



# Chemie trifft Energie –

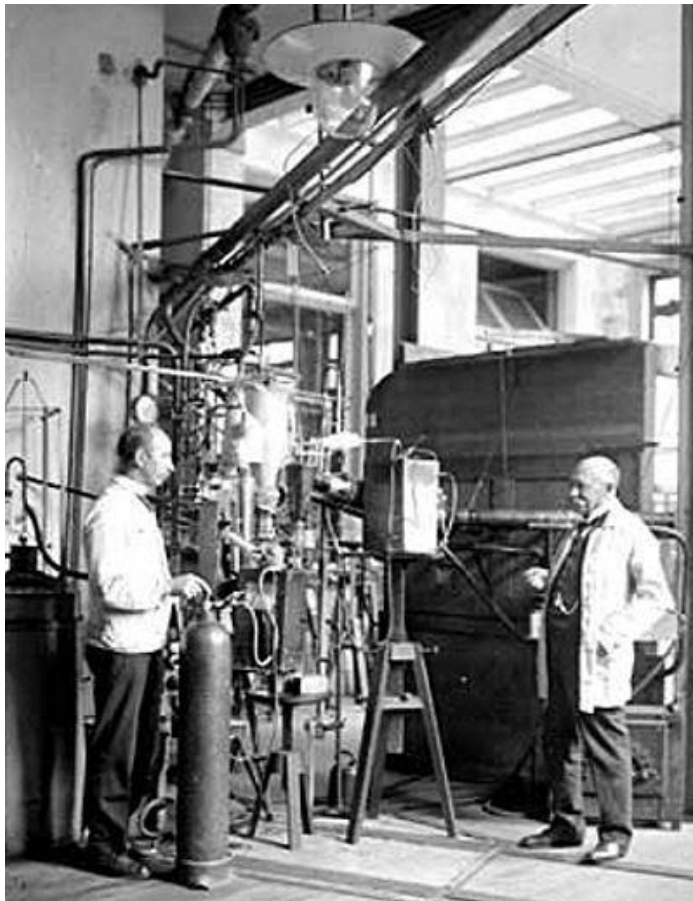
## Seltene Erden in Hochtemperatur-Supraleitern:

### Aufbau, Eigenschaften und Anwendungen

Dr. Michael Bäcker  
Zenergy Power GmbH  
Heisenbergstr. 16  
53359 Rheinbach

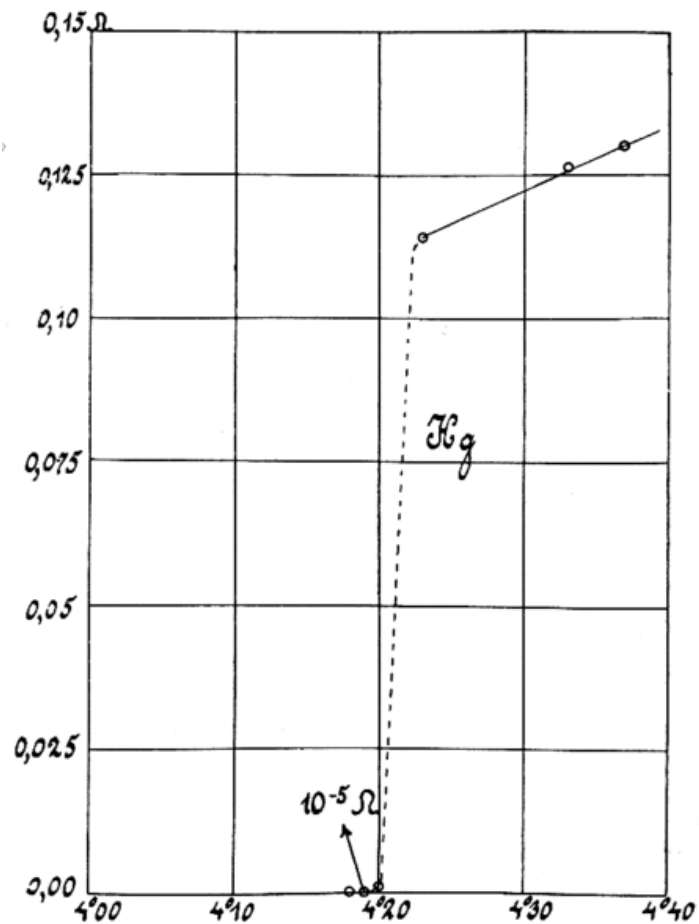


## Vor 100 Jahren...



Heike Kamerlingh Onnes, Universität Leiden  
1908: Verflüssigung von Helium  
1911: Entdeckung der Suprafluidität

## Vor 100 Jahren...

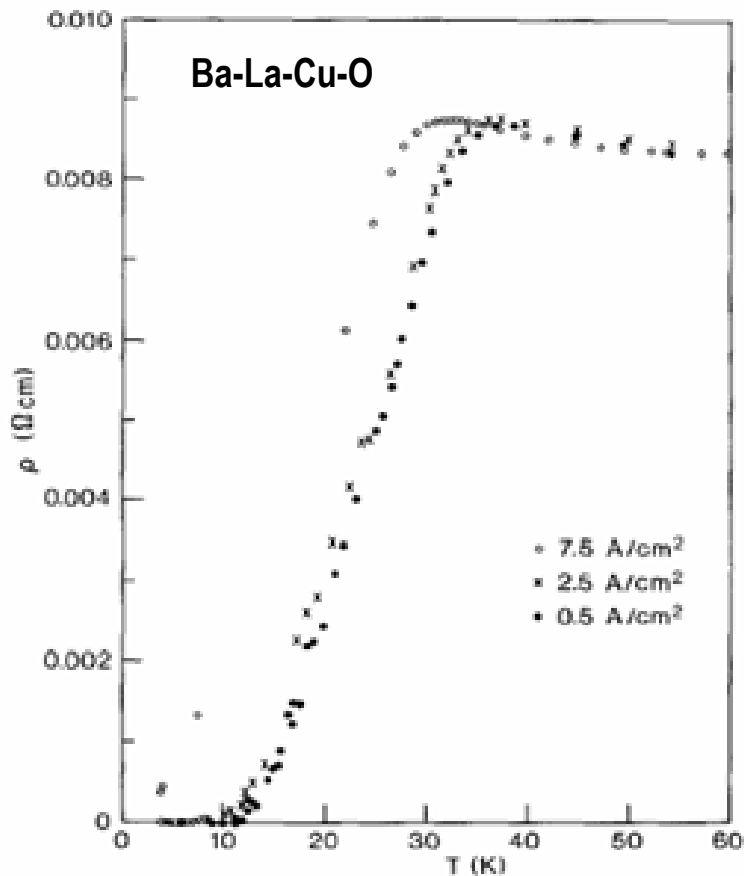


Heike Kamerlingh Onnes, Universität Leiden

**1911: Entdeckung der Supraleitung**



## Vor 25 Jahren...

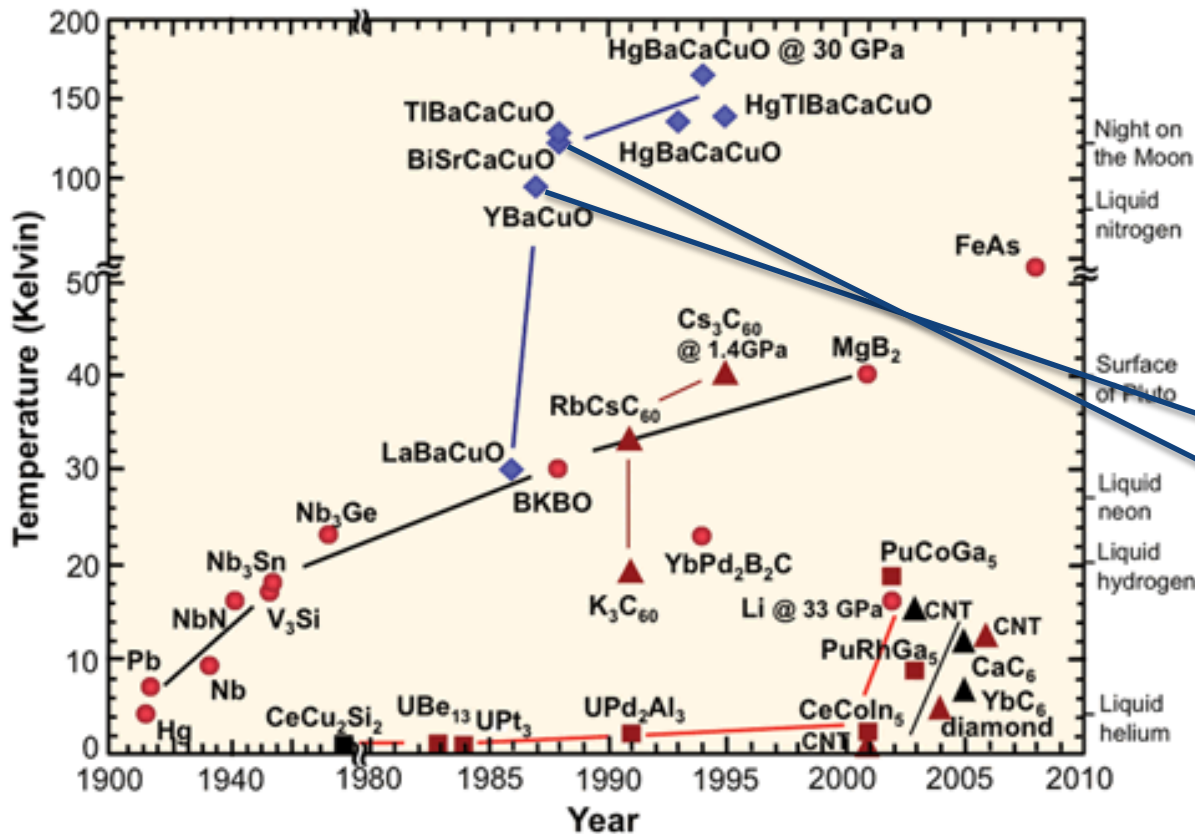


Ba-La-Cu-O compound: J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Physik, B 64 (1986) 189

Karl Alexander Müller und Johannes Georg Bednorz, IBM Zürich

**1986: Entdeckung der Supraleitung in keramischen Materialien**

## Seit 25 Jahren...



Kommerziell relevante  
HTS-Verbindungen

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$   $T_c$  (K)

92

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$   $T_c$  (K)

110

Entwicklung von hochtemperatur-supraleitenden Materialien und deren Anwendungen

# Inhalt

- **Zenergy Power Gruppe**
- **Aufbau und Eigenschaften von Hochtemperatur-Supraleitern (HTS)**
- **Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern**
  - Herstellung von HTS – Bandleitern
  - Chemische Herstellverfahren
- **Anwendung von Hochtemperatursupraleitern**
  - Strombegrenzer (FCL)
  - Induktionsheizer (MBH)
  - Rotierende Maschinen
    - HTS-Maschinen vs. PM-Maschinen
- **Zusammenfassung**





# Zenergy Power Gruppe

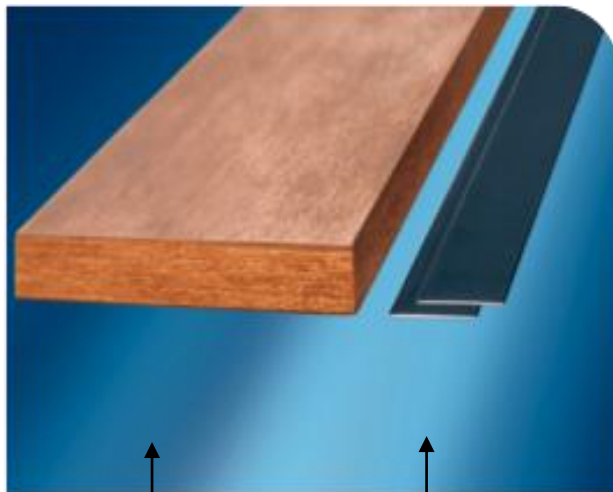
- Zenergy Power Plc
  - Börsennotiert London AIM (ZEN.L) 2006
  - Mitarbeiter weltweit ~ 100
  
- Einheiten
  - Deutschland 1999 (MBH, HTS Draht, HTS-Spulen, HTS-Magnete)
  - USA 2004 (FCL)
  - Australien 1987 (FCL)
  - UK 2005 (Finanzen, investor relations)



## Eigenschaften von (Hochtemperatur-) Supraleitern

Supraleiter brechen Paradigmen der Elektrotechnik:

- **100% Effizienz:** Keine ohmschen Verluste
- **100-fache Kapazität:** Reduktion von Material, Gewicht, Volumen



