

# 近红外激发下 UCNP<sub>s</sub>-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 复合结构的光催化性能\*

李慧霖<sup>1)2)</sup> 姜沛<sup>1)</sup> 李飞<sup>1)</sup> 彭亮<sup>1)2)†</sup> 柴一峰<sup>1)2)‡</sup>

1) (湖南科技大学物理与电子科学学院, 湘潭 411201)

2) (湖南省智能传感器与新型传感材料重点实验室, 湘潭 411201)

(2025 年 12 月 5 日收到; 2026 年 1 月 20 日收到修改稿)

氧化锌 (ZnO) 的光催化应用受限于其仅能被紫外光激发的固有特性. 为实现对太阳光全光谱尤其是近红外光的高效利用, 本文设计并制备了一种新型核壳结构上转换纳米颗粒 (NaYF<sub>4</sub>:Yb, Tm@NaYF<sub>4</sub>) 与 ZnO 的复合材料 (UCNP<sub>s</sub>-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO). 该材料利用有机分子 C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 调控 UCNP<sub>s</sub> 的发光, 使其在 980 nm 红外光激发下产生精准的紫外发射, 进而被表层 ZnO 吸收以驱动光催化反应. 降解亚甲基蓝 (MB) 的实验结果表明, 该复合材料在 980 nm 红外光照射 70 min 后的降解效率高达 93.33%, 优于 365 nm 紫外光照射下的效率 (64.16%). 经过 5 次循环实验, 其降解效率仍保持在 85.95%, 显示出优异稳定性. 本研究成功将 ZnO 的光响应范围拓展至近红外区, 为开发高效、稳定的红外驱动光催化体系提供了可行方案.

**关键词:** 上转换纳米颗粒, 近红外激发, 半导体光催化

**DOI:** 10.7498/aps.75.20251670

**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251670

## 1 引言

近年来, 随着人们对环境污染以及能源问题的关注提高, 发展高效、安全、可持续发展型、环境友好型的技术已成为当下的核心任务之一. 光催化作为一种利用光能激发催化剂表面的电子从而促进化学反应过程的试剂, 能够利用太阳能甚至人造光源, 在污染物降解等领域展现出良好的应用前景, 符合高效、安全和可持续发展的技术需求<sup>[1-7]</sup>. 在过去几十年中, 研究者们已开发出许多的高催化活性材料, 如 ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 等<sup>[8-17]</sup>. 这种纳米结构的金属氧化物半导体具有独特的物理和化学性能, 其中 ZnO 因其制备简单, 成本低廉且催化活性高而备受关注, 利用类似的金属氧化物半导体在

进行光催化时, 主要依赖紫外光和可见光来驱动反应, 但紫外光和可见光在整个太阳光谱中所占比例不足 50%, 大幅限制了光催化效率的进一步提升, 为了克服这一瓶颈, 研究者们致力于拓展光催化剂的光谱响应范围<sup>[18]</sup>.

随着上转换发光技术的发展, 镧系稀土掺杂的上转换纳米颗粒 (UCNP<sub>s</sub>) 因其独特的非线性光学特性, 可吸收两个或多个低能光子转换为一个高能光子<sup>[19-21]</sup>, 能够有效地将近红外光转化为可见光或紫外光发射出去, 并且表现出优异的上转换发光性能<sup>[22-27]</sup>, 使红外光驱动光催化反应成为可能<sup>[20,28-31]</sup>.

近年来, 利用 UCNP<sub>s</sub> 提高光催化系统对红外光的利用效率已取得大量研究成果<sup>[21,32-36]</sup>, 通过将 UCNP<sub>s</sub> 与半导体光催化剂耦合<sup>[37-40]</sup>, 在 980 nm

\* 湖南省芙蓉计划科技领军人才项目 (批准号: 2025GD-03)、湖南省教育厅科学研究项目 (批准号: 24B0454)、湖南省自然科学基金 (批准号: 2025JJ50357) 和智能传感器与新型传感材料湖南省重点实验室开放基金 (批准号: E22453) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pengliang@hmust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yfc@hmust.edu.cn

激光的激发下, 镧系稀土元素掺杂的 UCNP<sub>s</sub> 可将红外光转换为半导体可吸收的可见光或紫外光<sup>[41-43]</sup>, 此过程中 UCNP<sub>s</sub> 作为“纳米光源”, 将吸收的红外光转换为半导体可吸收的短波光光子, 从而间接拓宽半导体的光响应范围. 尽管 UCNP<sub>s</sub> 与半导体复合策略取得了显著进展<sup>[44,45]</sup>, 但当前体系中仍存在制约其性能进一步提升的问题, 例如光谱匹配度不足, 普通的 UCNP<sub>s</sub>(如 Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>共掺体系)的发射光谱复杂, 往往同时包含紫外、蓝光和红光等多个发射峰, 其中大量可见光光子难以被宽带隙半导体有效吸收, 导致能量利用效率受限.

