让你能独立测量每个电极相对于它的电位。

参比电极在固态电池中如何工作

基本原理

参比电极是这样一种电极：无论测量回路中流过多小的电流，它的电位都保持不变。在液态体系里这很简单—— Ag/AgCl 、饱和甘汞，或者泡在电解液里的一根锂丝。但在固态电池里，参比电极必须与固态电解质建立离子接触，同时不能干扰主电流路径。

装好之后，电化学工作站同时测三个量：

$$V_{\text{电池}} = E_{\text{正极}} - E_{\text{负极}} \quad (\text{你之前看到的})$$

$$V_{\text{工作}} = E_{\text{正极}} - E_{\text{参比}} \quad (\text{正极单独})$$

$$V_{\text{对电极}} = E_{\text{负极}} - E_{\text{参比}} \quad (\text{负极单独})$$

现在那 $250\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 的上升被拆成了两个数。如果正极贡献 $30\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，负极贡献 $220\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，那你面对的是锂金属问题，不是正极问题。

三种实际实现方式

1. 嵌入式锂丝（最常用）

组装时把一根 $50\text{--}100\ \mu\text{m}$ 的锂丝放在固态电解质层的中间平面上，一端从模具侧孔引出。Li/Li⁺ 在固态体系里是极好的参比——电位有明确定义、稳定、不需要额外界面。

- **优点：**简单、便宜、热力学定义明确 ($0\ \text{V vs Li/Li}^+$)
- **缺点：**锂丝在电解质中造成一处小的机械不连续；在 $300\ \text{MPa}$ 以上可能被挤出，位置不当还会短路到某个电极。组装时需要仔细放置。

2. 侧接触环

一个薄金属环（镀锂的铜，或锂箔）接触电解质片的外圆周，避开活性堆叠区。

- **优点：**离子路径上没有不连续；在高堆压下机械稳固
- **缺点：**位于主电流流动区之外，大电流密度下报出的电位可能偏离真实的中面值。适合低倍率研究 ($<C/2$) 。

3. 电解质边缘的微参比

光刻定义的锂点，或者键合在片边缘的薄 Li/SE 微电池。

- **优点：**几何扰动最小，适合高倍率工作
- **缺点：**制备复杂；通常只在有洁净室的专门实验室使用。

对多数研究组，**嵌入式锂丝是正确的起点**——已发表的三电极固态电池研究大多用这个方案。

放置位置：决定你的数据是否真实的细节

这是多数组第一次会做错的地方。

参比电极报出的是**它所在位置**的电位。如果偏离中心——比如偏到靠正极 80% 的位置——它会把正极的一部分欧姆降计入负极。结果看起来是干净的数据，但系统性地错了。

放置规则

规则	原因
中间平面， $\pm 10\%$ 电解质厚度内	两个半电池之间欧姆分配对称
径向上位于活性堆叠投影之外	防止锂丝承载主电池电流
与两个集流体电学隔离	短路到任一电极，三个测量全部失效
与电池其余部分相同的 Ar 手套箱操作	锂与痕量 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 反应；钝化的参比会漂移

相信数据之前的合理性检查

组装完成后，测量每一半的开路电位：

- **E_负极 vs 参比**：如果负极是锂金属，应该读到 ~ 0 V。如果读到 0.3 V，说明参比被污染或锂丝部分钝化。
- **E_正极 vs 参比**：应该与正极材料的预期 OCV 吻合（例如 NMC811 在 50% SOC 时约 3.7 V）。偏差 200 mV 意味着参比放偏了或在漂移。
- **求和校验**：E_正极 - E_负极 必须与直接测得的 V_电池 在 5 mV 以内吻合。不吻合就说明有短路。

