

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 10 月 17 日 (17.10.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/196193 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01R 31/36 (2006.01) **H02J 7/00** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/090809
- (22) 国际申请日: 2018 年 6 月 12 日 (12.06.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810325936.X 2018年4月12日 (12.04.2018) CN
- (71) 申请人: 暨南大学(JINAN UNIVERSITY) [CN/CN];
中国广东省广州市天河区黄埔大道西 601 号, Guangdong 510632 (CN)。
- (72) 发明人: 郭团(GUO, Tuan); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西 601 号, Guangdong 510632 (CN)。
麦文杰(MAI, Wenjie); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西 601 号, Guangdong 510632 (CN)。
劳家杰(LAO, Jiajie); 中国广东省广州市天河区黄

埔大道西 601 号, Guangdong 510632 (CN)。 孙鹏(SUN, Peng); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西 601 号, Guangdong 510632 (CN)。

(74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司(GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: ENERGY STORAGE DEVICE CHARGING STATE FIBER ONLINE MONITORING SYSTEM AND METHOD

(54) 发明名称: 储能设备充电状态光纤在线监测系统和方法

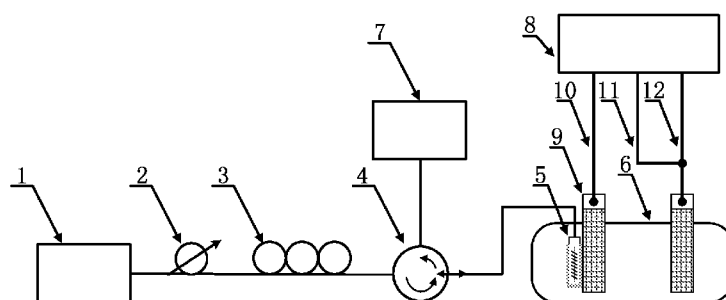


图 1

(57) Abstract: An energy storage device charging state fiber online monitoring system and method. The system comprises a light source (1), a polarizer (2), a polarization controller (3), a fiber circulator (4), a fiber sensor probe (5), an electrochemical supercapacitor device (6), a fiber optical spectrometer (7), and an electrochemical workstation (8). The light source (1), the polarizer (2), the polarization controller (3), the fiber circulator (4), and the fiber sensor probe (5) are sequentially connected. The fiber optical spectrometer (7) is connected to the fiber circulator (4). The electrochemical supercapacitor device (6) is connected to the electrochemical workstation (8). The fiber sensor probe (5) is disposed in the electrochemical supercapacitor device (6). The fiber sensor probe (5) can transmit an optical signal, can also act as a sensing probe to obtain light wave information, thereby performing in-situ monitoring on the magnitude of the potential of a supercapacitor during a charging/discharging process in real time and storing electric quantity information in real time, can be implanted in a small space to implement in-situ measurement, and can also simultaneously measure changes of multiple parameters in real time, such as a charge state, the potential, temperature, and other information.

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种储能设备充电状态光纤在线监测系统及方法, 系统包括光源(1)、起偏器(2)和偏振控制器(3)、光纤环形器(4)、光纤传感器探针(5)、电化学超级电容器装置(6)、光纤光谱仪(7)和电化学工作站(8), 光源(1)、起偏器(2)、偏振控制器(3)、光纤环形器(4)和光纤传感器探针(5)依次连接, 光纤光谱仪(7)与光纤环形器(4)连接, 电化学超级电容器装置(6)与电化学工作站(8)连接, 光纤传感器探针(5)设置在电化学超级电容器装置(6)内。光纤传感探针(5), 既可传输光信号, 又能充当传感探针获取光波信息, 从而实时原位监测超级电容器充放电过程中的电势大小和实时存储电量信息, 可植入狭小空间实现原位测量, 同时又能同步实时地测量多个参量变化, 如荷电状态、电势、温度等信息。

储能设备充电状态光纤在线监测系统及方法

技术领域

本发明涉及一种充电状态在线监测系统及方法，尤其是一种储能设备充电状态光纤在线监测系统及方法，属于光纤电化学传感器设计领域。

背景技术

目前，地球能源面临着各种巨大的挑战。随着石油、煤炭和天然气等化石燃料的消耗和温室气体的过渡排放，人类社会的能源供给结构必须由不可再生能源向可再生能源发展，以解决能源枯竭和地球海平面上升问题。能否解决这些问题主要依赖于能源设备系统的有效使用和管理。当代科技在信息科学和电子技术等领域在最近的二三十年取得了迅猛的发展。在现阶段已经应用成熟的商用手机中，配备的供电系统选用的是传统锂离子电池，传统锂离子电池制造中复杂的外壳封装将会限制到手机的体积和重量微型化发展，在其它传统锂离子电池的应用领域同样会有遇到这样的问题，因此，开发新型柔性能源器件是能源设备领域中急需解决的研究课题。在一系列需求的推动下，超级电容器技术应运而生。超级电容器，也称电化学电容器，是近年来快速发展的一种新型储能器件，其工作原理是利用电极表面形成的双电层或发生的二维或准二维法拉第反应存储电能。研究领域涉及能源、材料、化学及电子器件等，成为交叉学科的研究热点之一。

超级电容器以其充放电速度快、使用寿命长、温度特性好、绿色环保等特点，受到了广泛关注。目前，针对超级电容器的检测方式都是“脱机”式的检测，即无法在电容器充放电工作的同时对其的荷电情况进行测量，而是需要等待电容器停止工作之后用电化学工作站测试电极的电化学性能是否有衰减或者损坏。当然，也可以利用透射电镜或者冷冻电镜等设备对电容器边工作边进行测试，但由于透射电镜和冷冻电镜等设备极其昂贵，也不适用于现场原位的测量，所以使得超级电容器的原位在线监测技术无法得到发展和大规模的普及应用。

发明内容

本发明的目的是为了解决上述现有技术的缺陷，提供一种储能设备充电状态光纤在线监测系统，该系统利用一根细如发丝的光纤传感探针，既可传输光信号，又能获取光波信息从而实时原位监测超级电容器充放电过程中的电势大小和实时存储电量信息。

本发明的另一目的在于提供一种储能设备充电状态光纤在线监测方法，该方法可植入狭小空间实现原位测量，同时又能同步实时地测量多个参量变化，如荷电状态、电势、温度等信息；此外，该方法还继承了光纤低损耗传输特点，传感器探针与传光通路均为光纤，可实现远距离在线实时监测。

