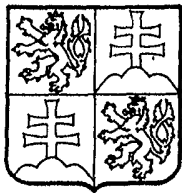


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 392

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁴
C 01 F 11/02

(21) PV 7856-88.G

(22) Přihlášeno 30 11 88

(40) Zveřejněno 14 11 89

(45) Vydáno 17 05 91

(75) Autor vynálezu STÁVEK JIŘÍ ing. CSc., KOBYLÍ NA MORAVĚ,
HANSLÍK TOMÁŠ ing. CSc.,
ZAPLETAL VLADIMÍR ing. DrSc., PRAHA

(54)

Způsob přípravy vysokoteplotního supravodiče

(57) Řešení se týká přípravy chemického
prekurzoru vysokoteplotního supravodiče
řízenou krystalizací srážením za přítom-
nosti hydrofilního koloidu. Tento způsob
přípravy umožňuje nanášet tenké i silné
vrstvy supravodiče a vytvářet kompaktní
tělesa nebo prášek supravodiče.

Vynález se týká způsobu přípravy vysokoteplotních supravodičů typu A-B-Cu-O řízenou krystalizací srážením z roztoku, kde A představuje kation v oxidačním stupni 3^+ s velikostí iontového poloměru v intervalu 0,080 až 0,120 nm, popř. libovolnou kombinaci takových iontů, a B představuje ion vápenatý, strontnatý nebo barnatý, popř. libovolnou kombinaci těchto iontů.

Vysokoteplotní supravodiče o kritických teplotách vyšších, než je teplota varu kapalného dusíku, nabízejí širokou škálu aplikací v technické praxi. Pro jejich praktické využití je nezbytné zvládnout definovaný způsob jejich přípravy, kdy je potřebné získat supravodivé materiály nejenom s požadovanou kritickou teplotou T_c , ale i s potřebnou kritickou hustotou proudu J_c .

V publikované literatuře lze najít řadu způsobů přípravy vysokoteplotních supravodičů, které se mohou principiálně rozdělit na přípravu v malém měřítku a přípravu ve velkém měřítku. Protože literatura o přípravě vysokoteplotních supravodičů je velmi obsáhlá, bude účelné pro snazší orientaci rozřadit způsoby přípravy vysokoteplotních supravodičů podle jejich principu. Takové rozdělení způsobů přípravy vysokoteplotních supravodičů uvádí tabulka I.

Pro praktické aplikace je potřebné zvládnout přípravu různých tvarů vysokoteplotních supravodičů: pásy, dráty, tenké a silné vrstvy a jejich nanášení na různé podložky, kompaktní tělesa a pod. Ačkoliv tímto problémem se zabývá obrovský počet publikovaných prací, zveřejňovaných v řadě odborných časopisů, ve sbornících symposií a kongresů či v patentových přihláškách, ukazuje se velmi obtížné optimalizovat dosud známé způsoby přípravy tak, aby byly připravovány vysokoteplotní supravodiče s vysokou kritickou hustotou proudu. To se obzvláště týká způsobů přípravy vysokoteplotních supravodičů ve velkém měřítku (viz tabulka I).

Tabulka I

Způsoby přípravy vysokoteplotních supravodičů

Metody malého měřítku

Nanášení tenkých vrstev

účinnými ionty

reaktivními elektrony

Napařování

dvojitým iontovým svazkem

magnetronové

reaktivní

ve velmi vysokém vakuu

Napařování

tepelné

laserové odpařování

elektronovým paprskem

výbojem

epitaxie molekulárním svazkem

epitaxie tuhá fáze/pára/kapalina

Organokovová vrstva

nanášení z par organokovů

Prekurzory

z vrstvy polymerního prekurzoru

Vytváření obrazců

fotolitografie

leptání iontovým svazkem či laserem

obrábění iontovým svazkem

implantace iontů

iontovou plazmou

sítotiskem

litografie elektronovým paprskem

Monokrystaly**z tavenin****Metody velkého měřítka****Povlaky**

nanášení z par chemikálií
tepelné rozprašování
elektrochemické nanášení

Výroba prášku

reakce v pevné fázi
sol - gel
chemické prekurzory

Zhutňování prášků

lisování za horka
izostatické lisování za horka
kování slinok
rychlé zhutňování
dynamické přechování
protlačování, lití z březky
tažení vlákna, plátování

