

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880014249.0

[43] 公开日 2010 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 101675544A

[22] 申请日 2008.7.16

[21] 申请号 200880014249.0

[30] 优先权

[32] 2007.7.17 [33] JP [31] 185812/2007

[32] 2008.7.16 [33] JP [31] 184556/2008

[86] 国际申请 PCT/JP2008/001909 2008.7.16

[87] 国际公布 WO2009/011123 日 2009.1.22

[85] 进入国家阶段日期 2009.10.30

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 宫久正春 大泽善树 熊切英幸

加藤诚一

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 周欣 陈建全

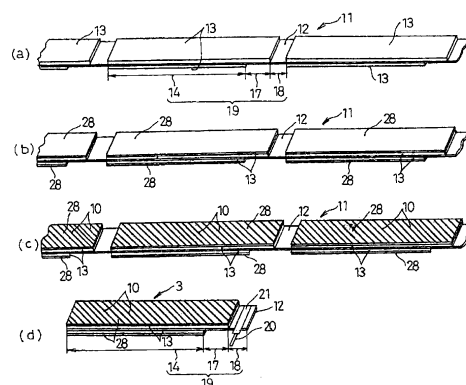
权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图 5 页

[54] 发明名称

二次电池和二次电池的制造方法

[57] 摘要

一种二次电池，其具备将正极板(2)和负极板(3)介由隔膜(4)卷绕或层叠而成的极板组(1)、以及收纳极板组(1)和电解液的电池壳(7)。正极板(2)和负极板(3)中的至少一方电极板具有形成于活性物质层的表面的多孔性保护膜(28)。在设有多孔性保护膜(28)的电极板的表面，形成有多个槽(10)，槽(10)从多孔性保护膜(28)的表面到达活性物质层的表面，并且在活性物质层的表面也形成槽(10)。



1、一种二次电池，其特征在于，其是具备将正极板和负极板介由隔膜卷绕或层叠而成的极板组、以及收纳所述极板组和电解液的电池壳的二次电池，

所述正极板和所述负极板中的至少一方电极板具有形成于活性物质层的表面的多孔性保护膜，

在所述活性物质层的所述表面形成了所述多孔性保护膜的电极板的表面形成有多个槽，

所述槽从所述多孔性保护膜的表面到达所述活性物质层的所述表面，并且也形成于所述活性物质层的所述表面。

2、根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，所述至少一方电极板具有在集电用芯材的至少一个面上形成了所述活性物质层的活性物质涂布部和未形成所述活性物质层的芯材露出部，

在所述活性物质涂布部中的所述活性物质层的所述表面上形成有所述多孔性保护膜，

在所述活性物质涂布部中，所述槽从所述多孔性保护膜的所述表面到达所述活性物质层的所述表面，并且也形成于所述活性物质层的所述表面。

3、根据权利要求1所述的二次电池，其中，所述多孔性保护膜形成为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下的厚度。

4、一种二次电池，其特征在于，其是具备将正极板和负极板介由隔膜卷绕或层叠而成的极板组、以及收纳所述极板组和电解液的电池壳的二次电池，

所述正极板和所述负极板中的至少一方电极板具有形成于活性物质层的表面的多孔性保护膜，

仅在所述多孔性保护膜的表面形成多个槽。

5、根据权利要求4所述的二次电池，其中，所述多孔性保护膜形成为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的厚度。

6、根据权利要求1或4所述的二次电池，其中，所述槽具有将槽开口顶部和槽底角部分别形成为弧形的横截面形状。

7、根据权利要求1或4所述的二次电池，其中，所述槽形成为 $4\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下的深度。

8、根据权利要求1或4所述的二次电池，其中，所述槽按下述方式形成：所述槽的总体积相对于所述活性物质层的体积与所述多孔性保护膜的体积的合计体积为0.1%以上且10%以下。

9、根据权利要求1或4所述的二次电池，其中，所述槽以从所述电极板的宽度方向的一个端面贯穿到另一个端面的方式来形成。

10、根据权利要求1或4所述的二次电池，其中，所述槽以相对于所述电极板的长度方向垂直或倾斜的方式延伸。

11、根据权利要求1或4所述的二次电池，其中，所述多孔性保护膜含有二氧化硅和氧化铝中的至少一种。

12、一种二次电池的制造方法，其特征在于，其是具备将正极板和负极板介由隔膜卷绕或层叠而成的极板组、以及收纳所述极板组和电解液的电池壳的二次电池的制造方法，该方法具备如下工序，

工序(a)：在正极的集电用芯材的表面形成正极活性物质层，在负极的集电用芯材的表面形成负极活性物质层；

工序(b)：在所述正极活性物质层和所述负极活性物质层中的至少一方的活性物质层的表面形成多孔性保护膜，形成正极板和负极板；

工序(c)：在所述工序(b)之后，至少在所述多孔性保护膜的表面形

成多个槽；

工序(d)：在所述工序(c)之后，将所述正极板和所述负极板介由隔膜卷绕或层叠来形成极板组；

工序(e)：在所述工序(d)之后，将所述极板组和所述电解液收纳于所述电池壳内，将所述电池壳封口。

13、根据权利要求12所述的二次电池的制造方法，其特征在于，在所述工序(c)中，在所述多孔性保护膜的表面形成所述多个槽，同时在所述活性物质层的所述表面也形成所述多个槽。

14、根据权利要求12所述的二次电池的制造方法，其特征在于，在所述工序(c)中，采用在圆周面形成有突起的辊，仅使所述辊的所述圆周面中的所述突起与所述多孔性保护膜的所述表面接触来形成所述槽。

二次电池和二次电池的制造方法

技术领域

本发明涉及能以高生产率制造并且具备能有效地防止出现内部短路等的高安全性的、例如锂二次电池之类的二次电池以及二次电池的制造方法。

背景技术

近年来，广泛用作携带用电子设备和通信设备等的驱动电源的锂二次电池，在负极板上采用能嵌入和脱嵌锂的碳质材料，在正极板上采用 LiCoO_2 等过渡金属与锂的复合氧化物作为活性物质，从而构成高电位的高放电容量的二次电池。但是，伴随着近年来电子设备和通信设备的多功能化趋势，在促进锂二次电池进一步高容量化的情况下，人们对电池安全性的要求也越来越高。

若因某种原因不小心对锂二次电池施加外部物理冲击，或用过大的电流将锂二次电池充电，则有时会因电池内部的隔膜受损等而使正极板与负极板接触，引起内部短路。若产生这样的内部短路，则电流会集中流向该短路部分，结果引起发热。当该发热严重时，有时会引起构成正极和负极的材料的分解、电解液的沸腾以及因构成正极和负极的材料的分解而产生气体。如上所述，认为内部短路是电池急剧发热的主要原因之一。

对此，目前有人提出在负极活性物质层或正极活性物质层的任一表面形成多孔性保护膜来确保安全性的锂二次电池（参照专利文献1）。此外，还有人提出在负极板的表面粘接由无机填料（无机绝缘材料）和粘合剂形成的多孔性保护膜、抑制内部短路的出现、并且具备高耐热性的安全性提高了的锂二次电池（参照专利文献2）。

另一方面，针对电池的高容量化，采用如下方法：正极板和负极板均将各自的构成材料进行涂料化而得到的合剂糊状物涂布在集电用芯材上并使其干燥后，通过辊压，将由合剂糊状物形成的层压缩至规定厚度。但是，若如上所述那样提高电极板中的活性物质的填充密度，则由于电极板中的

多孔度变小，因此电解液难以渗透到电极板。由此，电解液向极板组的含浸性显著下降，随之产生极板组中的电解液的分布不均这样的不良现象。

作为消除这种不良现象的对策，有人提出了在锂二次电池中在负极活性物质层的整个表面上形成向电解液的渗透方向凹陷的电解液引导槽（参照专利文献3）。另外，还有人提出了在正极板或负极板的活性物质层的表面设置槽状的凹部、使电解液通过该凹部迅速含浸到极板组的内部的非水电解液电池（参照专利文献4）。

但是，专利文献1的锂二次电池在电极板的制造工序中在运送分割成各电极板之前的电极板带材时，利用多孔性保护膜来抑制在该电极板带材的活性物质层与导辊等接触时活性物质从活性物质层的脱落。此外，专利文献2的锂二次电池为了抑制内部短路的发生并确保耐热性，在负极板的表面粘接设置多孔性保护膜。如上所述，任一锂二次电池均能大体获得确保安全性这一效果，但是未考虑电解液向极板组的注液性以及含浸性的提高，无法缩短注液时间来提高生产率。

另一方面，在专利文献3公开的技术中，在带状负极板的宽度方向上的除其宽度方向的两端部以外的位置上形成了多个电解液引导槽，在形成了该电解液引导槽的位置能实现电解液的渗透，但促进电解液向极板组注入的效果并不充分。此外，在专利文献4中，利用槽状的凹部来实现电解液注液性的提高。与此同时，由于槽状凹部的中心线的至少一部分相对于卷绕成漩涡状的极板组的中心线倾斜，因此槽状凹部的中心线的方向与在张力的作用下正极板、负极板或隔膜易断裂的方向不同，从而抑制了应力的集中，能防止正极板、负极板和隔膜的断裂。即，专利文献3和专利文献4的各技术在实现电解液向极板组的注液性或含浸性的提高方面均能获得一定的效果，但未考虑确保电池的安全性方面诸如防止电池出现内部短路等。

专利文献1：日本特开平7-220759号公报

专利文献2：WO2005/029624号公报

专利文献3：日本特开平9-298057号公报

专利文献4：日本特开平11-154508号公报

发明内容

本发明是鉴于上述现有的课题而完成的发明，其目的在于提供注液工序中的电解液的注液性和含浸性提高、能以高生产率进行制造、并且具备能有效地防止出现内部短路等的高安全性的二次电池以及二次电池的制造方法。

本发明的第1二次电池以及第2二次电池具备将正极板和负极板介由隔膜进行卷绕或层叠而成的极板组、以及收纳电极组和电解液的电池壳。

在本发明的第1二次电池中，正极板和负极板中的至少一方电极板具有形成于活性物质层的表面的多孔性保护膜，在活性物质层的表面形成了多孔性保护膜的电极板的表面形成有多个槽。槽从多孔性保护膜的表面到达活性物质层的表面，并且也形成于活性物质层的表面。

若采用该结构，则能利用多孔性保护膜来抑制内部短路。与此同时，在极板组中，能利用设置在多孔性保护膜和活性物质层上的槽在隔膜与正极板或与负极板之间形成间隙，因此电解液通过上述间隙均匀地含浸到极板组的下方，同时透过薄的隔膜渗透到异极的电极板。由此，能抑制电解液在极板组的分布不均，能有效地抑制充放电时的液体枯竭现象。此外，在注液工序中还能大幅缩短注液时间。