本发明的目的可以通过采取如下技术方案达到：

储能设备充电状态光纤在线监测系统，包括光源、起偏器和偏振控制器，还包括光纤环形器、光纤传感器探针、电化学超级电容器装置、光纤光谱仪和电化学工作站，所述光源、起偏器、偏振控制器、光纤环形器和光纤传感器探针依次连接，所述光纤光谱仪与光纤环形器连接，所述电化学超级电容器装置与电化学工作站连接，所述光纤传感器探针设置在电化学超级电容器装置内。

进一步的，所述光纤传感器探针包括光纤，所述光纤刻有倾斜光纤光栅，且光纤包层外表面镀有纳米量级均匀厚度的金属膜，光源发出的光依次经过起偏器、偏振控制器和光纤环形器后入射到光纤传感器探针中，光纤传感器探针的光纤中产生的包层模耦合至光纤包层外表面的金属膜，激发金属膜表面等离子体共振；等离子体共振波体现在光纤光谱仪的反射光谱上是一个吸收包络，金属膜的介电常数在电容器充放电作用下发生改变，等离子体共振波吸收包络的幅度也会随之发生相应的变化。

进一步的，所述光纤传感器探针中，光纤中的倾斜光纤光栅通过准分子激光器及相位掩模板方式写制而成，或通过双光束干涉方式写制而成；倾斜光纤光栅的倾角为 5~25 度，轴向长度约为 10~20 mm。

进一步的，所述光纤传感器探针中，光纤端面镀有厚度为 200 nm 以上的金属反射膜。

进一步的，所述光纤传感器探针中，光纤包层外表面先通过磁控溅射

方式或热蒸镀方式镀上 2~3 nm 厚度的铬薄膜过渡层，再镀上纳米量级均匀厚度的金属膜，并对镀上金属膜的光纤进行褪火处理。

进一步的，所述电化学超级电容器装置内充满电解液，且具有两个电容器电极，两个电容器电极的一部分置于电解液中，所述光纤传感器探针与其中一个电容器电极紧贴封装在一起。

进一步的，所述电化学工作站具有计数电极、参比电极和工作电极，所述计数电极和参比电极连接电化学超级电容器装置的其中一个电容器电极，所述工作电极连接电化学超级电容器装置的另一个电容器电极。

本发明的另一目的可以通过采取如下技术方案达到：

储能设备充电状态光纤在线监测方法，所述方法包括以下步骤：

S1、将光纤传感器探针与电化学超级电容器装置的其中一个电极紧贴封装在一起，电化学超级电容器装置内充满电解液，光源输出光经过起偏器后转变成偏振光，通过偏振控制器把输入偏振光的偏振方向调节成与光纤传感器探针内倾斜光纤光栅写制方向相一致；

S2、搭建好光路和电化学超级电容器装置后，将电化学超级电容器装置与电化学工作站连接，电化学工作站和光纤光谱仪连接到计算机，设置好相关参数，调节偏振控制器使入射光纤传感器探针的入射光处在激发金属膜表面等离子体共振的偏振态下；

S3、在自然条件下静置电化学超级电容器装置，同时利用光学和电化学方法监测电容器在充放电存储释放电能过程中荷电状态变化的全过程；

S4、通过对电化学超级电容器装置施加不同电位来控制电容器存储电荷极性和电荷量大小，从而控制在光纤传感器探针表面的电荷密度变化，以检测电容器内电荷存储释放过程。

进一步的，步骤 S1 中，所述偏振光为平行于倾斜光纤光栅写制方向的偏振光，偏振光的偏振方向由表面等离子体共振峰幅度来确定，即平行于倾斜光纤光栅写制方向时表面等离子体共振峰幅度最大。

进一步的，步骤 S3 中，所述利用光学和电化学方法监测电容器在充放电存储释放电能过程中荷电状态变化的全过程，具体包括：

电容器在电化学工作站的激励下进行充放电，当电容器充电时，电解

液中的离子在电容器电极表面会形成双电层存储电能，伴随着电极材料发生氧化反应，电荷进一步地积累到电容器电极上，电容器充电完成后电容器存储的能量达到峰值；当电容器放电时，电极材料发生还原反应，同时在电容器电极表面聚集形成双电层电荷的离子将会以与充电过程相反的逆过程扩散回电解液中；

在电容器充放电的全过程中，光纤传感器探针将对电容器的实时荷电变化进行监测，电化学工作站和光纤光谱仪将电容器充电电能上升和放电电能下降的全过程记录下来，绘制成一一对应的曲线图。

进一步的，所述光纤光谱仪记录的检测结果通过光纤纤芯模的波长漂移量和幅度变化量进行校正。

进一步的，步骤 S4，具体包括：

当施加正电位时，与光纤传感器探针封装在一起的电容器电极端负离子的密度将会增大，金属膜将处于电子极化状态；当施加负电位时，与光纤传感器探针封装在一起的电容器电极端正离子的密度将会增大，金属膜将处于相反极性的极化状态。

进一步的，所述光纤传感器探针表面产生的电荷密度的变化由等离子体共振波吸收包络波长漂移调制等离子体共振波吸收包络对应波长的倾斜光纤光栅包层模强度变化来检测，从而将电容器存储释的电荷信息量转变为电化学-光学信号进行检测。

本发明相对于现有技术具有如下的有益效果：

1、本发明利用一根细如发丝的光纤传感探针，既可传输光信号，又能获取光波信息从而实时原位监测超级电容器充放电过程中的电势大小和实时存储电量信息，可植入狭小空间实现原位测量，同时又能同步实时地测量多个参量变化，如荷电状态、电势、温度等信息。

2、本发明的光纤传感探针的光纤包层外表面镀有金属膜，光纤传感探针将金属膜产生表面等离子体共振波的能量耦合到金属膜以外的外界环境中，等离子体共振波与紧贴在金属膜表面的电极材料相互作用而产生能量损失与共振中心波长漂移，这一现象体现在光纤光谱仪中是一个吸收包络，通过将这种多领域的技术（电化学技术（Electrochemical technology）和等离子体共振技术（Surface Plasmon Resonance technology））相结合交

叉应用，已经实现了对超级电容器的充放电行为进行光谱实时、原位监测，为各种能源存储设备的工作状况监测提供了新的使用前景。

3、本发明的高灵敏度表面等离子体共振技术将仅有百微米尺度的紧凑型光纤传感探针来替代传统的数十毫米尺度的三角棱镜，实现了传感器探针的小型化，使得它可以插入传统传感器难以到达的空间中进行原位检测。