针对 UCNP<sub>s</sub> 发光光谱的调控问题, 近年来研究者开展了大量研究. 例如 Hong 等<sup>[46]</sup> 合成了复杂的六层核壳结构, 通过结合不同壳体在各自波长发射的光, 实现了多种颜色可调的上转换发光, 这类基于“核壳工程”的方法有效调控发光颜色, 但需要繁琐的多步合成步骤和精准的界面控制; Xue 等<sup>[47]</sup> 将强近红外吸收染料偶联至核壳 UCNP<sub>s</sub> 表面, 通过能量传递敏化, 增强并调控了红光与绿光的发射比例; Wang 等<sup>[48]</sup> 设计了一种染料敏化的异质核-多壳层结构的纳米颗粒, 实现了对紫外上转换发光的特异性增强. 无论是多壳层结构还是染料敏化策略, 核心都在于获得更强的发光或者特定的颜色输出, 上述方法在增强发光强度或获得特定颜色输出方面取得了重要进展, 但通常依赖复杂的结构设计或多步合成过程, 体系构建相对繁琐, 发展一种结构简单、调控手段灵活, 且能够实现上转换发光与半导体本征吸收精准匹配的光谱调控策略, 对于构建高效近红外驱动光催化体系仍具有重要研究意义. 在此, 本研究选用 C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为发光调控分子对 UCNP<sub>s</sub> 发光行为进行调控, 该分子在紫外-可见区域具有较强且集中的吸收带, 其吸收特性与 UCNP<sub>s</sub> 上转换发射的特定波段存在良好的光谱重叠, 有利于对 UCNP<sub>s</sub> 的发光行为进行选择调控, 有效抑制多余可见光发射, 从而突出与 ZnO 本征吸收区相匹配的紫外发射. 此外, 该有机分子可结合于 UCNP<sub>s</sub> 表面, 有利于保持 UCNP<sub>s</sub> 的晶体结构和上转换发光特性.

本研究提出了半导体光催化剂 UCNP<sub>s</sub>-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 和 UCNP<sub>s</sub> 的复合结构, 并成功通过红外光激发实现催化能力. 普通的 UCNP<sub>s</sub> 发光一般都是由多种色光杂糅在一起的发光, 而相较于其他结构的上转换纳米颗粒复合材料, 该复合结构能够将 UCNP<sub>s</sub> 的发光调控为单一色光的发光, 从而进

一步降低光源对于催化剂催化效果的影响, 该策略为突破传统宽带隙半导体的光谱限制, 实现太阳能全光谱高效利用提供了新的思路与实验依据.

## 2 实验

### 2.1 材料

本次实验所用到的所有稀土氧化物纯度均为 99.99%. 将稀土氧化物在 90 °C, 300 rad/min 的条件下溶于盐酸中, 制备出的稀土氯化物溶液备用. 其他试剂如油酸 (OA)-90%、十八烯 (ODE)-90%、氢氧化钠 (NaOH)-98%、氟化铵 (NH<sub>4</sub>F)-98%、甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)-99%、聚乙二醇 (PEG)-90%、乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)-90%、环己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)-90%、丙酮 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)-99% 等试剂均为 AR 级, 无需进一步纯化即可直接使用.

### 2.2 核壳结构上转换纳米颗粒的制备

本次实验采用一般溶剂热法合成了 NaYF<sub>4</sub>: 49% Yb, 0.5% Tm@NaYF<sub>4</sub> UCNP<sub>s</sub>. 首先将制备好的稀土氯化物溶液与 10 mL OA 和 10 mL ODE 混合后剧烈搅拌 30 min, 然后加入含 0.074 g NH<sub>4</sub>F 和 0.05 g NaOH 的 3 mL 甲醇溶液, 升温至 120 °C, 200 rad/min 搅拌 20 min 以去除甲醇和水. 接下来将反应温度提升到 290 °C, 在氩气环境下维持 60 min, 最后将反应冷却至室温, 将产物在 6000 rad/min 下离心 5 min, 后继续用乙醇和去离子水洗涤 3 次, 最后分散在丙酮溶液中.

### 2.3 多孔 ZnO 材料的制备

准备浓度为 0.1 mol/L 的 (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn 甲醇溶液以及浓度为 0.2 mol/L 的 KOH 甲醇溶液备用. 在剧烈搅拌下, 将 KOH 溶液以 1:1 的比例滴加到 (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn 溶液中, 保持 52 °C, 将溶液蒸发至初始体积的 40% 后, 盖上盖子持续加热搅拌 90 min. 最后冷却至室温, 得到不含有有机配体的 ZnO NPs.

### 2.4 PEG 修饰 OA-UCNP<sub>s</sub> 表面以及有机材料 (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 的连接

一般情况下, 将表面包覆有油酸配体的 UCNP<sub>s</sub> 1.0 mL 丙酮溶液与含有 0.5 mL PEG 的 10 mL 丙酮溶液混合超声 5 min, 置于磁力搅拌器上 30 °C 剧烈搅拌 30 min, 3000 rad/min 离心, 丢弃上清液. 将离心得到的产物继续用乙醇清洗 3 次, 最终

得到 PEG 修饰的上转换纳米颗粒.

取 0.5 mL 正丁烷分散在 15 mL 的丙酮中超声 15 min 备用, 在 1.0 mL 处理好的  $\text{NaYF}_4:49\% \text{Yb}$ ,  $0.5\% \text{Tm}@\text{NaYF}_4$  UCNP 丙酮溶液中加入 1.0 mL 分散在丙酮中的正丁烷剧烈搅拌 30 min, 加入 1.0 mL 分散在丙酮中的  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{O}_2$  继续搅拌 15 min, 两者充分混合后保持  $120^\circ\text{C}$  继续剧烈搅拌 1 h. 5000 rad/min 离心后, 丢弃上清液, 将得到的产物用乙醇清洗 2 次后分散到 10 mL 丙酮中, 得到 UCNP- $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{O}_2$ .

### 2.5 多孔 ZnO 材料的吸附

将之前制备好的 ZnO 干燥处理后, 加入 5 mL

丙酮, 摇晃均匀后, 将 UCNP- $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{O}_2$  缓慢滴加到分散在丙酮中的 ZnO 溶液中, 室温下 300 rad/min 搅拌 2 h 后静置一晚, 可以发现容器底部有一层沉淀物, 溶液变得澄清, 且用 980 nm 激光照射无荧光, 说明多孔 ZnO 已经包覆至 UCNP- $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{O}_2$ , 得到 UCNP- $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{O}_2/\text{ZnO}$ .