在本发明的第1二次电池中，至少一方的电极板具有在集电用芯材的至少一个面上形成了活性物质层而形成的活性物质涂布部和未形成活性物质层的芯材露出部。此时，优选在活性物质涂布部的活性物质层的表面形成有多孔性保护膜，在活性物质涂布部处，槽从多孔性保护膜的表面到达活性物质层的表面，并且也形成于活性物质层的表面。

若采用该结构，则能避免徒劳地在不参与电池反应的芯材露出部形成多孔性保护膜。由此，在芯材露出部不存在多孔性保护膜，从而对应地使电池容量增加。另外，利用焊接将集电引线安装到芯材露出部时，可以省去从芯材露出部的焊接集电引线的位置将多孔性保护膜剥离除去的工序，因此二次电池的生产率提高。

在本发明的第1二次电池中，多孔性保护膜只要形成 $2\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下的厚度即可。

这里，若将多孔性保护膜的厚度设定为小于 $2\mu\text{m}$ ，则多孔性保护膜的

防止内部短路的保护功能不充分,若其厚度超过 $100\mu\text{m}$,则多孔性保护膜会妨碍电极板与电解质离子的反应而使电池性能下降。由此,若优选地将多孔性保护膜的厚度设定在 $2\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,则能形成可切实得到保护功能的同时不会导致电池性能下降的多孔性保护膜。此外,在第1二次电池中,不仅在多孔性保护膜的表面形成了槽,而且在活性物质层的部分也形成了槽,因此多孔性保护膜的厚度优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。另外,与粘贴保护带来确保二次电池的安全性等情况相比,由于电极板的厚度变薄,因此与此相对应地能实现高容量化,而且还由于能较薄地卷绕极板组,因此能抑制卷绕偏移的发生。

在本发明的第2二次电池中,正极板和负极板中的至少一方电极板具有形成于活性物质层的表面的多孔性保护膜,仅有多孔性保护膜的表面形成多个槽。

若采用这样的结构,则与本发明的第1二次电池相同,能利用多孔性保护膜来抑制内部短路。与此同时,在极板组中,能利用设置于多孔性保护膜的槽在隔膜与正极板或与负极板之间形成间隙,因此,在注液工序中,电解液通过上述间隙均匀地含浸到极板组的下方,同时透过薄的隔膜渗透到异极的电极板。由此,能抑制电解液在极板组的分布不均,能有效地抑制充放电时的液体枯竭现象。此外,在注液工序中还能大幅缩短注液时间。

在本发明的第2二次电池中,多孔性保护膜只要形成 $10\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的厚度即可。

这里,若将多孔性保护膜的厚度设定为小于 $2\mu\text{m}$,则多孔性保护膜的防止内部短路的保护功能不充分,若其厚度超过 $100\mu\text{m}$,则多孔性保护膜会妨碍电极板与电解质离子的反应而使电池性能下降。由此,仅有多孔性保护膜的表面形成槽时,若将多孔性保护膜的厚度设定在 $2\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,则能形成可切实得到保护功能的同时不会导致电池性能下降的多孔性保护膜。此外,在第2二次电池中,由于仅有多孔性保护膜的表面形成槽,因此为了在多孔性保护膜的表面形成槽而不会产生裂缝,多孔性保护膜的厚度优选为 $10\mu\text{m}$ 以上。另外,与粘贴保护带来确保二次电池的安全性等情况相比,由于电极板的厚度变薄,因此能相应地实现高容量化,而且还由于能较薄地卷绕极板组,因此能抑制卷绕偏移的发生。

在本发明的第1二次电池和第2二次电池中,优选槽具有将槽开口顶部和槽底角部分别形成为弧形的横截面形状。

若采用这样的结构,则通过形成槽能防止在活性物质层产生裂缝,因而能抑制构成槽的活性物质从活性物质层脱落这一不良现象。

在本发明的第1二次电池和第2二次电池中,槽优选形成 $4\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下的深度。

根据这样的结构,若将槽的深度设定为 $4\mu\text{m}$ 以上,则在电池的注液工序中,能在极板组的电极板与隔膜之间有效地形成能使电解液高效地含浸到极板组内的间隙。另一方面,若将槽的深度设定在 $20\mu\text{m}$ 以下,则能防止在槽的形成时使活性物质层受到较大损害,因而能抑制活性物质层中的活性物质从集电用芯材剥离的耐剥离强度下降,活性物质从活性物质层脱落而导致电池容量下降的危险性降低,而且,因脱落的活性物质通过隔膜与异极的电极板接触而引发内部短路的危险性小。

在本发明的第1二次电池和第2二次电池中,使槽的总体积相对于活性物质层的体积与多孔性保护膜的体积的合计体积为0.1%以上且10%以下来形成槽即可。

若采用这样的结构,则能减少在形成槽时对活性物质层的损害,从而抑制活性物质从活性物质层脱落。此外,作为极板组被电池壳收纳后的注液工序中的电解液的注液性和含浸性提高。另外,即使在充放电时电极板反复膨胀和收缩,也能在极板组中保持电解液,因此能确保良好的循环寿命。

在本发明的第1二次电池和第2二次电池中,可以以从电极板的宽度方向的一个端面贯穿到另一个端面的方式来形成槽。

若采用这样的结构,则利用以从活性物质层的宽度方向的一个端面贯穿到另一个端面的方式所形成的槽,即使在极板组以紧迫状态卷绕的情况下,电解液也能通过槽流入电极板与隔膜之间而渗透到极板整体。因此,电解液在极板组的含浸性显著提高,能缩短注液时间。此外,还能有效地抑制充放电时的液体枯竭现象的发生,同时还能抑制电解液在极板组中的分布不均。

在本发明的第1二次电池和第2二次电池中,槽可以相对于电极板的

长度方向垂直或倾斜地延伸。

若采取这样的结构，则通过槽的电解液的流入进一步得到有效促进，因此电解液向极板组的注液性和含浸性提高，其结果是能在以构成极板组为目的的卷绕工序中抑制应力的产生。此外，还能有效地防止电极板的极板断裂。

在本发明的第1二次电池和第2二次电池中，多孔性保护膜含有二氧化硅和氧化铝中的至少任一种即可。

若采取这样的结构，则能形成具有可靠性高的电绝缘性的多孔性保护膜。

本发明的二次电池的制造方法是具备将正极板和负极板介由隔膜进行卷绕或层叠而成的极板组、以及收纳上述极板组和电解液的电池壳的二次电池的制造方法。具体而言，具备如下工序：在正极的集电用芯材的表面形成正极活性物质层，在负极的集电用芯材的表面形成负极活性物质层的工序(a)；在正极活性物质层和负极活性物质层中的至少一方的活性物质层的表面形成多孔性保护膜，形成正极板和负极板的工序(b)；在工序(b)之后，至少在多孔性保护膜的表面形成多个槽的工序(c)；在工序(c)之后，介由隔膜将正极板和负极板卷绕或层叠来形成极板组的工序(d)；以及，在工序(d)之后，将极板组和电解液收纳于电池壳内，将电池壳封口的工序(e)。

若采取这样的制造方法，则能利用多孔性保护膜来抑制内部短路。此外，在极板组中，至少能利用设置于多孔性保护膜的槽在隔膜与正极板或与负极板之间形成间隙，因此，在注液工序中，电解液通过上述间隙均匀地含浸到极板组的下方，同时透过薄的隔膜渗透到异极的电极板。由此，能抑制电解液在极板组的分布不均，能有效地抑制充放电时的液体枯竭现象。此外，在注液工序中还能大幅缩短注液时间。

在本发明的二次电池的制造方法中，在工序(c)中，在多孔性保护膜的表面形成多个槽的同时，优选在活性物质层的表面也形成多个槽。

若采取这样的制造方法，则在活性物质层的表面形成多孔性保护膜后，在多孔性保护膜和活性物质层上同时形成槽，因此与在活性物质层的表面形成槽后在其表面形成多孔性保护膜的情况不同，能抑制已形成的槽被多

孔性保护膜掩埋这一不良现象的产生。

在本发明的二次电池的制造方法中，在工序（c）中，优选采用在圆周面形成有突起的辊，仅使辊的圆周面的突起与多孔性保护膜的表面接触来形成槽。

若采取这样的制造方法，则在形成槽时，能防止活性物质附着于辊的圆周面中的突起以外的部分。因此，能防止活性物质从活性物质层脱离，能使槽的深度均一，使辊的维修变得容易。此外，还能抑制压延引起的电极板的延伸。

根据本发明，注液工序中的电解液的注液性和含浸性提高，能以高的生产率进行制造的同时，具备能有效地防止内部短路等的高安全性。

附图说明

图 1 是示意地表示本发明的一实施方式的二次电池的纵截面图。

图 2（a）～（d）表示本发明的一实施方式的二次电池中使用的电极板的制造工序，图 2（a）是电极板带材的立体图，图 2（b）是在活性物质层的表面形成了多孔性保护膜的电极板带材的立体图，图 2（c）是在包含多孔性保护膜的活性物质层的表面形成了槽的电极板带材的立体图，图 2（d）是电极板的立体图。

图 3 是本发明的一实施方式的电极板除去一部分后的放大俯视图。

图 4 是沿图 3 的 A-A 线切割而得到的放大截面图。

图 5 是表示用于在本发明的一实施方式的电极板上形成槽的槽加工机的概略立体图。

图 6（a）和（b）是分别表示本发明的另一实施方式的二次电池中使用的负极板和隔膜的立体图。

图 7 是表示本发明的另一实施方式的二次电池中使用的正极板的纵截面图。

附图标记

- | | |
|-------|-----|
| 1 | 极板组 |
| 2, 2A | 正极板 |
| 3, 3A | 负极板 |

4	隔膜
7	电池壳
7a	开口部
10, 31	槽
12, 29	集电用芯材
13	负极活性物质层
14	两面涂布部（活性物质涂布部）
17	单面涂布部（活性物质涂布部）
18	芯材露出部
28	多孔性保护膜
30	正极活性物质层