4、本发明的传感器探针与传导信号的光纤为同一根光纤，由于光纤的低损耗特性，即使远距离的传输也几乎不会衰减，使传感器的检测精度大大提高，且可以运用于长距离的在线实时监测，克服了现有的需要“脱机”才能测试的缺陷。

5、本发明的光纤传感器探针的光纤包层外表面金属膜厚度为纳米量级均匀厚度，可确保等离子体共振以最佳效率激发，并且这层金属膜既是等离子体共振光学信号载体，同时又有良好的导电特性，成为微电流传输载体。

6、本发明的光纤传感器探针的光纤端面镀有厚度为 200 nm 以上的金属反射膜，通过金属反射膜可以反射光信号进而实现探针式测量。

7、本发明的光纤传感器探针的光纤包层外表面在镀上纳米级厚度的金属膜之前，先通过磁控溅射方式镀上 2~3 nm 厚度的铬薄膜过渡层，以增加金属膜与光纤包层表面的粘附力，在镀完金属膜后，对光纤进行退火处理，增加金属膜的附着力，释放镀膜过程中的残留应力。

8、本发明由于光纤传感器探针的光纤纤芯模式仅对温度敏感，而对环境折射率不敏感；因此，通过检测光纤纤芯模式，可实现温度信息的实时测量，进而消除温度变化对测量结果的影响，同时还可以利用它的幅度变化来校准光路系统中受到的干扰，具有自校准功能。

附图说明

图 1 为本发明的储能设备充电状态光纤在线监测系统装置的原理图。

图 2 为本发明的储能设备充电状态光纤在线监测系统装置中光纤传感器探针的工作原理图。

图 3(a)为本发明中的电化学超级电容器装置在 10 mV/s 扫描速率下循

环伏安图。

图 3(b)为本发明的光纤传感器探针中等离子体共振强度和电容器电位的关系图。

图 4 为本发明中的电化学超级电容器装置在循环伏安测试充放电下对应的传感器探针中纤芯模式和待测 SPR 模式幅度变化曲线。

图 5(a)为本发明中电化学超级电容器装置在系列扫描速率下循环伏安图。

图 5(b)为本发明中电化学超级电容器装置在系列扫描速率循环伏安充放电测试下(图 5(a))电容器存储电荷量变化曲线。

图 5(c)为本发明中光纤传感器探针在系列扫描速率循环伏安充放电测试下(图 5(a))对应的待测 SPR 模式幅度变化曲线。

图 5(d)为本发明中电化学超级电容器装置在不同电流大小恒电流充放电测试图。

图 5(e)为本发明中电化学超级电容器装置在不同电流大小恒电流充放电测试下(图 5(d))电容器存储电荷量变化曲线。

图 5(f)为本发明中光纤传感器探针在不同电流大小恒电流充放电测试下(图 5(d))对应的待测 SPR 模式幅度变化曲线。

图 5(g)为本发明中电化学超级电容器在不同高电位保持恒电流充电测试图。

图 5(h)为本发明中电化学超级电容器装置在不同高电位保持恒电流充电测试下(图 5(g))电容器存储电荷量变化曲线。

图 5(i)为本发明中光纤传感器探针在不同高电位保持恒电流充电测试下(图 5(g))对应的待测 SPR 模式幅度变化曲线。

其中, 1-光源, 2-起偏器, 3-偏振控制器, 4-光纤环形器, 5-光纤传感器探针, 6-电化学超级电容器装置, 7-光纤光谱仪, 8-电化学工作站, 9-电容器电极, 10-工作电极, 11-计数电极, 12-参比电极, 13-倾斜光纤光栅, 14-金属膜, 15-等离子体共振波, 16-电容器电极材料, 17-离子, 18-金属反射膜。

具体实施方式

下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

实施例 1：

在光纤生化传感研究的相关报道中，倾斜光纤光栅成为近些年的研究热点。倾斜光纤光栅可激发数百个对周围环境敏感度不同的模式，通过在光纤表面镀金、银等金属薄膜，可将满足相位匹配条件的倾斜光纤光栅包层模耦合至金属薄膜，形成等离子体共振波。等离子体共振波对金属薄膜的介电常数、电极电势大小、电荷密度等变化非常敏感。较传统倏逝场效应的光纤传感方式，等离子体共振波具有更高的检测灵敏度，相关监测领域已成为国内外研究热点。

如图 1 所示，本实施例提供了一种储能设备充电状态光纤在线监测系统，该系统包括光源 1、起偏器 2、偏振控制器 3、光纤环形器 4、光纤传感器探针 5、电化学超级电容器装置 6、光纤光谱仪 7 和电化学工作站 8，光源 1、起偏器 2、偏振控制器 3、光纤环形器 4 和光纤传感器探针 5 依次连接，光纤光谱仪 7 与光纤环形器 4 连接，电化学超级电容器装置 6 与电化学工作站 8 连接，光纤传感器探针 5 设置在电化学超级电容器装置 6 内。

本实施例中，所述电化学超级电容器装置 6 内充满电解液，且具有两个电容器电极 9，两个电容器电极 9 的一部分置于电解液中，光纤传感器探针 5 与其中一个电容器电极 9 紧贴封装在一起；所述电化学工作站 8 具有计数电极 10、参比电极 11 和工作电极 12，计数电极 10 和参比电极 11 共同连接电化学超级电容器装置的其中一个电容器电极 9，工作电极 12 通过导线连接电化学超级电容器装置 6 的另一个电容器电极 9。

如图 1 和图 2 所示，所述光纤传感器探针 5，包括光纤，光纤刻有倾斜光纤光栅 13，且光纤包层外表面镀有纳米量级均匀厚度的金属膜 14，金属膜 14 既是等离子体共振光学信号载体，同时又有良好的导电特性，成为微电流传输载体，光源 1 发出的光依次经过起偏器 2、偏振控制器 3 和光纤环形器 4 后入射到光纤传感器探针 5 中，光纤传感器探针 5 的光纤中产生的包层模耦合至光纤包层外表面的金属膜 14，激发金属膜 14 表面等离子体共振；光纤传感器探针 5 将含有等离子体共振波 15 的光倏逝到

