文章编号:1000-7032(2021)04-0397-07

基于应力发光材料的肢体运动压力可视化测量

毛少辉^{1,2},陈 冰^{1,2},郑元钿^{1,2},李 旭^{1,2},黄泽锋^{1,2}, 傅 愉^{1,2},雷耀虎¹,王春枫^{1,2},曲思岑³,彭登峰^{1,2*} (1.深圳大学物理与光电工程学院,广东深圳 518061;

2. 深圳市智能光测与感知重点实验室, 广东 深圳 518061; 3. 深圳大学 体育部, 广东 深圳 518061)

摘要:应力发光是机械外力作用于应力发光材料时的发光现象。应力发光材料,尤其是弹性应力发光材料 在应力可视化传感领域有着重要的应用前景。基于弹性应力发光材料的发光强度与应力大小的线性特征规 律,该材料可以用来制成检测应力强度以及位置的应力分布传感器,实现动态应力的非破坏性检测和应力可 视化。人体肢体的动态压力分布能反映出肢体的结构、体姿势的受力和运动状态,甚至是人体健康状态等信 息。通过对肢体压力的测试和分析,可获取人体在各体态和运动下的生理和机能参数,这对临床医学诊断、 生物力学及体育运动均有重要意义。本文首先利用固相法制备具有绿光发射的 SrAl₂O₄: Eu²⁺ (SAO-E)应力 发光材料,进而利用 SAO-E 和硅橡胶(Ecoflex 复合)制成的柔性应力发光薄膜来采集肢体(足/手/拳)压力图 像,不仅达到了肢体压力大小可视化的目的,而且还能够分析不同位置压力大小的分布情况。与传统的测量 方式相比,基于应力发光材料的运动肢体压力测量方法直接可视化,不仅提升了辨识度,还可以得到压力细 节特征,同时也为运动健康监测提供了一种新的思路。

关 键 词:应力发光;发光;压力监测;SrAl₂O₄
中图分类号:0482.31
文献标识码:A
DOI: 10.37188/CJL.20210031

Dynamic Limb-pressure Visualization and Measurement Based on Mechanoluminescent Materials

MAO Shao-hui^{1,2}, CHEN Bing^{1,2}, ZHENG Yuan-tian^{1,2}, LI Xu^{1,2}, HUANG Ze-feng^{1,2},

FU Yu^{1,2}, LEI Yao-hu¹, WANG Chun-feng^{1,2}, QU Si-cen³, PENG Deng-feng^{1,2*}

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518061, China;

2. Shenzhen Key Laboratory of Intelligent Optical Measurement and Detection, Shenzhen 518061, China;

3. Sports Department, Shenzhen University, Shenzhen 518061, China)

* Corresponding Author, E-mail: pengdengfeng@ szu. edu. cn

Abstract: Mechanoluminescence(ML) is the light-emitting phenomenon of materials excited by external mechanical forces. ML materials, especially elastic-mechanoluminescent(EML) ones, have important applications for visualization sensing of stress/strain. Based on the reproducible properties of EML materials and the liner relationship between luminescent intensity and stress value, it can be used to make an intelligent stress distribution image sensor that detects the stress intensity and the location of structure, so as to realize the non-destructive detection and stress visualization of dynamic

收稿日期: 2021-01-18;修订日期: 2021-02-03

基金项目:国家自然科学基金(61875136,52002246,11972235);广东省自然科学基金(2020A1515011315);深圳市高层次人才项目 基金(000279);深圳大学青年教师启动基金第二期(000002110223);深圳市智能光测与感知重点实验室基金 (ZDSYS20200107103001793)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61875136,52002246,11972235); Fundamental Research Project of Guangdong Province(2020A1515011315); Startup Foundation for Distinguished Scholars of Shenzhen(000279); Scientific Research Foundation as Phase II Construction of High Level University for The Youth Scholars of Shenzhen University(000002110223); Foundation of Shenzhen Key Laboratory of Intelligent Optical Measurement and Detection(ZDSYS20200107103001793)

