

世界初の乾電池開発に関する検証

武田 侑大, 鈴木 暖人, 山口 悟*

茨城県立日立第一高等学校 化学部 〒317-0063 茨城県日立市若葉町 3-15-1

(2022 年 9 月 1 日 受付; 2022 年 9 月 28 日 受理)

Abstract

電池の歴史は紀元前 2 世紀に登場したバクダッド電池から始まり非常に歴史の古い製品の 1 つである。電池の中でも特に汎用性の高い“乾電池”は現在においても色々な国々で性能向上を目的とし活発に研究開発が行われている。乾電池の歴史において、乾電池の開発者は日本の屋井 先蔵 氏とドイツのカール・ガスナー 氏が挙げられる。しかしながら、開発の時系列が文献によって異なっているため、どちらが先に開発していたのかが曖昧である。また、彼らが開発した電池についての詳細な検証が行われていないため、これまでにあった電池と乾電池との違いがはっきりしていない。そこで本研究では、乾電池に関する文献を調査し、文献内容に則して実験で確認することで、乾電池開発に関する化学史の検証を行った。その結果、屋井氏とガスナー氏はそれまでの電池とは異なる乾電池の開発に成功していることがわかった。

Introduction

電池は様々な場所で色々な用途で使われており、私たちの生活に欠かせないものとなっている。最も身近な電池として化学電池があり、化学反応により発生するエネルギーを電気エネルギーとして取り出すことができる。化学電池の登場は紀元前 2 世紀ごろのバクダッド電池までさかのぼる。その後、1800 年のボルタ電池、1836 年のダニエル電池、1859 年の鉛蓄電池、1866 年のルクランシェ電池と開発された。そして、乾電池の開発に移る。

乾電池の開発者として上げられる日本人は、図 1 に示した日本の実業家・発明家である屋井 先蔵 氏である。世界的には、図 3 に示したドイツの医師・科学者・発明家のカール・ガスナー 氏が乾電池の開発者として有名である。図 2 と図 4 にそれぞれ、屋井氏とガスナー氏が開発した乾電池を示した。

電池の化学史において、世界初の乾電池の開発者として上記の 2 人が取り上げられている。しかしながら、文献によって乾電池の開発背景や時系列の記載が異なるため、屋井氏とガスナー氏のどちらが先に乾電池を開発したのかが曖昧である。さらに、両氏が開発した電池についての詳細な記載はなく、それまでにあった電池と両氏の開発した乾電池の違いも曖昧である。

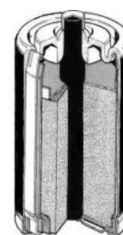
そこで本研究では、乾電池に関する文献を精査し、屋井氏とガスナー氏の開発した電池を実際に作製・評価することにより、乾電池開発に関する化学史の検証を行った。



図 1 屋井 先蔵

図 2 屋井氏が開発した乾電池²⁾

図 3 カール・ガスナー

図 4 ガスナー氏が開発した乾電池³⁾

Experimental

屋井先蔵氏とカール・ガスナー氏に関する論文、書籍、およびインターネットサイトを調査し乾電池の構造および乾電池開発の経緯を調査した。

屋井・ガスナー乾電池と乾電池の原型となったルクランシェ電池との違いを明確にするため、実際にそれらの電池を作製し評価した。

試薬および材料

酸化亜鉛 (林純薬工業 1 級)、塩化アンモニウム (関東化学株式会社 鹿 1 級)、セッコウ (家庭化学工業株式会社)、塩化亜鉛 (純正化学株式会社 純正 1 級)、蒸留水、二酸化マンガン (和光純薬工業株式会社 試薬 1 級)、活性炭粉末 (フタムラ化学株式会社)、亜鉛

* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@*****
***** = outlook.jp

板 (ケニス株式会社 45×120×0.5)、炭素棒、500 ml ビーカー、素焼き容器

屋井乾電池の作製手順

文献 6)を参考にし、屋井乾電池を作製した。亜鉛板をはんだで接着し、容器を作った。酸化亜鉛、塩化亜鉛、飽和塩化アンモニウム水溶液、セッコウ、二酸化マンガ、活性炭粉末を混合して陽極合材を作製し、容器に入れた。そして、炭素棒を差し込んだ。

ル克蘭シェ電池の作製手順

500 ml ビーカーに飽和塩化アンモニウム水溶液を 100 ml 入れた。素焼き容器に二酸化マンガを加え炭素棒を差し込み陽極とした。亜鉛板もビーカーに入れてこれを負極とした。