金属膜 14 以外的外界环境中，与修饰在电容器电极 9 表面的电容器电极材料 16 相互作用，同时电解液中的离子 17 进入电容器电极材料 16 的二维或三维空间中发生氧化还原反应和电容器电极附近的电荷密度发生变化，此时等离子体共振波 13 能量损失与共振中心波长漂移，这一现象在光纤光谱仪 7 中显示，等离子体共振波 15 体现在光纤光谱仪 7 的反射光谱或透射谱上是一个吸收包络，当金属膜 14 在电容器充电作用下电子极化时其介电常数将会发生变化，等离子体共振波 15 的吸收包络幅度也随之发生相应的变化，其改变量与电容器存储电荷量大小具有对应关系，因此该系统可同时获得电化学量和光学量，以及两者的内在关系。

本实施例中，光源 1 的输出光谱为 1500~1620 nm，光源 1 的输出光谱的范围与光纤传感器探针 5 中的倾斜光纤光栅反射光谱的包络范围相匹配。

本实施例中，光纤传感器探针 5 的倾斜光纤光栅 13 通过准分子激光器及相位掩模板方式写制而成，可以理解的是，倾斜光纤光栅 13 也可以通过双光束干涉方式写制而成；倾斜光纤光栅 13 的倾角为 5~25 度，轴向长度约为 10~20 mm。

本实施例中，光纤传感器探针 5 的光纤端面镀上厚度约为 200 nm 以上的金属反射膜 18，该金属反射膜 18 用于反射光信号进而实现探针式测量。

本实施例中，光纤传感器探针 5 的光纤包层外表面先通过磁控溅射方式或热蒸镀方式镀上 2~3 nm 厚度的铬薄膜过渡层，以增加金属膜与光纤包层表面的粘附力，再镀上纳米级量级均匀厚度的金属膜 14，优选地，金属膜 14 为金膜，既可有效激发等离子体共振波，又有良好的导电特性，并且具备稳定的物理化学特性，金属膜 14 的厚度为 40~50 nm，可确保等离子体共振以最佳效率激发；在镀完金属膜 14 后，将镀上金属膜的光纤进行退火处理，优选地，在 300℃条件下退火处理 3 小时以上，以增加金属膜 14 的附着力，释放镀膜过程中的残留应力。

本实施例还提供了一种储能设备充电状态光纤在线监测方法，该方法包括以下步骤：

S1、将光纤传感器探针 5 与电化学超级电容器装置 6 的其中一个电极

6 紧贴封装在一起，电化学超级电容器装置 6 内充满电解液，光源 1 输出光经过起偏器 2 后转变成偏振光，通过偏振控制器 3 把输入偏振光的偏振方向调节成与光纤传感器探针 5 内倾斜光纤光栅 13 写制方向相一致。

本步骤中，所述偏振光为平行于倾斜光纤光栅 13 写制方向的偏振光，偏振光的偏振方向由表面等离子体共振峰幅度来确定，即平行于倾斜光纤光栅 13 写制方向时表面等离子体共振峰幅度最大。

S2、搭建好光路和电化学超级电容器装置 6 后，将电化学超级电容器装置 6 与电化学工作站 8 连接，电化学工作站 8 和光纤光谱仪 7 连接到计算机，设置好相关参数，调节偏振控制器 3 使入射光纤传感器探针 5 的入射光处在激发金属膜 14 表面等离子体共振的偏振态下；

S3、在自然条件下静置电化学超级电容器装置 6，同时利用光学和电化学方法监测电容器在充放电存储释放电能过程中荷电状态变化的全过程，具体包括：

电容器在电化学工作站的激励下进行充放电，当电容器充电时，电解液中的离子 17 在电容器电极 9 表面会形成双电层存储电能，伴随着电容器电极材料 16 发生氧化反应，电荷进一步地积累到电容器电极 9 上，电容器充电完成后电容器存储的能量达到峰值；当电容器放电时，电容器电极材料 16 发生还原反应，同时在电容器电极 9 表面聚集形成双电层电荷的离子 17 将会以与充电过程相反的逆过程扩散回电解液中；

在电容器充放电的全过程中，光纤传感器探针 5 将对电容器的实时荷电变化进行监测，电化学工作站 8 和光纤光谱仪 7 将电容器充电电能上升和放电电能下降的全过程记录下来，绘制成一一对应的曲线图；

其中，光源能量、光路系统和环境温度的微小扰动均可能会对电化学工作站和光纤光谱仪的检测结果带来一定的误差，而光纤纤芯模仅对温度敏感，而对环境折射率和金属膜 14 介电常数变化不敏感，因此通过检测光纤纤芯模的波长和幅度，可实现温度信息和光源能量的实时测量，通过光纤纤芯模波长和幅度变化量对误差进行校正，进而消除温度变化和外界干扰对检测结果的影响，具有自校准功能。

S4、在人为条件下，通过对电化学超级电容器装置 6 施加不同电位来控制电容器存储电荷极性和电荷量大小，从而控制在光纤传感器探针 5 表

面的电荷密度变化，在光纤传感器探针 5 表面产生的电荷密度的变化由等离子体共振波 15 吸收包络波长漂移调制等离子体共振波 15 吸收包络对应波长的倾斜光纤光栅 13 包层模强度变化来检测，从而将电容器存储释的电荷信息量转变为电化学-光学信号进行检测，用以检测电容器内电荷存储释放过程，具体包括：

当施加正电位时，与光纤传感器探针 5 封装在一起的电容器电极端负离子的密度将会增大，金属膜 14 将处于电子极化状态；当施加负电位时，与传光纤感器探针 5 封装在一起的电容器电极端正离子的密度将会增大，金属膜 14 将处于相反极性的极化状态；电容器充电时能量是离子通过电化学反应进入电极表面活性氧化物体相中的二维或三维空间中，大量的电荷就被存储在电极中，放电时，这些离子又会重新回到电解液中，同时所存储的电荷被释放出来，利用该光纤传感器探针 5 可以检测电荷密度的变化来判断出超级电容器的荷电状态。

光纤传感器探针 5 将含有等离子体共振波 13 的光倏逝到金属膜 14 以外的外界环境中，与修饰在电容器电极 9 表面的电容器电极材料 16 相互作用，同时电解液中的离子 17 进入电容器电极材料的二维或三维空间中发生氧化还原反应和电容器电极附近的电荷密度发生变化，此时等离子体共振波 13 能量损失与共振中心波长漂移，这一现象在光纤光谱仪 7 中显示，具体变化如图 3(a)-3(b)所示，在图 3(a)中，电容器在电化学工作站的激励下以 10 mV/s 扫描速率进行循环伏安充放电，对应地，在图 3(b)中，等离子体共振（SPR）的吸收包络所对应的星号“*”处的等离子体共振（SPR）幅度随电容器电位变化而变化；在图 3(b)中，当电容器充放电时，纤芯模式不会改变，说明检测过程是在稳定的光路系统和温度环境条件下进行。在图 4 中，较完整地记录了在电容器充放电过程中等离子体共振强度变化，与电容器存储释放电量的变化趋势基本一致，在这个过程中，纤芯校正模式的强度变化也记录了下来，在图 4 中由红色曲线标出，说明在整个监测过程中环境温度几乎没有发生改变，或者说如果有温度引起的检测结果的偏差及光源和光路的不稳定因素，均可以利用纤芯模式进行校正。