force of movement of human body. The dynamic pressure distribution of the human body can reflect the condition of the body, the force and movement state of the body posture, and even the health of the human body. Through the test and analysis of limb pressure, it can obtain the physiological and functional parameters of the human body under various postures and exercises, which are of great significance for clinical medical diagnosis, biomechanics and sports. In this article, the solid-state reaction method is applied to prepare the $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} (SAO-E) EML material with green light emission, and then the SAO-E and silicone rubber (Ecoflex composite) are prepared to design a flexible membrane. The membrane is used to collect limb pressure images, which can not only achieve the visualization purpose of dynamic pressure, but also analyze the distribution of pressure at different positions of the limb. Compared with traditional measurement methods, the limb pressure measurement method based on EML materials can be directly visualized, which not only improves the recognition, but also obtains the detailed characteristics of the pressure, and also provides a new way of thinking for foot health monitoring.

Key words: mechanoluminescence; luminescence; pressure monitoring; SrAl204

应力发光材料是一种能在压力、摩擦力、冲击 力和超声波等各种机械外力作用下发光的新型材 料^[1-2]。应力发光(ML)分为摩擦发光和形变发 光,从材料形变过程来研究,应力发光又分为弹 性、塑性与断裂应力发光^[3]。其中弹性应力发光 属于非破坏性发光,在基质的弹性变形限度内,由 于发光的可重复性以及发光强度与应力大小的线 性特征规律,使得通过检测应力发光的分布而确 定应力分布成为可能。SrAl₂O₄: Eu²⁺是典型的弹 性应力发光材料,它普遍被认为是最高效的应力 发光材料之一,也是目前研究最多的应力发光材 料之一。在紫外光激发下,Eu²⁺的价电子被激发 到 SrAl₂O₄ 的导带,随后被导带以下的陷阱能级 捕获,机械作用使能带弯曲,进而导致暂存于陷阱 中的电子加速释放,产生强烈的光发射^[45]。

1998年,徐超男课题组报道了 SrAl₂O₄: Eu (SAO-E)的绿色弹性应力发光现象,提出了通过 在表层涂覆 SrAl₂O₄: Eu 或制备复合结构来评估 固体应力分布的新方法,并建立了 SrAl₂O₄: Eu 的 ML 动力学模型,至此开启了研究者对应力发光 荧光材料及应用的研究兴趣^[6]。2005年,韩国 Kim 小组使用 SrAl₂O₄: Eu, Dy 制成的 ML 涂料实 现了陶瓷裂纹的可视化,并利用该技术研究了其 断裂机理^[7]。2007年,Kim 等又将 SrAl₂O₄: Eu, Dy 与环氧树脂混合制成涂料,成功地进行了准动 态裂纹扩展的可视化检测^[8]。2009年,徐超男小 组利用 SrAl₂O₄: Eu 传感膜实时观察到圆形孔的 应力分布,并且可视化了复杂的 Portevin-Le Chatelier(PLC)效应,即塑性变形过程中的失稳,并对 PLC 的特性进行了精确研究^[9]。2014年.日本的 Someya 等采用 SrAl₂O₄: Eu 研究了 ML 对循环应 力的适用性,验证了在循环应力下,ML 荧光粉作 为应力传感器材料的实用性[10]。2018年,徐超 男小组以 SrAl₂O₄: Eu 为基础制备的可伸缩弹性 发光应变传感器,在高灵敏度、高精度应变成像以 及大规模实时结构健康监测方面取得重大进 展^[11]。也是在 2018 年,中国科学院兰州化学物 理研究所王赵锋等借助机械发光材料 SrAl₂O₄: Eu, Dy 和树脂制成的人工牙研究了人工牙咬合检 查中的力学问题,所构建的标准人工牙模型中明 亮敏感的 ML 可指导临床医生有目的地调整咬合 面^[12]。随着高性能应力发光材料不断被研究,应 力发光材料已经在应力探测、应力分布可视化、风 力驱动显示、电子加密签名、传感器,生物成像等 领域呈现出良好的应用潜力[13-15]。