文献記述に関する検証実験

文献 6)において、「屋井乾電池は液体電池の低温度下での凍結を克服した」という記述があったが、この内容についての検証が行われていない。そこで、自作した屋井乾電池とル克蘭シェ液体電池を冷凍庫に 24 時間放置した後、電流(mA)・電圧(V)を測定した。さらに、それぞれの電池を室温に放置し、その経過時間における電圧値の変化を調査した。

Results and Discussion

文献調査

文献調査¹⁾⁴⁾より屋井乾電池の開発は、自身が発明した連続電気時計の故障原因である液体電池の改良から始まった⁶⁾。また、ガスナー乾電池の開発は電話の改良から始まった³⁹⁾。図 5 および図 6 にそれぞれ、ル

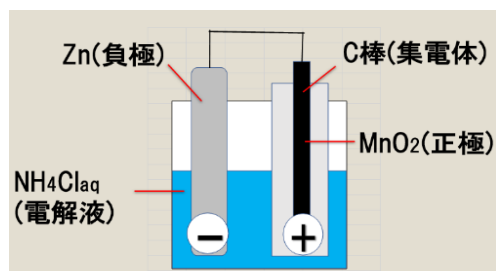


図 5 ル克蘭シェ電池の模式図⁴⁾

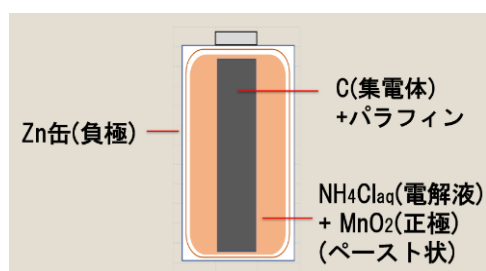


図 6 屋井乾電池の模式図⁴⁾

克蘭シェ電池および屋井乾電池の模式図を示した。

図 5 に示した液体電池は、液体を使用し容器がガラス製であるため持ち運びが難しい。また、電解液が外に漏れやすいことや、寒い時期には電解液が凍って使えなくなってしまうという欠点があった⁶⁾。屋井氏とガスナー氏は、持ち運びしやすいように負極の亜鉛をそのまま容器として使い、液漏れと電解液の凍結を防ぐため陽極の二酸化マンガに塩化ナトリウム水溶液、セッコウなどを混ぜてペースト状とした^{6) 37)}。さらに図 6 に示した屋井乾電池は、集電体の炭素棒からの液漏れを防ぐためにパラフィンとともにこれを煮詰め⁶⁾、乾電池の原型を開発した。これは屋井氏独自の工夫であった。

日本語の文献および外国語の文献において確認できた、屋井氏とガスナー氏の乾電池開発と特許取得の各年代における記載件数をそれぞれ、表 1 および表 2 にまとめた。

表 1 から日本語の文献において、屋井氏の乾電池開発として確認できた記述件数は 1887 年に 17 件、確認できた日本での特許取得件数は 1888 年に 12 件と最も多かった。一方、表 2 より、外国語の文献において確認できた屋井氏による乾電池開発の記述あった年代は 1885 年と 1887 年に 1 件ずつで、日本での特許取得は

表 1 日本語の文献で確認できた屋井氏とガスナー氏の乾電池開発および特許取得の各年代における記載件数

年代	屋井氏		ガスナー氏	
	開発	特許 (日本)	開発	特許
1885 年	4	1	1	
86 年		1	1	
87 年	17	1	1	1
88 年		12	12	1
89 年	2			
90 年				
91 年				
92 年	1	1		
93 年	1	6		

表 2 外国語の文献で確認できた屋井氏とガスナー氏の乾電池開発および特許取得の各年代における記載件数

年代	屋井		ガスナー		
	開発	特許 (日本)	開発	特許 (ドイツ)	特許 (アメリカ)
1885 年	1		5		
86 年			3	11	
87 年	1	1			10
88 年			1		
92 年		1			

1887 年と 1892 年に 1 件ずつあった。したがって、表 1 および表 2 より、確認できた記述件数が最も多かったことから、屋井氏による乾電池の開発は 1887 年であり、乾電池の特許取得は 1888 年であると考えた。

