

全固態電池三電極測試技術：分離正負極行為

兩電極電池為什麼掩蓋了容量衰減的真正原因、參考電極在固態電池中如何工作，以及如何解讀得到的阻抗資料。

最後更新: 2026-09-24 · 線上閱讀: <https://labcorematerials.com/zh-hant/resources/three-electrode-solid-state-battery-testing>

兩電極電池的問題

你把一個固態電池循環了 80 圈。容量從 180 mAh/g 掉到 120 mAh/g，阻抗從 $40 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 漲到 $310 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。現在回答一個問題：**是哪個電極壞了？**

在兩電極配置下，你回答不了。你測到的電池電壓，是正極電位和負極電位的差：

$$V_{\text{電池}} = E_{\text{正極}} - E_{\text{負極}}$$

一個數，兩個未知量。 $250 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的阻抗上升可能是：

- 負極側鋰枝晶穿透了隔離層
- 硫化物電解質和 NMC 正極之間長出了高阻介面層
- 正極複合材料在脫鋰時體積變化導致接觸損失
- 以上任意組合

每一種都需要完全不同的對策。抑制枝晶意味著提高堆壓或加中間層；正極介面層生長意味著給活性材料包覆 (LiNbO_3 、 Li_2ZrO_3)；接觸損失意味著重新配複合材料或改壓製工藝。猜錯方向，兩個月就沒了。

三電極電池透過增加一個**參考電極**解決這個問題——第三個端子，保持穩定的已知電位，讓你能獨立測量每個電極相對於它的電位。

參考電極在固態電池中如何工作

基本原理

參考電極是這樣一種電極：無論測量迴路中流過多小的電流，它的電位都保持不變。在液態體系裡這很簡單—— Ag/AgCl 、飽和甘汞，或者泡在電解液裡的一根鋰絲。但在固態電池裡，參考電極必須與固態電解質建立離子接觸，同時不能干擾主電流路徑。

裝好之後，電化學工作站同時測三個量：

$$V_{\text{電池}} = E_{\text{正極}} - E_{\text{負極}} \quad (\text{你之前看到的})$$

$$V_{\text{工作}} = E_{\text{正極}} - E_{\text{參考}} \quad (\text{正極單獨})$$

$$V_{\text{對電極}} = E_{\text{負極}} - E_{\text{參考}} \quad (\text{負極單獨})$$

現在那 $250\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 的上升被拆成了兩個數。如果正極貢獻 $30\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，負極貢獻 $220\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，那你面對的是鋰金屬問題，不是正極問題。

三種實際實現方式

1. 嵌入式鋰絲（最常用）

組裝時把一根 $50\text{--}100\ \mu\text{m}$ 的鋰絲放在固態電解質層的中間平面上，一端從模具側孔引出。Li/Li⁺ 在固態體系裡是極好的參考——電位有明確定義、穩定、不需要額外介面。

- **優點：**簡單、便宜、熱力學定義明確 ($0\ \text{V vs Li/Li}^+$)
- **缺點：**鋰絲在電解質中造成一處小的機械不連續；在 $300\ \text{MPa}$ 以上可能被擠出，位置不當還會短路到某個電極。組裝時需要仔細放置。

2. 側接觸環

一個薄金屬環（鍍鋰的銅，或鋰箔）接觸電解質片的外圓周，避開活性堆疊區。

- **優點：**離子路徑上沒有不連續；在高堆壓下機械穩固
- **缺點：**位於主電流流動區之外，大電流密度下報出的電位可能偏離真實的中面值。適合低倍率研究 ($<C/2$)。

3. 電解質邊緣的微參考

光刻定義的鋰點，或者鍵合在片邊緣的薄 Li/SE 微電池。

- **優點：**幾何擾動最小，適合高倍率工作
- **缺點：**製備複雜；通常只在有潔淨室的專門實驗室使用。

對多數研究組，**嵌入式鋰絲是正確的起點**——已發表的三電極固態電池研究大多用這個方案。

放置位置：決定你的資料是否真實的細節

這是多數組第一次會做錯的地方。

參考電極報出的是**它所在位置**的電位。如果偏離中心——比如偏到靠正極 80% 的位置——它會把正極的一部分歐姆降計入負極。結果看起來是乾淨的資料，但系統性地錯了。