生命在于运动,体育运动无论是对我们的身体健康还是心理健康都有极大的益处,国家也一直在提倡全民运动,建设健康中国。在现代体育中,无论是体育教学还是专业训练,运动分析都发挥着重要作用,结合应力发光智能材料做肢体运动压力分析将为运动分析提供一个新的方法^[16]。以人体足底压力为例,人体足底的压力分布能反映出脚的结构、功能、人体健康等信息。利用电学传感器对足底压力的实时监测在可穿戴生物传感

器、运动损伤检测和早期诊断方面有着重要的应 用^[17-18]。目前的足底压力测量装置中所采用的 传感器大都是电阻、电容和压电式,这些传感器因 为电极问题导致感测点大、分辨率低,所以较难分 析足底压力细节特征。近年来,采用应力发光材 料来实现应力分布的可视化监测得到了快速发 展,一大类氧化物及硫/氧化物高性能应力发光材 料得到了充分的研究^[19-20]。由于弹性应力发光 材料的发光强度与应力大小的线性特征规律,我 们采用应力发光材料实现了肢体运动压力分布监 测,这样不仅实现了压力分布的可视化,而且还能 够分析不同位置压力大小的分布情况。

以高纯度的 SrCO₃、Al₂O₃、Eu₂O₃、ZrO₂ 为原 料来获得 SrAl₂O₄: Eu²⁺。将一定配比的原料放入 玛瑙研磨钵里,在无水乙醇中湿磨 40 min。将充 分研磨后的材料放入刚玉舟内,把刚玉舟放在 70 ℃的烘箱中干燥 2 h 后,再将刚玉舟放入管式炉, 在 H₂/N₂ 混合气氛(H₂:5%/N₂:95%)下以1 400 ℃的温度煅烧 6 h。烧结后的样品在玛瑙研磨钵 中被磨成细粉,并用 300 目的筛子过筛以便后续 表征和制作柔性应力发光薄膜。

ML 薄膜制作:首先将 3 cm × 3 cm 的方形不 锈钢模具放在乙烯-乙酸乙烯共聚物(Ethylene vinyl acetate copolymer, EVA)覆盖的热塑性聚酯 (PET)膜上,随后把 0.3 g SrAl₂O₄: Eu²⁺ ML 粉末 和 0.09 g UV 固化胶(LEAFTOP 9307)分散在乙 醇中,随后再转移到模具中。待乙醇挥发后取走 模具,将两片 PET 膜放入塑封机中塑封,最后用 紫外灯照射固化。

柔性应力发光薄膜制作:硅橡胶(Ecoflex)与 应力发光粉末以重量比 10:3相混合,并搅拌 5 min。在亚克力板上做一个 30 cm × 15 cm 的模 具,将搅拌后的混合液均匀地倒入模具中,然后放 入烘箱中以 60 ℃干燥 2 h,得到柔性应力发光 薄膜。

X 射线衍射图谱由 Bruker D2 相 X 射线衍射 仪测得。SEM 图像由 FEI Scios 双束扫描电镜系 统获得。利用爱丁堡 FLS1000 光谱仪测量了光致 发光(PL)光谱。采用自制的 ML 测试装置测试 了样品的应力发光(ML)性能。使用自制的压力 分布可视化装置得到了柔性应力发光薄膜的受力 分布图像。

自制的 ML 测试装置由电机、数字推拉仪、石

英玻璃板和光纤光谱仪(海洋光学)组成。将 ML 薄膜固定石英玻璃板上,数字推拉仪上附着的金 属在 ML 薄膜上运动,力的大小由数字推拉仪调 节并控制,产生的光发射信号由光谱仪上的光纤 来采集。

自制的压力分布可视化装置由柔性应力发光 薄膜、透明的亚克力板、支架、商业相机和电子秤 组成。透明的亚克力板放在支架上,柔性应力发 光薄膜贴附到透明的亚克力板上面,当薄膜受到 如手指、手掌、足底的压力时会产生相应的受力分 布图像,图像由商业相机得到并记录。