如图 5(a)所示，超级电容器在系列扫描速率下进行循环伏安（Cyclic Voltammetry, CV）充放电，此过程电容器存储释放电量的实时变化情况

通过 CV 曲线计算得出(图 5(b)), 如图 5(c)所示, 在电容器充放电的同时, 光纤光谱仪记录了对应 SPR 模式幅度的实时变化曲线; 类似地, 如图 5(d)所示, 超级电容器以不同大小电流进行恒电流 (Galvanostatic Charge - Discharge, GCD) 充放电, 此过程电容器存储释放电量的实时变化情况通过 GCD 曲线计算得出(图 5(e)), 如图 5(f)所示, 在电容器恒电流充放电的同时, 光纤光谱仪记录了对应 SPR 模式幅度的实时变化曲线; 更进一步地如图 5(g)所示, 超级电容器以不同高电位进行高电位保持恒电流 (Galvanostatic Charge and Voltage Holding, GCVH) 充电, 此过程电容器存储释放电量的实时变化情况通过 GCVH 曲线计算得出(图 5(h)), 如图 5(i)所示, 在电容器高电位保持恒电流充电的同时, 光纤光谱仪记录了对应 SPR 模式幅度的实时变化曲线。电容器在 CV、GCD、GCVH 这三种充放电测试中, 传感器探针中等离子体共振强度变化与电容器实时存储释放电量的变化趋势基本一致, 表明超级电容器充放电时的实时荷电状态可利用该传感器探针的光信号来进行监测。

综上所述, 本发明利用一根细如发丝的光纤传感探针, 既可传输光信号, 又能获取光波信息从而实时原位监测超级电容器充放电过程中的电势大小和实时存储电量信息, 可植入狭小空间实现原位测量, 同时又能同步实时地测量多个参量变化, 如荷电状态、电势、温度等信息; 此外, 本发明的光纤传感探针的光纤包层外表面镀有金属膜, 光纤传感探针将金属膜产生表面等离子体共振波的能量耦合到金属膜以外的外界环境中, 等离子体共振波与紧贴在金属膜表面的电极材料相互作用而产生能量损失与共振中心波长漂移, 这一现象体现在光纤光谱仪中是一个吸收包络, 通过将这种多领域的技术 (电化学技术 (Electrochemical technology) 和等离子体共振技术 (Surface Plasmon Resonance technology)) 相结合交叉应用, 已经实现了对超级电容器的充放电行为进行光谱实时、原位监测, 为各种能源存储设备的工作状况监测提供了新的使用前景。

以上所述, 仅为本发明专利较佳的实施例, 但本发明专利的保护范围并不局限于此, 任何熟悉本技术领域技术人员在本发明专利所公开的范围内, 根据本发明专利的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变, 都属于本发明专利的保护范围。

权 利 要 求 书

1、储能设备充电状态光纤在线监测系统，包括光源、起偏器和偏振控制器，其特征在于：还包括光纤环形器、光纤传感器探针、电化学超级电容器装置、光纤光谱仪和电化学工作站，所述光源、起偏器、偏振控制器、光纤环形器和光纤传感器探针依次连接，所述光纤光谱仪与光纤环形器连接，所述电化学超级电容器装置与电化学工作站连接，所述光纤传感器探针设置在电化学超级电容器装置内。

2、根据权利要求 1 所述的储能设备充电状态光纤在线监测系统，其特征在于：所述光纤传感器探针包括光纤，所述光纤刻有倾斜光纤光栅，且光纤包层外表面镀有纳米量级均匀厚度的金属膜，光源发出的光依次经过起偏器、偏振控制器和光纤环形器后入射到光纤传感器探针中，光纤传感器探针的光纤中产生的包层模耦合至光纤包层外表面的金属膜，激发金属膜表面等离子体共振；等离子体共振波体现在光纤光谱仪的反射光谱或透射谱上是一个吸收包络，金属膜的介电常数在电容器充放电作用下发生改变，等离子体共振波吸收包络的幅度也会随之发生相应的变化。

3、根据权利要求 2 所述的储能设备充电状态光纤在线监测系统，其特征在于：所述光纤传感器探针中，光纤中的倾斜光纤光栅通过准分子激光器和相位掩模板方式写制而成，或通过双光束干涉方式写制而成；倾斜光纤光栅的倾角为 5~25 度，轴向长度约为 10~20 mm。

4、根据权利要求 2 所述的储能设备充电状态光纤在线监测系统，其特征在于：所述光纤传感器探针中，光纤端面镀有厚度为 200 nm 以上的金属反射膜。

5、根据权利要求 2 所述的储能设备充电状态光纤在线监测系统，其特征在于：所述光纤传感器探针中，光纤包层外表面先通过磁控溅射方式或热蒸镀方式镀上 2~3 nm 厚度的铬薄膜过渡层，再镀上纳米量级均匀厚度的金属膜，并对镀上金属膜的光纤进行退火处理。

6、根据权利要求 1 所述的储能设备充电状态光纤在线监测系统，其特征在于：所述电化学超级电容器装置内充满电解液，且具有两个电容器电极，两个电容器电极的一部分置于电解液中，所述光纤传感器探针与其

中一个电容器电极紧贴封装在一起。

7、根据权利要求 6 所述的储能设备充电状态光纤在线监测系统，其特征在于：所述电化学工作站具有计数电极、参比电极和工作电极，所述计数电极和参比电极连接电化学超级电容器装置的其中一个电容器电极，所述工作电极连接电化学超级电容器装置的另一个电容器电极。

8、储能设备充电状态光纤在线监测方法，其特征在于：所述方法包括以下步骤：

S1、将光纤传感器探针与电化学超级电容器装置的其中一个电极紧贴封装在一起，电化学超级电容器装置内充满电解液，光源输出光经过起偏器后转变成偏振光，通过偏振控制器把输入偏振光的偏振方向调节成与光纤传感器探针内倾斜光纤光栅写制方向相一致；

