# ま え が き

電気化学測定は，20 世紀後半に方法論として急速に進化し，多種多様な手法が開発された．装置が比較的安価であることから，汎用手法のひとつとして非常に重要な位置を占めている．電気化学分野にとって，電極反応，イオン移動反応等の基礎研究のみならず，電池，電解等の応用研究をするうえでも，電気化学測定が必須であることは言うまでもない．最近では，無機化学，有機化学，高分子化学，生化学等の非電気化学分野の方々が関心を寄せる電荷移動現象をも対象とする電気化学測定も急速に広がりつつある．

電気化学測定で得られるシグナルのパターンはさほど複雑ではないこともあり，既刊の解説書にあるような，条件を限定したうえでの解釈法を基にシグナルを理解することがよく行われている．しかし，電極反応は，パウリ（W. E. Pauli）が「悪魔がつくった」という界面での反応を，平衡論的および速度論的に追跡するものであり，その厳密な理解は容易ではない．

本書では，電気化学分野のみならず，非電気化学分野をも含めた領域で活躍する学生，研究者，技術者の方々を対象として，電気化学データの解釈法について，基礎から応用にわたる解説を試みた．

電気化学データを解釈するうえでの第一の重要なステップのひとつとして，定常電流-電位曲線を理解することが挙げられる．その意味で，まず，定常反応速度に対する律速段階反応速度の逆数和の概念を用いて，定常電流-電位曲線の理論を大局的にまとめた．さらに，使用頻度が比較的高いサイクリックボルタンメトリー（CV 法）の解釈に重点をおいて記述した．残念ながら，このサイクリックボルタモグラム（CV 波）をどのように解釈したらよいのかという問いに対して，確定的な答えはない．ひとつひとつのシグナルの意味を根本から理解するよう心掛けるほか道がないのである．そうした理解の原点として基礎から記述することを心掛けたため，数式が多くなっている．そのような事情もあり，空海が難解な密教仏典を理解しやすくするために曼荼羅（まんだら）を創作した思いに少しでも倣うつもりで，図を多用し数式の理解を助けるよう心掛けた．また，本書では，多くの電気化学関連テキストの記載に共通している「電気化学関係者の常識」ともいえる事項のなかで，いくつかの重大な間違いを指摘し，詳しい説明をつけて正しい記述に改めた．読者にとって本書が，今後の電気化学測定の理解を深めるターニングポイントとなることを願っている．さらに，既刊の書物ではほとんど触れられていない，吸着分子間に相互作用のある系や，支持電解質濃度が低い反応系での CV 波の特徴等についても詳しく述べた．

ここで述べる特徴的な現象は，日常の測定で頻繁に遭遇するものであり，基礎電気化学分野の研究者だけでなく，電池系や電解系の応用電気化学研究者にとっても，これらの話題は非常に有意義なものになると信じている．とはいえ，遭遇する反応系には無限のパターンがあり，それらすべてについて解説するには限界がある．そこで，いくつかの典型的な系の CV 波を対象として，それらをシミュレーションするための Fortran プログラムを示すことも本書の特徴のひとつとした．読者がそのプログラムを独自に書き換え，対象とするケースに沿ったシミュレーションを実現していただければ幸いである．

最後に，本書の出版にあたり，小島敏照氏および内山亮子氏をはじめとする裳華房の方々に大変お世話になりました．心より謝意を表します．また，本書の分野で第一人者である信州大学理学部 巽 広輔 先生には，極めてご多忙のなか丁寧にご査読いただき，多くの貴重なコメントを頂戴しました．著者一同この場を借りて御礼申し上げます．

2025 年 9 月

著者一同