

電子・物理工学専攻

201130104

出村 郷志

博士(工学)

指導教官 小林 伸彦

副指導教官 高野 義彦

電気化学法による超伝導 FeSe の合成

1、研究背景

現在高磁場を利用した装置が開発され、様々な分野で活躍している。例えば、医療用機器の MRI や、リニアモーターカー、風力発電の風車が有名である。これらの装置は、これまでにない小型で、均一かつ強力な磁場を簡単に発生可能な超伝導電磁マグネットの発明により実現された。そのため、超伝導電磁マグネットの普及はこれからの社会発展を支えるための重要な課題の 1 つである。このマグネットには、損失なく大量の電流を流すことが出来る超伝導線材により作製された電磁コイルが使用されている。そのために、高磁場下で特性の良い超伝導線材の安価な生産法の開発に注目が集まっている。

超伝導電磁マグネットに使用される超伝導線材の候補として、現在応用化が進んでいる銅酸化物高温超伝導体の Y 系と Bi 系のテープ線材が挙げられる。どちらも液体窒素温度以上の超伝導転移温度(以下 T_c)を持ち、Nb 合金系を用いた線材よりも高い温度での利用が可能であり、実用化が期待されている。しかし、このテープ線材の作製には以下の課題が挙げられる。銅酸化物高温超伝導体は結晶の異方性が高いために、結晶の配向を厳密に制御しなければ、磁場中で安定的に電流を流せない。そのため、これらのテープ線材の作製には大掛かりな装置や、結晶配向のための複雑な工程が必要とされ、費用がかかり、大量生産が難しい。この課題を解決すべく、我々は超伝導線材の新規作製法の開発による、超伝導線材生産工程の簡単化・低コスト化を目指し研究を行ってきた。

上記の課題を受け、我々は電気化学法を用いた超伝導体の合成に着目した。電気化学法は、原料を溶かした溶液に電極を浸して電圧を印加するだけで、負極表面に試料が堆積する非常に簡単な合成法である(図 1-1)。そのため巨大な装置がいらず、安価に大量の試料を合成できる。さらに、連続的に金属線を溶液に送り込めば、次々と試料が堆積するので、理想的には一工程で超伝導線材が連続的に作製可能である。これにより、超伝導線材生

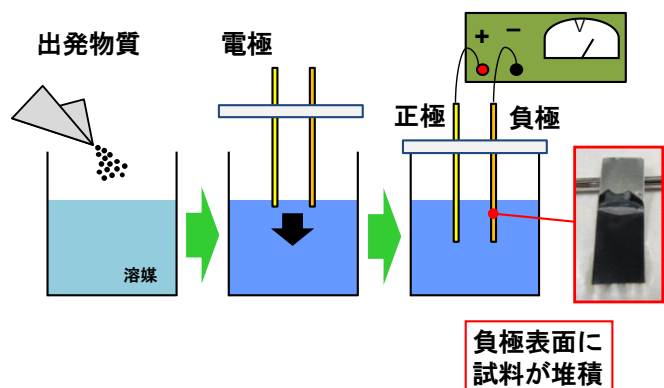


図 1-1 電気化学合成法の模式図

産の低コスト化が期待できる。

次に線材に用いる超伝導体として、鉄系超伝導体鉄セレン(FeSe)に着目した。FeSeは正方晶系の単純な結晶構造を有していることから結晶の異方性が低く、超伝導が壊れる磁場である上部臨界磁場 H_{c2} が約 38 T と非常に高い。また、銅酸化物によく使用されている貴金属を用いないことから、材料費が非常に安価である。さらに、原料の Fe と Se は電気化学的に堆積させ易い元素である。問題点は、8 K という T_c の低さである。しかし、Se の一部を Te で置換したり、層間にアルカリ金属やイオンを挟むことで最大約 40 K までの T_c の上昇が報告されている。また、FeSe は圧力に非常に敏感なため、結晶への応力印加でも T_c が上昇する。実際に、FeSe を単結晶基板上へ配向成長させた薄膜において、 T_c が上昇するという報告がある。そのため、配向させた金属又は単結晶基板上への超伝導体 FeSe の電気化学堆積は、通常より高い T_c を持つ超伝導 FeSe 線材への応用も期待でき、非常に興味深い。以上から、超伝導 FeSe を用いることで、将来的に磁場に強く約 40 K の T_c を持つ超伝導線材の作製が期待できる。

そのため、単純な装置で試料を大量合成できる電気化学法を用い、強磁場下でも特性が高く、安価な鉄系超伝導体 FeSe の線材作製法の確立を目指す。しかし、これまでに超伝導体 FeSe の電気化学合成の報告はない。そこで、電気化学法による超伝導 FeSe の合成を目標に研究を行った。その後、作製した試料の線材応用を目指し、試料の質の向上に関する研究を行った。