S2、搭建好光路和电化学超级电容器装置后，将电化学超级电容器装置与电化学工作站连接，电化学工作站和光纤光谱仪连接到计算机，设置好相关参数，调节偏振控制器使入射光纤传感器探针的入射光处在激发金属膜表面等离子体共振的偏振态下；

S3、在自然条件下静置电化学超级电容器装置，同时利用光学和电化学方法监测电容器在充放电存储释放电能过程中荷电状态变化的全过程；

S4、通过对电化学超级电容器装置施加不同电位来控制电容器存储电荷极性和电荷量大小，从而控制在光纤传感器探针表面的电荷密度变化，以检测电容器内电荷存储释放过程。

9、根据权利要求 8 所述的储能设备充电状态光纤在线监测方法，其特征在于：步骤 S3 中，所述利用光学和电化学方法监测电容器在充放电存储释放电能过程中荷电状态变化的全过程，具体包括：

电容器在电化学工作站的激励下进行充放电，当电容器充电时，电解液中的离子在电容器电极表面会形成双电层存储电能，伴随着电极材料发生氧化反应，电荷进一步地积累到电容器电极上，电容器充电完成后电容器存储的能量达到峰值；当电容器放电时，电极材料发生还原反应，同时在电容器电极表面聚集形成双电层电荷的离子将会以与充电过程相反的逆过程扩散回电解液中；

在电容器充放电的全过程中，光纤传感器探针将对电容器的实时荷电变化进行监测，电化学工作站和光纤光谱仪将电容器充电电能上升和放电电能下降的全过程记录下来，绘制成一一对应的曲线图。

10、根据权利要求 8 所述的储能设备充电状态光纤在线监测方法，其特征在于：步骤 S4，具体包括：

当施加正电位时，与光纤传感器探针封装在一起的电容器电极端负离子的密度将会增大，金属膜将处于电子极化状态；当施加负电位时，与光纤传感器探针封装在一起的电容器电极端正离子的密度将会增大，金属膜将处于相反极性的极化状态。