Cílem vynálezu je nalézt způsob přípravy vysokoteplotních supravodičů, který by umožnil vytvářet tenké i silné vrstvy, jejich nanášení na různé substráty, vytvářet pásy či kompaktní supravodiče, a současně zajistit relativně vysokou kritickou hustotu proudu takového supravodiče.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy chemického prekurzoru vysokoteplotních supravodičů řízenou krystalizací srážení z roztoku za přítomnosti ochranného koloidního prostředí. Funkcí ochranného koloidního prostředí je:

1. přispět ke vzniku chemického prekurzoru vysokoteplotního supravodiče s relativně úzkou distribuční funkcí velikostí částic,
2. zabezpečit oddělení suspenze chemického prekurzoru vysokoteplotního supravodiče od roztoku,
3. zabezpečit vytvoření požadovaného tvaru vysokoteplotního supravodiče: polev tenké či silné vrstvy, vytvarování do požadovaného kompaktního tvaru.

Možnosti a způsob využití předkládaného vynálezu budou podrobně popsány v dalším textu a v příkladech.

Řízená krystalizace srážení umožňuje připravit soubory koloidních částic s těmito vlastnostmi:

1. úzká distribuce velikostí částic,
2. stejný koncentrační profil v objemu každé částice,
3. stejný stav na povrchu všech částic (morfologie částic, epitaxie).

Příprava souborů monodisperzních částic s uvedenými vlastnostmi má významnou úlohu ve výrobě katalyzátorů, progresivní keramiky, pigmentů, farmak, fotografických emulzí, nosičů magnetického záznamu a pod. Při přípravě progresivní keramiky získávání monodisperzních částic umožňuje vytvářet keramické materiály s některými výhodnějšími vlastnostmi: vyšší specifická hustota, tvrdost, tažnost atd.

Pro získání souborů částic s úzkou distribuční funkcí velikostí řízenou krystalizací srážení je potřebné vést proces tak, aby byly splněny následující podmínky:

1. oddělení fáze nukleace od fáze růstu,
2. zabránění koagulaci,
3. výběr růstového modelu vedoucího k monodisperznímu souboru částic,
4. potlačení Ostwaldova zrání,
5. způsob přítoku monomeru do systému,
6. homogenní promíchávání.

Uvedené požadavky přípravy monodisperzních částic lze vyplnit způsobem řízené krystalizace srážením. Tento způsob spočívá v tom, že dvěma či více proudy do krystalizátoru přitékají reaktanty za kontrolovaných podmínek, jako jsou: rychlost a složení reaktantů přitékajících do krystalizátoru, koncentrace srážených iontů v krystalizátoru, teplota, pH, koncentrace a typ rozpouštědel, koncentrace a typ modifikátorů růstu, koncentrace a typ ochranného koloidního prostředí atd.

Důležitý je výběr reaktantů, jejichž reakcí se má připravit chemický prekurzor vysokoteplotního supravodiče. Složení kationtů je dáno požadovaným typem vysokoteplotního supravodiče, jehož chemický prekurzor se má připravit. Na výběr vhodného aniontu se klade podmínka, aby s přitékajícími kationty do krystalizátoru vytvářel málorozpustnou sloučeninu. Za málorozpustnou sloučeninu v daném případě lze považovat sloučeninu, jejíž součin rozpustnosti má hodnotu vyšší než $pK_s > 6.0$. Uvedené podmínce vyhovuje řada aniontů, jež mohou být s výhodou použity k danému účelu. Z důležitých aniontů pro uvedenou metodu lze uvést tyto anionty: uhličitán, šťavelan a 8-hydroxychinolin.