2、実験方法

2-1 電気化学合成

電気化学合成は三電極法により行われた。作用電極には主に鉄基板を使用した。また、鉄以外の単金属基板や単結晶基板も使用した。対電極には白金基板、また参照電極には Ag/AgCl 電極を使用した。このセルを用い、サイクリックボルタンメトリー測定や定電圧測定を行った。

2-2 真空封入及び焼成

電気化学的に試料を堆積した基板に対しアニール処理を行うことで、膜質の向上を試みた。その際、真空引きした石英管に封入した状態で試料の焼成を行った。真空封入は、水素・酸素混合ガスバーナーでネッキングし、ロータリーポンプで 15 分間真空引き (6×10^{-1} Pa 程度の真空度) した後に、封じ切りをした。

2-3 物性測定

得られた試料の相同定や結晶性を評価するために、粉末 X 線回折測定を行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて試料の微細な形状観察や組成評価を行った。超伝導特性は、超伝導量子干渉素子(SQUID)を利用した磁気特性測定装置を用いて評価した。また、物理特性測定装置(PPMS)を使用し、得られた試料の電気抵抗率測定を行った。

2-4 実験の流れ

今回の研究では大きく分けて次の二つのことを行った。1つ目は“超伝導 FeSe を電気化学的に合成出来る溶液の開発と堆積条件の探索”である。2つ目は、線材応用のために、“作製した試料の質

の向上”を試みた。以下に、これらの詳細を述べる。

1、超伝導 FeSe を電気化学合成出来る溶液の開発と堆積条件の探索

電気化学合成法の実験パラメータが非常に多いことから、図 2-1 に示したフローチャートに従って実験を行い、溶液の開発と超伝導 FeSe の堆積条件の探索を行った。

実験 1：溶液①を用いた FeSe の堆積条件の探索

始めに、溶液①に用いる出発物質には $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と SeO_2 を使用し、pH 調整剤には 100 倍希釈した硝酸を使用することとした。これに対し、溶液の Fe/Se 濃度比を実験的に決定した。決定された濃度比で準備された溶液を溶液①とする。この溶液の作製温度と作製電圧、溶液の pH を制御し、堆積した試料について調査した。また、正方晶 FeSe が最もよく堆積する条件で合成された試料に対し、超伝導特性評価を行った。次に、更に質の良い超伝導 FeSe を堆積するために、実験 2-5 を通して溶液の改良を行った。

実験 2：溶液の伝導度の向上

堆積する試料の量を増やすために、溶液の伝導度の向上を図り、伝導塩の添加を試みた。伝導塩には硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)を選択した。0~0.10 M まで Na_2SO_4 を添加した溶液を用いて、FeSe の電気化学合成を行い、堆積する試料への影響を調べた。

実験 3：pH 調整剤の選定

溶液①には硝酸を使用していたが、 Na_2SO_4 を伝導塩として添加することを考え、硫酸を使用した FeSe の電気化学合成を試み、堆積試料への影響を調べた。

実験 4：Fe の出発物質の選定

これまでに Fe 源には、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を使用してきた。しかし、Se 源と比べて、水に簡単に溶解し、比較的扱いやすい Fe 化合物の種類は多い。そのため、それらの中で正方晶 FeSe の堆積に最適な試薬がないかを探索した。使用した Fe 化合物は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ である。 SeO_2 を溶かした溶液にこれらの試薬を加えたとき、沈殿物が出ないものを選択し、それを用いて FeSe の電気化学合成を行い、堆積試料への影響を調べた。

実験 5：溶液の濃度変化の抑制

溶液①の濃度は Fe と Se がそれぞれ 0.01 M と 0.005 M であるが、均一に試料を堆積させるためには、溶液中の Fe・Se 濃度がほとんど変化しないことが重要である。そのため、Fe と Se の濃度比は