放置規則

規則	原因
中間平面， $\pm 10\%$ 電解質厚度內	兩個半電池之間歐姆分配對稱
徑向上位於活性堆疊投影之外	防止鋰絲承載主電池電流
與兩個集流體電學隔離	短路到任一電極，三個測量全部失效
與電池其餘部分相同的 Ar 手套箱操作	鋰與痕量 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 反應；鈍化的參考會漂移

相信資料之前的合理性檢查

組裝完成後，測量每一半的開路電位：

- **E_{負極} vs 參考**：如果負極是鋰金屬，應該讀到 ~0 V。如果讀到 0.3 V，說明參考被汙染或鋰絲部分鈍化。
- **E_{正極} vs 參考**：應該與正極材料的預期 OCV 吻合（例如 NMC811 在 50% SOC 時約 3.7 V）。偏差 200 mV 意味著參考放偏了或在漂移。
- **求和校驗**：E_{正極} - E_{負極} 必須與直接測得的 V_{電池} 在 5 mV 以內吻合。不吻合就說明有短路。

每一個電池都跑這個檢查。花 30 秒，能救下整個實驗週期。

解讀資料：四種診斷特徵

拿到乾淨的三電極資料後，多數失效模式會以特徵性訊號顯現出來。

特徵 1 —— 負極主導的阻抗增長

表現：負極半電池阻抗逐圈穩步上升；正極基本持平。

解讀：鋰金屬介面退化。要麼是 (a) 電解質分解造成的 SEI 累積，要麼是 (b) 剝離過程中形成孔洞導致的接觸損失。

區分 (a) 和 (b)：把堆壓提高 50 MPa 再測。如果阻抗明顯下降，是孔洞（機械原因）。如果沒變，是化學 SEI 生長。

典型對策：提高堆壓、加鋰合金中間層（Mg、Ag），或在負極側換用還原穩定性更好的電解質。

特徵 2 —— 正極主導的阻抗增長

表現：正極半電池阻抗上升；負極穩定。

解讀：正極-電解質介面層（CEI）生長，通常來自固態電解質在高正極電位下的氧化分解。硫化物在 2.5 V vs Li/Li⁺ 以上尤其脆弱。

確認方法：同一個電池換更窄的電壓視窗循環（例如截止到 4.0 V 而不是 4.3 V）。如果生長速率成比例下降，就是氧化導致的。

典型對策：給正極活性材料包覆（LiNbO₃、Li₂ZrO₃、Al₂O₃），或者用雙層電解質，在正極側放氧化穩定的一層（例如鹵化物）。

特徵 3 —— 負極電位突然越界

表現：充電過程中負極電位跌破 0 V vs Li/Li⁺，通常是突發的。

解讀：鋰沉積速率超過了介面的傳輸能力——枝晶形成的前兆。這是三電極電池能提供的最有價值的單項測量，因為在兩電極電池裡，這件事在電池短路之前完全不可見。

應對：降低充電倍率、升高溫度，或提高堆壓。把起始電流密度作為溫度的函式掃一遍，找到你的安全工作視窗。

特徵 4 —— 兩個電極都穩定，但容量仍在衰減

表現：兩個半電池阻抗都沒怎麼變，但容量在掉。

解讀：損失不在介面上。可能的原因：正極複合材料中活性顆粒開裂、導電碳網路失去滲流，或者鋰庫存被不可逆副反應消耗。

下一步：做事後分析——正極複合材料的截面 SEM，或者 ICP 測鋰庫存。三電極資料告訴了你**不該**往哪看，這本身也有價值。

阻抗解卷積：一個實例

考慮一個 $\text{Li} \mid \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} \mid \text{NMC811}$ 電池，60 °C 下循環 100 圈之後。