### 3 实验结果及讨论

对制备的样品的尺寸和形貌进行相关微观结构的表征与分析, 图 1(a), (b) 为 ZnO 透射电子显微镜 (TEM) 图像, 可以观察到合成的 ZnO 颗粒较均匀, 基于 TEM 图像对 70 个 ZnO 颗粒进行粒径

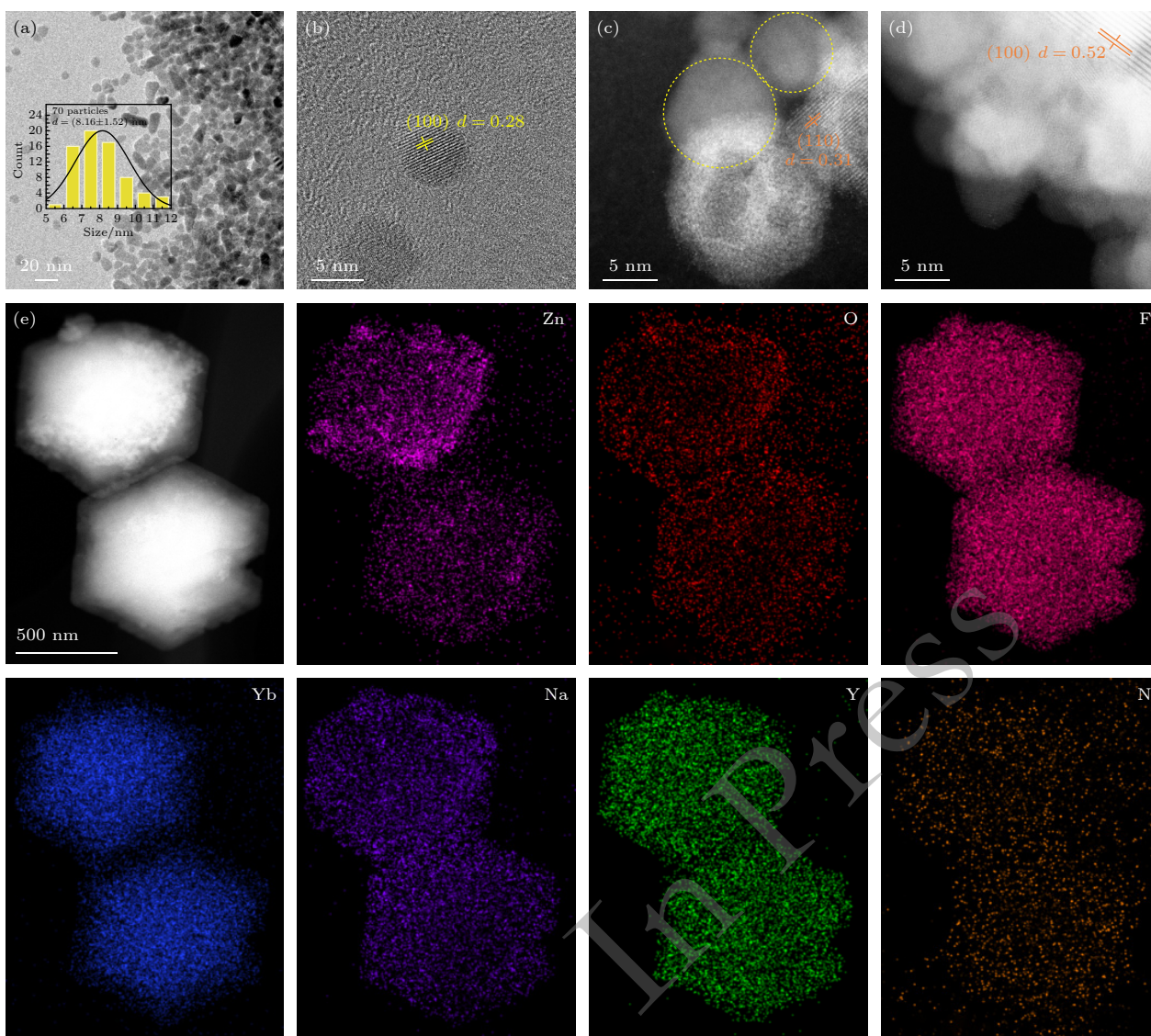


图 1 (a), (b) ZnO 的 TEM 图像; (c), (d) UCNP/ZnO 的 HAADF-STEM 图像; (e) UCNP/ZnO 的 HAADF-STEM 图像以及各元素映射图

Fig. 1. (a), (b) TEM images of ZnO nanoparticles; (c), (d) HAADF-STEM images of the UCNP/ZnO composite; (e) HAADF-STEM image of UCNP/ZnO particle together with the corresponding elemental mapping.

统计<sup>[49]</sup>, 其粒径分布如图 1(a) 插图所示, 计算得到 ZnO 的平均粒径为  $(8.16 \pm 1.52)$  nm. 图 1(b) 中测量到间距为 0.28 nm 的晶格条纹, 对应于 ZnO 的 (100) 特征晶面. 图 1(c), (d) 为 UCNP<sub>s</sub>/ZnO 复合样品的高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 图像, 在局部高分辨区域中可测量到分别为 0.31 nm 和 0.52 nm 的晶格条纹, 对应于 UCNP<sub>s</sub> 的 (110) 和 (100) 特征晶面. 由于 HAADF-STEM 成像模式下, 图像衬度强度近似与原子序数的平方成正比, 因此含有高原子序数元素 Y, Yb 的 UCNP<sub>s</sub> 相较于由 Zn, O 组成的 ZnO 会呈现出更高的 Z 衬度, 在图像中会呈现亮暗对比, 基于这一特征可以观察到图 1(c), (d) 中, 许多尺寸约 5–10 nm 的细小颗粒 (图中部分区域用虚线标出) 附着在 UCNP<sub>s</sub> 周围, 该特征与 ZnO 纳米颗粒尺寸范围一致. 为进一步证实复合结构的成分与空间分布, 对 UCNP<sub>s</sub>/ZnO 复合结构的 HAADF-STEM 图像及相应的元素分布结果 Y, Yb 和 F 元素信号主要集中于颗粒的核心区域, 而 Zn 和 O 元素信号则主要分布于中心及外围区域, 元素映射结果表明, Zn, O, Y, Yb, F 等元素在空间中均匀分布, UCNP<sub>s</sub> 和 ZnO 二者在空间上共存.