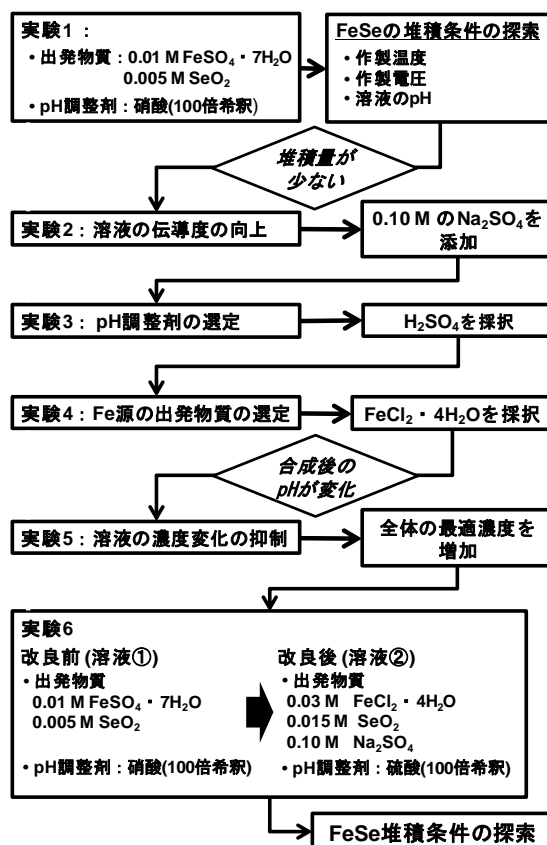


図 2-1 実験方法のフローチャート

変えずに、全体の濃度を高くした溶液を準備し、それらの溶液を用いて電気化学合成を試みた。

以上の実験 2~5 を通して、溶液の改良を行った。それぞれ、作製電圧や溶液の pH を制御し、得られた試料の XRD 測定を行うことで、正方晶 FeSe が堆積し易くなる条件を採択した。この結果、改良された溶液を溶液②とする。

実験 6：溶液②での堆積条件の探索

溶液②を使用し、作製温度と作製電圧、溶液の pH を制御して電気化学合成を行い、堆積した試料を調査した。また、正方晶 FeSe が最もよく堆積する条件で合成された試料に対し、超伝導特性評価を行った。

2、作製した試料の質の向上

次に、超伝導線材への応用を目指し、“作製した試料の質の向上”に関する研究を行った。使用する負極板の変更や様々な温度での試料のアニール処理を行うことにより、試料の質をさらに向上させ、電気化学合成した試料の超伝導線材への応用を試みる。

3、実験結果

3-1、超伝導 FeSe を電気化学合成出来る溶液の開発と堆積条件の探索

実験 1：溶液①での堆積条件の探索

初めに、溶液①に使用する出発物質の濃度比を決定する。0.01 M (=mol/l)の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に対しての SeO_2 の濃度を 0.001 M から 0.1 M まで変化させた溶液を用いて電気化学合成を行い、正方晶 FeSe が堆積する濃度比を探索した。その結果、0.01M の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に対し 0.0025、0.005、0.01 M の SeO_2 を溶かした溶液で正方晶 FeSe が堆積した。そのため、中間の 0.005 M の SeO_2 を溶かした溶液で最適条件の探索を行う。よって、“0.01M の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に対し 0.005 M の SeO_2 を溶かした溶液”を“溶液①”とした。

次に、溶液①を使用し、作製温度と作製電圧、溶液の pH を変化させて電気化学合成を行い、正方晶 FeSe を堆積させるのに適した条件を探索した。作製温度は、室温よりも高くなると正方晶 FeSe の XRD ピークが消失するため、室温での合成が好ましいことが分かった。次に、作製電圧と溶液の pH を変化させたときの結果を述べる。

まず、サイクリックボルタンメトリー測定の結果を図 3-1 に示す。これは、二電極間の電圧を変化させたときの電流値を測定する実験である。還元反応により試料が極板上へ堆積することから、作用電極の電圧を 0 V から -2.5 V まで負の方向へ掃引した。その結果、約 -1.75 V で異常を観測した。そのため、この電圧を中心に -1.00 V、

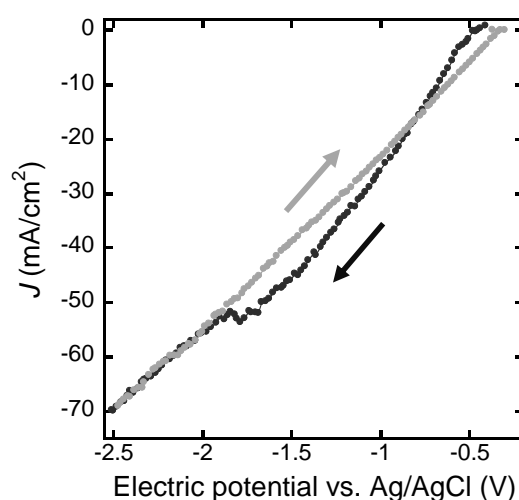


図 3-1 サイクリックボルタンメトリー測定結果

-1.50 V、-1.75 V、-2.00 V、-2.50V でそれぞれ電気化学合成を一時間行った。

図 3-2 に、各電圧で合成した試料の EDX による組成分析結果を示す。-1.00 V の電圧の場合、試料のほとんどが Se で占められていることが分かる。電圧を更に減少させていくと、Se 組成が急激に減少し、Se がわずかに過剰ではあるが Fe/Se \sim 1 の組成の試料が堆積する。-2.00 V までは、Fe/Se \sim 1 程度の組成を持つ試料が堆積し、-2.5 V になると Se の組成が少し上昇する。次に、各電圧で堆積させた試料の XRD 測定結果を図 3-3 に示す。-1.00V では六方晶の Se が主に堆積している。-1.50V 以下の電圧値では少量の六方晶 FeSe を含むものの全ての電圧値において正方晶 FeSe が堆積することが分かった。-2.50 V と高い電圧値では FeSe のピークが消失し始めていることが分かる。また、各電圧の正方晶 FeSe のピークは非常にブロードであり、結晶性があまり良くないと考えられる。この中でも、-1.75 V の試料が最も六方晶 FeSe の XRD ピークが小さく、はっきりとした正方晶 FeSe のピークを持つため、-1.75 V に電圧を固定し、溶液の pH を変化させたときの影響を調べた。