图 1 (a) 显示所合成材料的 XRD 衍射峰都 很好地与 SrAl₂O₄ 标准卡(PDF#34-0379) 对应。 SEM 照片如图 1 (b) 所示,经过研磨和过筛,我们 得到了形状不规则的细粉,单独颗粒的大小在数 微米左右。X 射线能谱分析(EDS)验证了掺杂元 素 Eu、Zr 的存在,并与 Sr、Al、O 元素在 SrAl₂O₄ 基 质中均匀分布,如图 1 (c) 所示。由于离子半径相 似,在反应后 Eu 离子掺杂在 SrAl₂O₄ 基质中取代 了部分 Sr 的位置,Zr 离子掺杂在 SrAl₂O₄ 基质中 取代了部分 Al 的位置。

对 ML 薄膜进行了力致发光性能测试。图 2(a)是样品在 5~35 N 机械力下的发光强度变 化图,从图中我们可以看出,在一定压力范围内, 样品的发光强度随着应力的增大而增强,呈一定 的线性关系。图 2(b)是应力发光(ML)和光致发 光(PL)测试结果。通过对比其应力发光谱和光 致发光谱,我们发现其具有相同的发光峰,都在 520 nm 左右。这说明应力发光的发光中心和光 致发光的发光中心都来自于掺杂在 SrAl₂O₄ 基质 中的 Eu 离子,与 Eu²⁺的4f⁷和4f⁶5d¹能级之间的 电子跃迁有关。图 2(c)是 ML 薄膜在受到机械 力时的实际发光照片,轻轻刮擦即可看到明亮的 ML 现象,随着施加的力加大,发光强度也随之对 应增强。

随着经济的发展、社会信息化建设的加速,电 子签名无论是在生活还是在工作中都扮演着重要 的角色。目前,市场上的电子签名笔大部分只能 单一表征出书写过程中的位置信息而没有压力信 息。基于弹性应力发光材料的电子签名在获得字 迹的同时,还能将写字力度信息以光强大小的形 式呈现。将 ML 薄膜贴在透明玻璃板上用正常写 字力度进行书写,在透明玻璃板的另一面用商业



- 图 1 (a) 在 1 400 ℃下, 煅烧 6 h 得到的 SrAl₂O₄ 粉末的 X 射线衍射图谱; (b) SrAl₂O₄ 粉末的扫描电子显微镜图像 (SEM); (c) SrAl₂O₄ 粉末中的元素分布图。
- Fig. 1 (a)X-ray diffraction pattern of $SrAl_2O_4$ powder obtained by calcination for 6 h at 1 400 °C. (b)Scanning electron microscopy (SEM) of $SrAl_2O_4$ powder. (c)Element distribution in $SrAl_2O_4$ powder.



- 图 2 (a)在不同力下 ML 强度的积分(5~35 N);(b)SrAl₂O₄: Eu²⁺在 20 N 压力下的 ML 光谱和 360 nm 紫外激发下的 PL 光谱;(c)ML 薄膜在不同大小机械力下的实际发光照片。
- Fig. 2 (a) Integral of the strength of ML under different forces (5 35 N). (b) ML spectra of $SrAl_2O_4$: Eu²⁺ under 20 N force and PL spectra of $SrAl_2O_4$: Eu²⁺ excited by 360 nm UV. (c) Photographs of actual luminescence of ML films under different mechanical forces.

相机进行图像采集,得到的图像如图 3(a) 所示。 对字迹图片用 Matlab 软件进行三维图像处理。 从处理结果上可以看出力与亮度成正相关关系, 图像上每个像素点的灰度值即是亮度的反映,笔 迹力度越大的位置灰度值越大。基于应力发光材 料的电子签名让书写信息更加真实化,更具安 全性。