Kupfer

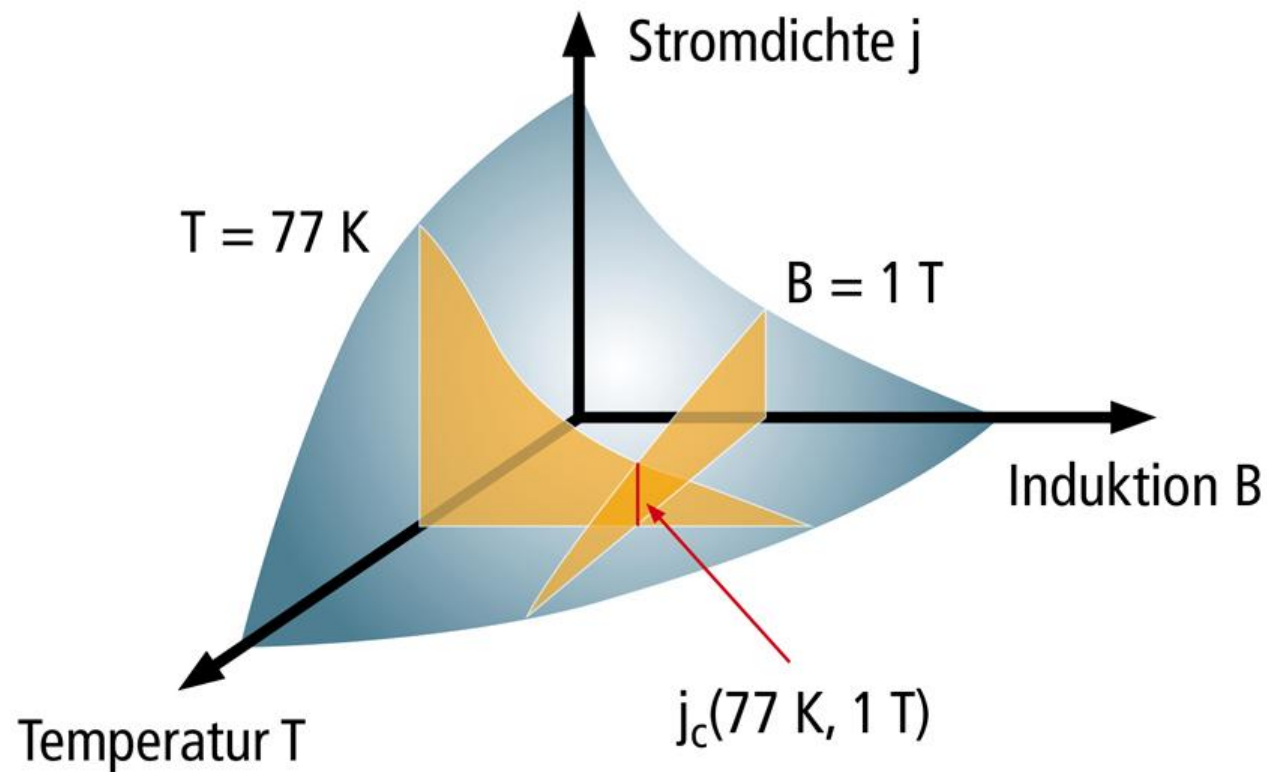
Hochtemperatur-  
Supraleiter

⇒ **Ökonomische und ökologische Lösungen für die Energietechnik**



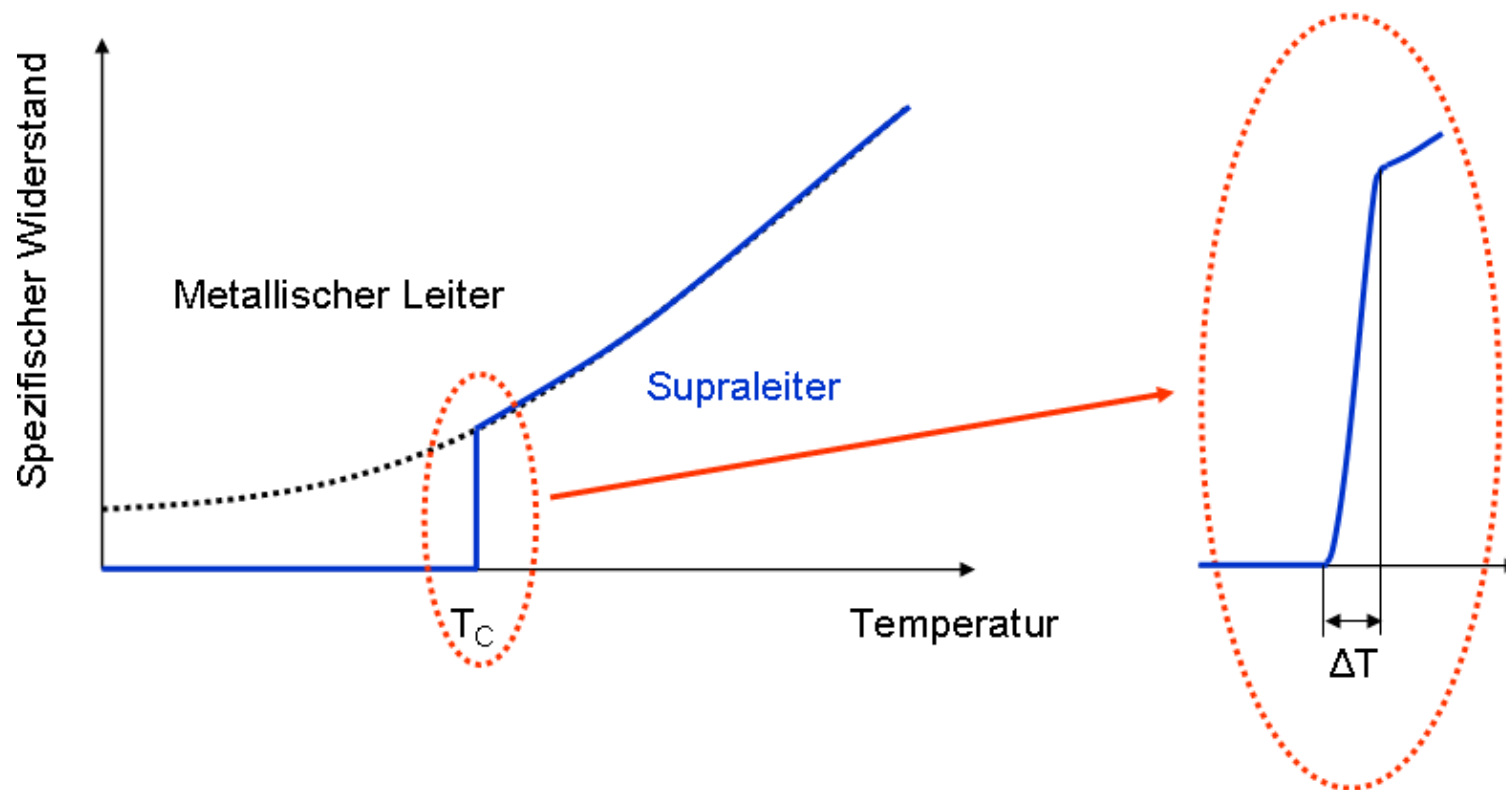
## Eigenschaften von (Hochtemperatur-) Supraleitern

- Kritische Parameter



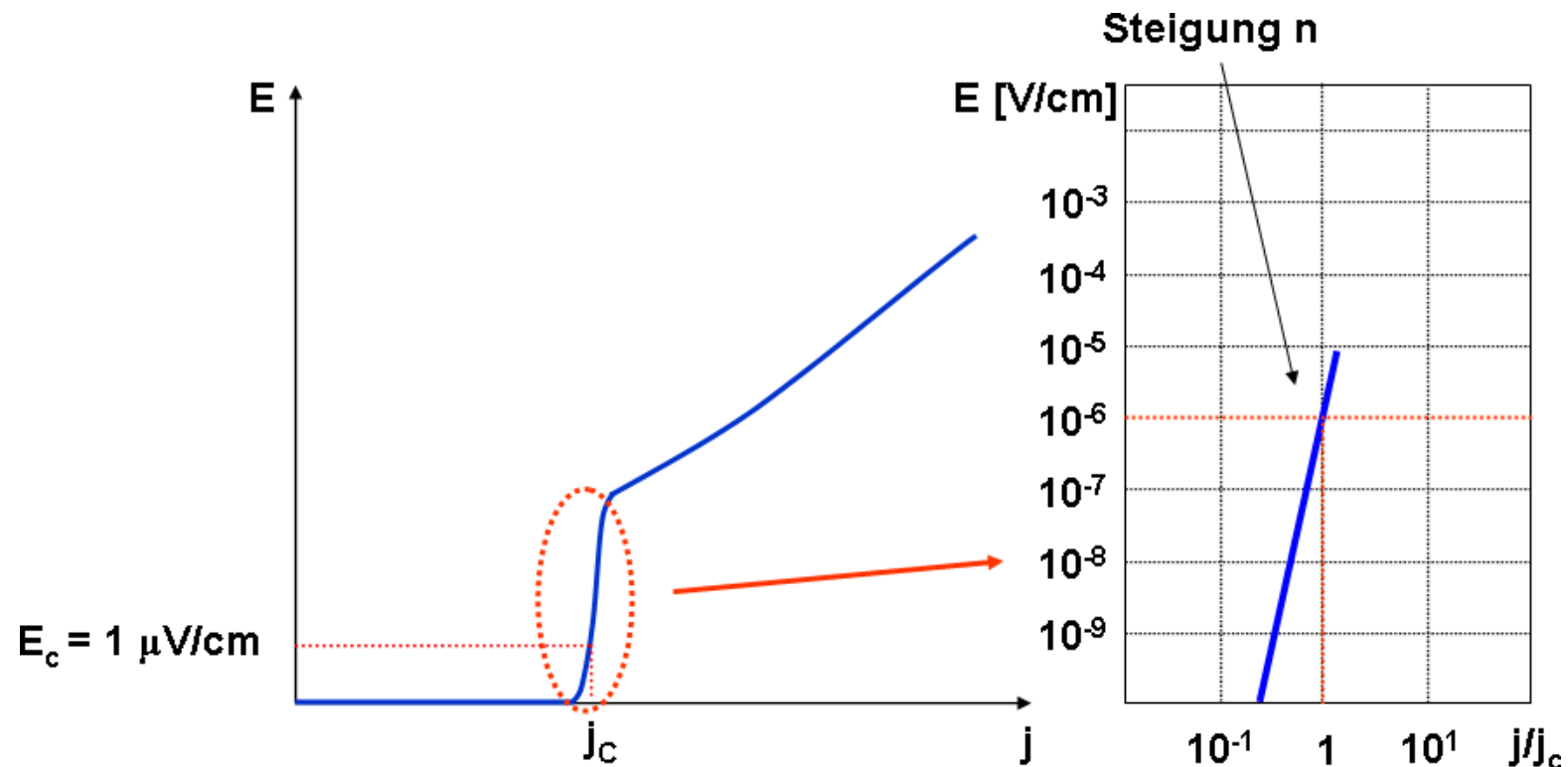
## Eigenschaften von (Hochtemperatur-) Supraleitern

- Kritische Temperatur  $T_c$ 
  - Materialkonstante
  - Isotrope Eigenschaft



## Eigenschaften von (Hochtemperatur-) Supraleitern

- Kritische Stromstärke  $I_c$ 
  - Kritische Stromdichte  $J_c$  [MA/cm<sup>2</sup>] (bezogen auf Querschnitt des Supraleiters)
  - Kritische Stromdichte  $J_e$  [A/mm<sup>2</sup>] (bezogen auf Querschnitt des Gesamtleiters)



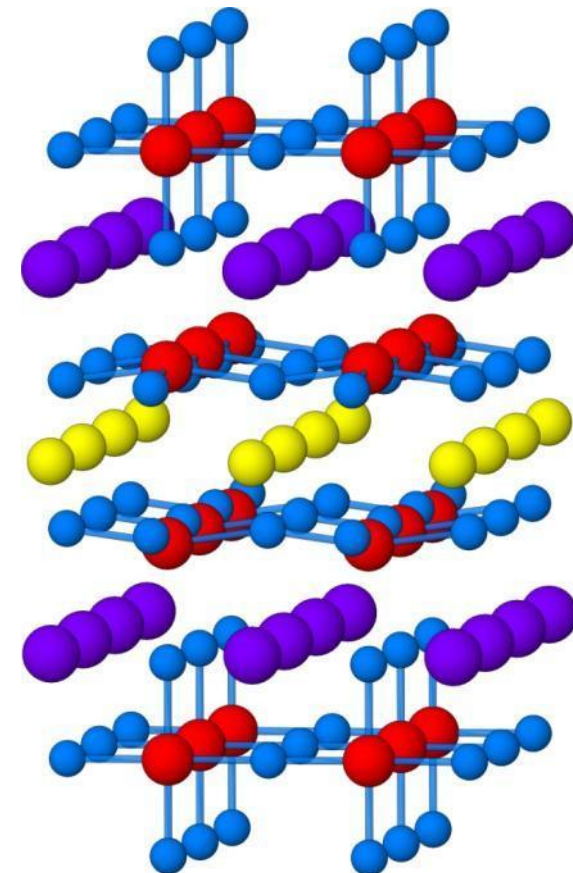


## Eigenschaften von (Hochtemperatur-) Supraleitern

- Kritische Stromstärke  $I_c$ 
  - Stromstärke innerhalb von Kristallen ist richtungsabhängig (Anisotropie)
    - **Anisotropie ist materialabhängig**
  - Stromstärke zwischen Kristallen ist orientierungsabhängig (Korngrenzenwinkel)
    - **Kornorientierung (Textur) ist herstellungsabhängig**

## Aufbau von (Hochtemperatur-) Supraleitern

- Kristallstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 
  - Gemeinsames Merkmal aller Hochtemperatur-Supraleiter:  
**Kupferoxid-Ebenen**
  - Gemeinsames Merkmal aller Hochtemperatur-Supraleiter:  
**Anisotropie**
  - Gemeinsames Merkmal aller Hochtemperatur-Supraleiter der zweiten Drahtgeneration:  
**Seltene Erden**



## Herstellung von (Hochtemperatur-) Supraleitern

- Technische Herausforderungen

- Spröde (keramische) Hochtemperatur-Supraleiter



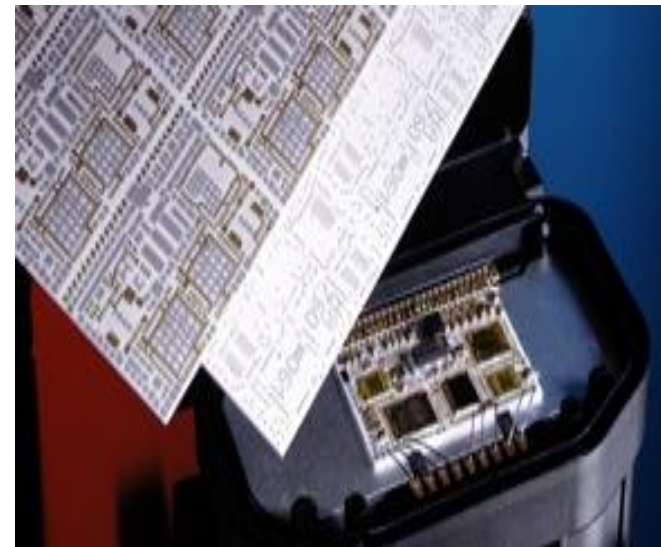
flexible elektrische Leiter



### Filamente

1-dimensional

Erste Generation (1G)



### Dünnschichten

2-dimensional

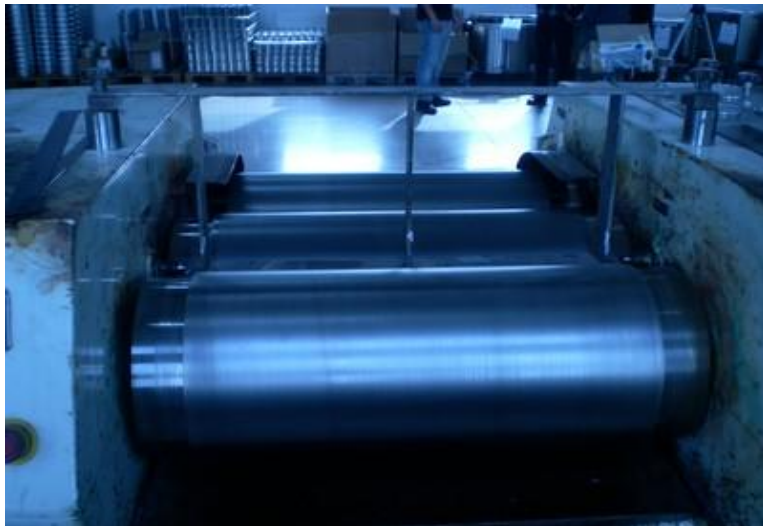
Zweite Generation (2G)



## Herstellung von (Hochtemperatur-) Supraleitern

- Technische Herausforderungen

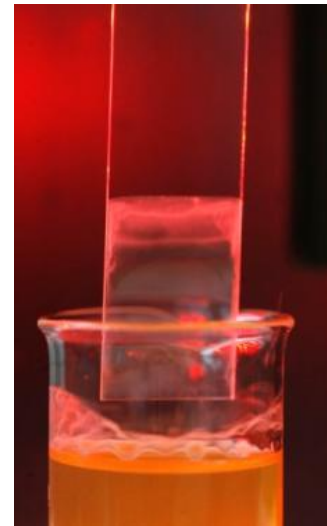
- Stark anisotrope supraleitende Eigenschaften → hohe Orientierung (Textur) der Kristalle



### Mechanische Texturierung

Ziehen und Walzen

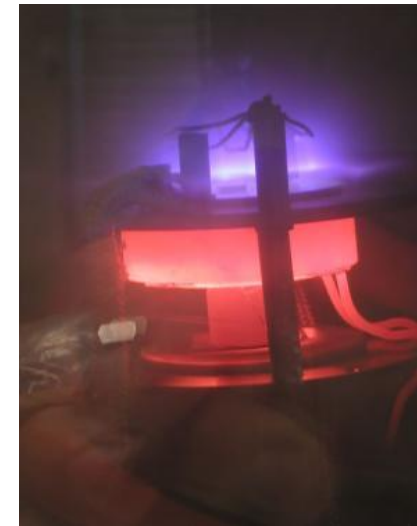
Erste Generation (1G)



### Orientiertes Wachstum

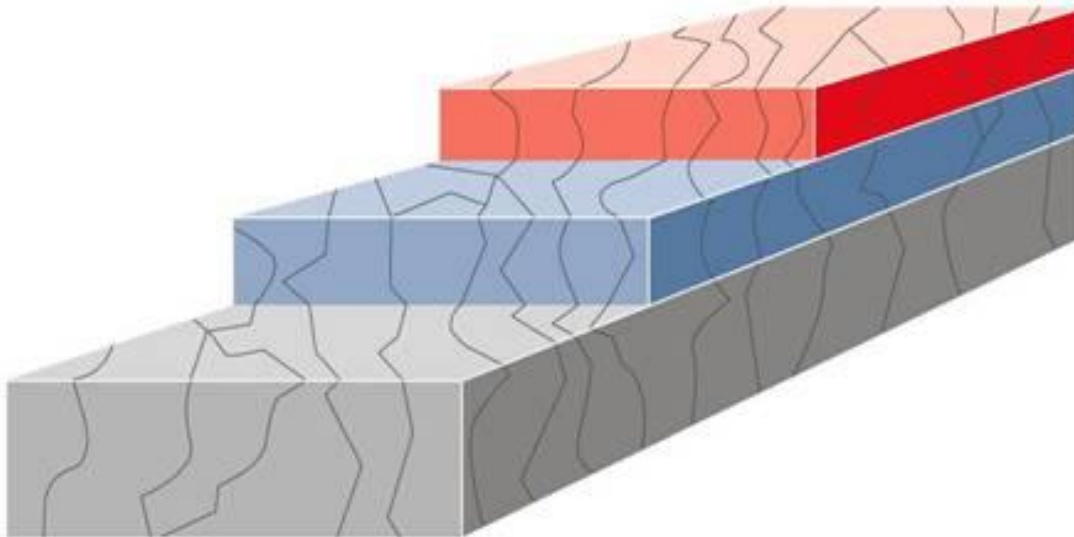
Beschichtung und Kristallisation

Zweite Generation (2G)