具体实施方式

以下，参照附图对本发明的具体实施方式进行说明。图 1 是示意地表示本发明的一实施方式的二次电池的纵截面图，在该实施方式中例示了适用于锂二次电池的情况。该锂二次电池按照以下所示的方法来制造。首先，将以复合锂氧化物（过渡金属与锂的氧化物）作为活性物质的正极板 2 和以能保持锂的材料为活性物质的负极板 3 以在它们之间间隔隔膜 4 的方式卷绕成漩涡状，构成极板组 1（工序（d）），将该极板组 1 收纳于有底圆筒形的电池壳 7 的内部（工序（e））。然后，向该电池壳 7 内注入规定量的由非水溶剂形成的电解液（未图示）（工序（e）），并使其含浸于极板组 1。之后，将周缘安装有密封垫片 8 的封口板 9 插入电池壳 7 的开口部 7a，在此状态下，将封口板 9 向电池壳 7 的开口部 7a 的径向内方弯折进行敛缝，从而将电池壳 7 的开口部 7a 封口（工序（e）），使电池壳 7 处于密闭状态。

在该实施方式的锂二次电池中，在负极的集电用芯材的两面的负极活性物质层的表面分别形成后述的多孔性保护膜后（工序（b）），在负极的集电用芯材 12 的两面的多孔性保护膜的表面以及负极活性物质层的表面同时形成多个槽 10、10、…（工序（c））。此时，在负极板 3 的各个面上，槽从多孔性保护膜的表面到达负极活性物质层的表面，在负极活性物质层的表面也形成槽。换言之，在多孔性保护膜的表面形成的槽与在负极活性物质

层的表面形成的槽相互重叠。但是，在负极板 3 的一个面的多孔性保护膜的表面以及负极活性物质层的表面形成的槽 10 与在负极板 3 的另一个面的多孔性保护膜的表面以及负极活性物质层的表面形成的槽 10 立体交叉，其交叉角度为 90° 。之后，在电解液的注液工序中，通过槽 10 促进电解液的渗透，从而提高电解液向极板组 1 的注液性和含浸性。另外，本发明的锂二次电池可以在正极板 2 和负极板 3 中的任一极板上形成多孔性保护膜，在该多孔性保护膜的表面形成槽。

图 2 (a) ~ (d) 是按制造工序的顺序表示上述负极板 3 的立体图，图 2 (a) 例如所示为分割成各负极板 3 之前的负极板带材 11，该负极板带材 11 按以下所示的方法来制造。首先，以人造石墨为活性物质，以苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶粒子分散体为粘合剂，以羧甲基纤维素为增粘剂，用适量的水将它们糊化，制备负极合剂糊状物。然后，在由厚 $10\mu\text{m}$ 的长带状铜箔形成的集电用芯材 12 的两面上，局部涂布该负极合剂糊状物，使其干燥后，通过辊压将总厚度压缩至 $200\mu\text{m}$ 左右。由此，在负极的集电用芯材 12 上形成负极活性物质层 13 (工序 (a))。然后，将其进行切割加工使其宽度为约 60mm 左右。在如此形成的负极板带材 11 上，通过在集电用芯材 12 的两面上涂布负极活性物质层 13 形成的两面涂布部 14、仅在集电用芯材 12 的单面上涂布负极活性物质层 13 形成的单面涂布部 17、以及在集电用芯材 12 上未形成负极活性物质层 13 而得到的芯材露出部 18 来构成一个极板构成部 19，该极板构成部 19 沿长度方向连续形成。这种局部设有负极活性物质层 13 的极板构成部 19 可以用如下方法容易地制作：采用技术上已确立的周知的间歇涂布法涂布负极活性物质层 13 来形成。

图 2 (b) 所示为在各负极活性物质层 13 的表面上涂布通过在无机材料中添加少量的水溶性高分子粘合剂进行混炼而制备的糊状绝缘材料后使其干燥，形成了多孔性保护膜 28 的状态 (工序 (b))。另外，在芯材露出部 18 未形成多孔性保护膜 28。由此，可以避免徒劳地在参与电池反应的芯材露出部 18 形成多孔性保护膜 28。其结果是，芯材露出部 18 不存在多孔性保护膜 28，从而相应地使电池容量增加。另外，在图 2 (d) 中，当通过焊接将后述的集电引线 20 安装于芯材露出部 18 时，可以省去从芯材露出部 18 的焊接集电引线 20 的位置将多孔性保护膜 28 剥离除去的工序，因此

锂二次电池的生产率提高。另外，作为糊状绝缘材料的涂布方法，可以采用公知的涂布方法，例如可以采用在日本特开 2007-117973 号公报中公开的方法。

上述多孔性保护膜 28 组装入图 1 的电池后，不仅能发挥抑制内部短路的发生的保护功能，还由于具有多孔性而能对阻碍电池本来的功能即电极板与电解液中的电解质离子的电极反应进行抑制。作为上述无机材料，优选使用含有二氧化硅材料以及氧化铝材料中的至少一种的无机材料。其原因在于，二氧化硅材料和氧化铝材料分别是具有耐热性、锂二次电池的使用范围内的电化学稳定性、以及在电解液中的耐溶解性均很好的材料，同时还是适合涂料化的材料，通过使用二氧化硅材料和氧化铝材料，能得到具有高可靠性的电绝缘性的多孔性保护膜 28。特别是从电化学稳定性的观点出发，无机材料优选氧化铝材料。此外，作为粘合剂，优选采用聚偏氟乙烯。

无论是用二氧化硅材料来形成多孔性保护膜 28，还是用氧化铝材料来形成多孔性保护膜 28，作为糊状绝缘材料的形成方法，均可采用公知的方法，例如可以采用在日本特开 2007-103356 号公报等中公开的方法。具体而言，在采用二氧化硅材料来形成多孔性保护膜 28 时，只要用分散搅拌机将平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 的二氧化硅粉末 100 重量份、相对于二氧化硅粉末 100 重量份为 10 重量份的聚偏氟乙烯、适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮混合，即可形成糊状的绝缘材料。此外，在采用氧化铝材料来形成多孔性保护膜 28 时，只要用分散搅拌机将平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 的氧化铝 (Al_2O_3) 粉末 100 重量份、相对于氧化铝粉末 100 重量份为 10 重量份的聚偏氟乙烯、适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮混合，即可形成糊状的绝缘材料。

此外，多孔性保护膜 28 形成 $2\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的厚度 d （如后述图 4 所示）。其原因在于，若将厚度 d 设定为小于 $2\mu\text{m}$ ，则防止内部短路的保护功能不充分，若厚度 d 超过 $100\mu\text{m}$ ，则多孔性保护膜 28 会阻碍电极板与电解液中的电解质离子的反应，因此电池性能下降。如上所述，为了防止内部短路，多孔性保护膜 28 越厚越好，但是在本实施方式这样将隔膜 4 与多孔性保护膜 28 并用的情况下，多孔性保护膜 28 的厚度 d 只要为 $20\mu\text{m}$ 左右即可。因此，在本实施方式中，多孔性保护膜 28 的厚度 d

优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。另外，近年来，不断提出在正极板 2 与负极板 3 之间不设置树脂制隔膜 4 的技术，但是在不设置树脂制隔膜 4 的情况下，若将多孔性保护膜 28 的厚度 d 设置成 $100\mu\text{m}$ 左右，则能使多孔性保护膜 28 也具有隔膜的功能。

图 2 (c) 所示为对上述负极板带材 11，在多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面同时形成图 1 所示的槽 10 的状态(工序(c))。对该槽 10 的详细情况如后所述。将形成了该槽 10 的负极板带材 11 如图 2 (d) 所示那样沿两面涂布部 14 与芯材露出部 18 的边界用剪切机切断，分成各极板构成部 19，在芯材露出部 18 的集电用芯材 12 上通过焊接安装集电引线 20，用粘贴于集电用芯材 12 的绝缘带 21 覆盖该集电引线 20。由此，制作锂二次电池的负极板 3。

通过将负极板 3 制成上述结构，能得到以下所述的效果。即，在负极活性物质层 13 的表面形成多孔性保护膜 28，在该多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面同时形成槽 10。若用这样的负极板 3 构成极板组 1，则能构成能同时获得能抑制内部短路的发生的安全性和注液工序中电解液的注液性及含浸性的提高的二次电池。

此外，由于在负极活性物质层 13 的表面形成多孔性保护膜 28，在该多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面同时形成槽 10，因此，与在负极活性物质层的表面形成槽后在该表面形成多孔性保护膜的情况不同，能防止在负极活性物质层的表面形成的槽被构成多孔性保护膜 28 的绝缘材料(二氧化硅材料或氧化铝材料)掩埋。

此外，由于在多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面同时形成槽 10，因此，可以使槽 10 的深度 D (如后述的图 4 所示) 与多孔性保护膜 28 的厚度 d 相同或更深。即，在本实施方式中，由于在设于多孔性保护膜 28 下方的负极活性物质层 13 的表面也形成槽 10，因此，即使槽 10 的深度 D 与多孔性保护膜 28 的厚度 d 相同或更深，也可以在多孔性保护膜 28 上形成槽 10 而不产生裂缝。具体而言，多孔性保护膜 28 的厚度 d 如上所述优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下，槽 10 的深度 D 如后所述优选为 $4\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

此外，在负极板 3 与正极板 2 之间介由隔膜 4 以重叠的状态卷绕成漩

涡状来构成极板组 1 时, 将安装了集电引线 20 的芯材露出部 18 作为开始卷绕端来卷绕成漩涡状。因此, 在得到的极板组 1 的中心部, 负极板 3 的单面涂布部 17 中不存在负极活性物质层 13 的面成为极板组 1 的内侧面。该极板组 1 的内侧面是不参与电池反应的部位, 如上所述通过避免徒劳地在不参与电池反应的位置形成负极活性物质层 13, 能有效地利用电池壳 7 内的空间体积, 因此能相应地实现电池的高容量化。

图 3 是将一部分省略了的负极板 3 的放大俯视图。另外, 在图 3 中, 用实线表示的槽 10 为在负极板 3 的一个面(图 3 的表面)的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成的槽, 用虚线表示的槽 10 是在负极板 3 的另一个面(图 3 的背面)的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成的槽。

在负极板 3 的一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成的槽 10 与在负极板 3 的另一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成的槽 10 相对于负极板 3 的长度方向(图 3 的横向)向相互不同的方向分别倾斜角度 α (例如 45°) 来形成, 相互立体交叉。在负极板 3 的两面分别以同一间距相互平行地形成槽 10, 任一槽 10 均从负极活性物质层 13 的宽度方向(与长度方向正交的方向、图 3 中的纵向)的一端面向另一端面贯通地延伸。对于由该负极板 3 上的槽 10 的配置产生的效果, 如后所述。