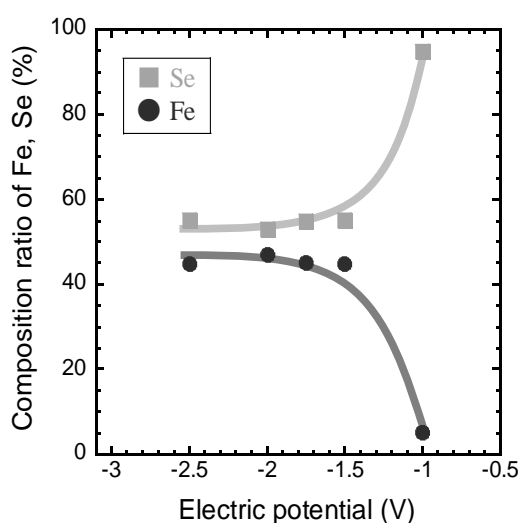


図 3-2 各電圧で合成した試料の組成分析結果

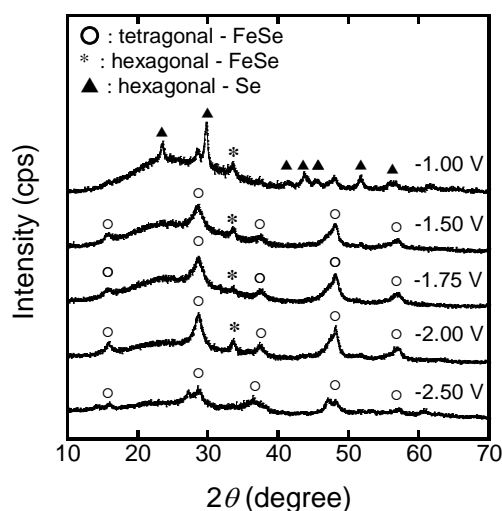


図 3-3 各電圧で合成した試料の XRD 測定結果

図 3-4 に各 pH で合成した試料の組成分析結果を示す。このとき、作製電圧は-1.75 V で固定し、pH 調整剤には 100 倍希釈した硝酸を用いた。pH を減少させると Se の組成比が減少し、一方で Fe の組成比が上昇するような振舞いが観測できた。これにより、pH によっても試料の組成比を制御出来ることが分かる。図 3-5 に各 pH で堆積させた試料の XRD 測定結果を示す。pH 調整剤を入れない状態では、溶液の pH は 2.9 程度であり、ブロードな正方晶 FeSe のピークが観測出来る。pH 調整剤を使用し、pH を減少させていくと、正方晶 FeSe のピークがシャープになり、pH 2.3 の時、最もシャープな FeSe ピークを持つ試料が得られる。更に pH を減少させていくと、何れのピークも観測出来なくなる。また、pH を減少させることで六方晶 FeSe のピークも消失することが分かった。これにより、pH と正方晶 FeSe の試料の質の間には相関があることが示唆される。また、この溶液の条件では pH 2.3 の時に最も強い FeSe ピークが得られた。