图 2 为 UCNP<sub>s</sub>/ZnO, UCNP<sub>s</sub> 和 ZnO NPs 的 XRD 图像和 NaYbF<sub>4</sub>, ZnO 的标准卡片图及三者的局部放大图, 单独的 UCNP<sub>s</sub> 和 ZnO 样品各自的 X 射线衍射特征峰均存在, 且分别与六方相的 NaYbF<sub>4</sub> 和 ZnO 标准卡片高度匹配, 进一步分析复合样品 UCNP<sub>s</sub>/ZnO 的 XRD 图谱可以观察到, 除 UCNP<sub>s</sub> 本征的衍射峰之外, 并未观察到 ZnO 的衍射峰, 由此可以表明两种材料在复合过程并未引起新的晶相和结构变化, UCNP<sub>s</sub> 与 ZnO 在复合后仍各自保持原有晶体结构. 此外, 对比纯 UCNP<sub>s</sub> 和 UCNP<sub>s</sub>/ZnO 复合样品观察到在 30° 附近的衍射峰相对强度发生一定变化, 该现象可能与复合过程中 UCNP<sub>s</sub> 表面的有机修饰层 (PEG 与 C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 及 ZnO 的附着有关, 但复合之后晶体结构仍保持不变, 该类相对峰强变化通常不会对其发光机理及光催化性能产生影响<sup>[50]</sup>.

利用 Scherrer 公式计算纯 ZnO 纳米颗粒尺寸:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}, \quad (1)$$

其中  $D_{hkl}$  为晶粒的平均尺寸;  $K$  为常数, 取值为 0.9;  $\lambda$  为 X 射线的波长;  $\beta_{hkl}$  为对应衍射峰的半峰宽;  $\theta$  为衍射角. 计算结果如表 1 所示, ZnO 纳米颗粒平均粒径约为 8.74 nm, 与 TEM 中统计得到的平均粒径  $(8.16 \pm 1.52)$  nm 接近, 从而可以进一步证实图 1(c), (d) 中 UCNP<sub>s</sub> 周围分布的细小颗粒为 ZnO.

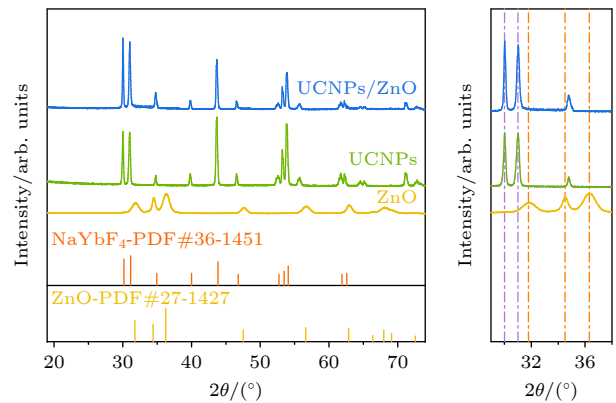


图 2 UCNP<sub>s</sub>/ZnO, UCNP<sub>s</sub> 和 ZnO NPs 的 XRD 图像和 NaYbF<sub>4</sub>, ZnO 的标准卡片图及局部放大图  
Fig. 2. XRD patterns of UCNP<sub>s</sub>/ZnO, UCNP<sub>s</sub>, and ZnO NPs, together with the standard reference cards and local magnification images of NaYbF<sub>4</sub> and ZnO.

当用波长为 980 nm 的红外激光激发 UCNP<sub>s</sub> 时, 从图 3(a) 可以明显观察到, 最初所制备的 UCNP<sub>s</sub> 主要有 345, 361, 451 和 480 nm 为中心的 4 个特征发射峰, 分别对应 Tm<sup>3+</sup> 的 4f 电子跃迁 <sup>1</sup>I<sub>6</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>, <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 和 <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>. 通过对比 UCNP<sub>s</sub>-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UCNP<sub>s</sub>-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 的发光光谱图可以发现, Tm<sup>3+</sup> 在 451 nm 和 480 nm 两处的发射峰出现明显的下降甚至几乎消失. 这是因为经有机分子修饰后, Tm<sup>3+</sup> 在 451 nm 和 480 nm 处的峰因吸收重叠而被抑制, 因此导致这两处的发光强度急剧下降, 从而得到在 980 nm 红外光激发下主要发射峰以 345 nm 和 361 nm 为中心的紫外光的 UCNP<sub>s</sub>, 且该光谱与 ZnO 吸收带高度匹配.

表 5 ZnO 纳米颗粒尺寸计算结果

Table 5. Calculation results of ZnO nanoparticle size.

$2\theta/(\circ)$	31.86	34.53	36.33	47.63	56.69	62.96	68.06	69.15	72.66
FWHM/ $(\circ)$	1.2952	0.6847	1.1865	1.0397	1.3241	0.9767	1.0918	1.2073	0.8492
$D_{hkl}/\text{nm}$	6.38	12.15	7.05	8.35	6.82	9.54	8.78	7.99	11.61