Přítok reaktantů do krystalizátoru a reakční podmínky v krystalizátoru jsou voleny tak, aby po určité době byla ukončena nukleace (tj. tvorba stabilně rostoucích nukleí) a aby v další fázi veškerý přítok reaktantů sloužil pouze k růstu konstantního počtu stabilních nukleí. Tímto způsobem se oddělí fáze nukleace od fáze růstové.

Aby se zabránilo koagulaci částic je potřebné stabilizovat lyofóbní koloidní částice srážením za přítomnosti ochranného koloidního prostředí, jako třeba jsou: lyofilní polymery, povrchově aktivní látky či komplexotvorná činidla, která se adsorbují na povrchu částice. Stabilizační účinnost těchto látek spočívá v odpudivé síle v důsledku Coulombovských odpudivých sil, v osmotickém tlaku a ve sterických zábranách překrývajících se oblastí naadsorbovaných vrstev na individuálních částicích.

Jako vhodný ochranný prostředek se může použít některých z těchto hydrofilních koloidů: deriváty kyseliny polyakrylové, želatiny vyrobené z kostí či kůže zvířat nebo ryb, deriváty želatiny, roubované polymery želatiny s jinými polymery, albumin, kazein, deriváty celulózy, např. hydroxyethylcelulóza, karboxymethylcelulóza, sulfát celulózy, deriváty cukru, deriváty škrobu, různé syntetické hydrofilní vysokomolekulární látky jako polyvinylalkohol a jeho deriváty, poly-N-vinylpyrrolidon, kyselina polymethakrylová a její deriváty, polyakrylamid, polyvinylimidasol, polyvinylpyrazol, polyvinylmethoxazolidon, kopolymery obsahující opakující se jednotky výše uvedených polymerů. Použít lze i další hydrofilní koloidy. V případě želatiny se mohou použít i produkty vzniklé hydrolýzou či štěpením pomocí enzymů, čímž se získají želatiny s nízkou střední molekulovou hmotností.

Ostwaldovu zrání rostoucích krystalů se zabrání tím, že v krystalizátoru se sníží rozpustnost systému. Rozpustnost lze snížit několika způsoby: během srážení se nastaví v krystalizátoru určitý přebytek sráženého aniontu, nastaví se vhodná hodnota pH, povrch krystalu se stabilizuje přidávkou vhodných organických látek, sníží se teplota systému a pod.

Koncentraci srážených iontů v krystalizátoru lze sledovat pomocí iontově-selektivních elektrod v kombinaci s referenční elektrodou a regulací přítoku iontů do krystalizátoru udržovat tuto sledovanou koncentraci na potřebné hodnotě. Stejně tak se sleduje během srážecího děje koncentrace vodíkových iontů pH a nastavuje potřebná hodnota přítokem kyseliny či zásady. Tímto způsobem se velmi efektivně udržuje rozpustnost systému na požadované hodnotě.

Snížení rozpustnosti systému nejenom potlačuje Ostwaldovo zrání, ale ve fázi nukleace hodnota rozpustnosti významně ovlivňuje počet vznikajících nukleí, které potom zůstávají v systému, což zásadně ovlivňuje střední velikost krystalů. Z výroby progresivních keramických materiálů je velmi dobře známo, jak střední velikost částic chemického prekurzoru ovlivňuje průběh a výsledek tepelného zpracování chemického prekurzoru na přípravený keramický materiál. Při přípravě keramických oxidů, např. oxidu hlinitého, oxidu

zirkoničitého, oxidu yttritického atp., se ukázalo, že pro tepelné zpracování chemického prekursoru je vhodná střední velikost částic v oblasti 0,1 μm až 0,5 μm .