图 4 是沿图 3 的 A-A 线切断得到的放大截面图, 所示为槽 10 的截面形状和配置图案。在负极板 3 的两面分别以 $170\mu\text{m}$ 的间距 P 配置槽 10。此外, 槽 10 的截面形状为近似倒梯形。该实施方式中的槽 10 的深度 D 为 $8\mu\text{m}$, 槽 10 的两槽壁以顶端角度 β 为 120° 的方式向槽开口扩展地倾斜, 槽 10 的底面与侧壁的各边界即槽底角部与槽开口顶部形成 R 为 $30\mu\text{m}$ 的弧形的截面形状。通过使槽 10 形成这种形状, 能防止在形成该槽 10 时在负极活性物质层 13 上产生裂缝, 能抑制由产生裂缝引起的构成槽 10 的负极活性物质从负极活性物质层 13 脱落。

另外, 在该实施方式中, 所示为槽 10 的间距 P 为 $170\mu\text{m}$ 、槽 10 的深度 D 为 $8\mu\text{m}$ 的情况, 但只要将间距 P 设定在 $100\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下的范围内即可。此外, 槽 10 的深度 D 只要设定在 $4\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以

下的范围内即可，更优选设定在 $5\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下的范围内，更优选设定在 $6\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的范围内。以下对其根据进行说明。

首先，对槽 10 的深度 D 进行说明。电解液向极板组 1 的注液性随槽 10 的深度 D 的加深而提高。为了验证这点，形成下述 3 种负极板，这 3 种负极板在负极板的两面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面分别形成了间距 P 为 $170\mu\text{m}$ 且深度分别为 $3\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 以及 $25\mu\text{m}$ 的槽 10，将这些负极板分别与正极板和隔膜重叠并卷绕，制作 3 种极板组，将这些极板组分别收纳于电池壳内，比较电解液渗入极板组 1 的时间即注液时间。其结果是，槽 10 的深度 D 为 $3\mu\text{m}$ 的负极板的注液时间为 45 分 6 秒、槽 10 的深度 D 为 $8\mu\text{m}$ 的负极板 3 的注液时间为 23 分 8 秒、槽 10 的深度 D 为 $25\mu\text{m}$ 的负极板 3 的注液时间为 15 分 8 秒。由此表明，随着槽 10 的深度 D 的加深，电解液向极板组 1 的注液性提高，若槽 10 的深度 D 小至低于 $4\mu\text{m}$ ，则几乎得不到电解液的注液性提高的效果。

但是，当槽 10 的深度 D 加深时，与上述电解液的注液性提高相反的是，由于槽 10 的形成位置的活性物质被异常压缩，导致锂离子无法自由移动，负极板 3 的锂离子吸收性变差，产生锂易在负极板 3 析出的可能性。另外，若槽 10 的深度 D 加深，则负极板 3 的厚度也随之增加，且负极板 3 的延伸也增加，同时活性物质易从集电用芯材 12 剥离。此外，若负极板 3 的厚度增加，则在以构成极板组 1 为目的的卷绕工序中会出现活性物质从集电用芯材 12 剥离。不仅如此，伴随着负极板 3 的厚度的增加，极板组 1 的直径变大，因此将极板组 1 插入电池壳 7 内时，直径变大的极板组 1 与电池壳 7 的开口端面摩擦，因而出现难以插入极板组 1 这一生产上的问题。此外，若处于活性物质易从集电用芯材 12 剥离的状态，则不仅在上述卷绕工序中活性物质从集电用芯材 12 剥离，而且导电性变差，使电池特性受损。

另一方面，负极活性物质层 13 的活性物质从集电用芯材 12 剥离的耐剥离强度随槽 10 的深度 D 的加深而下降。其原因在于，随着槽 10 的深度 D 的加深，负极活性物质层 13 的厚度增加，但若负极活性物质层 13 的厚度增加，则较大的力作用于从集电用芯材 12 剥离活性物质的方向上，从而导致上述耐剥离强度下降。为了验证这点，制作以 $170\mu\text{m}$ 的间距 P 形成了深度 D 分别为 $25\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 以及 $3\mu\text{m}$ 的槽 10 的 4 种负极板 3，

进行这些负极板 3 的耐剥离试验，结果耐剥离强度按上述深度 D 的顺序分别为 4.7 (N/m)、5.4 (N/m)、5.4 (N/m) 以及 6.9 (N/m)。该试验结果证实：伴随着槽 10 的深度 D 的加深，耐剥离强度下降。

将上述各点得到的结果总结如下。将槽 10 的深度 D 设定为小于 $4\mu\text{m}$ 时，在电池的注液工序中，通过因形成槽 10 而在极板组 1 的负极板 3 与隔膜 4 之间所形成的间隙，向极板组 1 内高效地注入电解液的效果并不充分。另一方面，将槽 10 的深度 D 设定为超过 $20\mu\text{m}$ 时，由于形成槽 10 时负极活性物质层 13 所受的损害大，因此负极活性物质层 13 的活性物质从集电用芯材 12 剥离的耐剥离强度下降，因此活性物质从负极活性物质层 13 脱落，电池容量下降，此外，脱落的活性物质贯穿隔膜 4 而与正极板 2 接触，产生内部短路。因此，若槽 10 的深度 D 尽可能小且其形成数目多，则能防止不良现象的产生，得到良好的电解液的注液性，为此，只要将槽 10 的深度 D 设定在 $4\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下的范围内即可，优选设定在 $5\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下的范围内，更优选设定在 $6\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的范围内。为此，在本实施方式中，将槽 10 的深度 D 设定在 $8\mu\text{m}$ 。

接着，对槽 10 的间距 P 进行说明。关于槽 10 的间距 P 与电解液的注液性的相关性，间距 P 小则槽 10 的形成数目多，槽 10 的总体积变大，电解液的注液性提高。为了验证这点，制作下述 3 种负极板，该 3 种负极板在负极板的两面的多孔性保护膜 28 的表面和负极活性物质层 13 的表面分别形成深度 D 为 $8\mu\text{m}$ 且间距 P 分别为 $80\mu\text{m}$ 、 $170\mu\text{m}$ 以及 $260\mu\text{m}$ 的槽 10，将使用了这些负极板的 3 种极板组分别收纳于电池壳 7 内，比较电解液的注液性。其结果是，各电解液的注液时间为具有间距 P 为 $80\mu\text{m}$ 的槽的负极板为 20 分 5 秒、具有间距 P 为 $170\mu\text{m}$ 的槽的负极板为 23 分 6 秒、具有间距 P 为 $260\mu\text{m}$ 的槽的负极板为 25 分 48 秒，槽的间距 P 越小，电解液向极板组的注液性越高。

但是，如果以小于 $100\mu\text{m}$ 的小间距 P 形成槽 10，则具有如下优点：负极活性物质层 13 的活性物质从集电用芯材 12 剥离的耐剥离强度提高。但是，由于槽 10 的形成数目变多，因此负极活性物质层 13 中的压缩位置增多。其结果导致活性物质的填充密度过高。与此同时，在负极活性物质层 13 的表面不存在槽 10 的部分过少，使相邻的两个槽 10、10 间的形状形

成为易坍塌的突条形状，若该突条形状的部分在运送工序的夹持时坍塌，则会产生负极活性物质层 13 的厚度改变这一不良现象。

另一方面，若以超过 $200\mu\text{m}$ 的大间距 P 形成槽 10，则集电用芯材 12 会出现延伸，对负极活性物质层 13 施加较大应力的同时，活性物质从集电用芯材 12 剥离的耐剥离强度降低，活性物质易脱落。参照图 5 来详细说明该耐剥离强度的下降。槽 10 通过如下方法来形成：使负极板带材 11 通过上侧槽加工辊 22 与下侧槽加工辊 23 之间，上侧槽加工辊 22 的槽形成用突条 22a 和下侧槽加工用辊 23 的槽形成用突条 23a 分别陷入负极板 3 的两面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面，从而形成槽 10。此时，在集电用芯材 12 中，由于在同一位置同时受到由陷入多孔性保护膜 28 和负极活性物质层 13 中的各槽形成用突条 22a、23a 产生的负荷而使该负荷相互抵消的位置，是上侧槽加工用辊 22 的槽形成用突条 22a 和下侧槽加工辊 23 的槽形成用突条 23a 相互立体交叉的位置，即仅为在负极板 3 的一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成的槽 10 与在负极板 3 的另一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成的槽 10 相互立体交叉的位置，其他位置只有集电用芯材 12 受到由陷入多孔性保护膜 28 和负极活性物质层 13 的槽形成用突条 22a、23a 产生的负荷。因此，在负极板 3 的一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面和负极板 3 的另一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面，以交叉角度 90° 相互立体交叉来形成槽 10 时，若槽 10 的间距 P 大，则集电用芯材 12 中接受由槽形成用突条 22a、23a 产生的负荷的跨度变长，因此对集电用芯材 12 造成的负担变大，从而导致集电用芯材 12 延长。因此，活性物质从负极活性物质层 13 剥离，或活性物质从集电用芯材 12 剥离，导致负极活性物质层 13 对集电用芯材 12 的耐剥离强度下降。

为了验证上述伴随着间距 P 变大而耐剥离强度下降，制作分别按 $460\mu\text{m}$ 、 $260\mu\text{m}$ 、 $170\mu\text{m}$ 以及 $80\mu\text{m}$ 的间距 P 形成了深度 D 为 $8\mu\text{m}$ 的槽 10 的 4 种负极板，进行这些负极板的耐剥离试验，耐剥离强度按上述各间距 P 的顺序分别为 4.5 (N/m) 、 4.7 (N/m) 、 5.6 (N/m) 以及 6.4 (N/m) 。

此外，观察在形成槽 10 后使树脂固化而得到的负极板 3 的截面，结果

在以 $260\mu\text{m}$ 的长间距 P 形成了槽 10 的负极板中可见集电用芯材 12 的弯曲, 且活性物质的一部分从集电用芯材 12 略微剥离而处于浮起状态。上述各种条件中, 槽 10 的间距 P 优选设定在 $100\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下的范围内。

由于在负极板 3 的一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面和负极板 3 的另一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面, 相互立体交叉地形成槽 10, 因此具有如下优点: 在槽形成用突条 22a、23a 陷入多孔性保护膜 28 以及负极活性物质层 13 中时, 在负极活性物质层 13 上发生的应变相互抵消。此外, 当以同一间距 P 形成槽 10 时, 若在负极板 3 的一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面和负极板 3 的另一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面以相互立体交叉的方式来形成槽 10, 则立体交叉形成的槽 10 的交叉点的间距最短, 从而施加于集电用芯材 12 的负担变小。因此, 活性物质从集电用芯材 12 剥离的耐剥离强度提高, 能有效地防止活性物质的脱落。