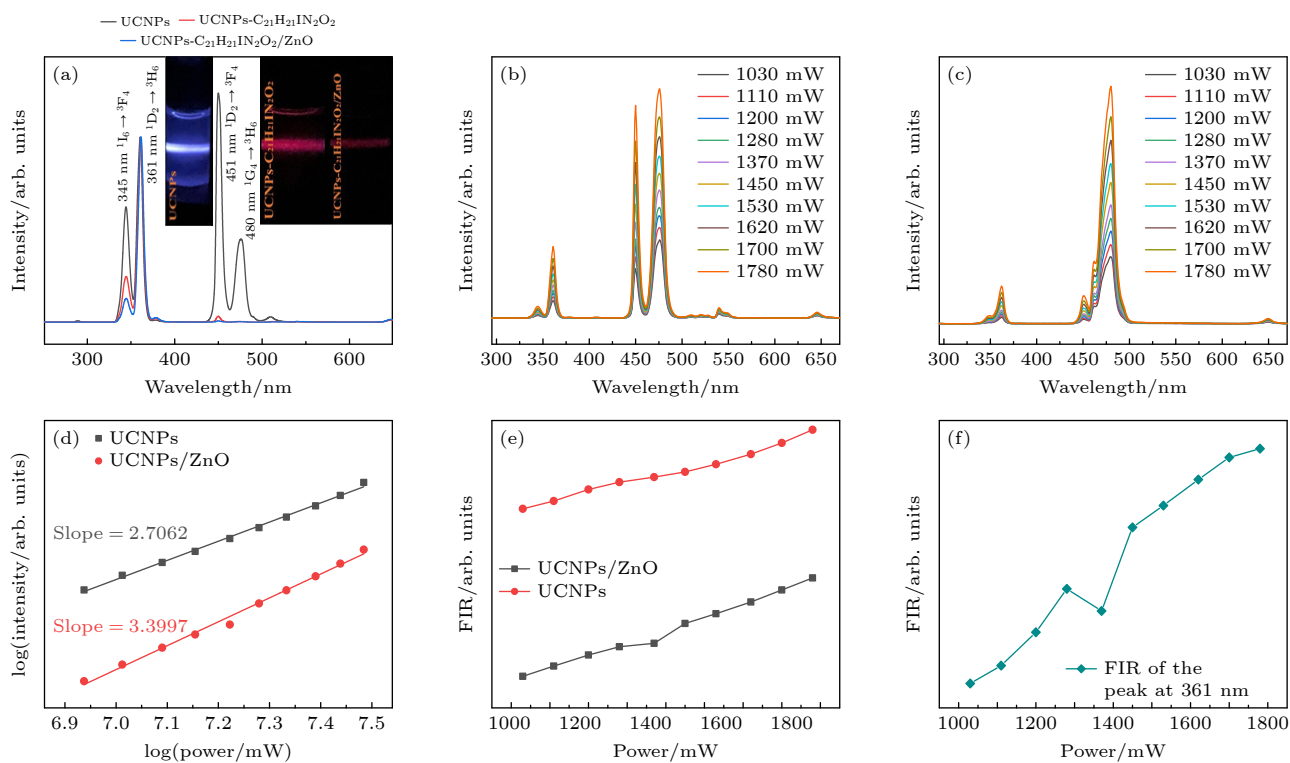


图 3 (a) UCNPs, UCNPs- $C_{21}H_{21}IN_2O_2$  和 UCNPs- $C_{21}H_{21}IN_2O_2/ZnO$  的荧光光谱图及对应的发光实拍图; (b), (c) UCNPs/ZnO 和 UCNPs 在不同功率的 980 nm 激光器上的激发光谱图; (d) 上转换发光总体强度与激发功率的对数关系; (e) 两种材料本身紫外发射峰强度与可见光发射峰强度的比值; (f) UCNPs/ZnO 与 UCNPs 紫外发射峰强度的比值

Fig. 3. (a) Fluorescence spectra of UCNPs, UCNPs- $C_{21}H_{21}IN_2O_2$ , and UCNPs- $C_{21}H_{21}IN_2O_2/ZnO$ , together with corresponding luminescence photographs; (b), (c) excitation spectra of UCNPs/ZnO and UCNPs under 980 nm laser irradiation at different powers; (d) logarithmic relationship between upconversion emission intensity and excitation power; (e) ratio of intrinsic ultraviolet to visible emission peak intensities for the two materials; (f) comparison of ultraviolet emission peak intensities between UCNPs/ZnO and UCNPs.

图 3(b), (c) 分别为 UCNPs/ZnO 和 UCNPs 在不同功率密度的 980 nm 激光器上的激发光谱图, 可知当发光强度还没达到饱和状态前, 图 3(d) 上转换发光强度的对数和激发功率的对数呈线性相关关系, 同这两者的理论关系描述相当. 进一步对比图 3(e), (f) 中紫外发光强度 (325—400 nm) 和可见光发光强度 (425—575 nm) 的比值可以发现, 在激发功率提高至 1370 mW 时, 紫外区发射强度明显增强, 说明 UCNPs 在该功率下产生了更强的紫外上转换发光.

UCNPs 与 ZnO NPs 的光谱匹配性是决定其复合体系光催化性能的关键因素. UCNPs 通过多光子吸收机制将低能量近红外光 (980 nm) 转换为高能量的紫外光发射, 其发射光谱是否能够有效覆盖 ZnO 的本征吸收峰进而直接影响能量利用效率.

为了验证二者的光谱匹配关系, 对复合体系的光学性质进行系列的表征, 如图 4(a) 所示, 经有机

分子  $C_{21}H_{21}IN_2O_2$  调控后的 UCNPs 的发射光谱主要表现出约 345 nm 和 361 nm 的紫外发射峰, 而图 4(b) 中纯 ZnO NPs 在紫外区 ( $\lambda < 387$  nm) 呈现出显著的本征吸收峰, 吸收边清晰明确, 表明 ZnO 对紫外光具有较强的吸收能力. 为进一步考察 ZnO 本征吸收区对应的紫外光在 UCNPs 及有机分子中的传播行为, 对透射光谱进行分析, 如图 4(c) 所示, 纯 UCNPs 在紫外光区表现出较高的透射率, 仅在短波紫外区出现一定程度的透射下降, 对紫外光的透射率强, 而  $C_{21}H_{21}IN_2O_2$  在 345—361 nm 附近表现出波长依赖性的吸收行为, 同时在约 370 nm 处仍保持较高的透射率. 对于 UCNPs- $C_{21}H_{21}IN_2O_2$  复合体系, 其在关键紫外波段的透射率介于 UCNPs 与  $C_{21}H_{21}IN_2O_2$  之间, 且未对 ZnO 的本征吸收区进行屏蔽.