Střední velikost částic a stálost vůči Ostwaldovu zrání velmi účinně ovlivní přidavek takových látek, které se adsorbují na povrch částice, popř. se sráženími ionty vytvářejí málorozpustné sloučeniny. Podmínkou výběru a použití potřebných látek pro daný účel je jejich schopnost vytvářet se sráženími ionty málorozpustné sloučeniny. Hodnota součinu rozpustnosti těchto sloučenin by měla být vyšší než $\text{pK}'_s > 7.0$, kde součin rozpustnosti $\text{pK}'_s = -\log K'_s$. Z řady sloučenin vyhovujících této podmínce jsou mnohé z nich známy z analytické chemie, kde se používají pro stanovení uvedených kationtů jako např. 8-hydroxy-chinolin a kupferon.

Jinou možností potlačení účinků Ostwaldova zrání během růstu částic je zvyšující se molární přítok reaktantů do krystalizátoru. Tímto způsobem se jednak urychlí celý srážecí proces, jednak se získá soubor krystalů s úzkou distribuční funkcí velikostí. Rychlost přítoku reaktantů do krystalizátoru nelze zvyšovat libovolně, ale až do tzv. kritické rychlosti přítoku, kdy veškerý přidávaný růstový materiál slouží k růstu již existujících krystalů v krystalizátoru. Podmínkou zvyšujícího se přítoku je tedy nepřekročit určitou hodnotu přesycení, za níž by mohla vzniknout v krystalizátoru nová nuklea, která by pokračovala v růstu.

Velký vliv na rozpustnost systému má jeho teplota. Teplotu srážení lze měnit v širokém rozmezí 1 až 90 $^{\circ}\text{C}$. Volba srážecí teploty závisí na požadovaných vlastnostech připravovaného chemického prekursoru vysokoteplotního supravodiče. Pokud je potřebné snižovat střední velikost částic, je nutné snižovat teplotu systému. Pracovní teplotní rozsah závisí na typu ochranného koloidního prostředí, které v daném teplotním intervalu nestrácí své ochranné koloidní účinky. Např. želatina, vyrobená z kostí či kůže zvířat má přechod sol - gel při teplotě 31 až 33 $^{\circ}\text{C}$, oproti tomu želatina vyrobená z kostí či kůže ryb má teplotu přechodu sol - gel 8 až 10 $^{\circ}\text{C}$. To je důvodem toho, proč srážení nelze provádět při nižších teplotách, kdy hydrofilní koloid přechází v gel. Další snížení teploty srážení může být docíleno vhodnou kombinací výše uvedených polymerů, popř. snížením koncentrace hydrofilního koloidu. Tato koncentrace nemůže však být snižována libovolně, neboť zředěné roztoky hydrofilních koloidů ztrácejí své ochranné koloidní účinky. Během řízené krystalizace srážením by měla být koncentrace hydrofilního koloidu v rozmezí 0,05 až 10 % hmotnostních.

Kromě kationtů, které vytvářejí vlastní strukturu vysokoteplotního supravodiče, lze během celého srážecího děje nebo jen v některých jeho fázích, např. před nukleací či po ukončení srážení, přidávat do krystalizátoru nebo k přítékajícím reaktantům dopanty, které mohou pozměnit některé vlastnosti vysokoteplotních supravodičů, popř. stabilizovat vysokoteplotní supravodičové fáze. Tak lze do objemu chemického prekursoru nebo na jeho povrch zařadit některý z uvedených dopantů, i když principiálně výběr dopantů může být mnohem širší: stříbro, zlato, alkalické kovy, hořčík, hliník, galium, indium, germanium, cín, olovo, zinek, kadmium, chrom, mangan, železo, kobalt, nikl, platina, osmium, iridium atp.

Po ukončení srážecího procesu je potřebné oddělit získaný chemický prekursor od nežádoucích příměsí, jako jsou rozpustné soli, rozpouštědla v systému atp. K oddělení tuhé fáze od kapalné lze použít několika postupů, např. flokulace, dekantace, filtrace, nudlování s promýváním, diafiltrace s polopropustnými membránami. Provede-li se řízená krystalizace srážením za přítomnosti želatiny, je výhodné po ukončení srážení provést flokulaci změnou pH v případě roubovaných želatin, popř. po ochlazení gel nudlovat a promývat promývacími roztoky při nízké teplotě.