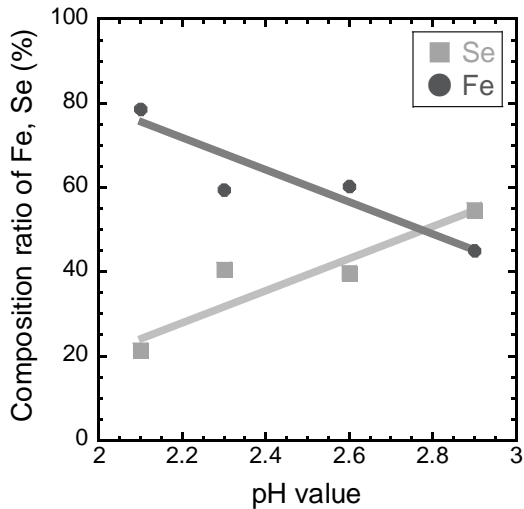


図 3-4 各 pH で合成した試料の組成分析結果

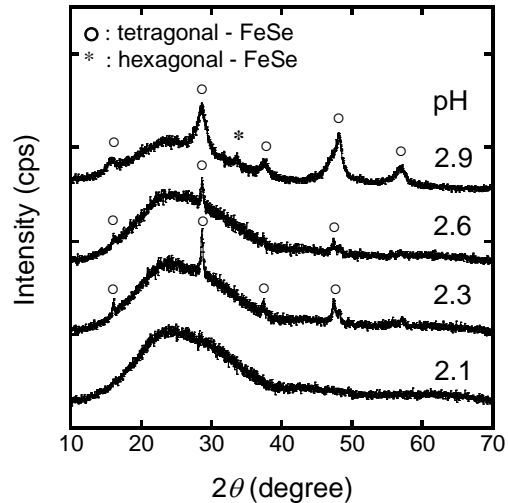


図 3-5 各 pH で合成した試料の XRD 測定結果

次に最もシャープな FeSe ピークを示す、-1.75 V、pH 2.3 の条件で堆積させた試料の超伝導特性を評価した。磁場中で冷却した磁化率測定結果を図 3-6 に示す。磁化率測定は、試料を堆積させた基板ごとに行った。その結果、15 K から 4 K 付近まで温度に依存しない一定値を示すが、約 3.5 K で非常にシャープな超伝導転移を示した。全体が正の値を示したのは、Fe 基板ごと測定したため、Fe の磁化を観測していると考えられる。

以上より、電気化学法を用いて超伝導を示す正方晶 FeSe の合成に世界で初めて成功した。pH を低下させることで比較的結晶性が良く、超伝導を示す FeSe が堆積出来た理由を考察する。pH 調整剤の添加による pH の低下は、溶液の伝導度の上昇を促すと考えられる。pH 調整剤として加えた硝酸は溶液中で硝酸イオンと水素イオンに分解する。硝酸イオンはイオン化傾向が大きく、電圧を印加してもガスとして発生しない。それにより、この硝酸イオンがイオン伝導を担うことで、溶液の伝導性が上昇したと考えられる。そのため、溶液の伝導性は正方晶 FeSe の堆積し易さとの間に相関があると推測できる。

次に、更に質の良い超伝導 FeSe の電気化学合成を試みる。今回観測された超伝導転移温度は、一般的に固相反応法を用いて合成されるバルクの超伝導 FeSe の超伝導転移温度の 8 K よりも低い。また、試料の堆積量も非常に少なく、作製電圧が高いために、水の電気分解も同時に起きており、FeSe の電気化学反応が主になっていない可能性がある。以上の推測から、溶液の改良を行う。

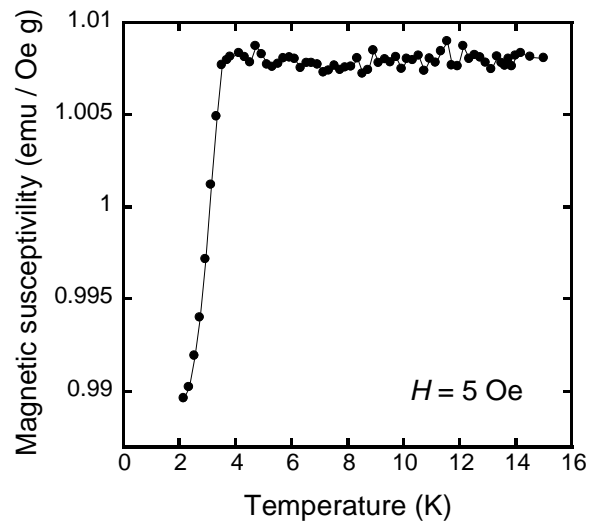


図 3-6 -1.75 V、pH 2.3 の条件で堆積した試料の磁化率測定結果

実験 2：溶液の伝導度の向上

伝導塩として Na_2SO_4 を添加することを考えた。この物質は、水によく溶解し、 Na^+ イオンと SO_4^{2-} イオンに解離する。これらのイオンは析出電圧値が非常に高く、試料の電気化学合成を阻害することはないと考えられる。また、 SO_4^{2-} イオンは、マイナス二価であるため、溶液中に存在する Fe イオンが二価で安定に存在し易くする効果を期待できる。そのため、正方晶 FeSe の電気化学合成に適した伝導塩であると考えられる。0 ~ 0.20 M の Na_2SO_4 を添加した溶液で電気化学合成をした結果、0.10 M の Na_2SO_4 を添加することで、実験 1 で得られた試料よりも強度の強い XRD ピークを持つ正方晶 FeSe が得られた。

実験 3：pH 調整剤の選定

これまでは硝酸を pH 調整剤として使用してきたが、伝導塩として Na_2SO_4 を使用することを考慮し、硫酸を使用した合成を試みた。その結果、硝酸を用いた時よりも強度の強い正方晶 FeSe の XRD ピークを持つ試料の合成に成功した。

実験 4：Fe 源の出発物質の選定

まず、Fe 化合物である $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を SeO_2 を溶かした溶液に加えたとき、沈殿物が出るかを調査した。その結果、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のみ析出物が出なかった。そのため、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使用し、正方晶 FeSe の合成を試みたところ、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を使用した試料よりも正方晶 FeSe の XRD ピーク強度が強い試料が得られた。

実験 5：溶液の濃度変化の抑制

電気化学合成前後での溶液の濃度を大きく変化させないため、Fe と Se の濃度比は変えずに、全体の濃度を増加させた溶液による電気化学合成を行った。その結果、0.03 M の Fe に対し、0.015 M の Se を溶かした溶液を用いることで、これまでに得られた試料よりも格段に強い XRD ピークを持つ正方晶 FeSe を得られた。