## Herstellung von HTS Drähten

- Zweite Generation HTS Leiter (2G)
  - Schichtarchitektur



### Schutzschicht (optional):

Silber, Kupfer

### HTS Schicht:

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ,  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

### Pufferschicht:

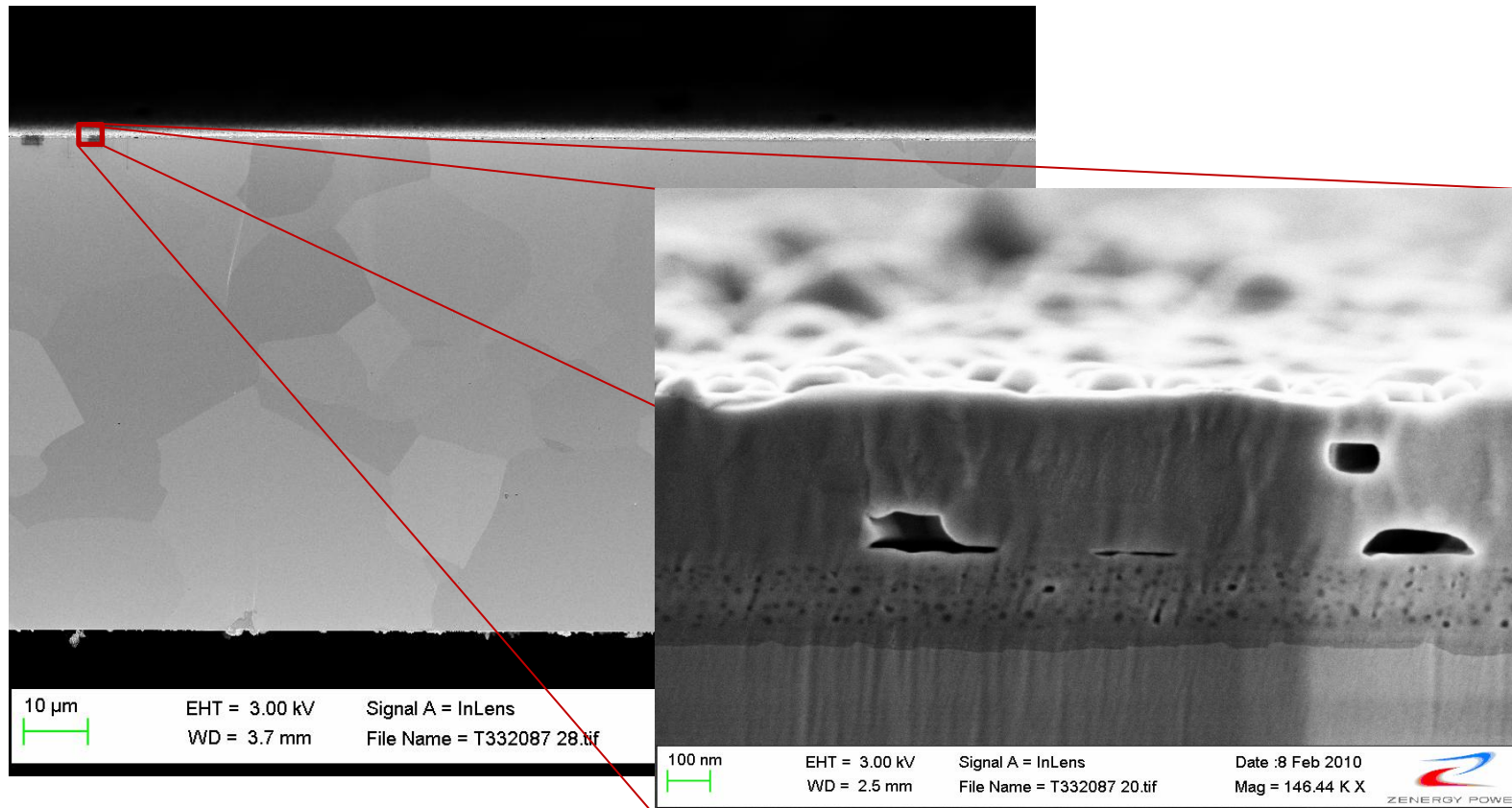
$\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{GZO}$ ,  $\text{YSZ}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{LZO}$ ,  $\text{STO}$

### Metallsubstrat:

Hastelloy, NiCroFer, Ni-Legierungen

## Herstellung von HTS Drähten

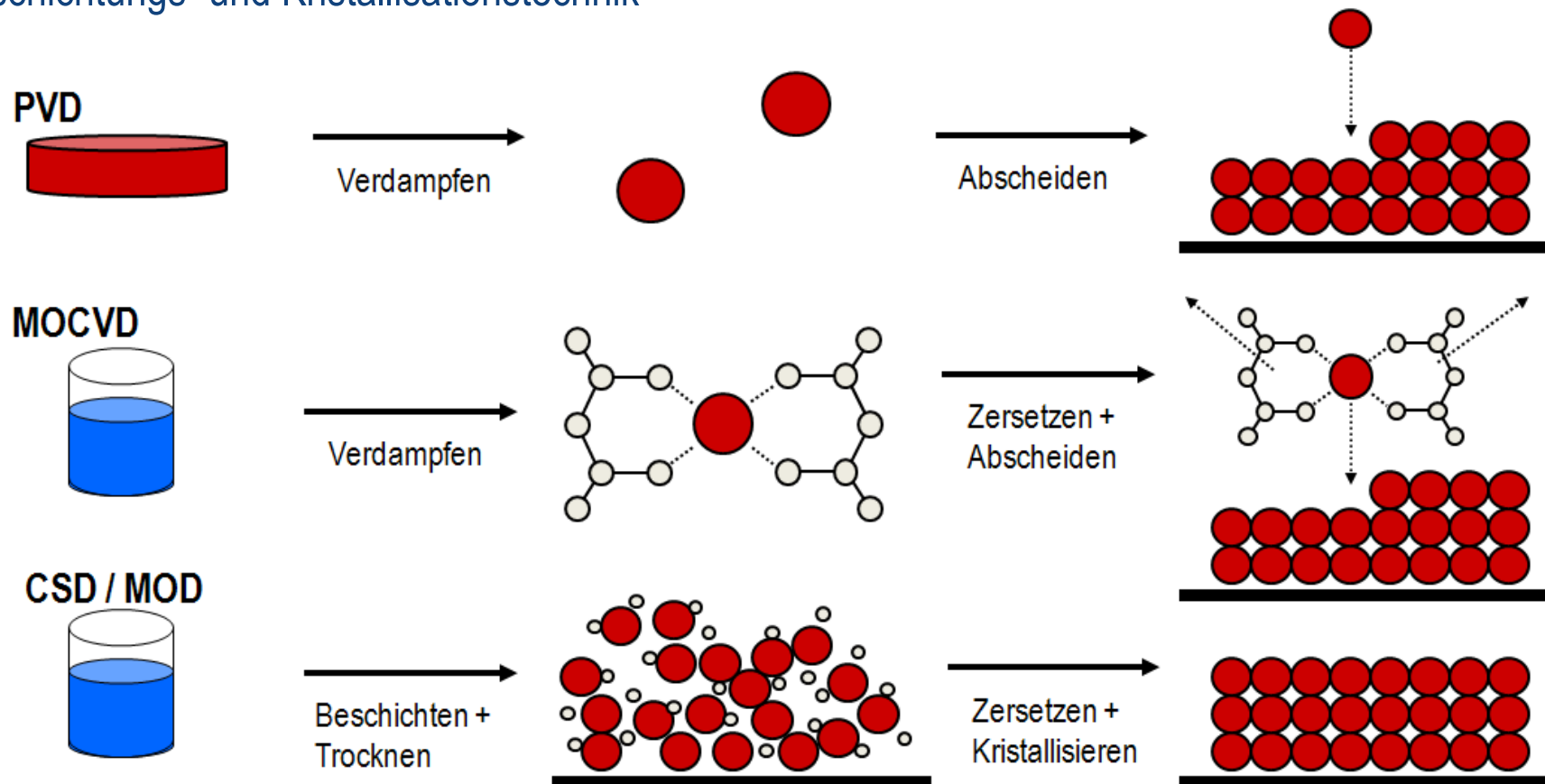
- Zweite Generation HTS Leiter (2G)
  - Schichtarchitektur





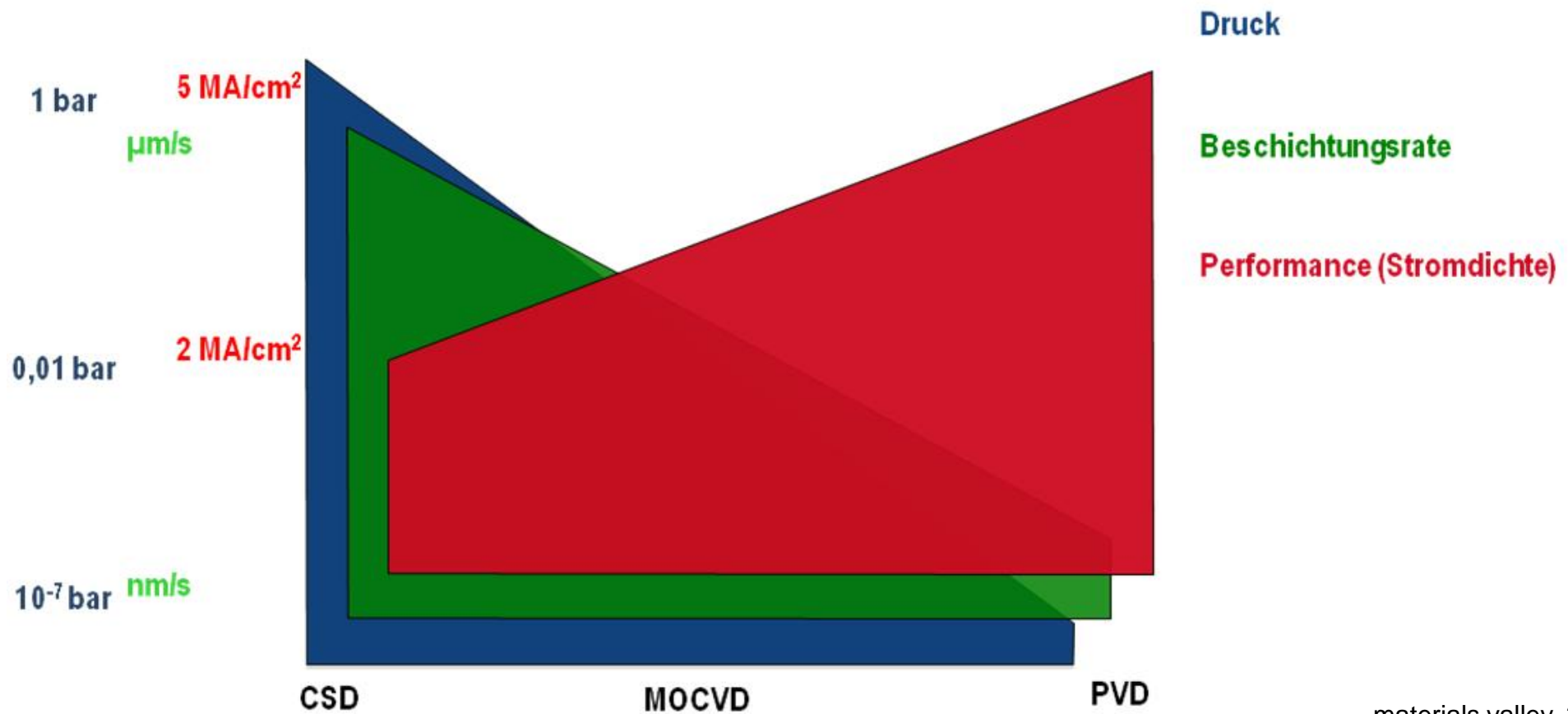
# Herstellung von HTS Drahnten

- Zweite Generation HTS Leiter (2G)
  - Beschichtungs- und Kristallisationstechnik



## Herstellung von HTS Drähten

- Zweite Generation HTS Leiter (2G)
  - Beschichtungs- und Kristallisationstechnik



## Herstellung von HTS Drähten

- Zweite Generation HTS Leiter (2G)
  - Beschichtungs- und Kristallisationstechnik



CSD

PVD



## Chemische Herstellverfahren (CSD)

- „All-chemical-solution“ Coated Conductor
- „die chemische Lösungsbeschichtung (CSD) ist der ökonomisch vielversprechendste und chemisch-technisch anspruchsvollste Prozess“

### Vorteile:

- Höchster Durchsatz (Beschichtungsrate)
- Niedrigstes Investment
- Niedrigster Energieverbrauch
- Niedrigste Rohmaterialkosten

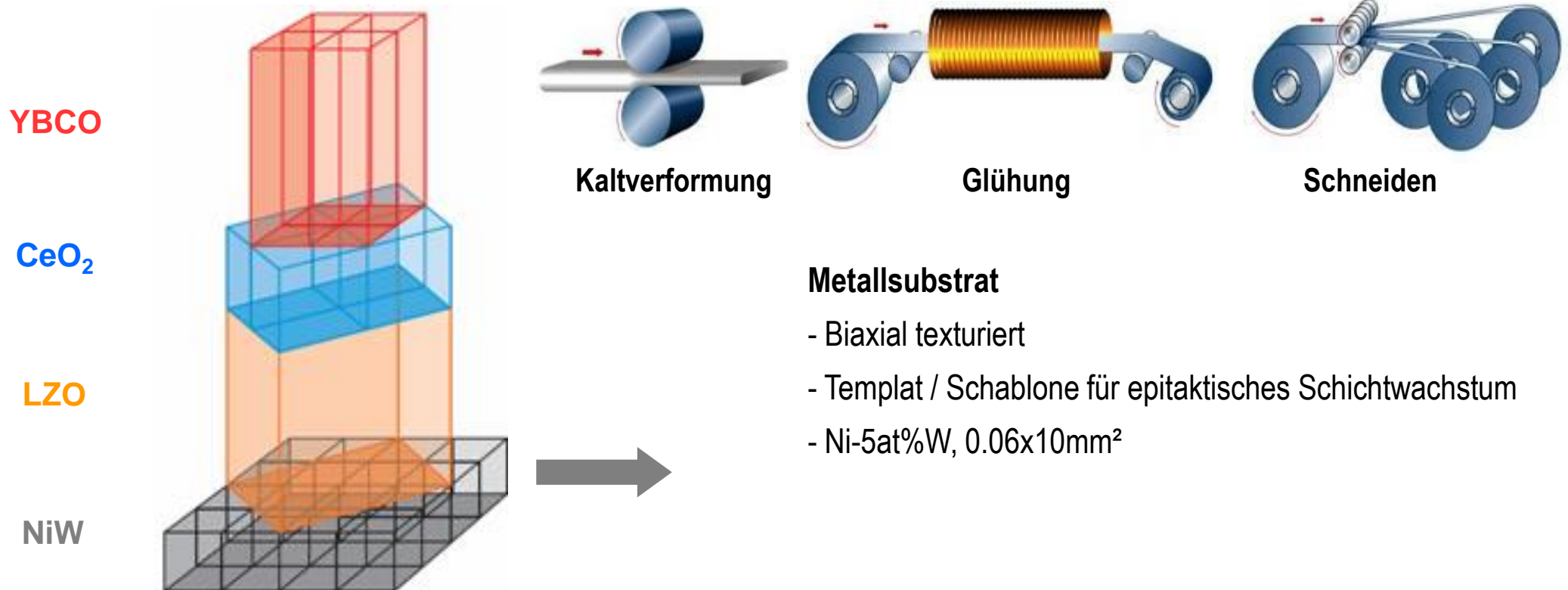
### Nachteil:

- Polykristallines unorientiertes Wachstum  
⇒ Verwendung eines speziellen Metallsubstrates als Schablone



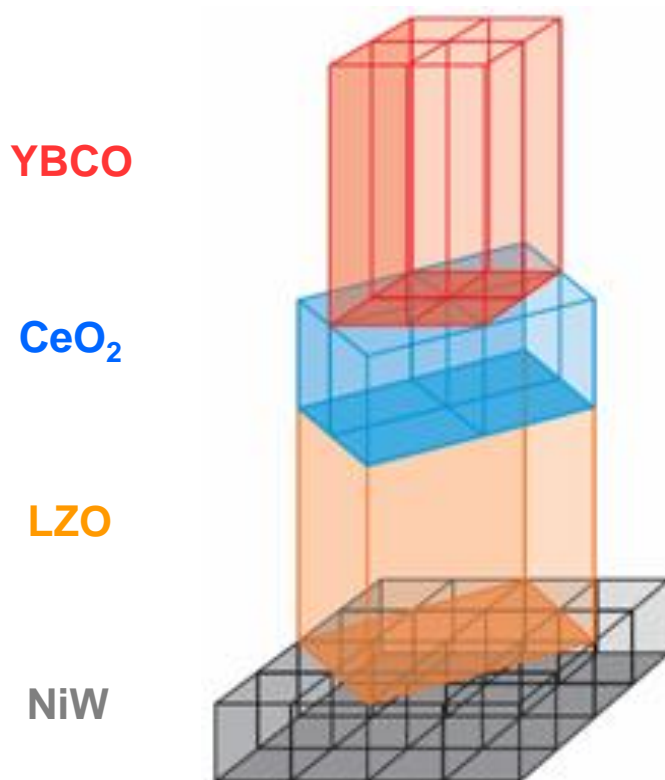
## Chemische Herstellverfahren (CSD)

- Zenergy Power Standardarchitektur



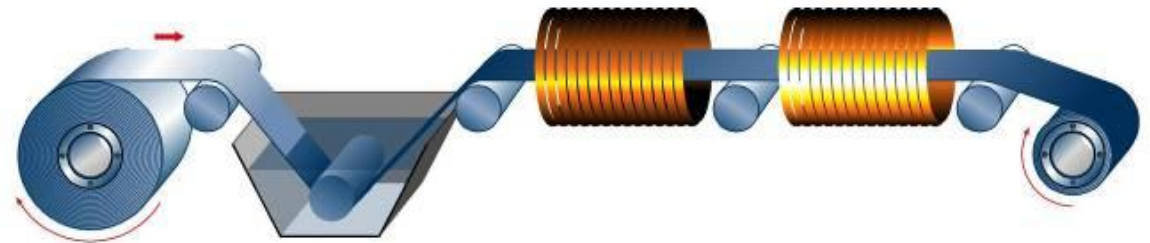
## Chemische Herstellverfahren (CSD)

- Zenergy Power Standardarchitektur



### Pufferschichten

- Diffusionsbarriere
- Texturübertragung
- Chemisch inert



### Beschichtung

La-, Zr-, Ce-Acetylacetonate  
in Propionsäure

### Trocknung

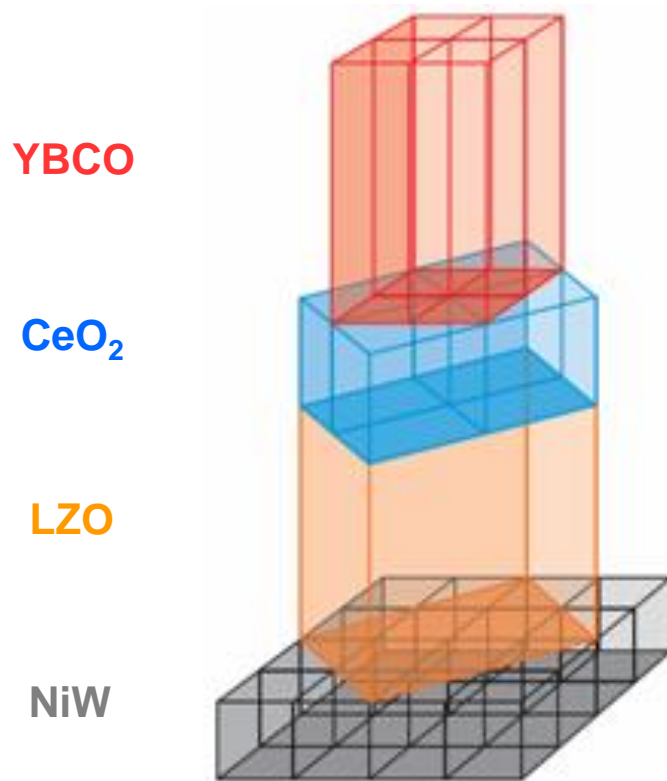
200° C, Luft

### Pyrolyse und Kristallisation

1000° C, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

## Chemische Herstellverfahren (CSD)

- Zenergy Power Standardarchitektur



### HTS Schicht



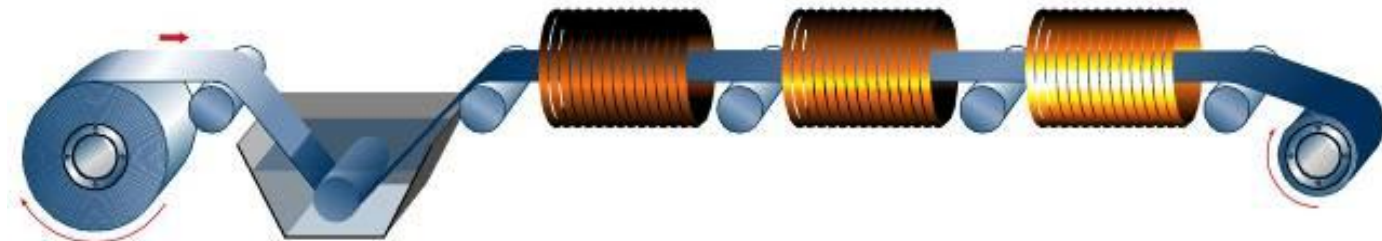
#### Beschichtung

Y-, Cu-Propionate und Ba-Trifluoracetate  
in Methanol/Triethanolamin

Trocknung und  
Pyrolyse

Reaktion und  
Kristallisation

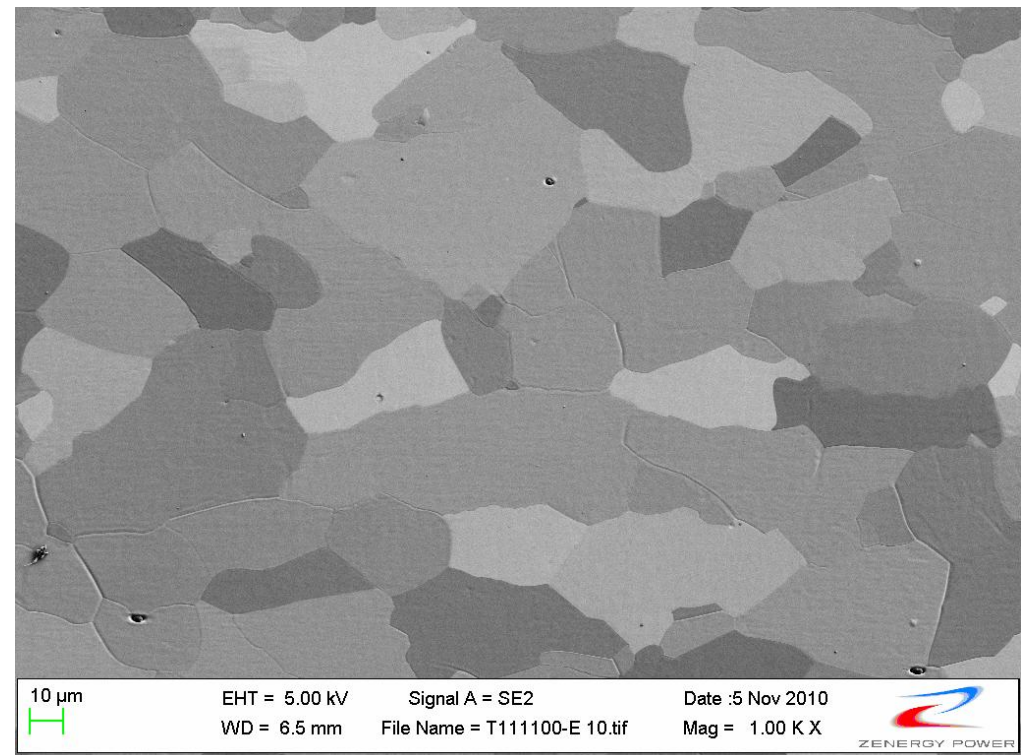
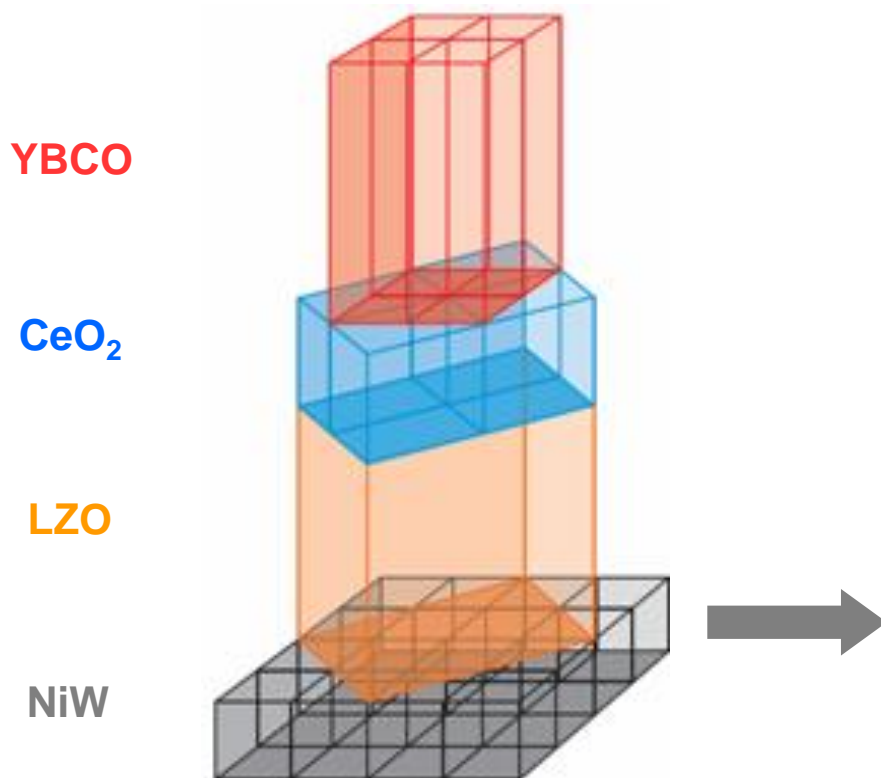
Oxygenierung