另外, 由于在负极板 3 的一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面和负极板 3 的另一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面相互以相位对称的方式形成槽 10, 因此由形成槽 10 产生的负极活性物质层 13 的延伸在负极板 3 的一个面和另一面同等地发生, 在形成了槽 10 后, 在负极板 3 上不会残留应变。另外, 也可以使槽 10 相对于负极板 3 的长度方向为直角、即沿负极板 13 的宽度方向延伸形成。此时, 在负极板 3 的一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成的槽 10 以横跨槽的长度方向的方式, 与在负极板 3 的另一个面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成的槽 10 重叠地形成。

此外, 由于在负极板 3 的两面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了槽 10, 因此, 与仅在负极板的单面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成槽的情况相比, 能均匀地保持较多的电解液。因此, 能确保长的循环寿命。对验证该点后确认得到的结果进行说明。为了确认电池内的电解液的液体转移性 (含浸性), 分别制作

按 $170\mu\text{m}$ 的间距 P 在两面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了深度 D 为 $8\mu\text{m}$ 的槽 10 的负极板 3、仅在单面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了上述槽 10 的负极板、完全未形成槽的负极板，分别制作多个将使用这 3 种负极板构成的极板组收纳于电池壳 7 内而得到的各电池，向各电池注入规定液量的电解液，在抽真空的状态下使其含浸后，将各电池分解，观察含浸了电解液的负极板的状态。在刚注液后，在完全没有形成槽的负极板中含浸电解液的面积仅为总体的 60%，对于在仅在单面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了槽的负极板以及在两面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了槽的负极板 3，含浸了电解液的面积均为总体的 100%。但是，在仅在单面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了槽的负极板中，未形成槽的一侧的面中含浸电解液的面积为总体的 80% 左右。

接着，在注液结束后，为了掌握电解液含浸至负极板整体的时间，每隔 1 小时将各电池分解进行观察，结果发现：在两面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了槽的负极板的情况下，在刚注液后，负极板 3 的两面均 100% 含浸电解液，相对于此，在仅在单面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了槽的负极板的情况下，在未形成槽的一侧的面上，经过 2 小时后，含浸 100% 电解液，在完全没有形成槽的负极板的情况下，经过 5 小时后，在负极板的两面均含浸 100% 电解液。但是，在与刚注液后相比延后含浸电解液的位置，与在刚注液后就含浸了电解液的位置相比，含浸的电解液的量少，电解液分布不均。该验证结果证实：当槽 10 的深度 D 相同时，在两面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了槽 10 的负极板 3，与仅在单面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了槽的负极板相比，不仅完成电解液含浸的时间能缩短至 1/2 左右，而且循环寿命延长。

对上述循环寿命进一步进行详细说明。循环寿命通过如下方法来判断：将循环试验中的电池分解，分析仅在负极板的单面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了槽的极板中的电解液的分布，极板的每单位面积能提取出多少作为非水电解液的主要成分的 EC（碳酸亚乙

酯: ethylene carbonate)。其结果是, 无论取样部位如何, 形成了槽的负极板的面均比未形成槽的负极板的面多 $0.1\sim 0.15\text{mg}$ 左右的 EC。即, 当仅在负极板的单面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成槽时, 与不形成槽的极板相比, 存在更多的 EC, 但确认了与在负极板 3 的两面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成了槽的极板不同。

此外, 由于槽 10 以从负极活性物质层 13 的宽度方向的一端面到另一端面贯通的方式形成, 因此电解液向极板组 1 的注液性显著提高, 能大幅缩短注液时间。此外, 由于电解液的含浸性提高, 不仅能有效地抑制在充放电时液体枯竭现象的产生, 还能抑制在极板组 1 的电解液的分布不均。另外, 若槽 10 以相对于负极板 3 的长度方向倾斜的角度来形成, 则电解液向极板组 1 的注液性提高, 在以构成极板组为目的的卷绕工序中能抑制应力的产生, 能有效地防止负极板 3 的极板断裂。

另外, 优选将槽 10 的总体积设定为相对于多孔性保护膜 28 的体积与负极活性物质层的体积的合计体积为 0.1% 以上且 10% 以下来形成槽 10。若该比例小于 0.1% , 则虽然耐剥离强度高, 但没有注液性的效果。若该比例超过 10% , 则虽然注液性的效果大, 但由于耐剥离强度下降, 因此会发生活性物质的剥离。例如, 在深度 D 为 $4\mu\text{m}$ 、间距 P 超过 $200\mu\text{m}$ 的槽的情况下, 上述比例小于 0.1% , 此时, 注液时间为 45 分以上, 但是耐剥离强度为 6.9 (N/m) 。另外, 在深度 D 超过 $20\mu\text{m}$ 、间距 P 小于 $100\mu\text{m}$ 的槽的情况下, 上述比例超过 10% , 因此不用 15 分钟就结束了注液, 但耐剥离强度为 4.5 (N/m) , 出现合剂的脱落。

因此, 在本实施方式的二次电池的情况下, 能减轻在形成槽 10 时对负极活性物质层 13 的损害, 抑制活性物质从负极活性物质层 13 脱落, 同时能提高制成极板组 1 时的电解液的含浸性, 即使在充放电时负极板 3 反复膨胀和收缩, 也能使极板组 1 保持电解液, 能确保良好的循环寿命。

在形成具有上述截面形状的槽 10 时, 将如图 5 所示的一对上侧槽加工辊 22 和下侧槽加工辊 23 以规定的间隙对置后, 使图 2 (a) 所示的负极板带材 11 通过上侧槽加工辊 22 与下侧槽加工辊 23 的间隙, 即可在负极板带材 11 的两面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成

具有图4所示截面形状的槽10。该槽加工机与本发明的主要内容没有直接关系,因此下面在明确能容易且高精度地制作上述槽10的范围内对槽加工机进行简单说明。

上侧槽加工辊22和下侧槽加工辊23均为相同的辊,其在与上侧槽加工辊22和下侧槽加工辊23的轴心成 45° 扭转角的方向上形成多个槽形成用突条22a、23a。只要按以下所示的方法来制造槽形成用突条22a、23a,即可容易且高精度地形成槽形成用突条。首先,在铁制辊芯体的表面整周通过喷镀来涂布氧化铬。这样,在辊芯体的表面整周形成陶瓷层。然后,对陶瓷层照射激光,按所需的图案将陶瓷层局部溶解。上侧槽加工辊22和下侧槽加工辊23与通常在印刷中使用的陶瓷制激光雕刻辊几乎相同。如上所述通过将上侧槽加工辊22和下侧槽加工辊23制成氧化铬制,其硬度HV(Vickers hardness, 维氏硬度)为1150以上。因此,上侧槽加工辊22和下侧槽加工辊23由非常硬的材料形成,因此不易滑动和磨损,与铁制辊相比,能确保数十倍以上的寿命。

如上所述,将以同样配置形成有多个槽形成用突条22a、23a的上侧槽加工辊22和下侧槽加工辊23间隔规定的间隙沿上下方向对置,使负极板带材11通过该上侧槽加工辊22与下侧槽加工辊23之间的间隙,即可如图3所示那样,在负极板带材11的一个面的多孔性保护膜28的表面以及负极活性物质层13的表面和负极板带材11的另一个面的多孔性保护膜28的表面以及负极活性物质层13的表面相互立体交叉地形成槽10。

上述槽形成用突条22a、23a具有能形成具有图4所示的截面形状的槽10的截面形状,即具有顶端角度为 120° 且顶端角部的R为 $30\mu\text{m}$ 的圆弧形的截面形状。将顶端角度设定为 120° 的理由在于,若将顶端角度设定为小于 120° ,则在多孔性保护膜28的表面以及负极活性物质层13的表面形成槽10时,槽形成用突条22a、23a的陶瓷层易破损。

另外,将槽形成用突条22a、23a的顶端角部形成R为 $30\mu\text{m}$ 的圆弧形的理由在于,当将槽形成用突条22a、23a按压在负极活性物质层13上来形成槽10时,能防止在负极活性物质层13上产生裂缝。另外,关于槽形成用突条22a、23a的高度,由于应形成的槽10的最优选的深度D为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的范围内,因此优选将该高度设定在 $20\mu\text{m}$ 以上且

30 μm 以下左右。其理由如下所述。若槽形成用突条 22a、23a 的高度过低，则在形成槽 10 时，槽形成用突条 22a 的周围的上侧槽加工辊 22 的圆周面以及槽形成用突条 23a 的周围的下侧槽加工辊 23 的圆周面与负极活性物质层 13 接触，因此从负极活性物质层 13 剥离的负极活性物质附着于槽形成用突条 22a 的周围的上侧槽加工辊 22 的圆周面以及槽形成用突条 23a 的周围的下侧槽加工辊 23 的圆周面。其结果是，槽 10 的深度 D 的控制变得困难，上侧槽加工辊 22 和下侧槽加工辊 23 的维修变得困难，此外，难以制造安全性优异的高容量二次电池。

此外，若将槽形成用突条 22a、23a 压入活性物质层，则在活性物质层中，被压入了突起的部分凹陷，但其他部分突出 1~1.5 μm 左右。因此，若槽形成用突条 22a、23a 的高度与槽 10 的深度 D 相同，则活性物质失去转移场所，被上侧槽加工辊 22 的圆周面中未形成槽形成用突条 22a 的部分或下侧槽加工辊 23 的圆周面中未形成槽形成用突条 23a 的部分压缩。其结果是，活性物质的一部分附着在上侧槽加工辊 22 的圆周面中未形成槽形成用突条 22a 的部分或下侧槽加工辊 23 的圆周面中未形成槽形成用突条 23a 的部分，引起活性物质的脱落。此外，若在上侧槽加工辊 22 的圆周面中未形成槽形成用突条 22a 的部分或下侧槽加工辊 23 的圆周面中未形成槽形成用突条 23a 的部分按压活性物质，则变成对负极板 3 进行压延，负极板 3 延伸，因而不优选。

由上可知，优选将槽形成用突条 22a、23a 的高度设定在比应形成的槽 10 的深度 D 足够高的高度。

上侧槽加工辊 22 和下侧槽加工辊 23 的旋转驱动如下所述。首先，由伺服马达等提供的旋转力传递至下侧槽加工辊 23。这样，该下侧槽加工辊 23 的旋转借助分别与上侧槽加工辊 22 和下侧槽加工辊 23 的各自的辊轴轴连且相互啮合的一对齿轮 24、27 而传递至上侧槽加工辊 22。由此，使上侧槽加工辊 22 和下侧槽加工辊 23 以相同的转速旋转。