同样,基于弹性应力发光材料发光的可重复 性以及发光强度与应力大小的线性特征规律,我 们设计了一个压力分布检测装置。图3(b)是自 制的压力分布可视化装置模型图。图3(c)是自 制的柔性应力发光薄膜模型示意图和实物照片, 该薄膜大小为 30 cm × 15 cm,厚度为 1 mm,薄膜在 360 nm 紫外灯照射下的照片也展示在图中。大量的 SrAl₂O₄: Eu²⁺ 颗粒均匀地分布在硅橡胶(Ecoflex) 中,固化之后形成了柔性应力发光薄膜,该柔性应力 发光薄膜对正向压力的响应较为灵敏和强烈。首先 我们尝试以不同的力去获取手掌压力分布图像,当 我们用手掌以不同的力去按压柔性应力发光薄膜 时,得到的图像如图 3(d)所示。随着力度的增大, 手掌的图案更清晰,另外,每个手掌的不同位置由于 压力的分布不同,亮度也不同。



- 图 3 (a)利用 ML 薄膜采集的字迹照片;(b)压力分布可视化装置;(c)柔性应力发光薄膜示意图和实物照片;(d)不同 力下.手掌的压力分布可视化图片。
- Fig. 3 (a) Photographs of handwriting taken with ML film. (b) Pressure distribution visualization device. (c) Schematic diagram and actual photograph of flexible luminescent film. (d) Visualized image of pressure distribution of palm under different forces.

图 4(a) 是当柔性应力发光薄膜受到如手 指、拳头、手掌、足底的压力时产生相应的受力 分布图像。同时,我们又将彩色图像转化为灰 度图像,灰度化后,每个像素点的 RGB 值统一为 灰度值,每个像素点的灰度值即是亮度的反映, 通过灰度图像进而分析不同的位置压力大小的 分布情况。以足底图像为例,薄膜受到来自足 底的压力时,由于足底各个位置的压力不同,薄 膜相对应的位置会出现强弱不同的光,这不仅 能够直观地看到足底压力的分布情况,而且可 以分析足部细节特征,进一步达到足部健康监 测目的。当手掌以不同的姿态对薄膜施加压力 时,得到的压力分布图像如图4(b)所示。我们 还可以利用柔性应力发光薄膜来对人体足部做



- 图4 (a)手指、拳头、手掌、足底的压力分布图像;(b)不 同姿态下手掌的压力分布图像;(c)完整步态动作 下足底的压力分布图像。
- Fig. 4 (a) Pressure distribution images of fingers, fists, palms, and soles. (b) Image of pressure distribution of palm under different postures. (c) Image of pressure distribution on the sole of the foot under full gait.

运动监测,通过分析灰度图像,进而分析运动中的 足底压力分布,得到的一系列压力分布图像如图 4(c)所示。从脚跟到整个脚掌,再到前脚掌和脚 尖,整个步态动作都被监测到,利用得到的压力分 布图像可以做进一步的运动分析。

综上所述,我们合成了一种高效的弹性应力 发光材料 SrAl₂O₄: Eu²⁺。该材料通过 Eu²⁺的4f²→ 4f⁶5d¹ 跃迁发射,能将紫外线和机械能转化为绿 色可见光能。该材料对正向压力的响应极为灵敏 和强烈,并且发光强度与应力的强度具有线性特 征规律,因此我们利用该弹性应力发光材料实现 了对肢体压力分布的可视化监测。从实验结果来 看不仅达到了肢体压力的可视化,而且还能够观 察到各个位置压力大小的分布情况。得到的图像 可以用来分析肢体压力细节特征,进一步达到运 动分析和健康监测的目的。

参考文献:

- [1] DU Y Y, JIANG Y, SUN T Y, et al. Mechanically excited multicolor luminescence in lanthanide ions [J]. Adv. Mater., 2019,31(7):1807062-1-8.
- [2] WANG C F, PENG D F, PAN C F. Mechanoluminescence materials for advanced artificial skin [J]. Sci. Bull., 2020,65 (14):1147-1149.
- [3] ZHANG J C, WANG X S, MARRIOTT G, et al. . Trap-controlled mechanoluminescent materials [J]. Prog. Mater. Sci., 2019,103:678-742.
- [4] JHA P, CHANDRA B P. Pulse-induced mechanoluminescence of ultraviolet-irradiated SrAl₂O₄: Eu, Dy phosphors [J]. Radiat. Eff. Defects Solids, 2014,169(8):655-668.
- [5] JHA P, CHANDRA B P. Impulsive excitation of mechanoluminescence in SrAl₂O₄: Eu, Dy phosphors prepared by solid state reaction technique in reduction atmosphere [J]. J. Lumin., 2013,143;280-287.
- [6] XU C N, WATANABE T, AKIYAMA M, et al. Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence [J]. Appl. Phys. Lett., 1999,74(17):2414-2416.
- [7] KIM J S, KWON Y N, SHIN N, et al. Visualization of fractures in alumina ceramics by mechanoluminescence [J]. Acta Mater., 2005, 53 (16): 4337-4343.
- [8] KIM J S, KWON Y N, SHIN N, et al. Mechanoluminescent SrAl₂O₄: Eu, Dy phosphor for use in visualization of quasidynamic crack propagation [J]. Appl. Phys. Lett., 2007,90(24):241916-1-3.
- [9] LI C S,XU C N, IMAI Y, et al. Full-field measurement of dynamic stress by mechanoluminescence sensing film [C]. Proceedings of SPIE 7493, Second International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, Weihai, China, 2009:749335.
- [10] SOMEYA S, ISHII K, MUNAKATA T, et al. Lifetime-based measurement of stress during cyclic elastic deformation using mechanoluminescence of SrAl₂O₄: Eu²⁺ [J]. Opt. Express, 2014,22(18):21991-21998.
- [11] LIU L S, XU C N, YOSHIDA A, et al. Scalable elasticoluminescent strain sensor for precise dynamic stress imaging and onsite infrastructure diagnosis [J]. Adv. Mater. Technol., 2018,4(1):1800336-1-10.
- [12] JIANG Y J, WANG F, ZHOU H, et al. Optimization of strontium aluminate-based mechanoluminescence materials for occlusal examination of artificial tooth [J]. Mater. Sci. Eng. : C, 2018,92:374-380.
- [13] BÜNZLI J C G, WONG K L. Lanthanide mechanoluminescence [J]. J. Rare Earths, 2018,36(1):1-41.

- [14] WANG X D, ZHANG H L, YU R M, et al. Dynamic pressure mapping of personalized handwriting by a flexible sensor matrix based on the mechanoluminescence process [J]. Adv. Mater., 2015,27(14):2324-2331.
- [15] PATEL D K, COHEN B E, ETGAR L, et al. Fully 2D and 3D printed anisotropic mechanoluminescent objects and their application for energy harvesting in the dark [J]. Mater. Horiz., 2018,5(4):708-714.
- [16] PENG D F, WANG C F, MA R H, et al. Mechanoluminescent materials for athletic analytics in sports science [J]. Sci. Bull., 2021,66(3):206-209.
- [17] TAO J, DONG M, LI L, et al. Real-time pressure mapping smart insole system based on a controllable vertical pore dielectric layer [J]. Microsyst. Nanoeng., 2020,6(1):62-1-10.
- [18] DENG C R, TANG W, LIU L, et al. Self-powered insole plantar pressure mapping system [J]. Adv. Funct. Mater., 2018,28(29):1801606-1-9.
- [19] WANG X D, PENG D F, HUANG B L, et al. Piezophotonic effect based on mechanoluminescent materials for advanced flexible optoelectronic applications [J]. Nano Energy, 2019,55:389-400.
- [20] PENG D F, CHEN B, WANG F. Recent advances in doped mechanoluminescent phosphors [J]. ChemPlusChem, 2015,80 (8):1209-1215.



毛少辉(1995-),男,河南平顶山 人,硕士研究生,2018年于河南理 工大学获得学士学位,主要从事应 力发光材料的研究。

E-mail: 1800282031@ email. szu. edu. cn



彭登峰(1984 -),男,湖北黄冈人,博 士,研究员,2013 年于同济大学获得 博士学位,主要从事应力发光半导体 材料、稀土发光材料与"光-机-电"集 成和耦合新型器件的制备、表征、机理 及其在传感和能源领域应用的研究。 E-mail: pengdengfeng@ szu. edu. cn