同时将 UCNPs/ZnO 复合结构的吸收光谱图 4(d) 与之对比, 可以观察到在关键的 345—

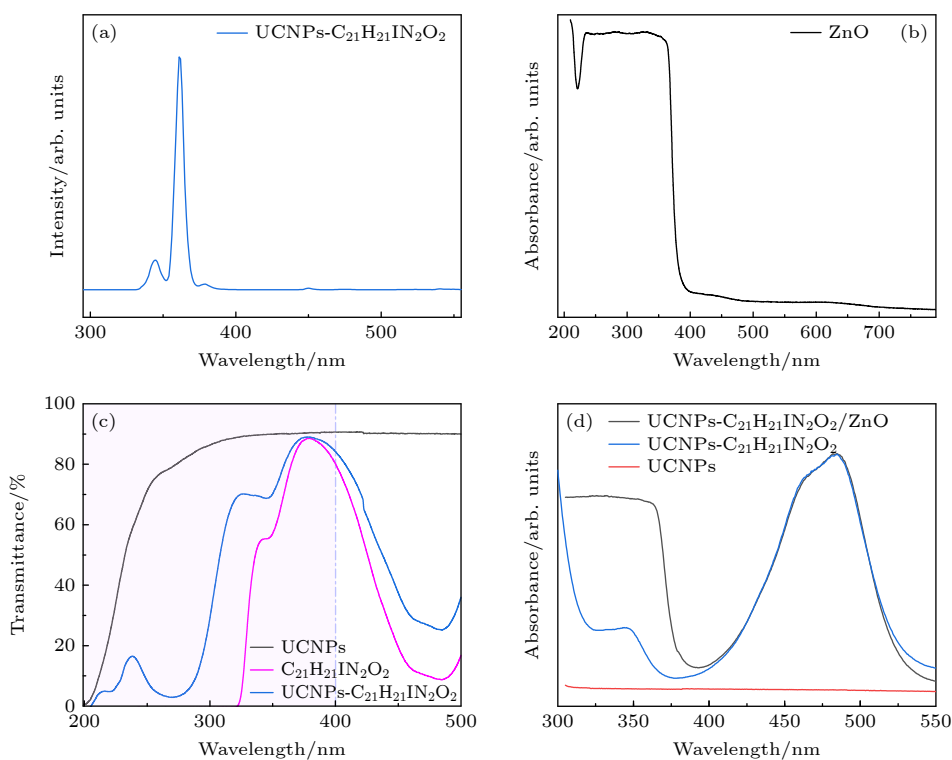


图 4 (a) UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的上转换荧光光谱图; (b) ZnO NPs 的吸收光谱图; (c) UCNP, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的透射光谱图; (d) UCNP, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 的吸收光谱图

Fig. 4. (a) Upconversion photoluminescence spectra of UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under near-infrared excitation; (b) absorption spectra of ZnO nanoparticles (NPs); (c) transmittance spectra of UCNP, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (d) UV-vis absorption spectra of UCNP, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO.

361 nm 紫外波段内, 复合结构保持了与纯 ZnO NPs 相近的高吸收峰, 说明 UCNPs 的引入并未削弱 ZnO 对紫外光的吸收能力. 结果表明, UCNPs 中 Tm<sup>3+</sup> 产生的上转换紫外发射与 ZnO 的本征吸收峰高度匹配, ZnO 能够高效吸收 UCNPs 的上转换发光; 同时, UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 复合体系在 ZnO 本征吸收区未形成明显光学屏蔽, 从而有利于实现对太阳光谱中紫外光与近红外光的协同利用.

基于上述光谱特性, UCNPs 的上转换发射光与 ZnO 的本征吸收峰高度匹配. UCNPs 在 980 nm 红外光激发下产生的紫外光可被 ZnO 高效吸收, 而 ZnO 晶体具有典型的半导体能带结构, 其中价带和导带之间存在着一定的能隙, 称为带隙能量. 带隙能量决定了材料对不同波长光的吸收和能力, 由于 ZnO 的带隙约为 3.3 eV 且刚好对应紫外波段, 因此当紫外光照射到 ZnO 上时, 光子能量与带隙能量匹配, ZnO 中的价带电子受到激发, 跃迁到导带中产生光生电子-空穴对, 这种跃迁使得紫外光的能量被有效吸收.

正如图 5(a) 所示, UCNP/ZnO 复合结构中

在红外光照射下形成吸收上转换发光的过程, 可视为“UCNPs 发光-ZnO 吸收-电子激发”的光响应链. 该机制体现了 UCNPs 与 ZnO 之间的光吸收效应, UCNPs 提供局域光源, 而 ZnO 通过吸收上转换发光实现能带激发. 两者的复合将 ZnO 的光响应范围从紫外区扩展至近红外区, 实现了红外光的间接利用, 显著提升太阳能利用率.

为进一步评估该复合结构的光催化性能, 本文采用亚甲基蓝 (MB) 染料作为模型污染物. 将 60 mg 催化剂加入 100 mL、浓度为 40 mg/L 的 MB 水溶液中, 所得混合体系置于磁力搅拌器上, 在黑暗条件下连续搅拌 20 min, 使催化剂在溶液中充分分散并使复合样品达到吸附-解吸平衡. 在 980 nm 红外光照射下, 使用 UCNP/ZnO 复合结构进行光催化降解实验, 如图 5(b) 所展示的复合结构对 MB 溶液的催化实拍图, 在 0—70 min 反应过程中, 可以明显观察 MB 溶液颜色随着时间的延长而逐渐变浅, 由初始的深蓝逐渐褪色至近乎无色, 直观表明该复合体系在红外光激发下对 MB 具有良好的降解能力.