Po promytí flokulátu se získá koncentrát chemického prekursoru, který je obalen hydrofilním koloidem. Tento koncentrát se může znovu redispersgovat v dalším podílu hydrofilního koloidu a získanou suspenzi lze nanášet na různé podložky jako třeba: MgO , SrTiO_3 , ZrO_2 , křemík, stříbro atd. Obdobně lze zpracovat promyté nudle, které po rozpuš-

tění se nanesou na podložky. Takto připravený chemický prekursor se může nanášet v tenkých i silných vrstvách, mohou se připravovat i pásy, popř. i kompaktní tělesa: válce, tablety atp. Tyto široké možnosti jsou dány vlastnostmi hydrofilního koloidu, jehož adheze k podložkám umožňuje tenkovrstvý či silnovrstvý polev, popř. odstranění hydrofilního koloidu tepelným zpracováním umožňuje získat prášek za současného vytvarování do požadovaného tvaru.

Jelikož samotný hydrofilní koloid zpravidla neudrží požadovaný tvar, sílu vrstvy a pod., je vhodné přitout vrstvu vytvrdit. Výběr tvrdidla závisí na použitém typu ochranného koloidu. Tak např. pro želatinu mohou být použity následující tvrdidla, popř. jejich libovolné kombinace: formaldehyd, glyoxal, glutardialdehyd, divinylketon, divinylsulfon, 4,6-dichlor-s-triazin, 2,3-dihydroxydioxan, bis- 2,3-epoxypropyl -ethylenglykolether, diacetyl, 1,2-cyklopentandion, N,N-dipropylkarbodiimid, kyselina mukochlorová a její halogen- či aldehyd- deriváty atd. Protože působení některých tvrdidel probíhá pomalu, mohou se pro urychlení tvrzení přidávat pomocné látky zvané urychlovače tvrzení. Pro případ tvrzení želatiny formaldehydem se jeho účinek urychlí přidávkou resorcinu.

Po polevu vrstvy či po vytvarování kompaktního tvaru se provede sušení, jehož cílem je odstranit těkavé látky. Dalším zvyšováním teploty dochází k rozkladu ochranného koloidu v intervalu 100 až 500 °C. Jelikož v materiálu zůstává část uhlíku, který by mohl vytvářet nežádoucí karbidy kovů, je vhodné zahřívát materiál v proudu kyslíku v intervalu teplot 400 až 500 °C. Tím se odstraní uhlík ze systému ve formě oxidů. Další tepelné zpracování chemického prekursoru probíhá podle všeobecně známého postupu. V teplotním intervalu 800 až 950 °C se provede kalcinace, kdy se začíná vytvářet supravodivá fáze. Po rozkladu chemického prekursoru se může na silné či tenké vrstvy působit tlakem, obdobný děj se může použít i na kompaktní tělesa. Po ochlazení na 300 až 550 °C se provádí ohřev v proudu kyslíku, čímž se přednostně vytváří v materiálu supravodivá fáze s vyšší teplotou přechodu.

Možnosti využití předkládaného vynálezu pro přípravu vysokoteplotních supravodičů budou dokumentovány na následujících příkladech.

Příklad 1

Řízenou krystalizací srážením byl připraven vysokoteplotní supravodič $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tímto způsobem:

počáteční podmínky v krystalizátoru 700 ml deionizované vody, 300 ml 10% inertní želatiny, pH = 3,0 nastaveno kyselinou šťavelovou, t = 35 °C.

Do krystalizátoru byly přidávány způsobem řízené krystalizace srážením roztoky: 1 000 ml 1,0 M roztoku kationtů Y^{3+} , Ba^{2+} a Cu^{2+} v molárním poměru 1 : 2 : 3 a 1 000 ml 1,2 M roztoku kyseliny šťavelové v ethanolu, a to tím způsobem, že objemová rychlost přítoku reaktantů do krystalizátoru byla lineárně zvyšována tak, že rychlost přítoku na konci byla 20krát vyšší než na počátku a celková doba přítoku byla 30 minut.