表 1 の日本語の文献において確認できたガスナー氏による乾電池開発の記述件数は 1888 年に 12 件、乾電池の特許取得の記述件数は 1887 年と 1888 年に 1 件ずつあった。表 2 の外国語の文献において確認できた、ガスナー氏による乾電池開発の記述件数は 1885 年に 5 件、1886 年に 3 件、そして 1888 年に 1 件であった。また表 2 より、確認できたガスナー乾電池の特許取得の記述件数は、ドイツにおいて 1886 年に 11 件、アメリカにおいては 1887 年の 10 件と件数が多いだけでなく、時期のばらつきが無かった。そこで私たちはガスナー氏による乾電池の特許取得は、ドイツ特許が 1886 年、アメリカ特許が 1887 年であると考えた。さらに、ドイツでの特許取得年代は 1886 年であるので、乾電池の開発年代はその年代と同時期かそれより前であると考えられる。表 2 より、ガスナー氏の乾電池開発年代は 1885 年に 5 件、1886 年に 3 件、また表 1 ではそれぞれ 1 件ずつであり、乾電池の開発における記述件数は日本語の文献よりも外国語の文献の方が多かった。したがって、ガスナー氏による乾電池開発は 1885 年であると考えた。

また文献調査より、屋井氏は乾電池の開発資金に困っていたため、日本国内における乾電池の特許取得は屋井氏ではなく、高橋市 三郎 氏が先であった¹³⁾。さらに海外では、デンマークのウィルヘルム・ヘレンセン 氏が 1887 年に乾電池を開発、1888 年にデンマークでの乾電池の特許を取得したということもわかった⁴⁰⁾。

屋井乾電池とルクランシェ電池の性能評価

文献調査から文献 37)には、ガスナー乾電池の構造に関する文献を見つけることができなかった。そこで、ガスナー乾電池と屋井乾電池は同じ構造であると仮定して、文献 6)に記載されていた屋井乾電池の特許を参考に屋井乾電池を作製した。図 10 と図 11 に実際に作製した屋井乾電池とルクランシェ電池の写真を示した。

作製した陽極合材は文献の記述のようなペースト状ではなく、電解液の水分が含んだ粉末状となった。作



図 10 屋井乾電池



図 11 ルクランシェ電池

製した電池の起電力を室温において計測した結果、ルクランシェ電池は最大の起電力になるのに 9 分 10 秒かかった。一方、屋井乾電池は作製直後から最大の起電力を確認できた。

したがって、屋井乾電池の性能はルクランシェ電池よりも向上していると分かった。

文献記述に関する検証実験の結果および考察

表 4 に室温と冷凍庫内における屋井乾電池およびルクランシェ電池の電圧および電流値をそれぞれ示した。室温において、ルクランシェ電池および屋井乾電池は文献にあるように、約 1.5 V の一定の起電力を確認できた。ルクランシェ電池および屋井乾電池を冷凍庫に入れ 24 時間経過後、電圧値と電流値を測定したとこ

表 4 屋井乾電池とルクランシェ電池の置かれた条件における電圧値(V)および電流値(mA)

電池の種類と条件	電圧(V)	電流(mA)
ルクランシェ電池(室温)	1.46	75.6
ルクランシェ電池(冷凍庫内)	0.11	0
屋井乾電池(室温)	1.50	50.2
屋井乾電池(冷凍庫内)	1.40	26.9

ろそれぞれ、0.11 V と 0 mA および 1.38 V と 26.9 mA になった。したがって、ルクランシェ電池は低温におかれると、性能が低下することがわかった。

図 12 と図 13 に、図 10 の屋井乾電池と図 11 のルクランシェ電池を冷凍庫に入れ 24 時間経過後の写真を示した。



図 12 冷凍庫に入れた後の屋井乾電池



図 13 冷凍庫に入れた後のルクランシェ電池

図 13 から、ルクランシェ電池は冷凍庫に入れたあと十分な時間が経つと電解液が凍ってしまっていたが、図 12 に示したように屋井乾電池では冷凍庫に入れる前と入れた後で変化がみられなかった。

ルクランシェ電池は冷凍庫に入れ 24 時間経過後、電解液が凍結していた。そこで、ルクランシェ電池と屋井乾電池を冷凍庫に入れ 24 時間経過した後、室温に放置し、それら電池の電圧値を調査した。図 14 に、ルクランシェ電池および屋井乾電池を冷凍庫に入れ 24 時間経過した後、それら電池を室温に放置した時の電圧値の放置時間変化を示した。図 14 から、屋井乾電池は