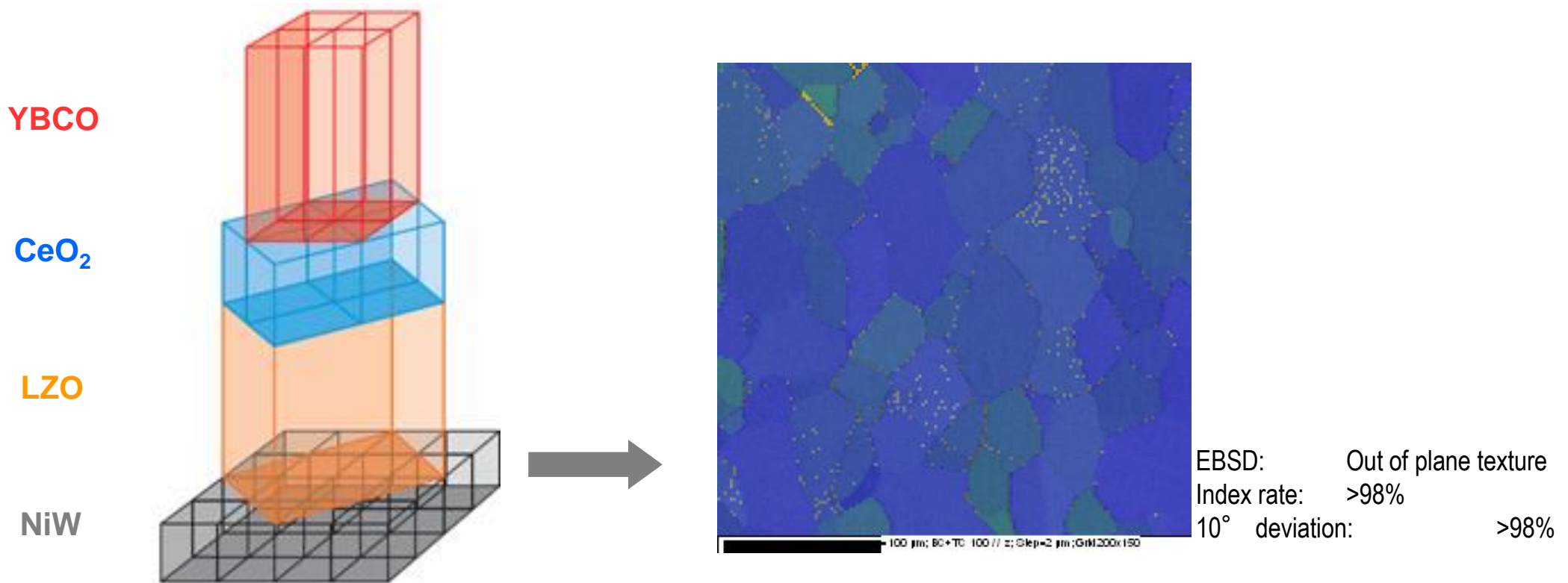
## Texturanalyse: REM

- Zenergy Power Standardarchitektur



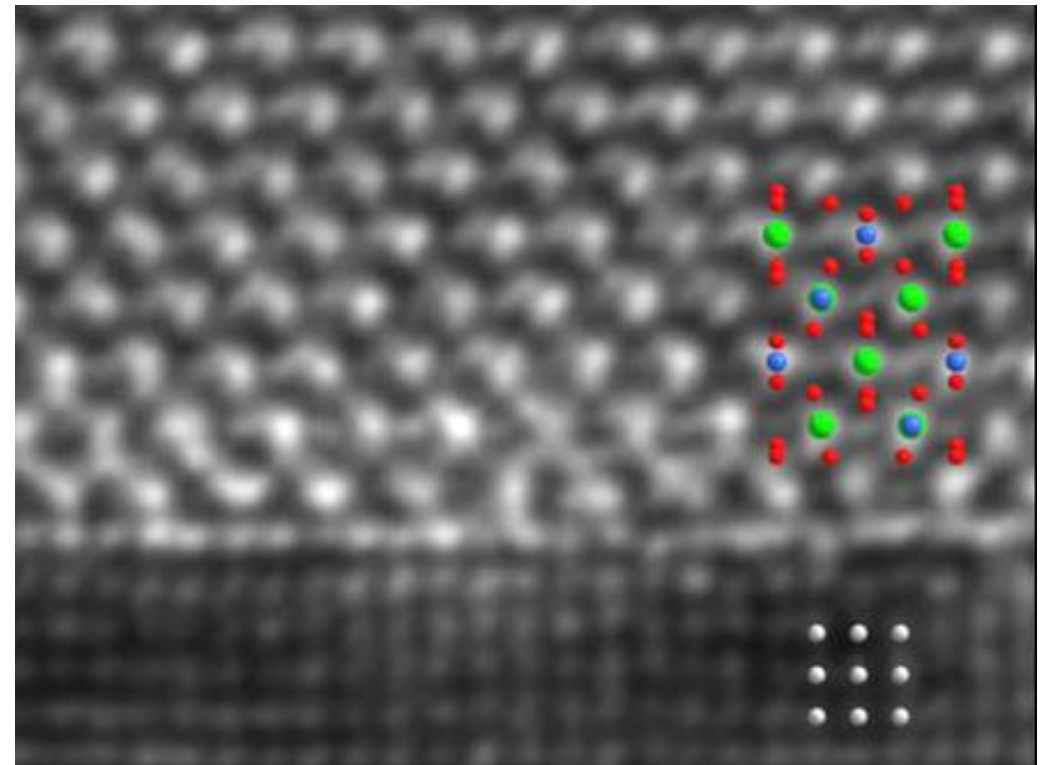
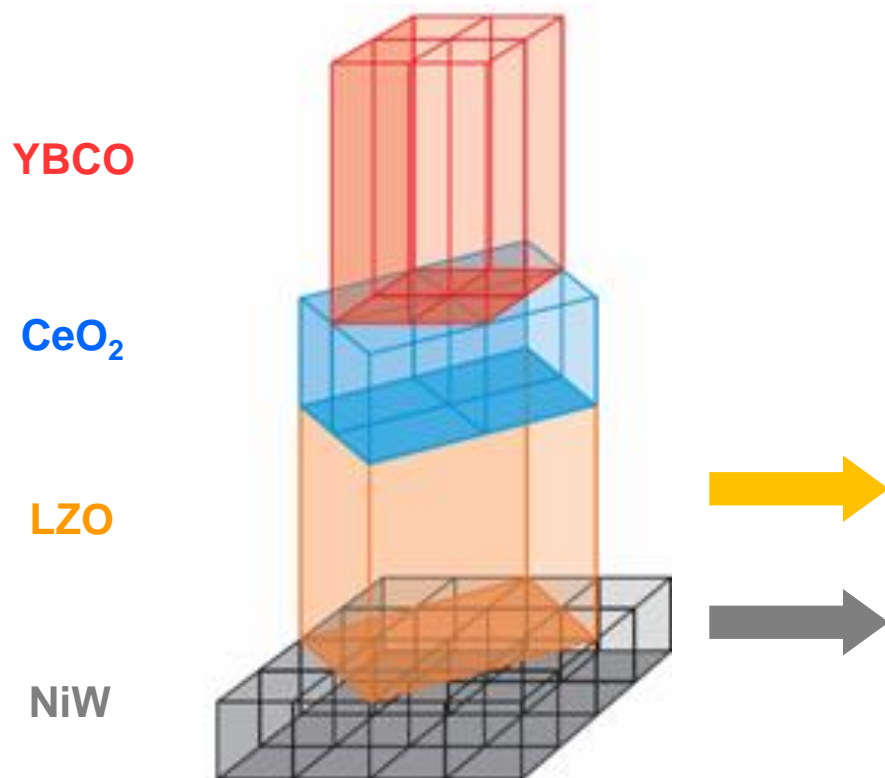
## Texturanalyse: EBSD

- Zenergy Power Standardarchitektur



## Texturanalyse: HR-TEM

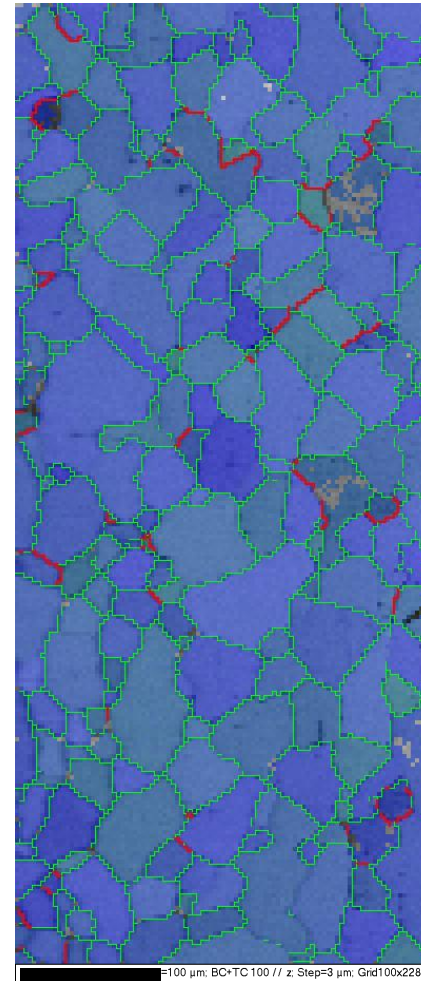
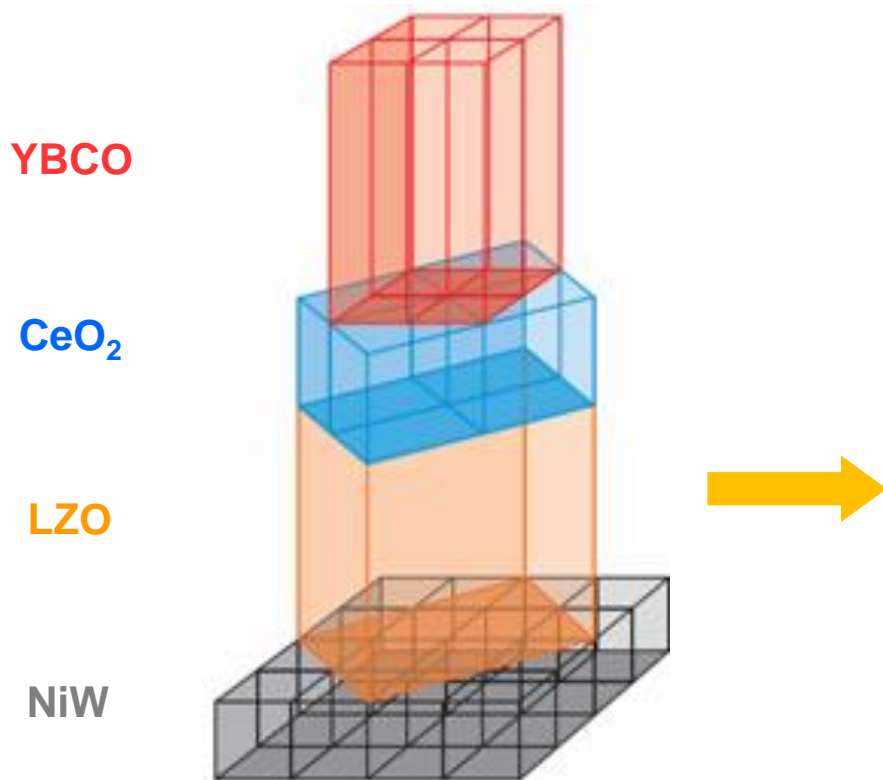
- Zenergy Power Standardarchitektur





## Texturanalyse: EBSD

- Zenergy Power Standardarchitektur

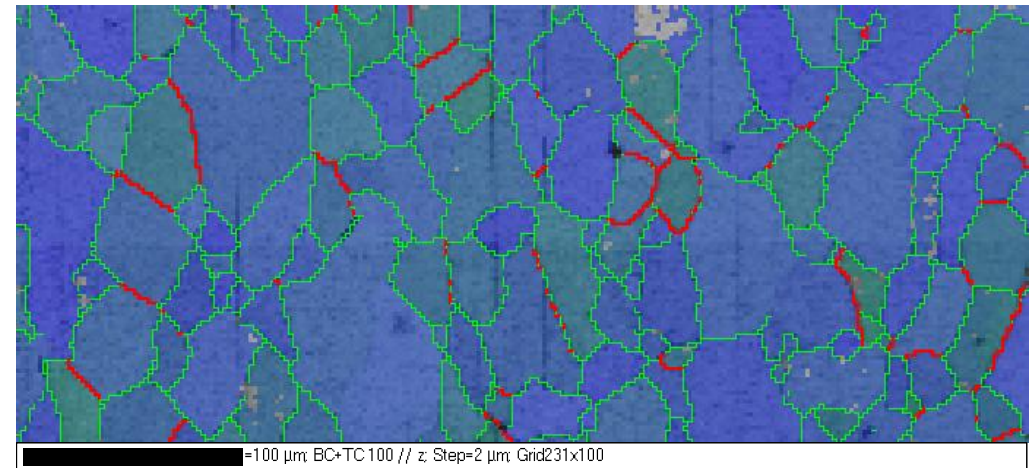
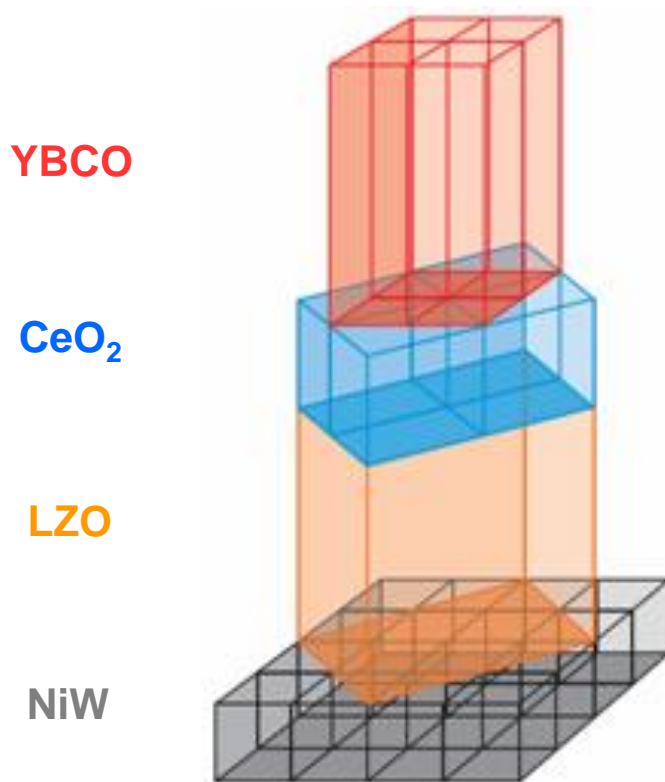


EBSD: Out of plane texture  
 Index rate: >95%  
 10° deviation: >95%



## Texturanalyse: EBSD

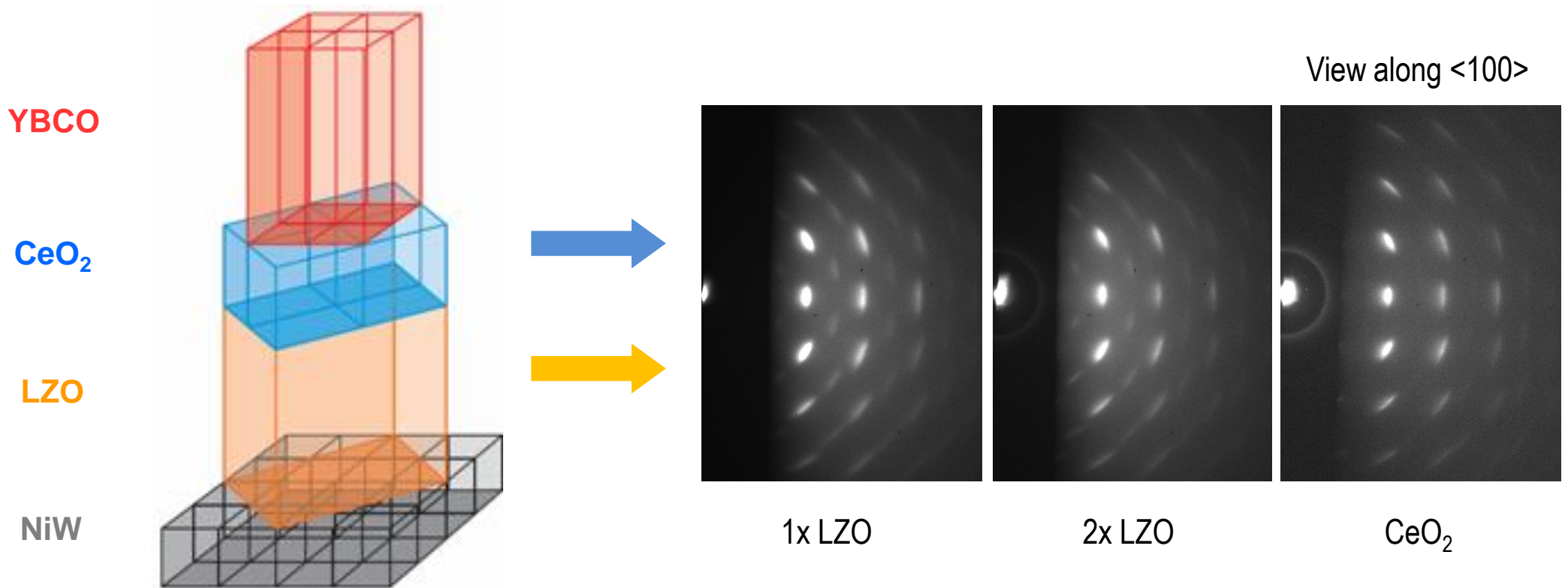
- Zenergy Power Standardarchitektur



EBSD: Out of plane texture  
Index rate: >95%  
10° deviation: >95%

## Texturanalyse: RHEED

- Zenergy Power Standardarchitektur



## Länge & Performance

- Kontinuierliche Prozesse (reel-to-reel, RTR)
  - Pilotanlage für die kontinuierliche Herstellung von bis zu 100m
  - Prozessentwicklung weitgehend abgeschlossen



Tintenstrahldruckverfahren für Lösungsauftrag



Eigene Anlagen- und Prozessentwicklung





ThyssenKrupp VDM  
Ein Unternehmen von ThyssenKrupp Steel



**Honeywell**

## Länge & Performance

- Kontinuierliche Prozesse (reel-to-reel, RTR)
  - Pilotanlage für die kontinuierliche Herstellung von bis zu 100m
  - Qualifikation industrieller Rohstofflieferanten weitgehend abgeschlossen



Metallsubstrat und Beschichtungslösungen

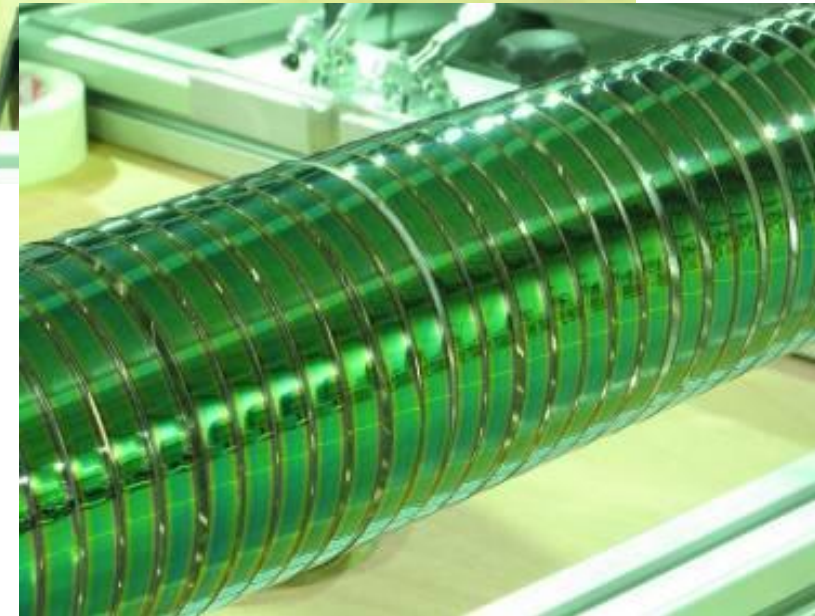
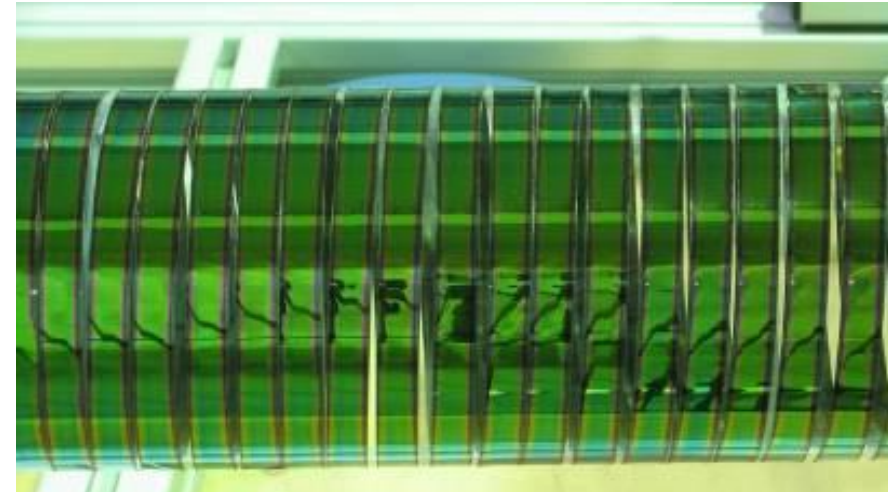
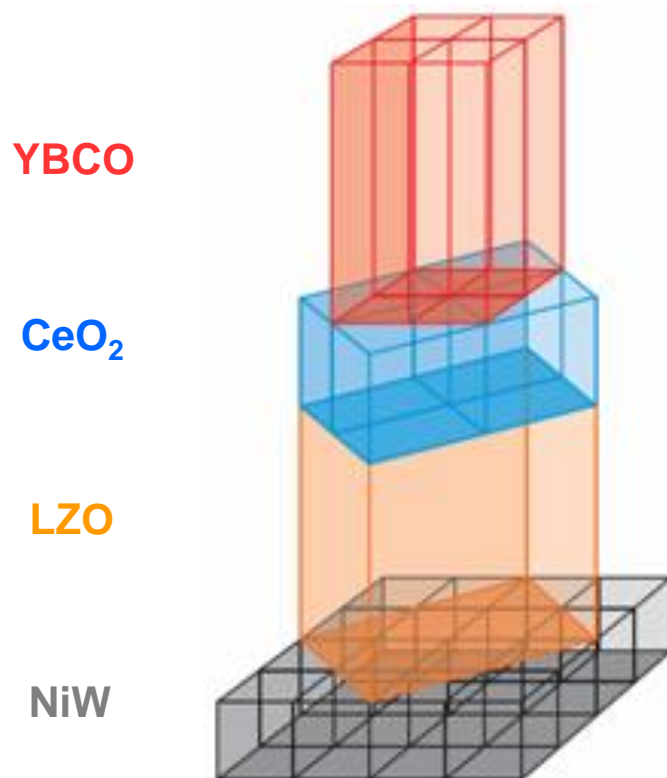