最終的に、溶液②として

- 出発物質：0.03 M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.015 M SeO_2 、0.10 M Na_2SO_4 を蒸留水に溶かした溶液
- pH 調整剤：100 倍希釈した硫酸

を使用することとした。

実験 6：溶液②での最適条件探索

溶液②を使用して超伝導 FeSe の電気化学合成を試みた。まず、作製電圧を見積もるためにサイクリックボルタンメトリー測定を行った。図 3-7 にその結果を示す。負の方向への電圧掃引結果では、0 V から -1.0 V へ掃引すると、電流値は徐々に減少していき、-1.0 V 付近で急激な減少が見られた。-1.0 V から -1.4 V まで急激に電流が減少した後、-1.7 V まで一定値を持つような振舞いを示した。その後、-2.0 V 以上では線形に電流値が減少した。-3.0 V からの正の掃引では、負の掃引結果と同様の振舞いを示した。ここで、-1.0 V での急激な電流値の減少に関して調べるため、この電圧値付近の -0.7 V、-0.8 V、-0.9 V、-1.0 V、-1.1 V で一時間の電気化学合成を行い、組成分析と相同定を行った。

図 3-8 に各電圧で堆積された試料の組成分析結果を示す。電圧を減少させると Se 組成が減少し、一方で Fe 組成が上昇する振舞いを観測した。これは、作製電圧により試料の Fe と Se 組成比を制御できることを示す。図 3-9 に各電圧で堆積させた試料の XRD 測定結果を示す。-0.7 V、-0.8 V では、六方晶 Se が主相として観測された。一方で、-0.9 V から -1.1 V では正方晶 FeSe の XRD ピークのみが出現し、-0.9 V の時に最も強い FeSe ピークを観測した。以上から、Fe/Se~1 の組成を持つ試料を堆積出来る -0.9 V の作製電圧値が、最も結晶性の良い FeSe が得られる条件だとわかった。得られた試料の FeSe ピークは実験 2 で得られた試料よりも格段に強く、その電圧値は溶液①の時の -1.75 V に比べ、非常に低いことがわかった。次に、電圧を -0.9 V に固定し、溶液の pH 依存性を調べた。

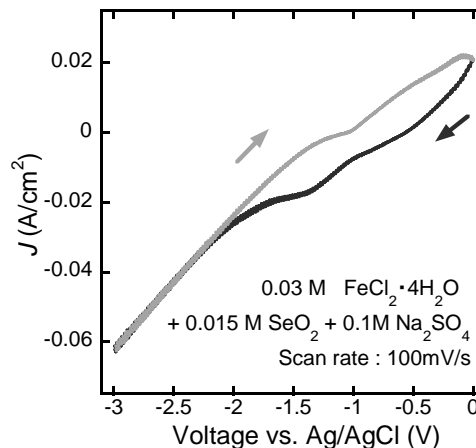


図 3-7 サイクリックボルタンメトリー測定結果

得られた試料の FeSe ピークは実験 2 で得られた試料よりも格段に強く、その電圧値は溶液①の時の -1.75 V に比べ、非常に低いことがわかった。次に、電圧を -0.9 V に固定し、溶液の pH 依存性を調べた。