每一个电池都跑这个检查。花 30 秒，能救下整个实验周期。

解读数据：四种诊断特征

拿到干净的三电极数据后，多数失效模式会以特征性信号显现出来。

特征 1 —— 负极主导的阻抗增长

表现：负极半电池阻抗逐圈稳步上升；正极基本持平。

解读：锂金属界面退化。要么是 (a) 电解质分解造成的 SEI 累积，要么是 (b) 剥离过程中形成孔洞导致的接触损失。

区分 (a) 和 (b)：把堆压提高 50 MPa 再测。如果阻抗明显下降，是孔洞（机械原因）。如果没变，是化学 SEI 生长。

典型对策：提高堆压、加锂合金中间层（Mg、Ag），或在负极侧换用还原稳定性更好的电解质。

特征 2 —— 正极主导的阻抗增长

表现：正极半电池阻抗上升；负极稳定。

解读：正极-电解质界面层（CEI）生长，通常来自固态电解质在高正极电位下的氧化分解。硫化物在 2.5 V vs Li/Li⁺ 以上尤其脆弱。

确认方法：同一个电池换更窄的电压窗口循环（例如截止到 4.0 V 而不是 4.3 V）。如果生长速率成比例下降，就是氧化导致的。

典型对策：给正极活性材料包覆（LiNbO₃、Li₂ZrO₃、Al₂O₃），或者用双层电解质，在正极侧放氧化稳定的一层（例如卤化物）。

特征 3 —— 负极电位突然越界

表现：充电过程中负极电位跌破 0 V vs Li/Li⁺，通常是突发的。

解读：锂沉积速率超过了界面的传输能力——枝晶形成的前兆。这是三电极电池能提供的最有价值的单项测量，因为在两电极电池里，这件事在电池短路之前完全不可见。

应对：降低充电倍率、升高温度，或提高堆压。把起始电流密度作为温度的函数扫一遍，找到你的安全工作窗口。

特征 4 —— 两个电极都稳定，但容量仍在衰减

表现：两个半电池阻抗都没怎么变，但容量在掉。

解读：损失不在界面上。可能的原因：正极复合材料中活性颗粒开裂、导电碳网络失去渗流，或者锂库存被不可逆副反应消耗。

下一步：做事后分析——正极复合材料的截面 SEM，或者 ICP 测锂库存。三电极数据告诉了你该往哪看，这本身也有价值。

阻抗解卷积：一个实例

考虑一个 $\text{Li} \mid \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} \mid \text{NMC811}$ 电池，60 °C 下循环 100 圈之后。

两电极 EIS 给出一个半圆加一条尾巴，总共 $310 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。你用 $R_{\text{体相}} + R_{\text{界面}} + \text{Warburg}$ 拟合，得到 $R_{\text{界面}} = 265 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这个数是两个界面之和，没有诚实的办法把它拆开。

三电极 EIS 在同一状态下测：

测量对象	$R_{\text{体相}}$	$R_{\text{界面}}$
全电池	$45 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$265 \Omega \cdot \text{cm}^2$
正极 vs 参比	$22 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$51 \Omega \cdot \text{cm}^2$
负极 vs 参比	$23 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$214 \Omega \cdot \text{cm}^2$

体相电阻被干净地对半分——这是预期的，因为参比位于中间平面。这本身就验证了放置位置是正确的。

界面电阻分成 51 / 214。**81% 的界面损失在锂负极上。** 在正极包覆上做的工作几乎完全是白费力气；正确的干预点在负极侧。

这一次测量，改变了数月的工作方向。

实际考量

哪些电池值得用三电极模具

三电极组装大约需要两电极两倍的时间，失败率也更高（参比丝放错就得报废这个电池）。它不是每个实验的默认选择。

该用三电极的场合：

- 在诊断一个无法解释的容量衰减
- 在开发新电解质，需要知道它对两个电极各自的稳定窗口
- 在优化充电协议，需要看到负极的析锂阈值
- 在写论文，而审稿人会问“是哪个电极？”

继续用两电极的场合：

- 对已表征清楚的体系做长期循环
- 高通量组分筛选（你要的是速度，不是机理）
- 对照已知基线的常规 QC

一个常见的工作流：用两电极筛选，然后对最优候选做三到四个三电极电池，搞清楚它为什么好。

温度与参比稳定性

高温下锂会蠕变。25 °C 时干净地待在中面的参比丝，在 80 °C、300 MPa 下可能发生迁移。如果你在 60 °C 以上运行：

- 热平衡之后重新做一次 OCV 合理性检查，不能只在组装时做
- 考虑用侧接触环几何，而不是嵌入式锂丝
- 长时间运行中定期复查求和规则 ($E_{\text{正极}} - E_{\text{负极}} = V_{\text{电池}}$)

组装时的常见失效模式

现象	原因	预防
参比读数开路/噪声大	锂丝失去离子接触	上层放上去之前，把锂丝轻轻压入电解质表面
三个电位读数相同	锂丝短路到某个电极	让锂丝在径向上处于堆叠投影之外；压制前用万用表检查
求和规则偏差 >50 mV	参比偏心或钝化	放置前在手套箱内立即重新刮一次锂丝表面
参比在数小时内漂移	痕量水分与锂反应	确认手套箱 H ₂ O < 0.1 ppm；所有部件 80 °C 真空干燥 24 小时

小结

两电极固态电池告诉你有东西坏了。三电极电池告诉你哪个电极坏了、坏了多少。做机理工作时，这个区别就是定点修复和盲猜数月之间的差别。

关键要求：

1. 参比位于电解质中间平面，径向在活性堆叠之外
2. 用锂金属作参比材料 (0 V vs Li/Li⁺，不需要额外界面)
3. 每个电池都做 OCV 求和校验，通过了再相信数据
4. 60 °C 以上运行时，升温后重新验证

我们的[三电极模具 \(MOL1D100A\)](#) 配有专用侧孔引出参比引线，PEEK 内芯耐温 200 °C，模具钢极柱可稳定承受 5 T 堆压——设计上保证参比丝能定位并保持在中间平面，不会在压力下被挤出。

如需标准 φ10 mm 之外的工作腔尺寸，或 1000 MPa 配置，请联系 business@labcorematerials.com —— 48 小时内回复报价。

延伸阅读：[固态电池测试模具选型与使用指南](#)

询价联系: business@labcorematerials.com · labcorematerials.com

本指南仅供科研参考。实际操作前请结合自有设备条件与安全规程核对全部参数。