兩電極 EIS 給出一個半圓加一條尾巴，總共 $310 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。你用 $R_{\text{體相}} + R_{\text{介面}} + \text{Warburg}$ 擬合，得到 $R_{\text{介面}} = 265 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。這個數是兩個介面之和，沒有誠實的辦法把它拆開。

三電極 EIS 在同一狀態下測：

測量物件	$R_{\text{體相}}$	$R_{\text{介面}}$
全電池	$45 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$265 \Omega \cdot \text{cm}^2$
正極 vs 參考	$22 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$51 \Omega \cdot \text{cm}^2$
負極 vs 參考	$23 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$214 \Omega \cdot \text{cm}^2$

體相電阻被乾淨地對半分開——這是預期的，因為參考位於中間平面。這本身就驗證了放置位置是正確的。

介面電阻分成 51 / 214。**81% 的介面損失在鋰負極上。** 在正極包覆上做的工作幾乎完全是白費力氣；正確的干預點在負極側。

這一次測量，改變了數月的工作方向。

實際考量

哪些電池值得用三電極模具

三電極組裝大約需要兩電極兩倍的時間，失敗率也更高（參考絲放錯就得報廢這個電池）。它不是每個實驗的預設選擇。

該用三電極的場合：

- 在診斷一個無法解釋的容量衰減
- 在開發新電解質，需要知道它對兩個電極各自的穩定視窗
- 在最佳化充電協定，需要看到負極的析鋰閾值
- 在寫論文，而審稿人會問「是哪個電極？」

繼續用兩電極的場合：

- 對已表徵清楚的體系做長期循環
- 高通量組分篩選（你要的是速度，不是機理）
- 對照已知基線的常規 QC

一個常見的工作流：用兩電極篩選，然後對最優候選做三到四個三電極電池，搞清楚它為什麼好。

溫度與參考穩定性

高溫下鋰會蠕變。25 °C 時乾淨地待在中面的參考絲，在 80 °C、300 MPa 下可能發生遷移。如果你在 60 °C 以上執行：

- 熱平衡之後重新做一次 OCV 合理性檢查，不能只在組裝時做
- 考慮用側接觸環幾何，而不是嵌入式鋰絲
- 長時間執行中定期複查求和規則 ($E_{正極} - E_{負極} = V_{電池}$)

組裝時的常見失效模式

現象	原因	預防
參考讀數開路/噪聲大	鋰絲失去離子接觸	上層放上去之前，把鋰絲輕輕壓入電解質表面
三個電位讀數相同	鋰絲短路到某個電極	讓鋰絲在徑向上處於堆疊投影之外；壓製前用萬用表檢查
求和規則偏差 >50 mV	參考偏心或鈍化	放置前在手套箱內立即重新刮一次鋰絲表面
參考在數小時內漂移	痕量水分與鋰反應	確認手套箱 H ₂ O < 0.1 ppm；所有部件 80 °C 真空乾燥 24 小時

小結

兩電極固態電池告訴你有東西壞了。三電極電池告訴你哪個電極壞了、壞了多少。做機理工作時，這個區別就是定點修復和盲猜數月之間的差別。

關鍵要求：

1. 參考位於電解質中間平面，徑向在活性堆疊之外
2. 用鋰金屬作參考材料 (0 V vs Li/Li⁺，不需要額外介面)
3. 每個電池都做 OCV 求和校驗，通過了再相信資料
4. 60 °C 以上執行時，升溫後重新驗證

我們的三電極模具 (MOL1D100A) 配有專用側孔引出參考引線，PEEK 內芯耐溫 200 °C，模具鋼極柱可穩定承受 5 T 堆壓——設計上保證參考絲能定位並保持在中間平面，不會在壓力下被擠出。

如需標準 φ10 mm 之外的工作腔尺寸，或 1000 MPa 配置，請聯絡 business@labcorematerials.com —— 48 小時內回覆報價。

延伸閱讀：[固態電池測試模具選型與使用指南](#)

詢價聯絡: business@labcorematerials.com · labcorematerials.com

本指南僅供科研參考。實際操作前請結合自有設備條件與安全規程核對全部參數。