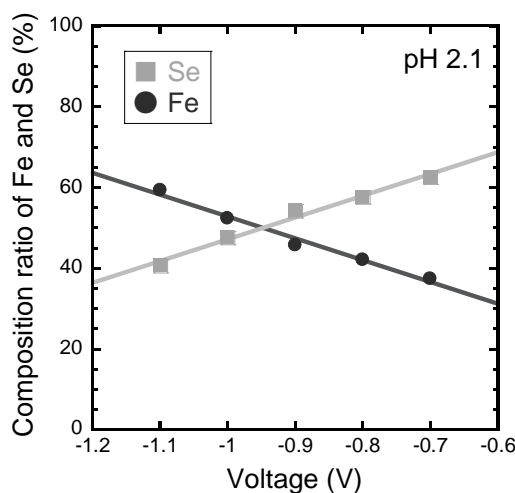


図 3-8 各電圧で合成した試料の組成分析結果

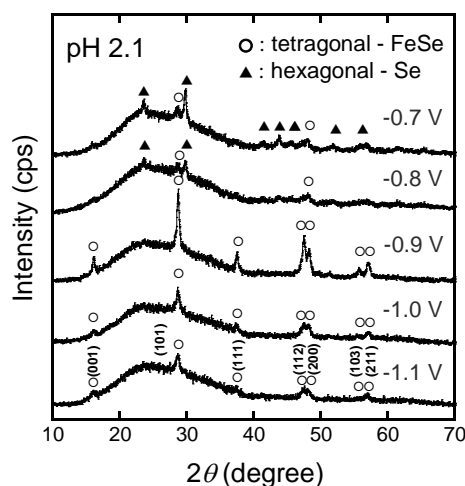


図 3-9 各電圧で合成した試料の XRD 測定結果

図 3-10 に各 pH で堆積させた試料の組成分析結果を示す。pH を減少させると Se の組成は減少し、一方で Fe の組成は上昇した。これにより、この溶液でも、pH によって試料組成比が制御できることが分かった。また、図 3-11 にこれらの試料の XRD 測定結果を示す。正方晶 FeSe ピークは pH 2.2 から pH 2.1 に減少させると強くなり、pH 2.0 では全く観測できなかった。これらの結果から、Fe/Se ~1 の組成を持つ試料を堆積出来る pH 2.1 の pH 値が、最も結晶性の良い FeSe が得られる条件だとわかった。電圧依存性の結果を考慮すると、溶液②では作製電圧が -0.9 V、溶液の pH が 2.1 の時に、最も強い FeSe の XRD ピークを持つ試料が堆積出来ることがわかった。この試料の超伝導特性を評価するため、磁化率測定を行った。

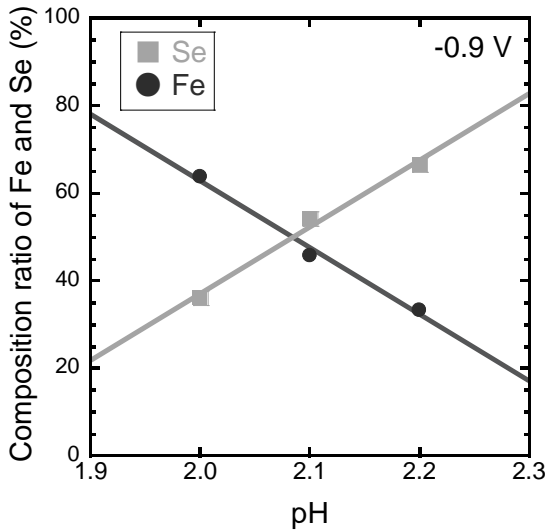


図 3-10 各 pH で合成した試料の組成分析結果

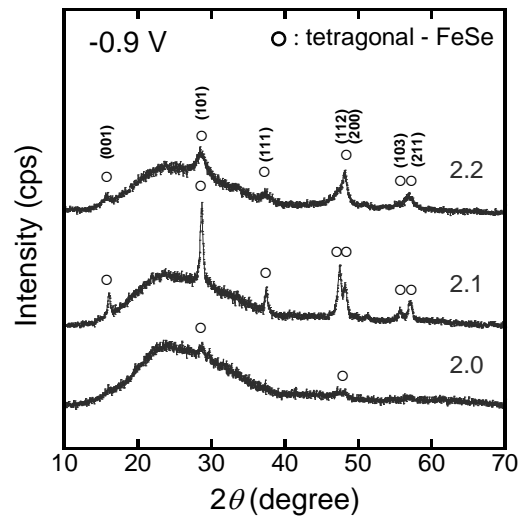


図 3-11 各 pH で合成した試料の XRD 測定結果

図 3-12 に Fe/Se \sim 1 の組成を持つ試料が得られる -0.9 V、pH 2.1 の条件で堆積させた試料の磁化率測定結果を示す。14 K \sim 8 K までは、温度の減少と共に磁化率が上昇する振舞いが見られたが、8.1 K 付近から磁化率が減少する転移が観測できた。この転移は、バルクの FeSe の超伝導転移温度とほぼ一致することから、電気化学法によりバルクの超伝導転移温度を持つ FeSe の合成に成功した。

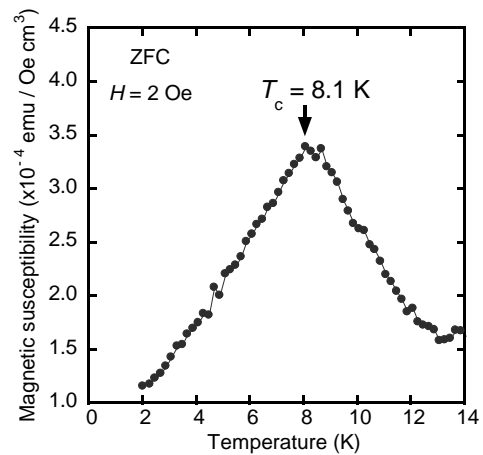


図 3-12 -0.9 V、pH 2.1 の条件で堆積した試料の磁化率測定結果

3-2、作製した試料の質の向上

3-1 の実験により、約 8 K を示す超伝導 FeSe の堆積に成功した。しかし、SEM による表面観察の結果、溶液②の最適条件で得られる試料は粉末状に堆積することがわかった。そのため、電気化学合成直後では、電気抵抗率測定において超伝導転移を観測することが出来なかった。線材応用を考慮した場合、膜形状で堆積させることが好ましい。そこで、試料の膜質をさらに向上させるため、堆積させる負極の変更やアニール処理を試みた。