Eigene Anlagen- und Prozessentwicklung



## Länge & Performance

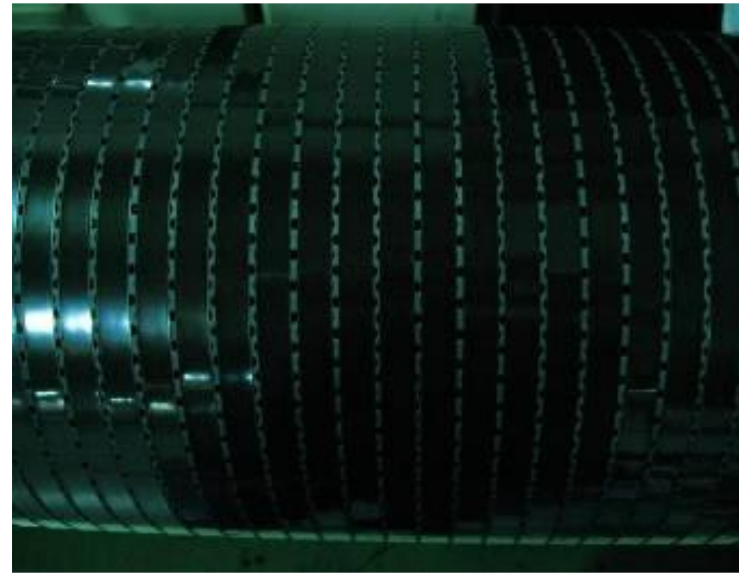
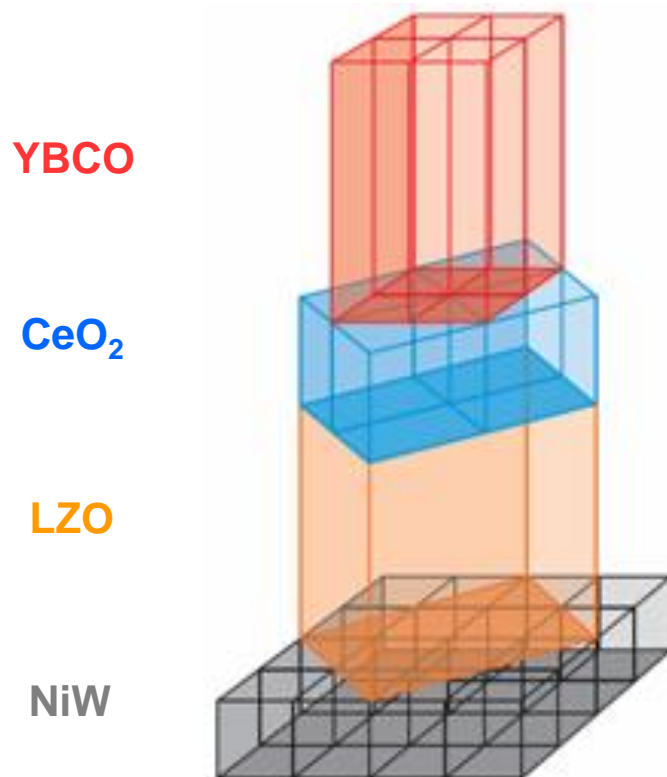
- Zenergy Power Standardarchitektur



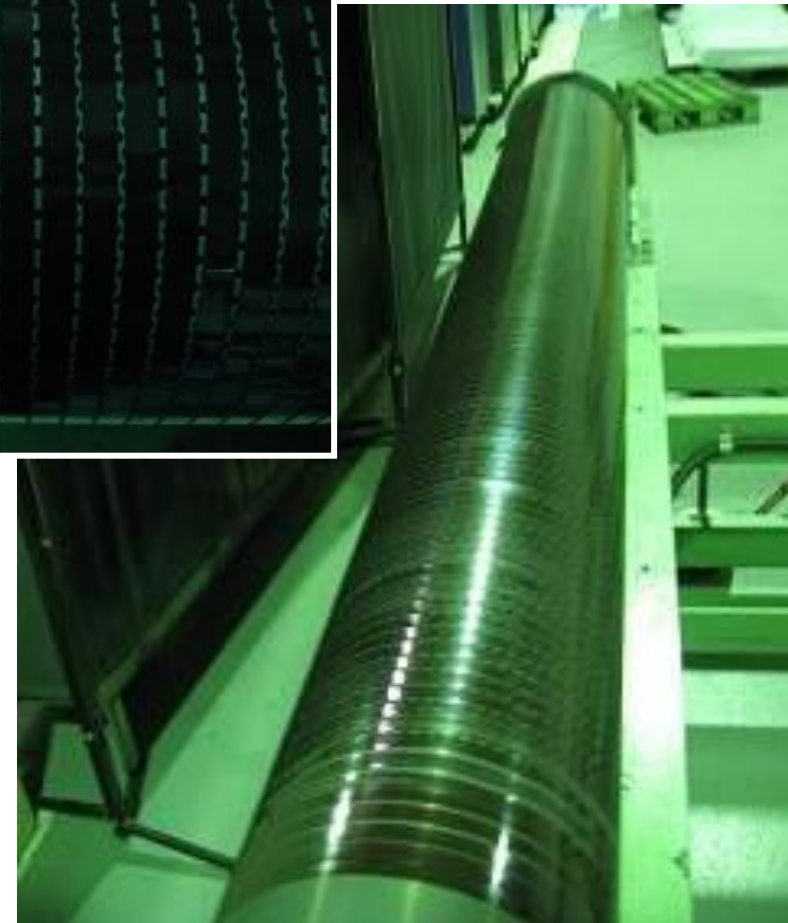
Kontinuierlich hergestellte  
Mehrfach Pufferschicht

## Länge & Performance

- Zenergy Power Standardarchitektur



> 50m „all-chemical-solution coated conductor“





## Länge & Performance

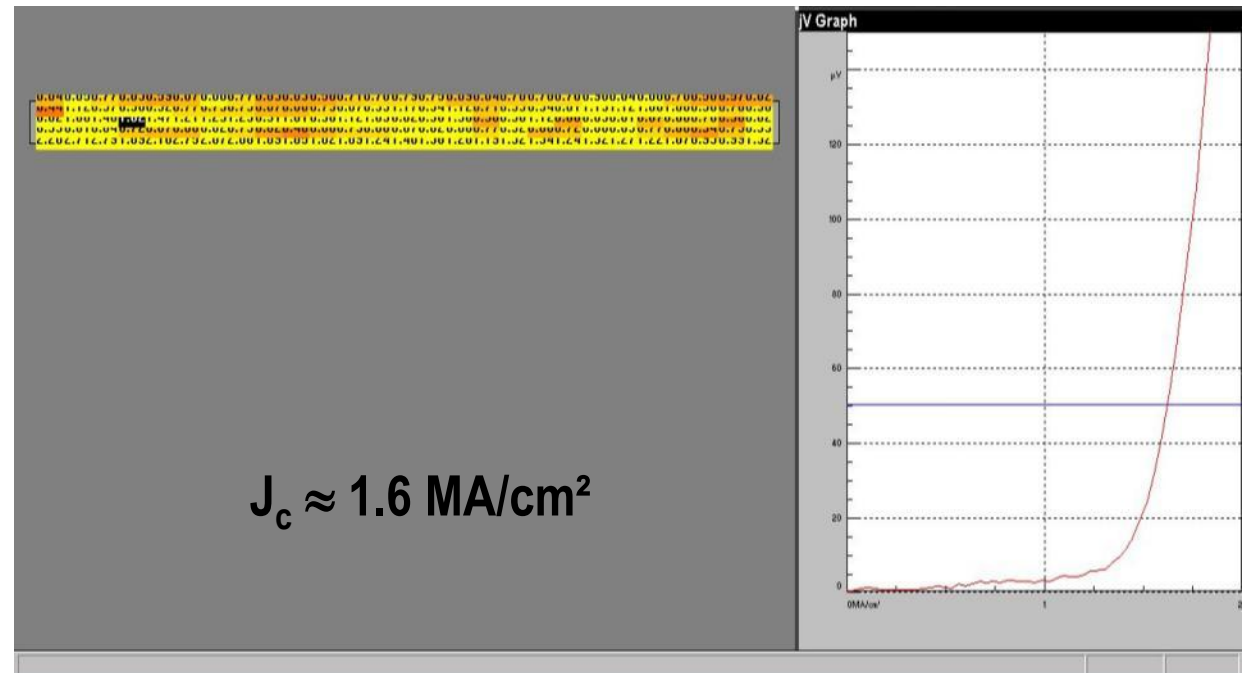
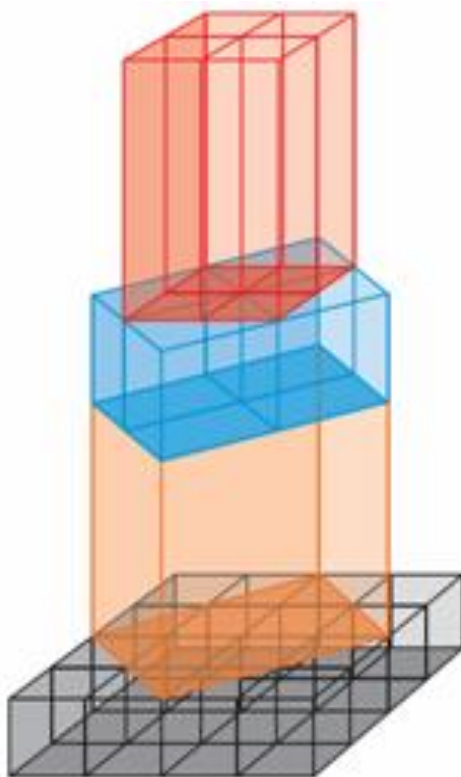
- Typische supraleitende Eigenschaften von „all-solution Coated Conductors“