此外，作为在多孔性保护膜 28 和负极活性物质层 13 上陷入上侧槽加工辊 22 的槽形成用突条 22a 和下侧槽加工辊 23 的槽形成用突条 23a 来形成槽 10 的方法，有定尺寸方式和定压力方式这两种。在定尺寸方式中，利用上侧槽加工辊 22 与下侧槽加工辊 23 之间的间隙，来设定应形成的槽 10

的深度 D。在定压方式中, 利用施加于槽形成用突条 22a、23a 的压力与所形成的槽 10 的深度 D 的相关性, 将传递旋转驱动力的下侧槽加工辊 23 固定, 且通过调节在能上下移动地设置的上侧槽加工辊 22 上施加的压力来设定应形成的槽 10 的深度 D。上述槽 10 采用定压方式形成。其理由如下所述。在定尺寸方式的情况下, 槽的深度 D 由上侧槽加工辊 22 与下侧槽加工辊 23 的间距来决定, 但很难按 $1\mu\text{m}$ 单位来精密地设定其间距。而且, 上侧槽加工辊 22 和下侧槽加工辊 23 的芯振动直接表现在槽 10 的深度 D 上。因此, 很难将深度 D 控制为恒定。相对于此, 在定压方式的情况下, 虽然略受两面涂布部 14 的负极活性物质层 13 的活性物质的填充密度的影响, 但通过对两面涂布部 14 的厚度不均以使按压可动侧的上侧槽加工辊 22 的压力 (例如气缸的气压) 一直恒定的方式进行自动可变调节, 能将深度 D 控制成恒定, 由此, 能以良好的再现性形成具有规定的深度 D 的槽 10。

但是, 当采用定压方式来形成槽 10 时, 必须采取如下结构: 对于芯材露出部 18, 能使负极板带材 11 以不接触槽形成用突条 22a、23a 的方式通过上侧槽加工辊 22 与下侧槽加工辊 23 的间隙。相对于此, 在上侧槽加工辊 22 与下侧槽加工辊 23 之间设置止动块, 在超过上侧槽加工辊 22 与下侧槽加工辊 23 的最小间隙时, 阻止上侧槽加工辊 22 与下侧槽加工辊 23 接近, 由此来应对。

图 6 (a) 和 (b) 分别所示为本发明的另一实施方式的在二次电池中使用的负极板 3A 和隔膜 4 的立体图。在上述一实施方式中, 在负极板 3 的负极活性物质层 13 的表面形成多孔性保护膜 28 后, 在该多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面形成槽 10, 但为了利用槽 10 来提高电解液向极板组 1 的注液性和含浸性并实现高效率生产, 只要在正极板 2 或负极板 3 的任一方形成槽即可, 在任一电极板上形成槽均能实现电解液的注液性和含浸性的提高。此时, 只要槽的横截面形状、深度 D 以及间距 P 与上述一实施方式相同, 则在正极板 2 上形成槽也能得到与上述一实施方式相同的效果。另外, 正极板 2 与负极板 3 相比, 活性物质层硬, 因此若要在锂二次电池的正极板 2 上形成槽, 则在形成槽时必须施加较大的加压力。

图 7 是表示仅在多孔性保护膜 28 上形成了槽 31 的正极板 2A 的纵截面

图。该正极板 2A 通过如下方法来形成：在集电用芯材 29 的两面形成正极活性物质层 30（工序（a）），在这两个正极活性物质层 30 的表面形成多孔性保护膜 28（工序（b）），仅在该多孔性保护膜 28 上形成槽 31（工序（c））。此时，为了仅在该多孔性保护膜 28 上形成槽 31 而不会在该多孔性保护膜 28 上产生裂缝，使多孔性保护膜 28 的厚度 d 大于槽 31 的深度 D 。因此，多孔性保护膜 28 比上述一实施方式更厚，例如多孔性保护膜 28 的厚度 d 优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

图 7 所示的正极板 2A 可以按照上述一实施方式中记载的方法来制造。此时，正极活性物质层 30 比负极活性物质层硬，但由于仅在该多孔性保护膜 28 上形成槽 31，因此可以形成槽 31 而不会对正极活性物质层 30 施加较大压力。

另外，以上对将正极板和负极板介由隔膜卷绕而成的极板组进行了说明，但作为极板组，也可以采用按正极板、隔膜以及负极板的顺序层叠而成的极板组。

此外，在图 7 中，以正极板为例进行了说明，但也可以是负极板。即，负极板可以是以下所示的结构。在负极的集电用芯材的两面设置负极活性物质层，在负极活性物质层的表面分别设置多孔性保护膜，仅在该多孔性保护膜上形成槽。

实施例 1

以下所示为本发明的实施例。

通过向作为负极活性物质的人造石墨 100 重量部、作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶粒子分散体(固体成分 40 重量%)2.5 重量部(按粘合剂的固体成分换算计为 1 重量部)、作为增粘剂的羧甲基纤维素 1 重量部中加入适量的水，用混炼机搅拌，制成负极合剂糊状物。通过将该负极合剂糊状物涂布于由厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铜箔形成的集电用芯材 12 上，将其干燥后形成负极活性物质层 13，将该负极活性物质层 13 通过辊压压缩成总厚度约为 $200\mu\text{m}$ 。然后，向 $1.2\mu\text{m}$ 左右的氧化铝粒子中加入少量的粘合剂进行混练，做成糊状绝缘材料。使用辊式间歇涂布装置，将该糊状绝缘材料涂布于负极活性物质层 13 的表面上，形成约 $6\mu\text{m}$ 厚度，然后干燥。由此，在负极

活性物质层 13 的表面上形成多孔性保护膜 28。之后，按标称容量为 2550mAh、直径为 18mm、高度为 65mm 的圆筒形锂二次电池的负极板 3 的宽度为约 60mm，用切割机切断，制成负极板带材 11。

接着，使该负极板带材 11 通过图 5 所示的槽加工机的一对上侧槽加工辊轴 22 和下侧槽加工辊轴 23 的间隙，在多孔性保护膜 28 和负极活性物质层 13 上形成槽 10。另外，也可以在形成槽 10 后切成极板宽度。该槽加工机具有辊径例如为 100mm 的一对上侧槽加工辊轴 22 和下侧槽加工辊轴 23，在上侧槽加工辊轴 22 和下侧槽加工辊轴 23 上分别形成槽形成用突条 22a、23a。槽形成用突条 22a、23a 各自的顶端角为 120° 、平均高度 $25\mu\text{m}$ 、与辊轴芯成 45° 的扭转角，在圆周方向以 $170\mu\text{m}$ 的间距 P 来形成，由陶瓷形成。将下侧槽加工辊 23 设置成固定状态、将上侧槽加工辊 22 设置成可上下移动的状态。上侧槽加工辊 22 和下侧槽加工辊 23 通过与各自的辊轴连接的齿轮 24、27 啮合而以相同的转速旋转，回转动力从伺服马达传递至下侧槽加工辊 23，通过互相啮合的一对齿轮 24、27，将该下侧槽加工辊 23 的旋转传达至上侧槽加工辊 22。

用气缸对可上下移动的上侧槽加工辊 22 加压。通过调节该气缸的气压来调节形成的槽 10 的深度 D。关于施加于上侧槽加工辊 22 的压力，调节气缸的气压以使槽 10 的深度 D 为 $8\mu\text{m}$ 。用上侧槽加工辊 22 和下侧槽加工辊 23 加压，在负极板带材 11 上形成槽 10。用轮廓形状测定器测定该槽 10 的深度 D，在负极板 3 的两面的多孔性保护膜 28 的表面以及负极活性物质层 13 的表面上形成的槽 10 的深度 D 为 $8\mu\text{m}$ 左右。用激光显微镜确认多孔性保护膜 28 和负极活性物质层 13 有无出现裂缝，但完全没有发现裂缝。此外，负极板 3 的厚度增加约 $0.5\mu\text{m}$ ，负极板 3 的每 1 单元电池的长度方向的延伸约为 0.1%。

另一方面，将作为正极活性物质的钴酸锂 100 重量部、作为导电剂的乙炔黑 2 重量部、作为粘合剂的聚偏氟乙烯 (PVdF) 2 重量份和适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮一起用混炼机搅拌，制成正极合剂糊状物。将该正极合剂糊状物涂布于由厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝箔形成的芯材上，干燥形成正极活性物质层，将该正极活性物质层通过辊压压缩成总厚度约为 $200\mu\text{m}$ ，制成正极板带材。

接着,干燥正极板带材和负极板带材,去除多余的水分后,在干燥空气室,在正极板带材与负极板带材之间夹持由厚度约为 $30\mu\text{m}$ 的聚乙烯微多孔膜形成的隔膜 4,在此状态下卷绕,构成实施例的极板组。卷绕后为了取出极板组,沿图 2 所示的两面涂布部 14 与芯材露出部 18 的边界线切断。另外,使用卷绕机带有的熔接部将集电引线 20 连接于负极板带材 11 的芯材露出部 18。将这样制作的极板组收纳于电池壳后,注入约 5g 电解液,验证电解液的注液性。所述电解液是在 EC(碳酸亚乙酯)、DMC(碳酸二甲酯; dimethyl carbonate)、MEC(碳酸甲乙酯; methylethylcarbonate)的混合溶剂中溶解 3 重量部的 LiPF_6 和 VC(碳酸亚乙烯酯; vinylene carbonate)而得到的。

在进行电解液的注液性评价时,向电池壳供给约 5g 的电解液,使用抽真空使其含浸的注液方式。可以将电解液分数次提供给到电池壳中。

将规定量的电解液注入电池壳内后,将该电池壳放入真空室通过抽真空来排出极板组中的空气,然后向真空室内导入大气,利用电池壳内与大气的压力差,使电解液强制浸透到极板组中。关于抽真空,在真空度为 -85kpa 下进行抽真空。测定该工序的注液时的注液时间,作为用于比较注液性的含浸时间的数据。

该验证结果为,在使用在多孔性保护膜 28 上形成了约 $8\mu\text{m}$ 的槽 10 的负极板的板极组的情况下,注液时间为 23 分 10 秒;在使用只有多孔性保护膜而无槽的负极板的极板组的情况下,注液时间为 60 分 53 秒。该结果表明:如果在多孔性保护膜 28 的表面和负极活性物质层 13 的表面形成槽,则能显著提高电解液的注液性、大幅缩短注液时间。

另一方面,在电池试验用的电池试制中,事先测定注液前的电池的重量,测定注液结束后的电池重量,确认注入了规定量的电解液后,将电池壳封口,制作标称容量为 2550mAh、标称电压 3.7V、电池直径 18mm、高度 65mm 的圆筒形电池试验用的电池,进行特性试验。