電気化学合成法は、導電性のある基板上なら試料を堆積することが可能である。そのため、負極を Fe 以外の様々な単金属基板や単結晶基板に変更して電気化学合成を行い、試料の膜質向上を目指す。単金属基板には、Cu、Zn、Ni、Ag、In、Al、Mo、Co 基板を使用した。また、FeSe は圧力に非常に敏感なため、配向基板に堆積させることで結晶に応力がかかり、 T_c が上昇する可能性がある。そのため、銅酸化物超伝導テープ線材の下地に使われている RABiTs 基板(Ni の(111)面を配向

させた基板)や、1%Nb をドープした SrTiO₃(STO)の単結晶基板((001)面に配向)を負極に使用し、堆積を試みた。図 3-13 に堆積した試料の XRD 測定結果を示す。この結果から、上記に記載した全ての基板上へ正方晶 FeSe が堆積出来ることがわかった。一方で、膜質自体は粉末状のままであることや、Cu や Ag などは溶液の Se と反応し Se 化合物を作ることがわかった。そのため、膜質の向上には、更なる手段が必要である。

次に、極板に堆積させた試料のアニール処理を行い、膜質の向上を試みた。Fe 極板に堆積した試料を真空封管した石英管を、様々な温度でアニールした。図 3-14 に 800°C でアニールした試料の電気抵抗率測定結果を示す。800°C でアニール処理を行うことで、FeSe の XRD ピークが最も強くなり、電気抵抗率測定において約 5 K でゼロ抵抗を示す試料を得ることに成功した。

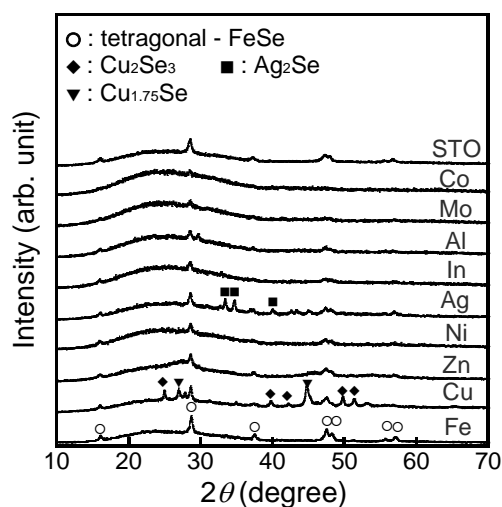


図 3-13 各基板で合成した試料の XRD 測定結果

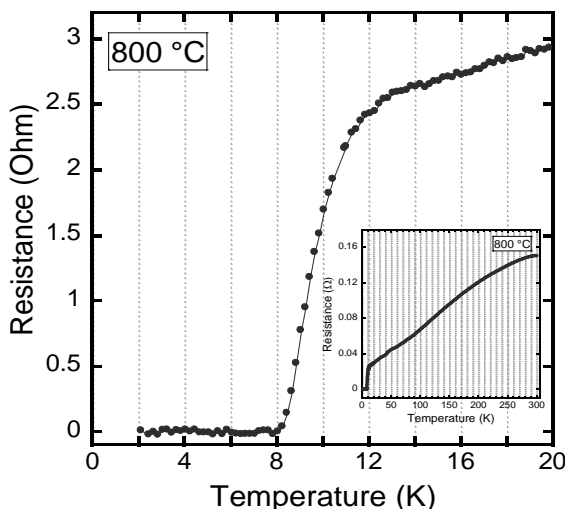


図 3-14 800°C でアニール処理した試料の電気抵抗率測定結果

4. 結論

今回、超伝導電磁マグネットのための高磁場に強い超伝導線材の安価な作製法の開発を目指して、超伝導 FeSe の電気化学合成に着目し、研究を行った。溶液②(0.03 M の FeCl₂・4H₂O、0.015 M の SeO₂、0.10 M の Na₂SO₄を蒸留水に溶かした溶液)を使用し、作製電圧や溶液の pH を制御することで、バルクの超伝導 FeSe と同様の T_c ~ 8 K を示す試料を電気化学的に合成出来た。これにより、超伝導 FeSe を堆積出来る溶液とその堆積条件を明らかにした。次に線材への応用化に向けて、堆積基板の変更やアニール処理を行うことで、作製した試料の質の向上を試みた。堆積基板を変更した実験では、単金属基板や単結晶基板などの様々な基板に FeSe を電気化学的に堆積出来たが、膜質は改善されなかった。一方、電気化学的に試料を堆積させた基板をアニールすることで、ゼロ抵抗を示す試料の作製に成功した。以上の成果から、超伝導 FeSe 線材を電気化学的に作製し、線材応用するための基礎の確立が出来た。そのため、この研究を更に応用・発展させることで、安価な超伝導線材の生産法を確立し、それにより作製された超伝導電磁マグネットを普及させ、超伝導を利用した環境にやさしいクリーンな社会の実現に貢献していきたい。