YBCO

CeO<sub>2</sub>

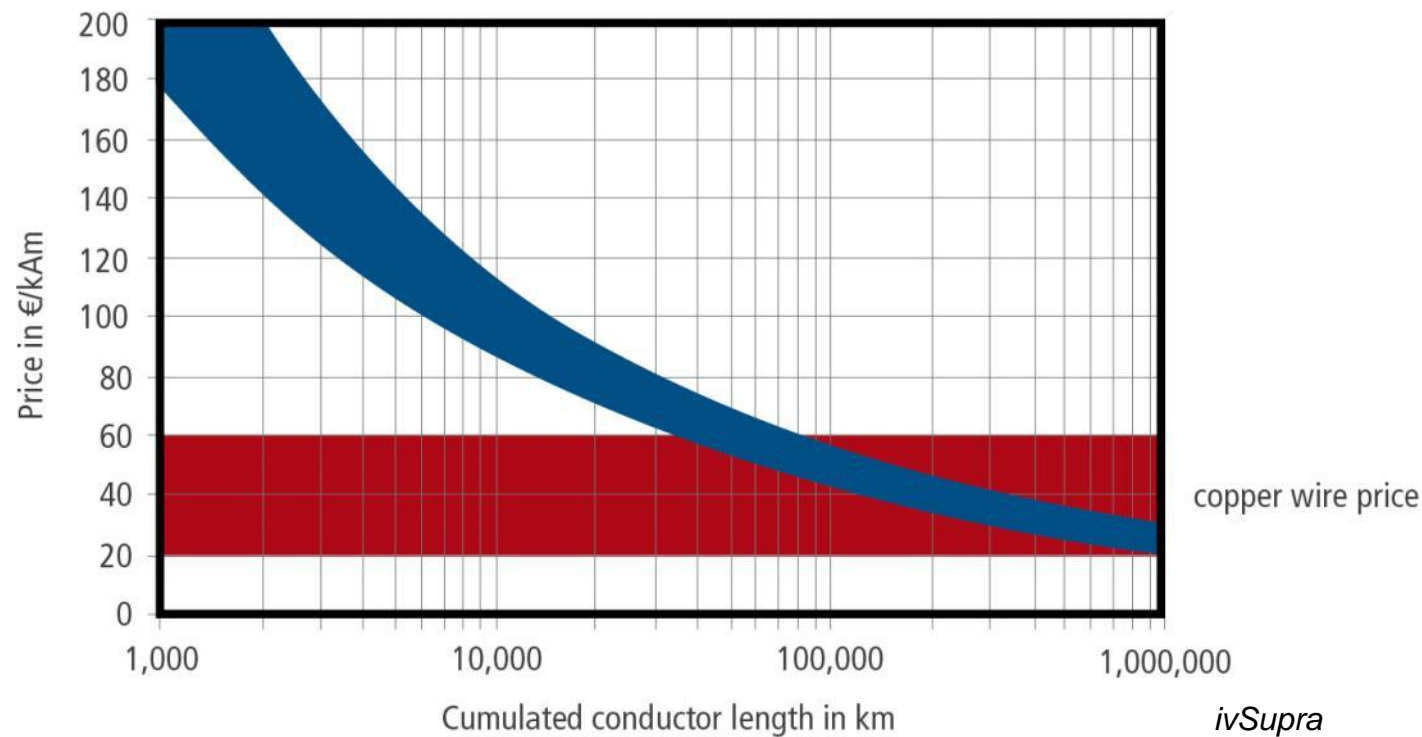
LZO

NiW



## Herstellung von HTS Drähten

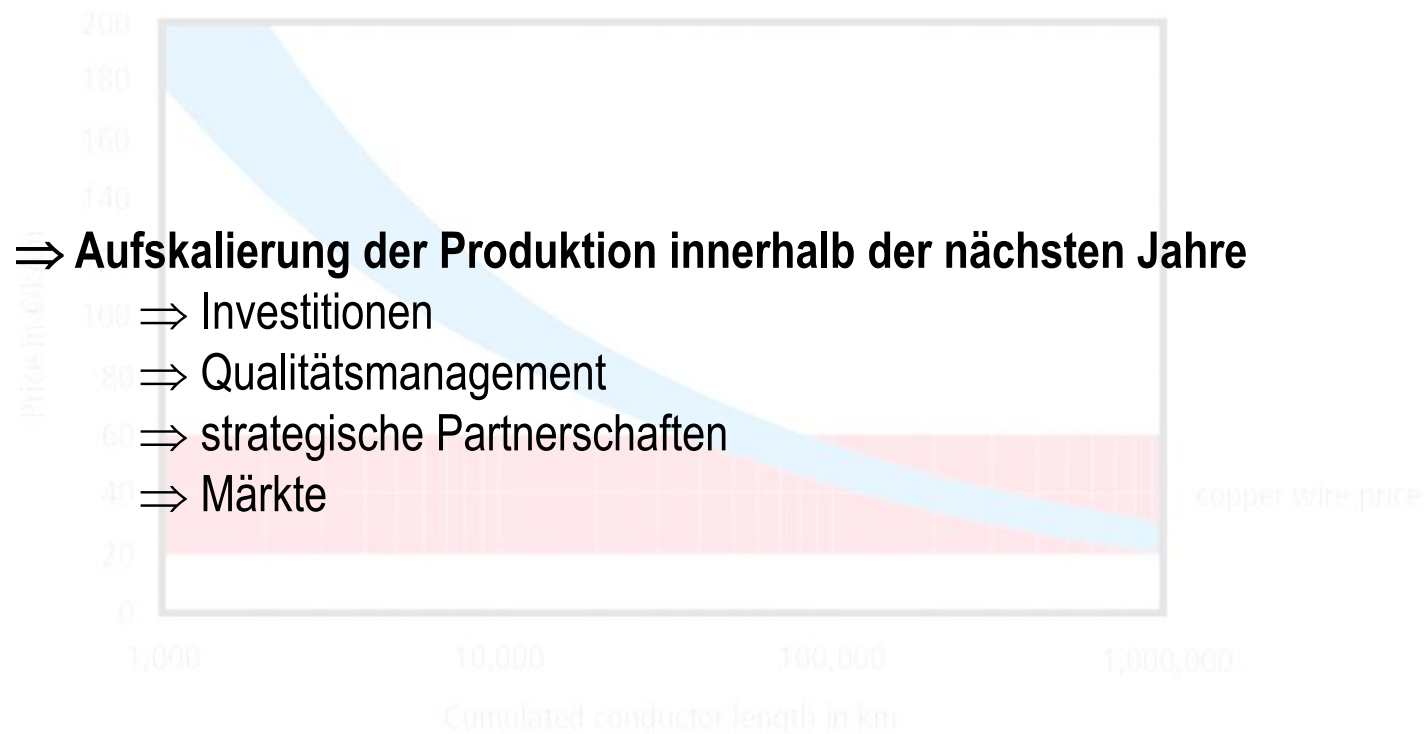
- Chemische Herstellverfahren (CSD)
  - „Proof-of-concept“ erbracht
  - Wettbewerbsfähige Preise sind möglich
  - Signifikante Preissenkung kann nur durch Skalierungseffekte erfolgen





## Herstellung von HTS Drähten

- Chemische Herstellverfahren (CSD)
  - „Proof-of-concept“ erbracht
  - Wettbewerbsfähige Preise sind möglich
  - Signifikante Preissenkung kann nur durch Skalierungseffekte erfolgen





# Anwendungen von HTS Technologie



Kabel



Rotierende Maschinen



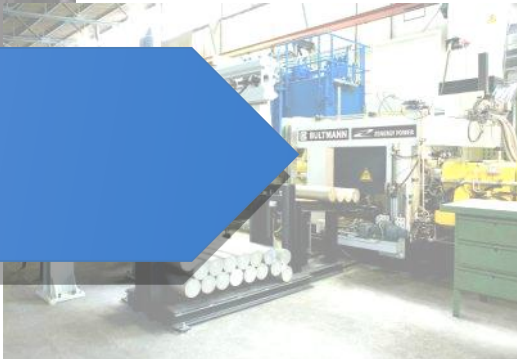
Strombegrenzer

Magnettheizer

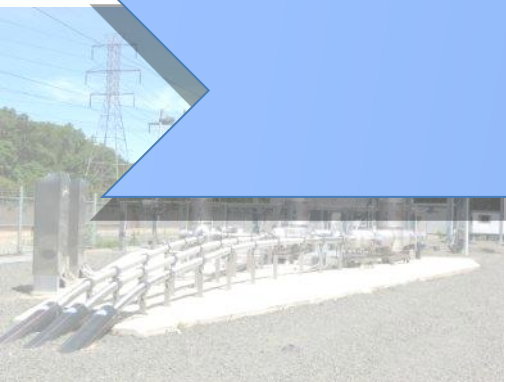




# Anwendungen von HTS Technologie



**Marktreife  
Kommerzialisierungsgrad**



Kabel



Rotierende Maschinen



Strombegrenzer

Magnetheizer



# Anwendungen von HTS Technologie



Kabel

Rotierende Maschinen

Strombegrenzer

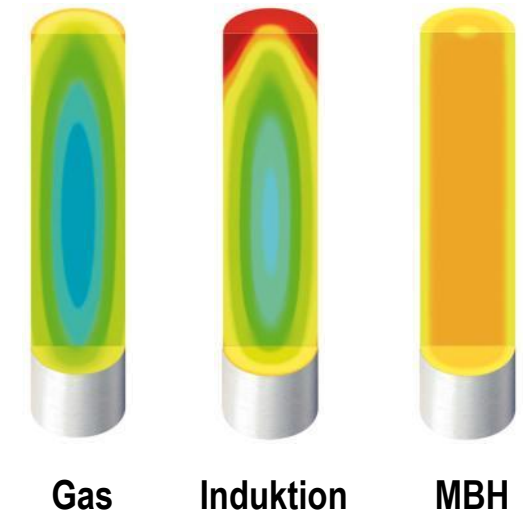
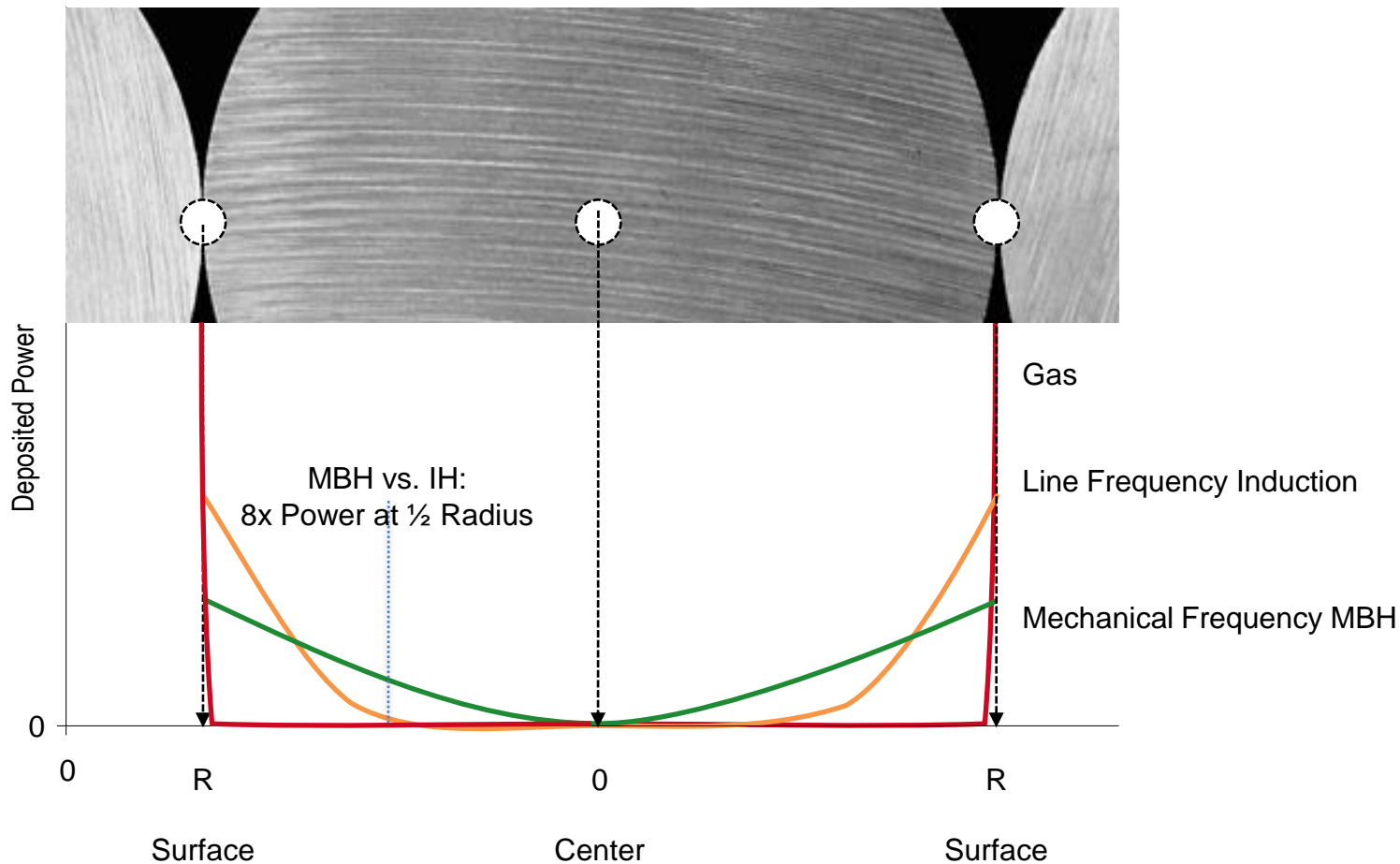
Magnetheizer





## Supraleitende Magnetheizer (MBH) für die metallverarbeitende Industrie

# Höhere Produktivität durch supraleitende Magnetheizer (MBH) – homogenere Erwärmung durch höhere Eindringtiefen







## Erster MBH bei Weseralu



### Status:

Kunde: Weseralu  
Zielmärkte: Automobil, Maschinenbau,  
Elektrotechnik, Möbel &  
Konstruktion  
Installation: Juli 2008

### Status Quo:

- Über 2,5 Jahre operative Erfahrung,
- Durchsatz von über 500.000 Aluminium-Bolzen (25.000 t),
- Kein ungeplanter Stillstand,
- Folgeauftrag in 2010





## MBH für Sapa Bozen



### Status:

Kunde: Sapa Profili Srl  
Zielmärkte: Automobil, Gebäude & Konstruktion, Transport, Industrieprofile  
Installation: September 2010

### Status Quo:

- Produktion im 3-Schichtbetrieb
- Endabnahme erwartet





## MBH laufende Installationen





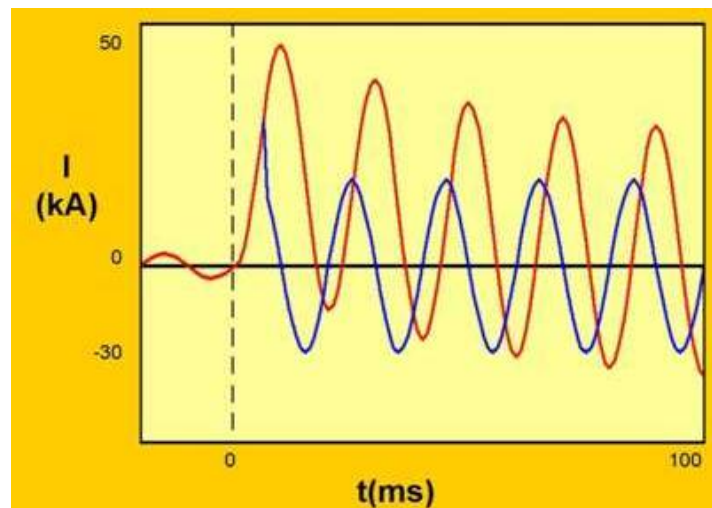
# Supraleitende Fehlerstrombegrenzer





## Supraleitende Fehlerstrombegrenzer

- Schutz von Netzinstallationen
- Eigenschutz von Kraftwerken
- Kostenersparnis bei der Integration von erneuerbaren Energien
- Kostenersparnis bei der Erweiterung von Unterverteilungen







## Fehlerstrombegrenzer, Boxberg, D



### Spezifikationen:

Spannung: 12 kV

Stromstärke: 800 A

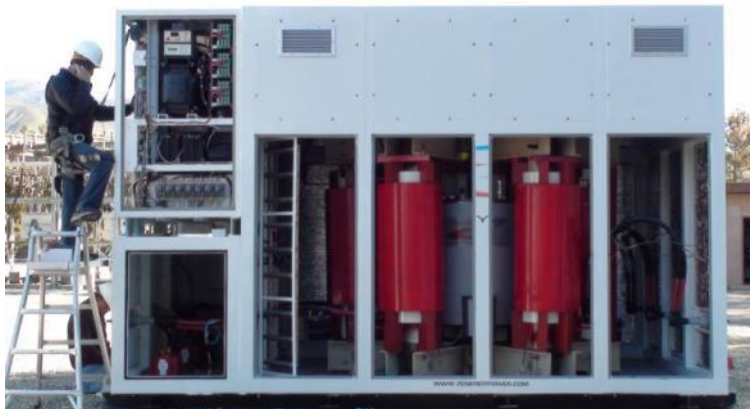
Reduzierung des Überstroms: 100%

Begrenzungszeit (max): 120ms

Installation: 2010



## Fehlerstrombegrenzer, Southern California Edison, USA



### Spezifikationen:

Spannung: 13.8 kV

Stromstärke: 1200 A

Reduzierung des Überstroms: 21%

Steady State Impedanz: 1,0%

Begrenzungszeit: unlimitiert

Installation: 2009







## Supraleitende Schiffsmotoren



## Schiffsmotor, D

### Spezifikationen:

Leistung:	4 MW
Nenn Drehzahl:	120 rpm
Drehmoment:	320 kNm
Gewicht:	36 t
Effizienz:	> 96 %
Fertigstellung:	2010





## Supraleitende Wasserkraftgeneratoren für Laufwasserkraftwerke





## Wasserkraftgenerator für E.On, D



Image courtesy of Converteam

### Generator alt:

Leistung: 1,25 MW  
 Spannung: 5,25 kV  
 Pole: 28  
 Nenndrehzahl: 214 rpm  
 Effizienz: 86%

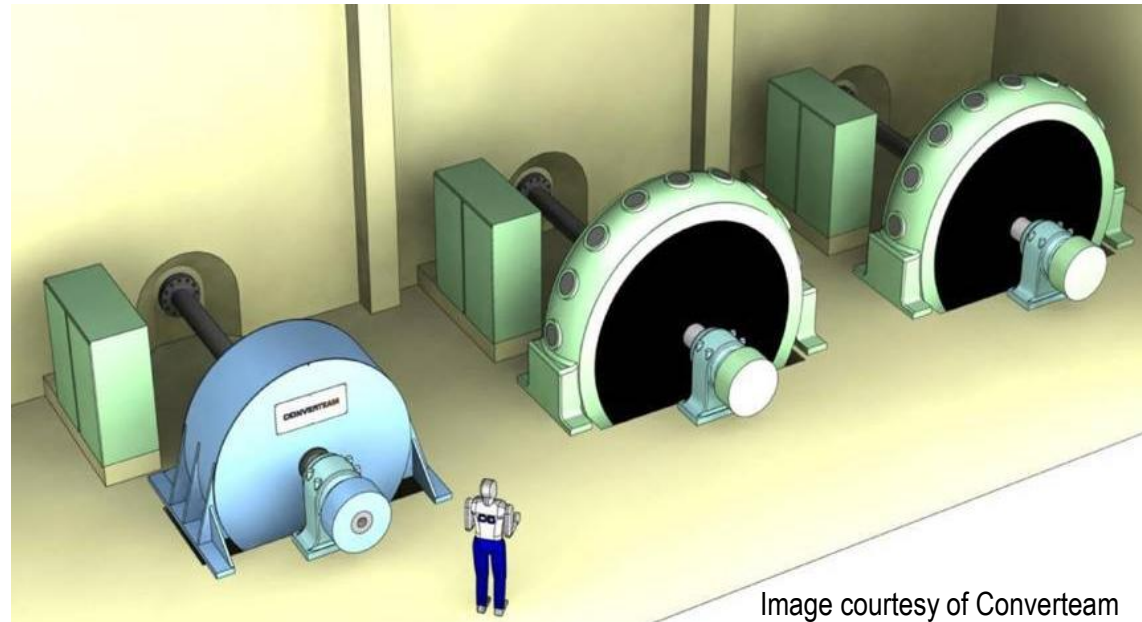


Image courtesy of Converteam

### Generator neu:

Leistung: 1,79 MW  
 Spannung: 5,25 kV  
 Pole: 28  
 Nenndrehzahl: 214 rpm  
 Effizienz: 98,5%  
 Installation: 2011