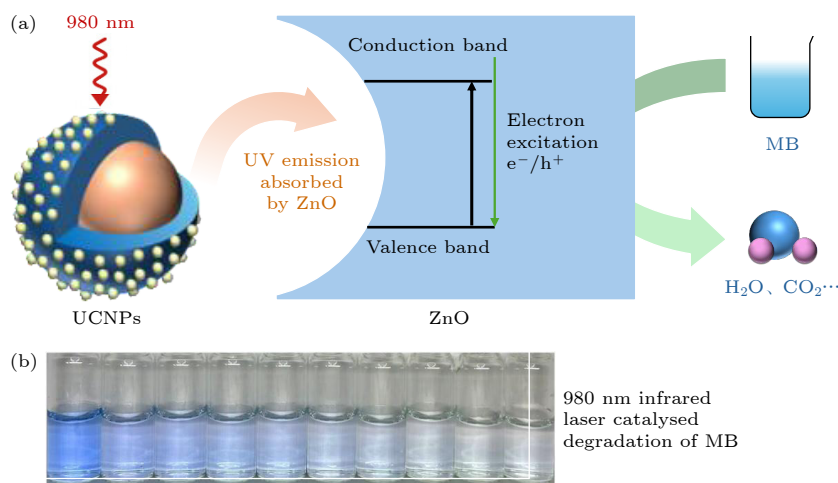


图 5 (a) UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 的催化示意图; (b) 980 nm 激发下 UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 复合结构在不同时间下对 MB 溶液催化实拍图

Fig. 5. (a) Schematic illustration of the photocatalytic process of the UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO composite; (b) evolution of absorption spectra of MB solution at different times for UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO composite structure and control sample under 980 nm excitation.

为系统评估其催化性能, 分别在 365 nm 紫外光 (UV) 和 980 nm 近红外光 (NIR) 下对含有以及不含有有机分子的复合结构进行光催化降解实验. 所有实验中, NIR 的光功率密度约为 90 mW/cm<sup>2</sup>, 365 nm 紫外灯输出功率密度约为 50 mW/cm<sup>2</sup>. 实验均保持相同的反应体积、恒温环境 (25±1) °C 与搅拌速率, 且光源距离固定, 以保证光照均匀性与实验条件的可比性, 为消除吸附效应对光催化结果的影响, 在光照前将催化剂与 MB 溶液在暗条件下磁力搅拌 20 min, 以达到吸附-脱附平衡. 同时为进一步研究 UCNP 的上转换协同作用, 额外设计了 UV 与 NIR 同时照射的实验.

利用紫外-可见分光光度计定量分析了 MB 的降解率, 图 6(a) 作为对照组, 展示在 365 nm 紫外光激发下催化 MB 的吸收峰强度随时间变化的过程曲线图, 可以看出随着催化时间的延长, MB 的吸收峰有所降低, 但降解效率仅有 64.16%. 相比之下, 在 980 nm 近红外光 (NIR) 照射下, 图 6(b) 所示, 该复合材料的降解性能显著提升, 相同时间内降解效率可达 93.33%, 且 70 min 后吸收峰趋于平稳, 表明在 NIR 激发下 MB 实现了有效的降解. 对比直接使用 365 nm 紫外光照射下复合结构对 MB 进行降解的实验可以发现, 在相同的时间和条件下, 980 nm 红外光激发复合结构对 MB 降解的效率明显高出很多.

为明确有机分子 C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的关键作用, 如

图 6(d), (e) 所示, 在 NIR 照射下, 其活性大幅降低; 在 UV 照射下, 活性与纯 ZnO 相近. 这证实有机分子对 UCNP 发光的“光谱纯化”是实现高效 NIR 光催化的必要条件. 此外, UV 与 NIR 同时照射的实验表明, UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 在双光激发下对比单独的 UV 照射下性能进一步提升, 说明该复合结构可协同利用紫外与近红外光, 且有机修饰层未屏蔽 ZnO 对紫外光的直接吸收.

图 6(c) 表示  $C/C_0$  随时间变化的曲线, 其中  $C$  代表 MB 的实时浓度,  $C_0$  代表 MB 的初始浓度. 结果表明, 在 NIR 照射下, 单独的 ZnO NPs 对 MB 几乎没有催化作用, 而未修饰的 UCNP@ZnO 活性微弱. 在 UV 照射下, 尽管 ZnO NPs, UCNP@ZnO 以及 UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 都表现出一定的光催化性能, 但其催化效率远低于在 NIR 以及 UV+NIR 共同照射下的 UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 的性能.

采用准一级动力学模型对降解过程进行拟合, 如图 6(f) 所示, 各体系呈良好的线性关系, 符合准一级动力学模型. 在 980 nm 红外光照射下, UCNP-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 复合结构表现出最高反应速率, 其速率常数  $K$  达到  $34.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ; 在 UV+NIR 双光照射下,  $K$  值为  $33.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ; 而在单一 UV 照射下其  $K$  值仅为  $16.73 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . 未经修饰的 UCNP@ZnO 在 UV 与 NIR 下的  $K$  值分别为  $18.63 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  与  $9.59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,

