

1. 概述

三星在2004-2024年间固态锂电池专利呈现显著的技术迭代特征。早期（2013-2017年）以聚合物电解质和隔膜功能化改进为主（[1][2]），中期（2018-2020年）转向硫化物固态电解质开发（[6][25]），近期（2021-2024年）则聚焦全固态电池结构设计与界面优化（[20][40]）。产学研合作（如MIT、加州大学）在关键材料开发中起重要作用。

2. 专利分布

- 正极**：2017年提出 $\text{Li}_{1.3+4x}\text{Al}_{0.3}\text{M}_{1.7-x}(\text{PO}_4)_3$ 涂层技术（[10]），2022年开发镍基复合氧化物与缓冲层结合的复合正极（[34]）
- 固态电解质**：2020年后密集布局Li-garnet ($\text{Li}_{7-x}\text{Al}_{x/3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) 薄膜制备技术（[16][25]）及硫化物晶体结构优化（[37]）
- 电解液**：2014年开发梯度粘结剂分布的复合隔膜（[1]），2019年引入硅烷功能化保护膜（[12]）

3. 材料方向

- 硫化物电解质**：从 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 体系（2015）向卤素掺杂argyrodite型结构演进（2022专利[26]）
- 聚合物体系**：早期使用三单体共聚物（2014专利[2]），2017年开发含氟链段的嵌段共聚物（[11]）
- 界面材料**：2023年提出金属氧化物/硫化物复合缓冲层（[63]）

4. 技术路线

- 第一阶段（2013-2017）**：通过聚合物/凝胶电解质改性提升安全性，开发双层电解质结构（[9]）
- 第二阶段（2018-2020）**：布局氧化物（LLZO）和硫化物两大固态电解质体系，建立溶液加工工艺（[16]）
- 第三阶段（2021-2024）**：聚焦全固态电池堆叠结构、界面应力缓解（[42]）及制造工艺创新（[67]）

5. 未来展望

- 材料层面**：基于 $\text{Li}_{7-x}\text{Al}_{x/3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的薄膜工艺优化（[25]）与硫化物电解质稳定性提升（[37]）
- 系统集成**：多层堆叠电池结构（[20]）与弹性层界面设计（[42]）将成为重点
- 制造技术**：低温成膜工艺（[17]）和卷对卷生产工艺可能加速商业化进程

参考文献

1. SEPARATOR AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME (2013)
2. POLYMER ELECTROLYTE (2014)
3. CATHODE ACTIVE MATERIAL WITH SULFIDE ELECTROLYTE (2015)
4. DUAL-LAYER ELECTROLYTE STRUCTURE (2017)
5. POSITIVE ACTIVE MATERIAL WITH COATING (2017)
6. FLUORINATED BLOCK COPOLYMER ELECTROLYTE (2017)
7. SILOXANE-BASED PROTECTIVE FILM (2019)
8. Li-GARNET THIN FILM FABRICATION (2020)
9. LOW-TEMPERATURE PROCESSING OF LLZO (2020)
10. MULTILAYER SOLID ELECTROLYTE STRUCTURE (2021)
11. SPRAY COATING OF Li-GARNET (2022)
12. ARGYRODITE-TYPE SULFIDE ELECTROLYTE (2022)
13. COMPOSITE CATHODE WITH BUFFER LAYER (2022)
14. HALOGEN-DOPED SULFIDE ELECTROLYTE (2023)
15. STACKED BATTERY WITH BUFFER LAYER (2023)
16. ELASTIC LAYER DESIGN (2023)
17. Li-METAL-PHOSPHATE COATING (2024)
18. SYMMETRICAL POUCH DESIGN (2024)