在安全试验中,进行碰撞试验、钉刺试验、外部短路试验、过充电试验及 150°C 加热试验。在碰撞试验、钉刺试验及外部短路试验中,确认二次电池没有发热和膨胀。在过充电试验中,确认二次电池无漏液和发热等。在 150°C 加热试验中,确认二次电池没有膨胀和发热等。由此表明,即使在多孔性保护膜 28 的表面及负极活性物质层 13 的表面上形成了槽,氧化铝

的多孔性保护膜也会有效地起作用而不会热失控。

另外，作为正极活性物质，采用以组成式 $\text{LiNi}_8\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 代表的锂镍复合氧化物。该锂镍复合氧化物可以如下所示来制造。首先，向 NiSO_4 水溶液中加入规定比率的 Co 及 Al 的硫酸，制成饱和水溶液。通过边搅拌该饱和水溶液，边缓慢滴加溶解了氢氧化钠的碱溶液，将该饱和水溶液中和，从而采用共沉淀法生成 3 元的氢氧化镍 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}(\text{OH})_2$ 沉淀。将该沉淀物过滤后水洗，在 80°C 下干燥。

接着，向沉淀物中加入氢氧化锂水和物以使 Ni、Co 及 Al 的原子数之和与 Li 的原子数之比为 1: 1.03，在氧气氛中于 800°C 下进行 10 小时的热处理，得到目标 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}(\text{OH})_2$ 。关于得到的锂镍复合氧化物，通过粉末 X 射线衍射，确认其为单一相的六方晶相结构，且 Co 及 Al 固溶。然后，经过粉碎和分级处理，制成正极活性物质粉末。

向上述活性物质 100 质量份中加入作为导电剂的乙炔黑 5 质量份，在该混合物中加入通过在 N-甲基吡咯烷酮(NMP:N-methylpyrrolidone)的溶剂中溶解作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVdF)而得到的溶液，混炼制成糊状。另外，使加入的 PVdF 的量相对于活性物质 100 质量份为 5 质量份来进行调制。将该糊状物涂布于由 $15\mu\text{m}$ 铝箔形成的集电用芯材的两面，干燥后压延，制成厚度约为 $200\mu\text{m}$ 、宽度约为 60mm 的正极板带材。

另外，在上述实施方式和上述实施例中，作为二次电池，以圆筒形电池为例进行了说明，但本发明也适用于方形电池。方形电池与圆筒形电池不同，极板组的端面的形状扁平，电池壳的形状是方形。另外，在制造方形电池时，将极板组收纳于电池壳后，用封口板将电池壳的开口部密闭，然后，从封口板的注液口注入电解液，通过封塞将该注液口密闭即可。

如上所述，本发明通过在正极板或负极板中的至少任一方的电极板的活性物质层的整个表面上形成多个槽，可以在活性物质层与隔膜之间形成间隙，在注液工程中，电解液通过上述间隙均一地浸透至极板组的下方的同时，透过薄的隔膜浸透至异极的电极板，因此可得到注液时间显著缩短、生产率提高的效果，此外，通过在正极板和负极板中的至少任一方的表面上形成多孔性保护膜，可提供能够抑制内部短路、确保安全性的二次电池及二次电池的制造方法。