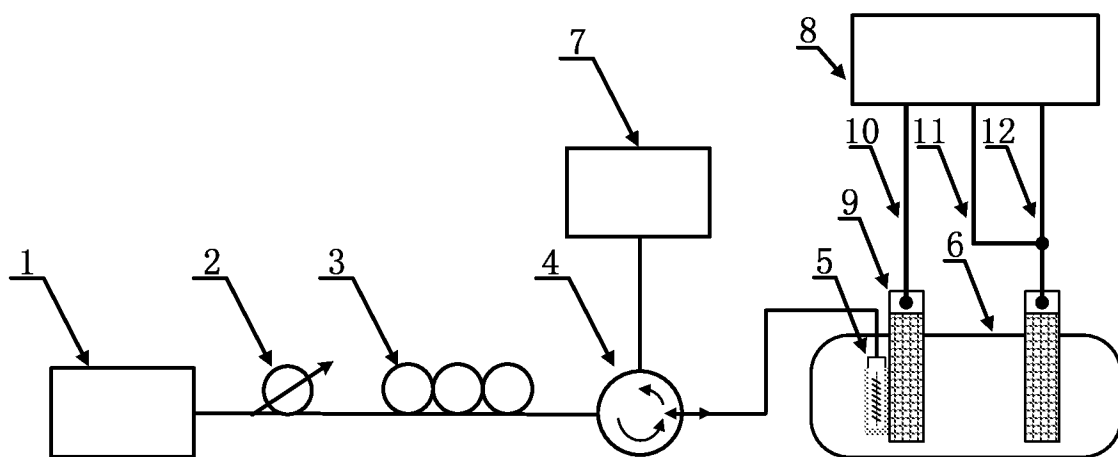


图 1

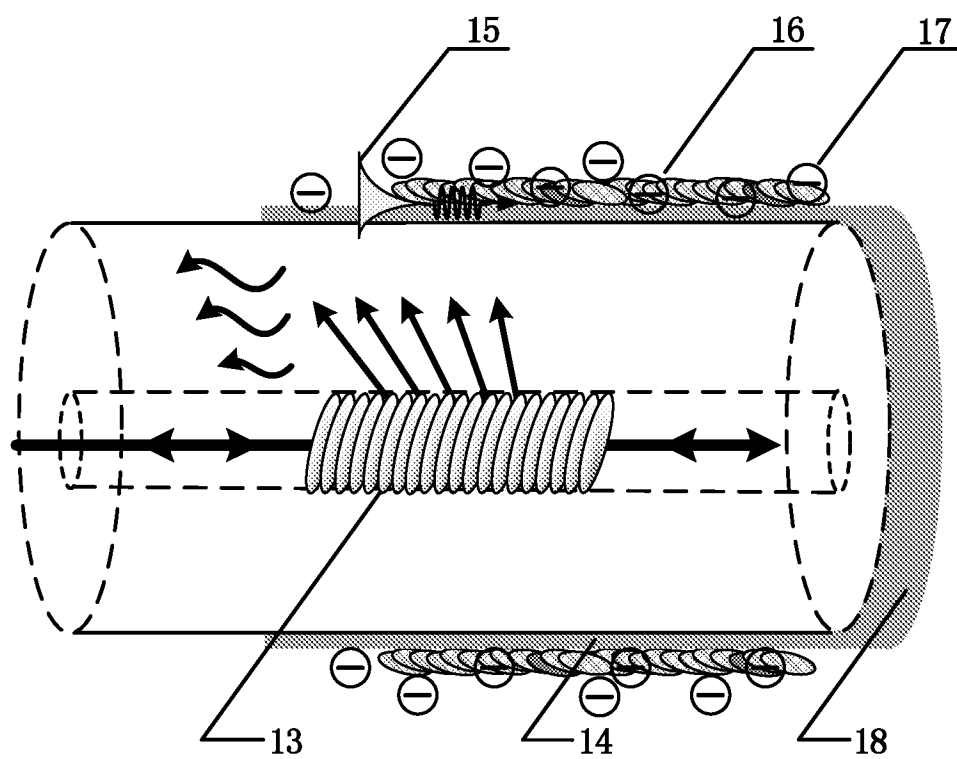


图 2

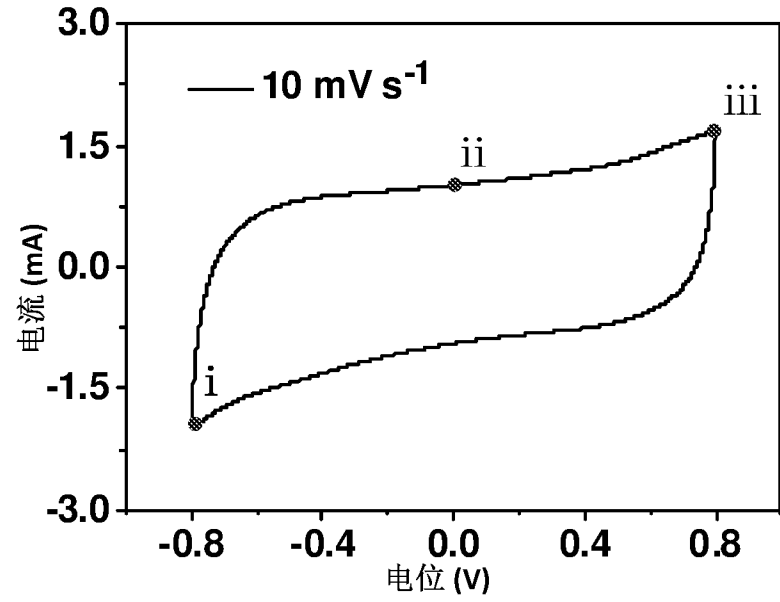


图 3(a)

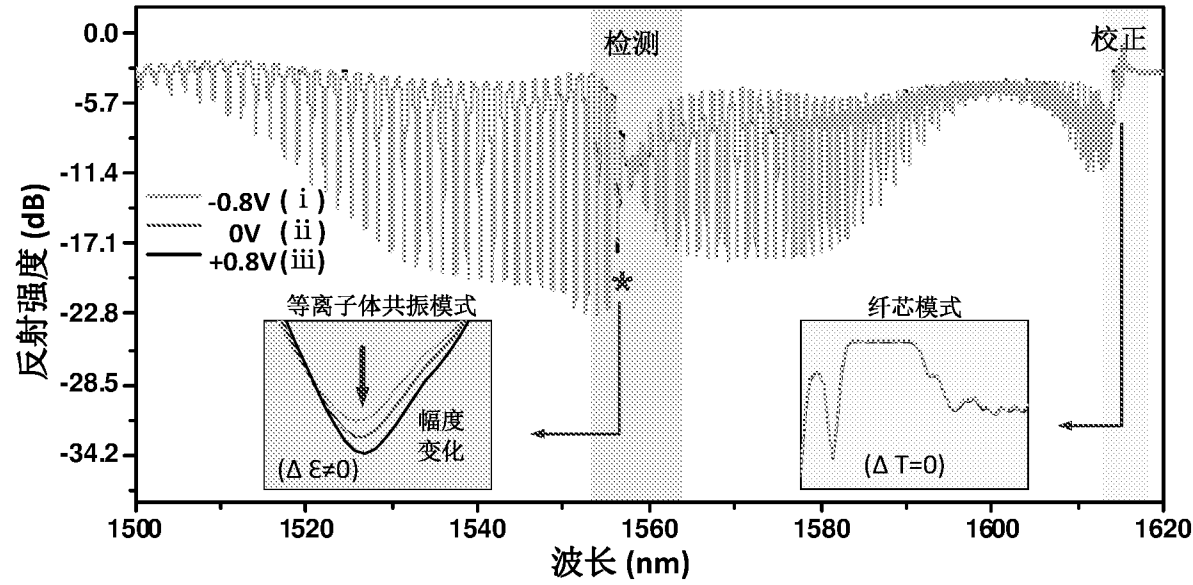


图 3(b)