Během přítoku reaktantů byla udržována konstantní hodnota pH = 3,0 regulovaným přítokem amoniaku do krystalizátoru a koncentrace šťavelanových iontů na hodnotě $\text{pC}_2\text{O}_4^{2-} = 2.0$ regulací přítoku 1,2 M roztoku kyseliny šťavelové.

Po ukončení srážení byla suspenze flokulována přidávkou acetonu. Po ochlazení na 10 °C byl flokulát třikrát promyt promývací vodou o pH = 3,0 (hodnota pH byla nastavena kyselinou šťavelovou). Promytý flokulát byl uložen v lednici a sloužil k odebrání podílů.

a) příprava tablet:

bylo odebráno takové množství flokulátu, ze kterého bylo možno připravit 5 g $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Flokulát byl sušen 12 hodin při 100 °C, aby byla odpařena kapalina zadržaná želatinou. Potom byla provedena kalcinace při 250 °C po dobu 24 hodin. V dalším stupni při 400 °C byl prášek zahříván po dobu 24 hodin v proudu kyslíku, aby byl odstraněn uhlík. Potom byla zvýšena teplota na 930 °C po dobu 10 hodin. Po ochlazení byly vylišovány table-

ty, znovu kalcinovány při 930 °C a žíhány v proudu kyslíku při 450 °C. Standardní metodou byla proměřena závislost $R - T_c$ a naměřena hodnota $T_c = 92$ K.

b) příprava silné vrstvy:

flokulát byl redispersgován a po přidavku formaldehydu byl polit na podložky MgO, SrTiO₃, ZrO₂ (9mol% Y₂O₃) v takovém množství, aby tloušťka vrstvy byla 100 μm (počítáno na vysokoteplotní supravodič). Po vytvrzení byly vrstvy sušeny v proudu vzduchu o teplotě 35 °C. Potom bylo provedeno tepelné zpracování chemického prekursoru jako v předchozím případě s tím rozdílem, že nebyly lisovány tablety, ale v některých případech byl proveden ohřev za tlaku. Byly naměřeny tyto hodnoty kritických teplot:

podložka	T_c (K)
MgO	76
SrTiO ₃	85
ZrO ₂	82.

c) příprava kompaktního tělesa:

flokulát byl redispersgován a po přidavku formaldehydu byl odlit váleček o rozměrech: délka 100 mm a průměr 10 mm. Teplotní zpracování bylo provedeno jako při přípravě tablety. Byla naměřena hodnota $T_c = 85$ K.

Příklad 2

Řízená krystalizace srážením chemického prekursoru YBa₂Cu₃O_{7-δ} byla provedena obdobným způsobem jako v prvním případě s tím rozdílem, že v krystalizátoru byly nastaveny tyto podmínky:

1 000 ml 3%ního roztoku želatiny vyrobené z rybích kostí, pH = 3,0 (nastaveno kyselinou šťavelovou, t = 15 °C, 1 mmol 8-hydroxychinolinu v 10 ml ethanolu.

Po ukončení srážení byla nastavena koncentrace želatiny na 4 % hmot, potom byla suspenze ochlazená na 1 °C. Získaný gel byl nudlován a promýván promývací vodou (pH = 3,0 nastaveno kyselinou šťavelovou). Promyté nudle byly uchovány v lednici.

Nudle byly znovu redispersgovány zahřátím na 15 °C a po přidavku formaldehydu byly polévány na podložky v takovém množství, aby byly získány vrstvy o tloušťce supravodivého materiálu 1 μm. Po tepelném zpracování byly naměřeny tyto hodnoty:

podložka	T_c (K)
MgO	88
SrTiO ₃	90.

Příklad 3

Řízená krystalizace srážením chemického prekursoru YBa₂Cu₃O_{7-δ} byla provedena obdobným způsobem jako v prvním případě s tím rozdílem, že jako hydrofilního koloidu bylo použito 3%ního roztoku polyvinylalkoholu a po ukončení srážení byl přidán 1 mmol 8-hydroxychinolinu v 10 ml ethanolu.