冷凍庫に入れ 24 時間経過した後の電圧値は 1.40 V であった。一方、ルクランシェ電池は冷凍庫に入れ 24 時間経過した後、電解液が凍結してしまい電圧値は 0.11 V になっていた。それら電池を室温に取りだし、放置したあと屋井乾電池は電圧値の時間変化は見られなかったが、ルクランシェ電池は放置時間とともに屋井電池と同等の電圧値は 1.40 V になることが確認できた。

したがって、文献 6) にあった、「屋井乾電池は液体電池の低温度下での凍結を克服した」という記述は正確であることが分かった。

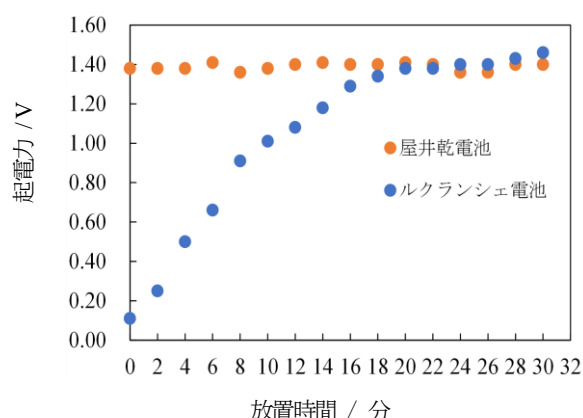


図 14 冷凍庫に入れ 24 時間経過した後のルクランシェ電池および屋井乾電池を、室温に放置した時間に伴う起電力の変化

Conclusions

本研究から、屋井 先蔵 氏とカール・ガスナー 氏は、ルクランシェ電池を改良させた「乾電池」の開発に成功していたことがわかった。乾電池の開発において、ガスナー氏は 1885 年であり、屋井氏は 1887 年であった。乾電池の特許取得において、ガスナー氏が 1886 年であり、屋井氏は 1888 年であった。したがって、世界初の乾電池開発者はカール・ガスナー 氏であると結論付けた。

References

- 1) 東京理科大学 140 周年記念サイト | HISTORY 時代を招いた先駆者達
https://www.tus.ac.jp/today/archive/20201012_1881.html
- 2) ねずさんのひとりごと 乾電池の挑戦...屋井先蔵
https://services.osakagas.co.jp/portalc/contents-2/pc/ijin/1271581_38939.html
- 3) Carl Gassner Dry Cell Battery Inventor – WorldOfChemicals,

<https://www.worldofchemicals.com/32/chemistry-articles/carl-gassner-inventor-of-dry-cell-battery.html>

- 4) 屋井乾電池 | エコニュース EcoNews – 環境・省エネ・電気に関する Web メディア-日本テクノ,
https://econews.jp/learn/learn_denki/1574/
- 5) 佐野博敏, 花房昭静, 山内薫, 井上正之 スクエア最新図説化学 第一学習社, 2021
- 6) 上山明博 白いツツジ 「乾電池王」 屋井先蔵の生涯 PHP 研究所, 2009
- 7) 渡邊正, 片山靖 電池がわかる 電気化学入門 株式会社オーム社, 2011
- 8) 福田京平 しくみ図解シリーズ 電池のすべてが 1 番わかる 株式会社技術評論社, 2013
- 9) 浅野満 日本大百科事典 (ニッポニカ)
<https://japanknowledge.com/contents/nipponica/index.html>
- 10) 井沢省吾 エピソードで読む 日本の化学の歴史, 2016
- 11) 乾電池 – Wikipedia, <https://ja.wikipedia.org/wiki>
- 12) 屋井先蔵 – Wikipedia, <https://ja.wikipedia.org/wiki>
- 13) 電池の歴史 1 屋井乾電池 | 一般社会法人 電池工業会,
<https://www.baj.or.jp/battery/history/history01.html>
- 14) 先人に学ぶ屋井先蔵 (発明家) 電気の時代を先取りし「乾電池王」と呼ばれた発明家,
<https://www.mitsubishielectric.co.jp/fa/compass/lectures/pioneers07/report.html>
- 15) 電池のこれまで | 電池の豆知識 | モバイルバッテリー – ソニーストア,
<https://www.sony.jp/battery/knowledge/situation.html>
- 16) 丁稚から乾電池王に！ 屋井先蔵が見つけた「電気を持ち運ぶ方法」
https://services.osakagas.co.jp/portalc/contents-2/pc/ijin/1271581_38939.html
- 17) 眠らない乾電池王、屋井先蔵のバイタリティーに男泣き！ | 【Tech 総研】 , <https://next.rikunabi.com>
- 18) 公文書にみる発明のチカラ - 32. 乾電池の発明 (屋井先蔵) : 国立公文書館, <https://www.archives.go.jp>
- 19) 屋井先蔵とは - コトバンク, kotobank.jp
- 20) 家系図 屋井先蔵 子孫 , nihonnokakeizu.net
- 21) 近代科学資料館にて『日本人が作った世界初の乾電池』の展示を開始 | 東京理科大学, <https://www.tus.ac.jp/>
- 22) アンサンブ偉人伝#11 乾電池を発明した男,
https://note.com/hideki_mizunaga/m/m92597fb07cf9
- 23) 屋井先蔵 | はじめの一步 物理探査学入門 | note,
https://note.com/hideki_mizunaga/
- 24) 「乾電池王」 屋井先蔵の生涯 (廣田幸嗣氏エッセイ [15]) , <https://arx.appi.keio.ac.jp/>
- 25) 時計から誕生した世界初の乾電池 - 屋井乾電池,
http://www.kodokei.com/la_014_1.html
- 26) 電気と技術の知られざる偉人たち (10) ~成功しても世