# Wasserkraftgenerator - Aufbau

Stator



Image courtesy of Converteam

Stator kern



Image courtesy of Converteam

Statorrahmen

Rotor



Image courtesy of Converteam

HTS Rotor

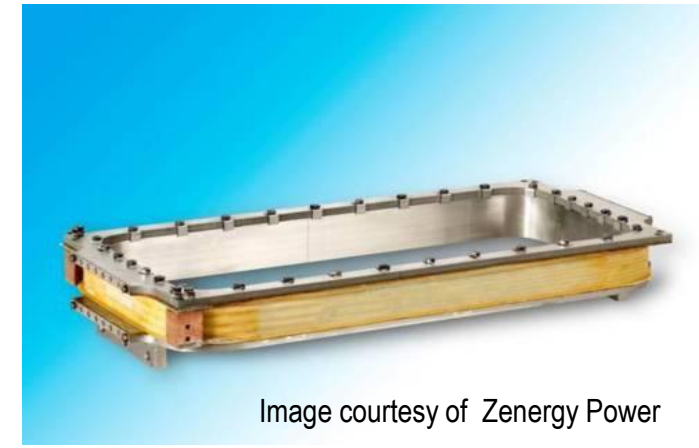


Image courtesy of Zenergy Power

Supraleitender Rotorpol /  
Einzelspule



Lightweight and compact  
generators  
for renewable power generation



**Supraleitende Windkraftgeneratoren**



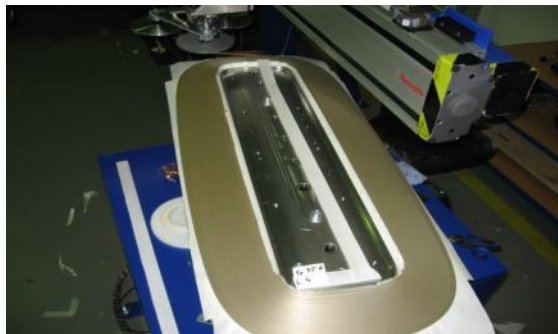


## Supraleitende Windkraftgeneratoren – höchste Energiedichte

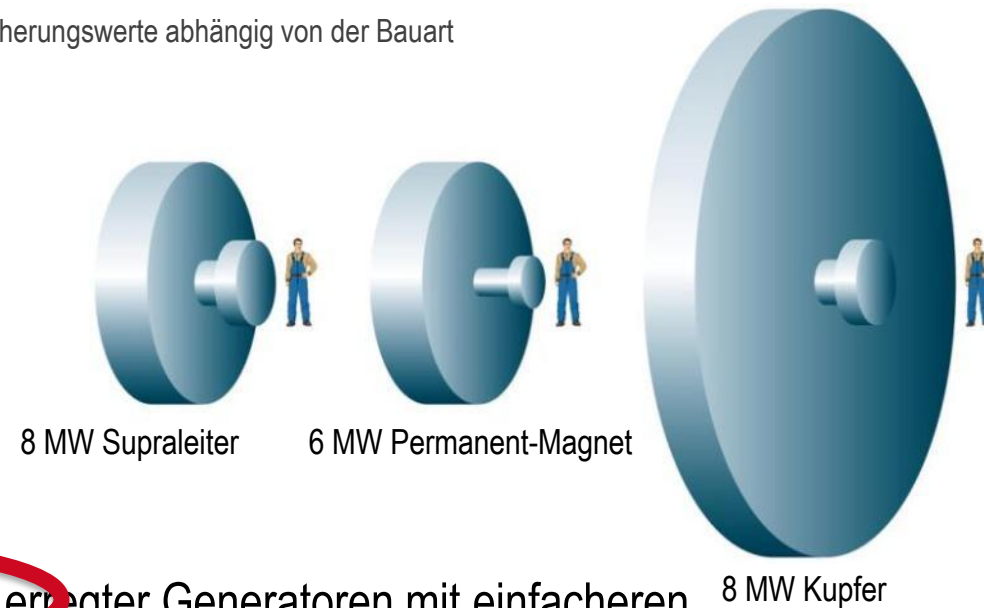
- Leichte und kleine supraleitende Generatoren ermöglichen signifikante Einsparungen von ca. 25% bei Material-, Installations- und Produktionskosten
- Supraleiter ermöglichen den Verzicht auf Getriebe, die häufigste Fehlerursache bei Off-shore-Windkraftanlagen

Windkraft-Generator	Konventionell (Kupfer) 6MW	Supraleiter 6MW
Durchmesser	9m	3m
Gewicht	450t	80t

Näherungswerte abhängig von der Bauart



HTS-Spule für Windkraftgenerator, DTI, UK



- Alternativ erfolgt momentan der Einsatz Permanent-Magnet erregter Generatoren mit einfacheren Getrieben

**...aber stehen die dafür erforderlichen Mengen zur Verfügung?**



## Windkraftgeneratoren – Permanent-Magnete vs. Supraleiter

- Permanent-Magnete sind die am stärksten wachsende Anwendung für Seltenerd-Elemente
- Hoch-performante Permanent-Magnete enthalten ca. 30 Gew.-% Seltenerdelemente

### Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B:

Neodymium (Nd): ~ 30%

Dysprosium (Dy): ~ 1 – 10%

Terbium (Tb): ~ 0 – 1%

**Rare Earth (RE): ~ 30 – 33%**

### Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>:

Samarium (Sm): ~ 23 – 25%

**Rare Earth (RE): ~ 23 – 25%**

### SmCo<sub>5</sub>:

Samarium (Sm): ~ 23 – 25%

**Rare Earth (RE): ~ 34%**

**Global Rare Earths Demand in 2010 & 2015 (tpa REO) ± 15%**

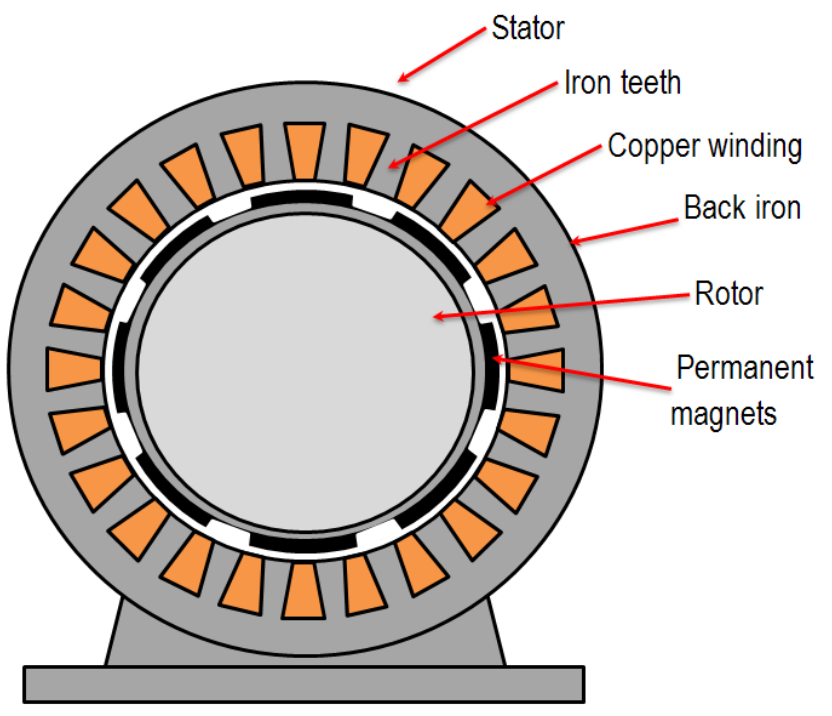
Application	Consumption tpa REO		Rate of Growth 2010-15	Market Share 2015
	2010 <sup>f</sup>	2015 <sup>f</sup>		
Catalysts	24,500	28,500	3-5%pa	15½%
Glass	11,000	11,000	Negligible	6%
Polishing	19,000	30,500	8-10%	16½%
Metal Alloys	22,000	35,000	8-12%	19%
<b>Magnets</b>	<b>26,000</b>	<b>48,000</b>	<b>10-15%</b>	<b>26%</b>
Phosphors	8,500	13,000	8-10%	6%
Ceramics	7,000	9,500	6-8%	5½%
Other	7,000	9,500	6-8%	5½%
<b>Totals</b>	<b>125,000</b>	<b>185,000</b>	<b>6-10%</b>	<b>100%</b>



# Windkraftgeneratoren – Permanent-Magnete vs. Supraleiter

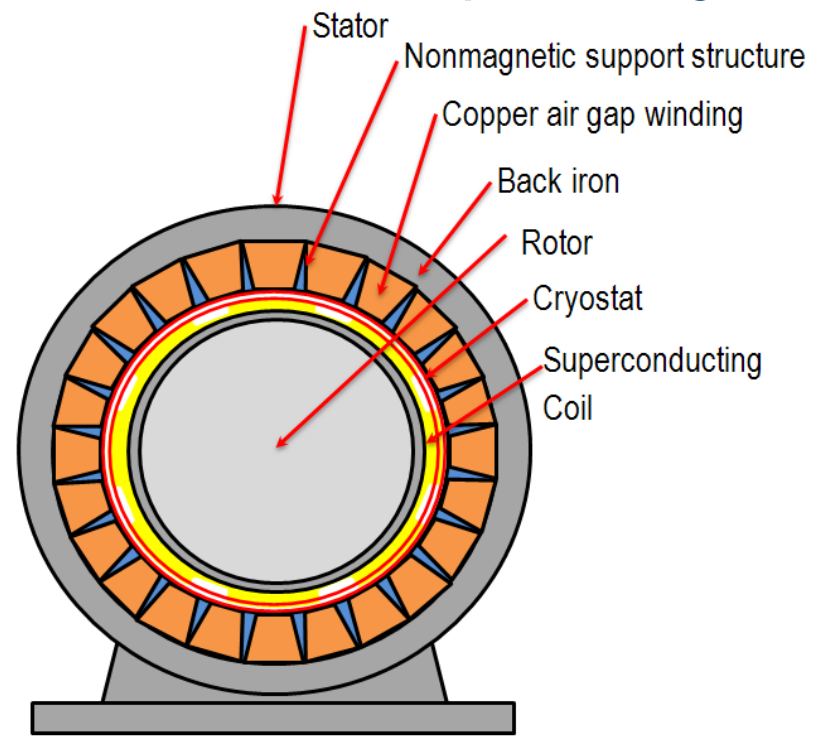
- Supraleitende Windkraftgeneratoren entlasten den Markt für Permanent-Magnete
- Die Versorgungssicherheit mit Seltenerd-Elementen wird erhöht

## Permanent Magnet Synchron Generator



**>100-fach  
geringerer  
Seltenerd-  
Element-  
Bedarf**

## HTS Generator mit Luftspaltwicklung

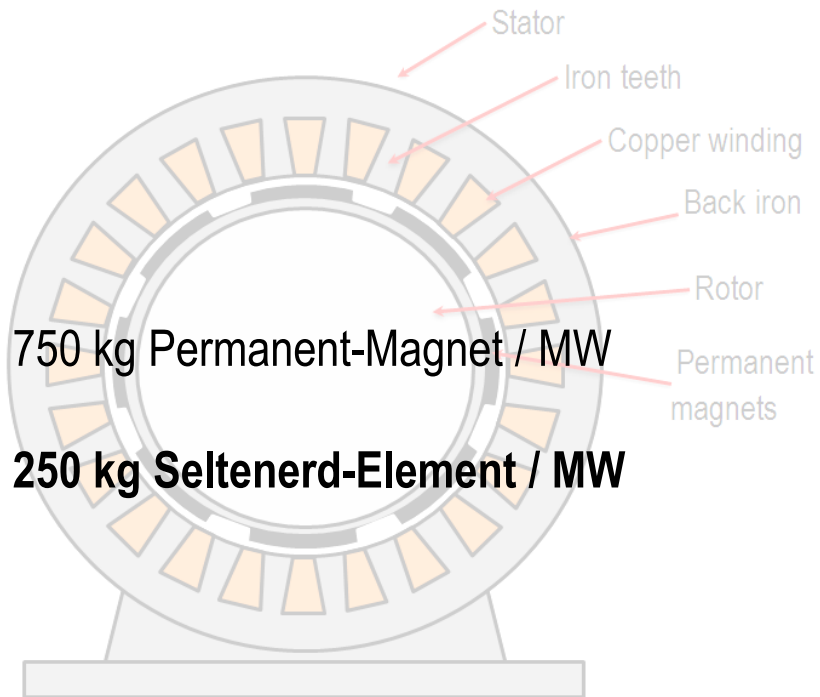




## Windkraftgeneratoren – Permanent-Magnete vs. Supraleiter

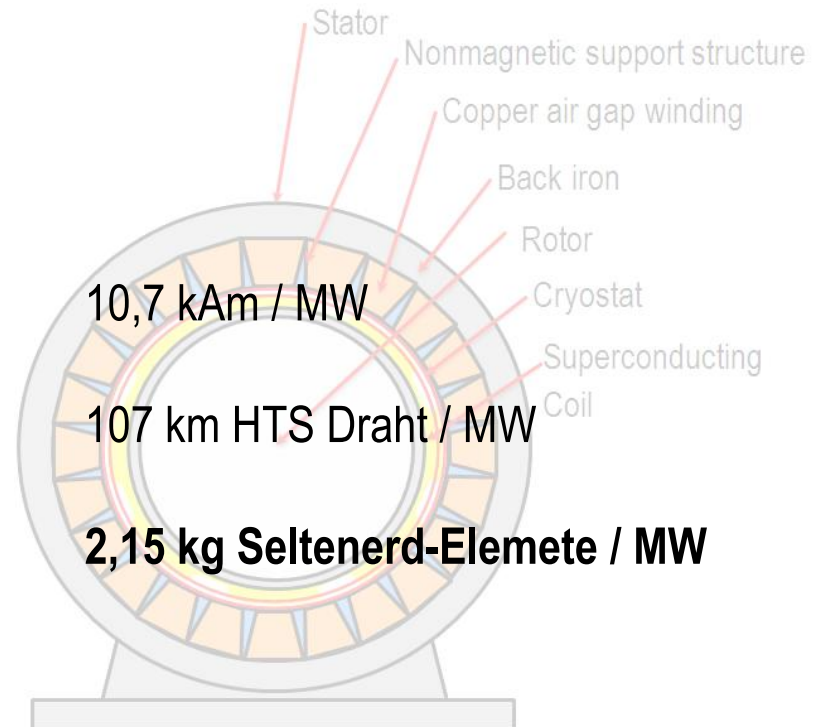
- Supraleitende Windkraftgeneratoren entlasten den Markt für Permanent-Magnete
- Die Versorgungssicherheit mit Seltenerd-Elementen wird erhöht

### Permanent Magnet Synchron Generator



**>100-fach  
geringerer  
Seltenerd-  
Element-  
Bedarf**

### HTS Generator mit Luftspaltwicklung





# Zusammenfassung

- Hochtemperatur-Supraleiter ermöglichen elektrotechnische Anwendungen mit höchster Effizienz und Energiedichte
- Hochtemperatur-supraleitende Drähte
  - HTS Drähte der zweiten Generation basieren auf einer Schichtarchitektur
  - Abhängig von der Zielanwendung kommen physikalische oder chemische Verfahren zum Einsatz
    - Chemische Herstellverfahren ermöglichen niedrige Herstellkosten bei mittlerer Performance
  - Chemische Herstellverfahren wurden bei Zenergy Power bis zu einer Pilotanlage entwickelt
  - Die Aufskalierung der Produktion erfolgt in den nächsten Jahren
- Anwendungen von HTS Technologie
  - MBH und FCL sind bereits zur Marktreife entwickelt und kommerziell erhältlich
  - Rotierende Maschinen befinden sich im Prototypenstadium
    - HTS Generatoren können den Markt für Seltenerd-Elemente für Permanent-Magnete entlasten
  - Weitere Anwendungen (z.B. Kabel) werden in ca. 5 Jahren erwartet
  - Voraussetzung: Ausreichende Mengen HTS Draht sind am Markt verfügbar



**Danke für Ihre Aufmerksamkeit**





We keep the lights on



Zenergy Power