Po flokulaci byl sediment promyt a znovu redispersgován v dalším podílu polyvinylalkoholu. Potom byla suspenze extrudována jako vlákno do srážecího prostředí vodných roztoků NaOH a Na₂SO₄ při 60 °C a vlákno bylo navíjeno na otáčející se buben rychlostí 1 m/s. Potom bylo vlákno neutralizováno, promyto a sušeno. Po tepelném zpracování byla naměřena hodnota kritické teploty $T_c = 85$ K.

Příklad 4

Řízená krystalizace srážením chemického prekursoru vysokoteplotního supravodiče Bi₂Ca₂Sr₂Cu₃O_x byla provedena obdobně jako v příkladu prvním s tím rozdílem, že 1,0 M roztok kationtů byl složen z kationtů Bi³⁺ - Ca²⁺ - Sr²⁺ - Cu²⁺ v molekulárním poměru 1 : 1 : 1 : 2.

Tepelné zpracování bylo modifikováno pro tento typ vysokoteplotního supravodiče, tj. teplota kalcinace 850 až 870 °C. U vzorků byla nalezena kritická teplota $T_c \sim 80$ K.

Příklad 5

Řízená krystalizace srážením chemického prekursoru vysokoteplotního supravodiče $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ byla provedena obdobně jako v příkladu prvním s tím rozdílem, že 1,0 M roztok kationtů byl složen z kationtů Bi^{3+} - Pb^{2+} - Ca^{2+} - Sr^{2+} - Cu^{2+} v molárním poměru 0,7 : 0,3 : 1,0 : 1,0 : 1,8.

Po tepelném zpracování byla naměřena kritická teplota $T_c = 103$ K.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy vysokoteplotního supravodiče typu $\text{A} - \text{B} - \text{Cu} - \text{O}$, kde A je kation v oxidačním stupni 3+ s velikostí iontového poloměru v intervalu 0,080 až 0,120 nm, popř. libovolnou kombinací takových iontů, a B je ion vápenatý, strontnatý nebo barnatý, popř. libovolnou kombinací těchto iontů, vyznačující se tím, že chemický prekursor vysokoteplotního supravodiče se připraví řízenou krystalizací srážením s takovým aniontem, který vytváří s kationty A, B a Cu^{2+} málorozpustné sloučeniny o hodnotě součinu rozpustnosti $\text{p}K_s > 6,0$, přičemž řízené srážení se provádí za přítomnosti hydrofilního koloidu o koncentraci 0,05 až 10 % hmotnostních, přičemž jako hydrofilní koloid mohou vystupovat například deriváty kyseliny polyakrylové, želatiny vyrobené z kostí či kůže zvířat nebo ryb, deriváty želatiny, roubované polymery želatiny s jinými polymery, albumin, kazein, deriváty celulózy, deriváty cukrů, deriváty škrobů, syntetické hydrofilní vysokomolekulární látky jako polyvinylalkohol a jeho deriváty, poly-N-vinylpyrrolidon, kyselina methakrylová a její deriváty, polyakrylamid, polyvinylimidazol, polyvinylpyrazol, polyvinylmethoxazolidon, popř. kopolymery obsahující opakující se jednotky výše uvedených polymerů, a v jednotlivých fázích srážecího procesu nebo během celého srážecího děje může být výhodně přítomna sloučenina, která vytváří s kationty A, B a Cu^{2+} málorozpustné sloučeniny o hodnotě součinu rozpustnosti $\text{p}K_s > 7,0$, v množství až do 0,1 mol/mol kationtů A, B a Cu^{2+} , přičemž řízené srážení se provádí v rozsahu teplot 1 až 90 °C, pH = 0,5 až 12,0, za koncentrace sráženého aniontu v krystalizátoru - $\log c = 0,5$ až $(\text{p}K_s - 2)$.