- 界の歴史に名を残せなかった屋井先蔵へ,
<https://www.mikado-d.co.jp>
- 27) 利用案内・情報 > ホットニュース > 2020-03-30 :: 国立科学博物館,<https://www.kahaku.go.jp/>
- 28) 電池の話 | 福岡電業株式会社, <https://www.dengyou.co.jp>
- 29) 乾電池 – 通信用語の基礎知識, <https://www.wdic.org/w/SCI>
- 30) [h2605.pdf](https://www.city.nagaoka.niigata.jp/h2605.pdf), [city.nagaoka.niigata.jp](https://www.city.nagaoka.niigata.jp)
- 31) 屋井先蔵 でんきの基礎 – 振り返れば未来が見える-
<https://www.ice.jp>
- 32) 「乾電池」は日本で生まれた！雪国に育った時計職人が発明した生活必需品, <https://hicbc.com/tv/ronsetsu/article>
- 33) 乾電池を発明したのは日本人だった!? 眠れないほど面白い地球の雑学(121)【連載】 - レタスクラブ
<https://www.lettuceclub.net/news/article>
- 34) 乾電池の発明者：屋井先蔵氏 | やまぎし特許商標事務所, yamagishi-pat.jp
- 35) 電池の歴史 – Panasonic 日本,
<https://www.panasonic.com/global/consumer/battery/academy/jp>
- 36) 乾電池王 屋井先蔵 - kakunist ページ!,
<https://kakunist.jimdo.com>
- 37) Carl Gassner inventor of dry cell battery – WorldOfChemicals,
<https://www.worldofchemicals.com>
- 38) Carl Gassner (1855-1942) – Inventor of the Dry Cell Battery,
<https://www.upsbatterycenter.com/blog/carl-gassner-1855-1942>
- 39) Carl Gassner – Wikipedia,
https://en.wikipedia.org/wiki/Carl_Gassner
- 40) Dry Cell – Wikiwand,
https://www.wikiwand.com/simple/Dry_cell
- 41) Biography of Carl Gassner | nitum – WorldPress.com,
www.browsebiography.com/bio-carl_gassner.html
- 42) A simple history of batteries – Panasonic,
<https://www.panasonic.com/.../battery/academy/history.html>
- 43) Carl Gassner.pdf – Name: Chemistry for Engineers
 Section: BSCPE, <https://www.coursehero.com/file/86394264/Carl-Gassnerpdf>
- 44) Galvanic Battery – Carl Gassner – U.S. Patent 373,064 - Today In Science...
https://todayinsci.com/G/Gassner_Carl/GassnerPatent...
- 45) WCSA – November 15, 2021 – Carl Gassner invented first dry cell in 1886,
www.wcsa.world/news/world-almanac-event-academy/wcsa-on...
- 46) Carl Gassner La vida y Bateria de zinc-carbono – leer wikipedia con ..., https://lmong.es/wiki/Carl_Gassner
- 47) 23 Related Articles – Hyperleap, <https://hyperleap.com/topic>
- 48) History of Batteries – Microbattery,
https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_the_battery
- 49) Heute vor 129 Jahren: Carl Gassner patentiert Trockenbatterie – SRF, <https://www.srf.ch>
- ここで、1)–4)、11)–49)は2022年7月現在の情報である。