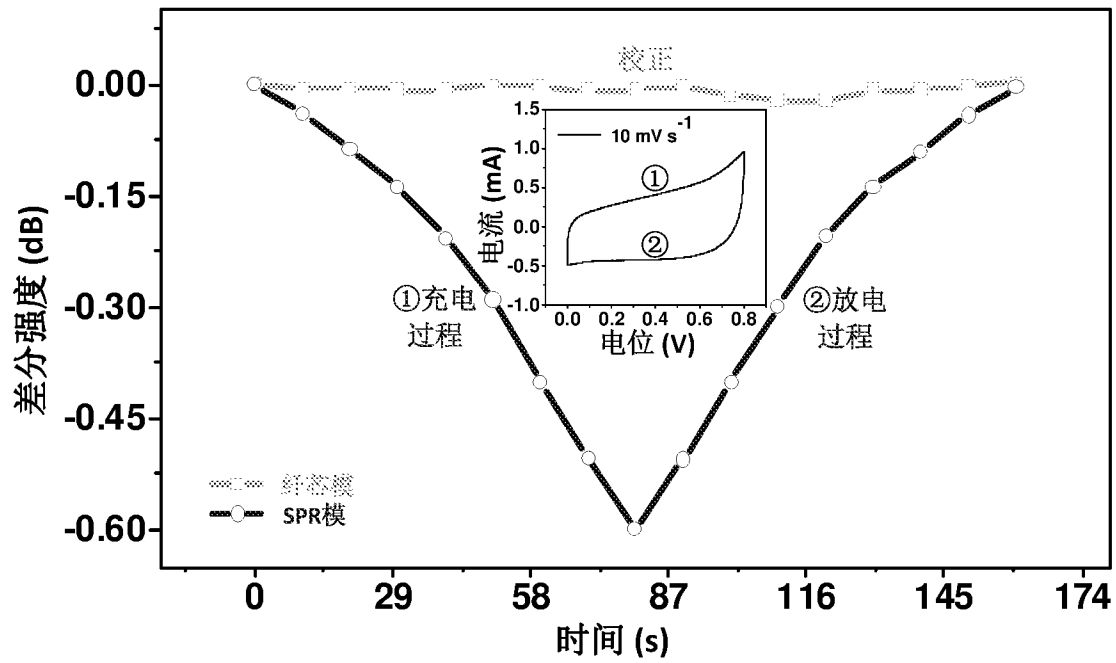


图 4

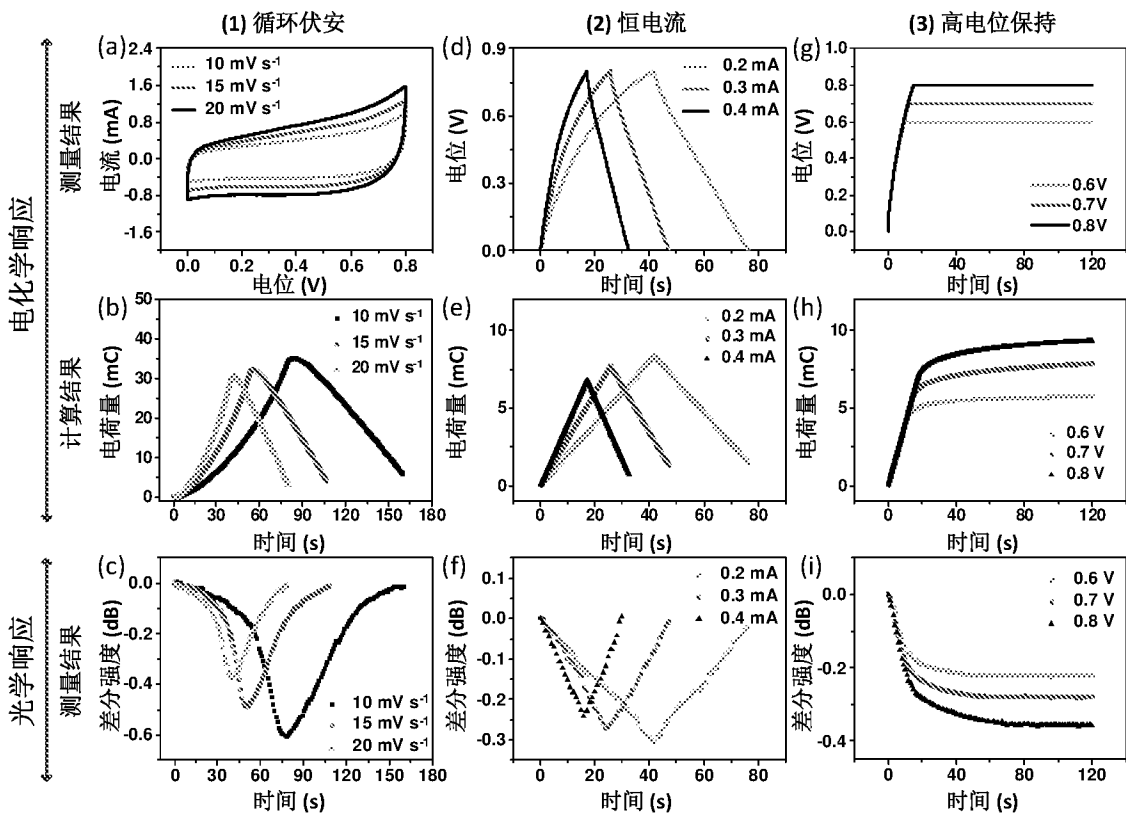


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/090809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01R 31/36(2006.01)i; H02J 7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01R; H01G; H02J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; DWPI; SIPOABS: 电化学, 储能, 超级, 电容, 电池, 充电, 光纤, 传感器, 探针, 倾斜, 光栅, 光谱仪, 偏振, 起偏, 等离子, 共振, super, capacitor, fibre, fiber, sensor, detector, sensing, detect+, probe, charge

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105784811 A (JINAN UNIVERSITY) 20 July 2016 (2016-07-20) claims 1-10, description, paragraphs [0044]-[0058], and figures 1-2	1-10
A	CN 200993672 Y (CHONGQING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 19 December 2007 (2007-12-19) entire document	1-10
A	CN 105841843 A (NIU POWER NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 August 2016 (2016-08-10) entire document	1-10
A	CN 204215026 U (WENZHOU UNIVERSITY) 18 March 2015 (2015-03-18) entire document	1-10
A	CN 107817012 A (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS LLC) 20 March 2018 (2018-03-20) entire document	1-10
A	CN 103713208 A (PALO ALTO RESEARCH CENTER INCORPORATED) 09 April 2014 (2014-04-09) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 December 2018

Date of mailing of the international search report

17 December 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/090809

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101871886 A (CHINA JILIANG UNIVERSITY) 27 October 2010 (2010-10-27) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/090809

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105784811	A	20 July 2016	CN	105784811	B	17 July 2018
CN	200993672	Y	19 December 2007	None			
CN	105841843	A	10 August 2016	None			
CN	204215026	U	18 March 2015	None			
CN	107817012	A	20 March 2018	DE	102017121074	A1	15 March 2018
				US	2018074128	A1	15 March 2018
CN	103713208	A	09 April 2014	CN	103713208	B	06 June 2017
				US	9203122	B2	01 December 2015
				US	2014092375	A1	03 April 2014
CN	101871886	A	27 October 2010	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/090809

A. 主题的分类

G01R 31/36(2006.01)i; H02J 7/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G01R; H01G; H02J

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS; CNTXT; CNKI; DWPI; SIPOABS:电化学, 储能, 超级, 电容, 电池, 充电, 光纤, 传感器, 探针, 倾斜, 光栅, 光谱仪, 偏振, 起偏, 等离子, 共振, super, capacitor, fibre, fiber, sensor, detector, sensing, detect+, probe, charge

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 105784811 A (暨南大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-10, 说明书第[0044]-[0058]段, 附图1-2	1-10
A	CN 200993672 Y (重庆工学院) 2007年 12月 19日 (2007 - 12 - 19) 全文	1-10
A	CN 105841843 A (小牛动力武汉新能源技术有限公司) 2016年 8月 10日 (2016 - 08 - 10) 全文	1-10
A	CN 204215026 U (温州大学) 2015年 3月 18日 (2015 - 03 - 18) 全文	1-10
A	CN 107817012 A (通用汽车环球科技运作有限责任公司) 2018年 3月 20日 (2018 - 03 - 20) 全文	1-10
A	CN 103713208 A (帕洛阿尔托研究中心公司) 2014年 4月 9日 (2014 - 04 - 09) 全文	1-10
A	CN 101871886 A (中国计量学院) 2010年 10月 27日 (2010 - 10 - 27) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 12月 7日

国际检索报告邮寄日期

2018年 12月 17日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

苗文

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62085340

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/090809

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105784811	A	2016年 7月 20日	CN	105784811	B	2018年 7月 17日
CN	200993672	Y	2007年 12月 19日	无			
CN	105841843	A	2016年 8月 10日	无			
CN	204215026	U	2015年 3月 18日	无			
CN	107817012	A	2018年 3月 20日	DE	102017121074	A1	2018年 3月 15日
				US	2018074128	A1	2018年 3月 15日
CN	103713208	A	2014年 4月 9日	CN	103713208	B	2017年 6月 6日
				US	9203122	B2	2015年 12月 1日
				US	2014092375	A1	2014年 4月 3日
CN	101871886	A	2010年 10月 27日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)