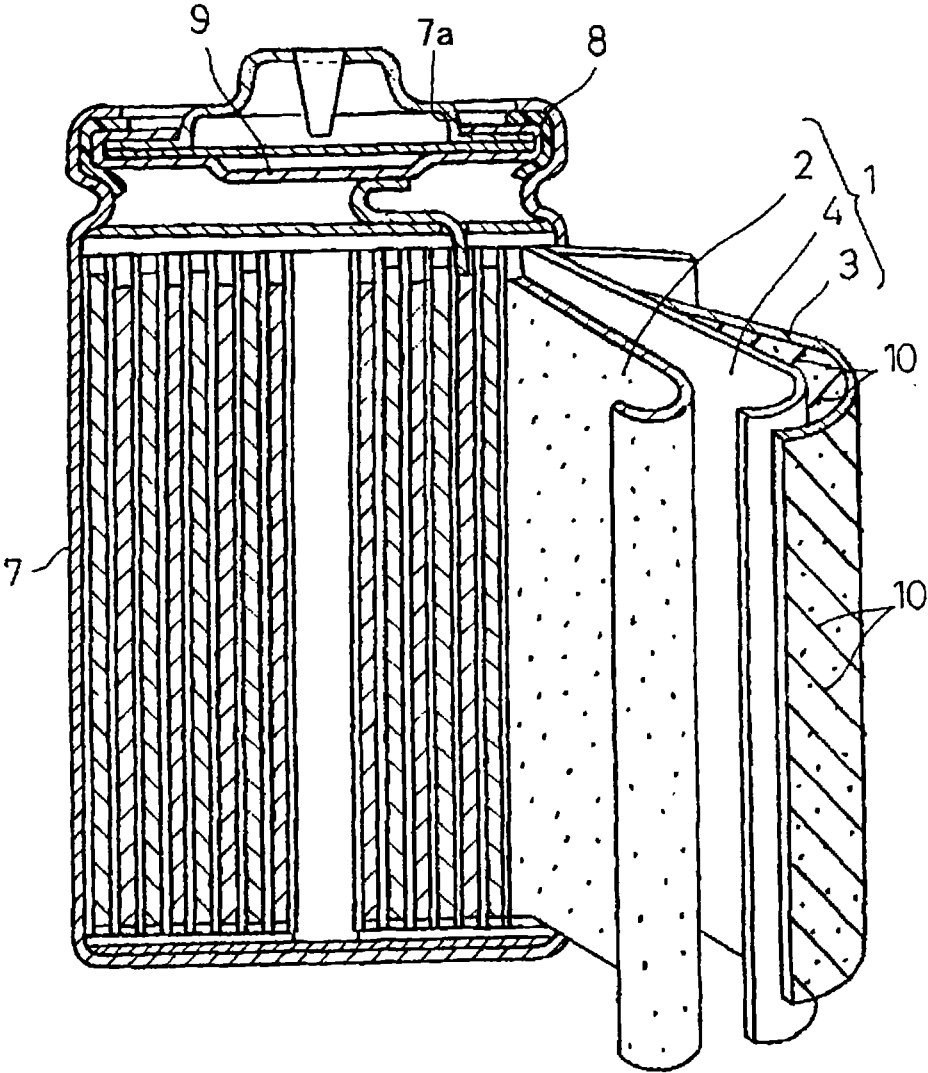


图1

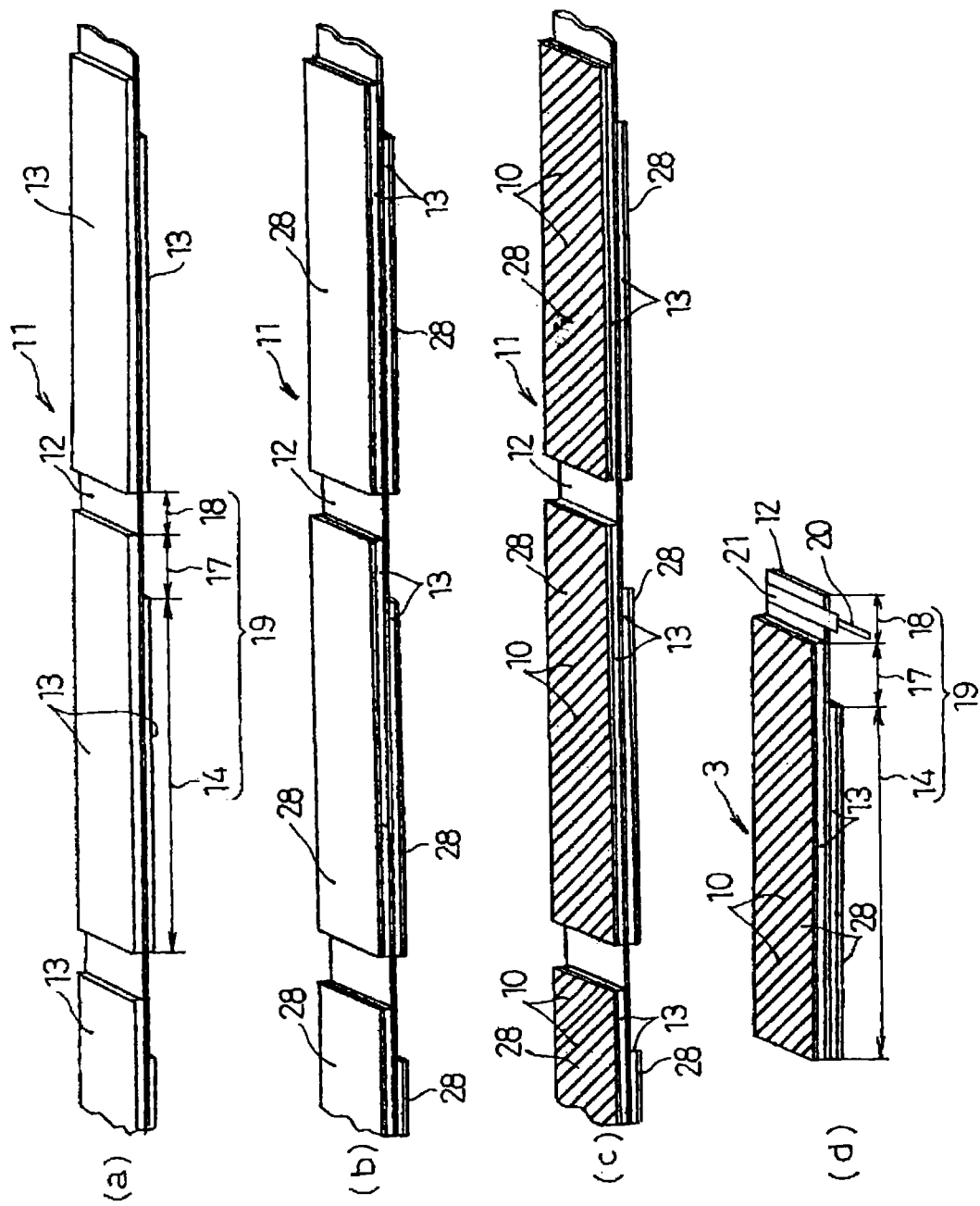


图2

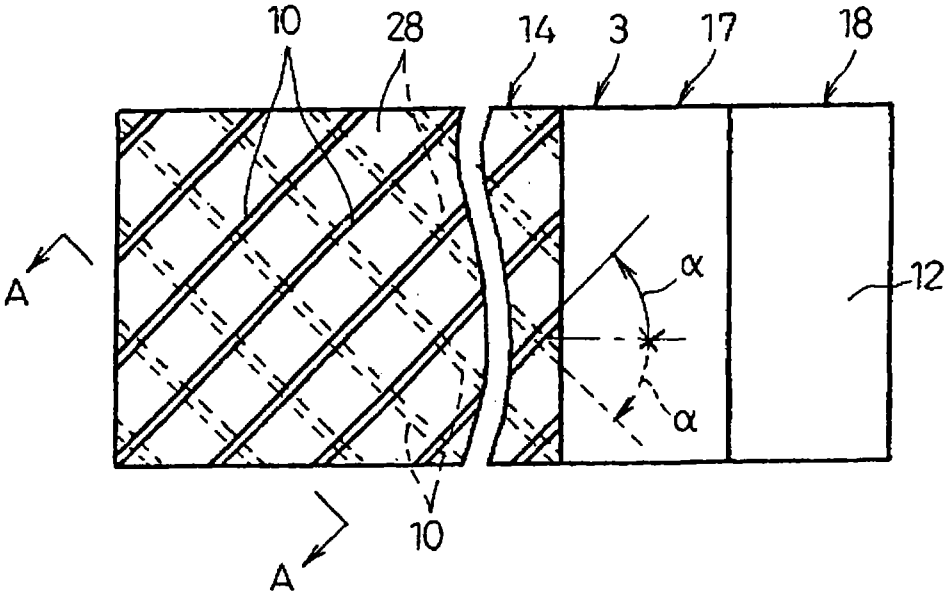


图3

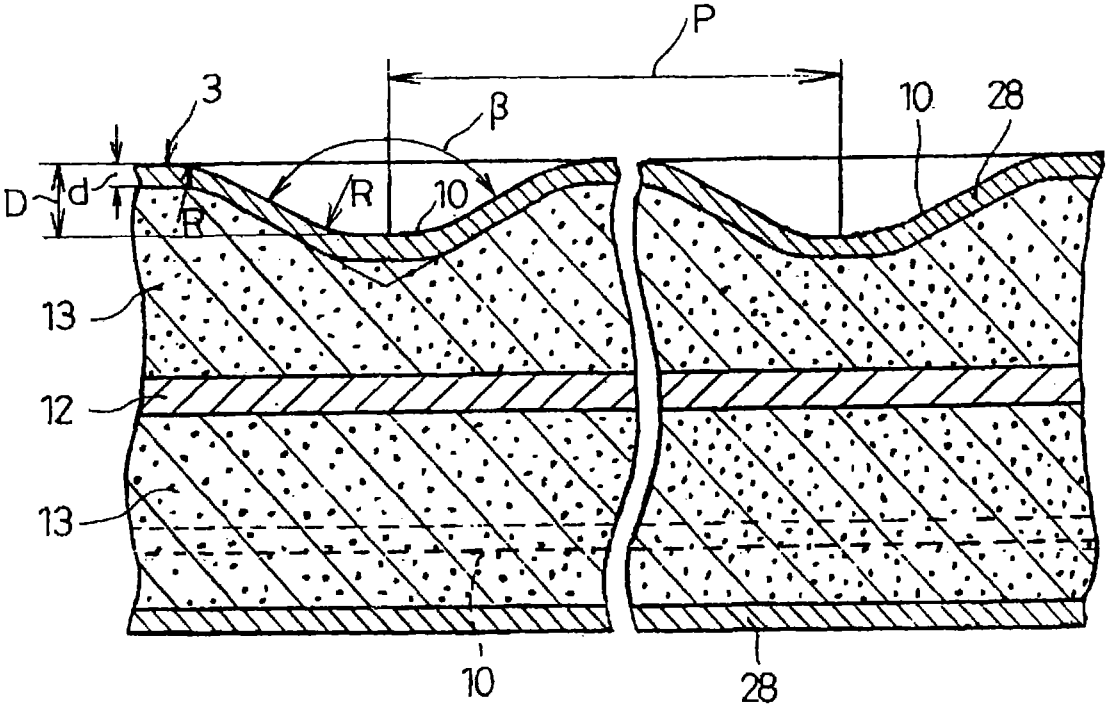


图4

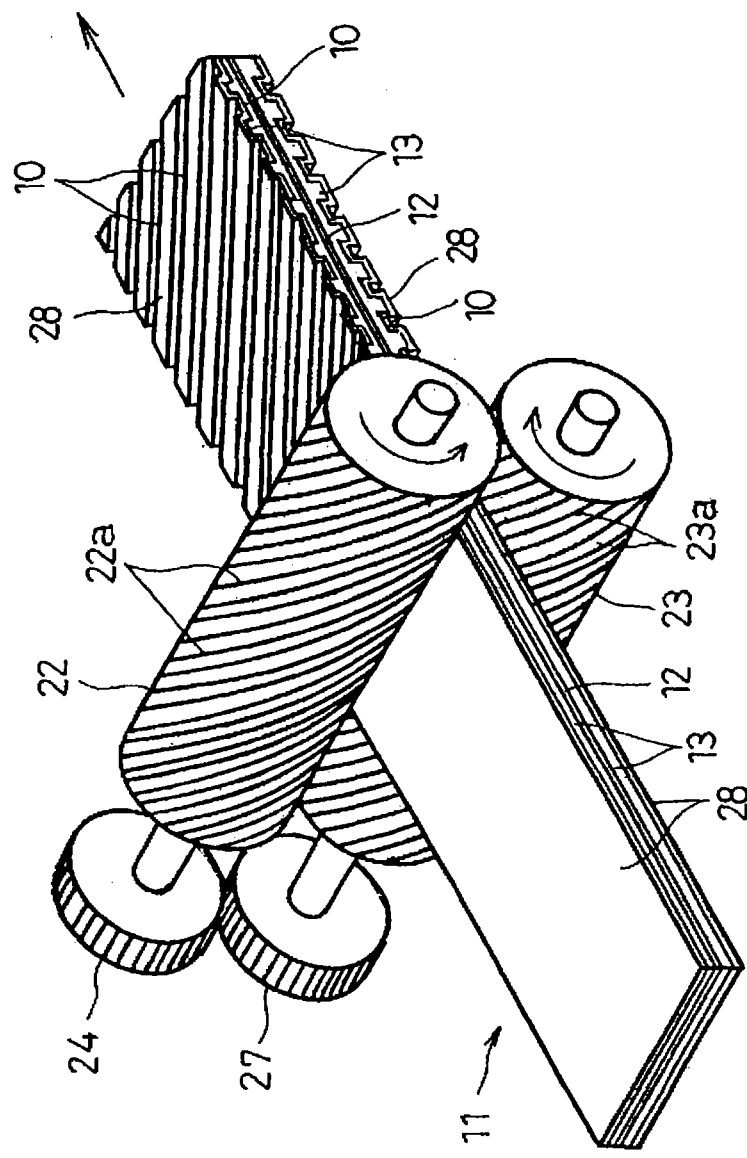


图5

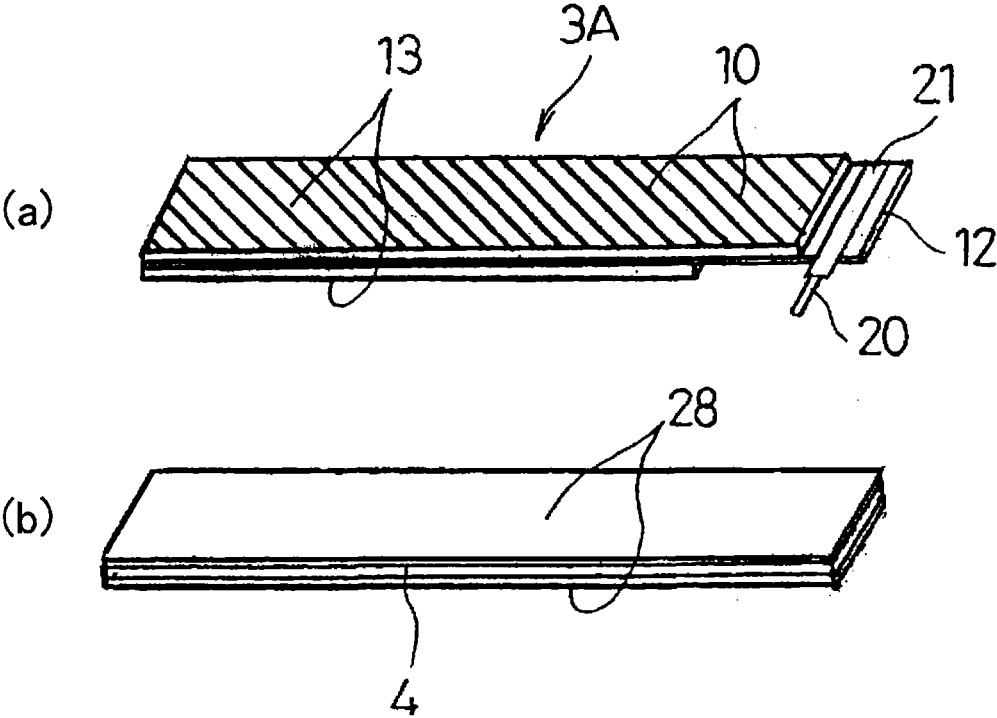


图6

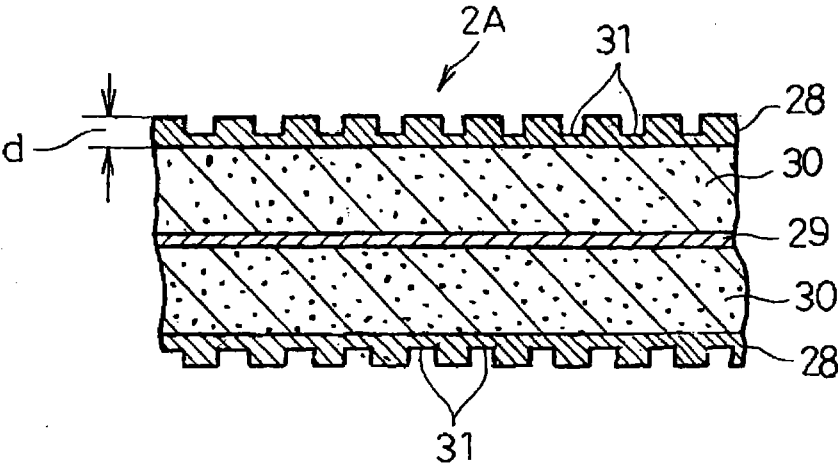


图7