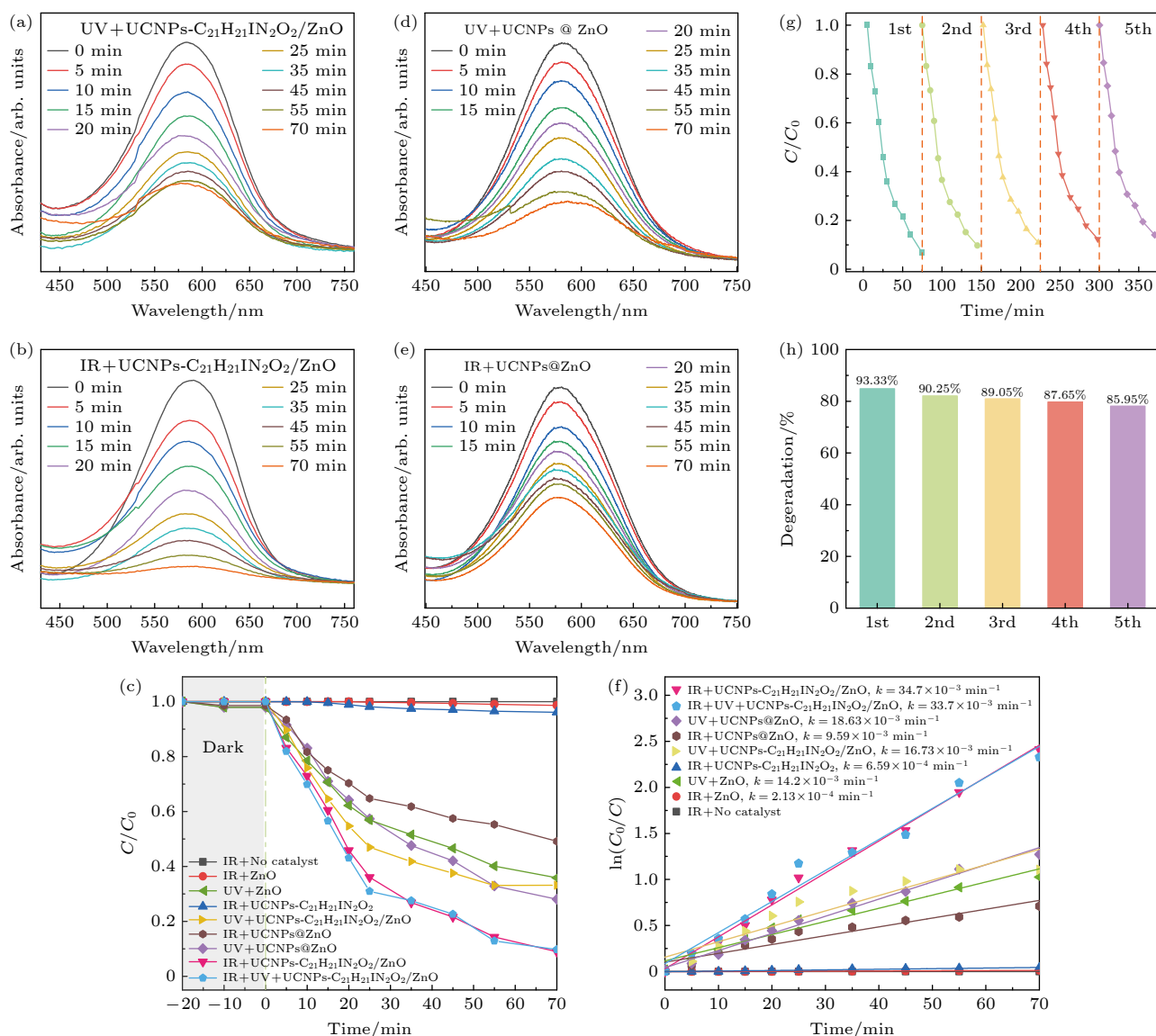


图6 UCNPs-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 复合结构对 MB 溶液的光催化过程 (a) 紫外光 (365 nm) 下 UCNPs-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 光催化性能; (b) 红外光 (980 nm) 下 UCNPs-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 光催化性能; (c) 各类对照样品中 MB 溶液的降解度; (d) UCNPs@ZnO 复合结构在紫外光 (365 nm) 下的光催化性能; (e) UCNPs@ZnO 复合结构在红外光 (980 nm) 照射下的光催化性能; (f) 各类对照样品的准一级动力学模型; (g) 980 nm 照射下复合结构对 MB 溶液的光降解的循环降解图; (h) 5 次循环降解效率图

Fig. 6. Photocatalytic degradation process of methylene blue (MB) solution over the UCNPs-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO composite: (a) Photocatalytic performance of UCNPs-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO under ultraviolet irradiation (365 nm); (b) photocatalytic performance of UCNPs-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO under near-infrared irradiation (980 nm); (c) degradation efficiencies of MB solution over different control samples; (d) photocatalytic performance of the UCNPs@ZnO composite under ultraviolet irradiation (365 nm); (e) photocatalytic performance of the UCNPs@ZnO composite under near-infrared irradiation (980 nm); (f) pseudo-first-order kinetic plots for MB degradation over different samples; (g) cycling photocatalytic degradation curves of MB solution over the composite under 980 nm irradiation; (h) photocatalytic degradation efficiencies of MB after five consecutive cycles.

单独 ZnO 在 UV 下的  $K$  值仅为  $1.42 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , 相比之下, 单独的 ZnO 在红外光下几乎不产生活性物种, 反应速率常数仅为  $0.213 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , 该动力学分析进一步明确了有机分子修饰及光谱耦合对反应速率的显著提升作用。

为了消除不同光源功率密度差异对性能的影响, 进一步计算单位功率密度下的速率常数, 计算

结果如表 2 所示. 在 980 nm 近红外光照射下, UCNPs-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 的归一化速率常数  $K'$  为  $0.386 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot \text{cm}^2/\text{mW}$ , 仍高于 365 nm 紫外光下的  $K'$  ( $0.335 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot \text{cm}^2/\text{mW}$ ). 这表明在相同的光功率密度下, 该复合材料在红外光驱动下的催化效率仍优于紫外光下的催化降解。

此外, UCNPs-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 表现出优异

的循环稳定性,如图 6(g), (h) 所示,每一轮循环实验结束之后,通过离心分离回收催化剂,并依次用去离子水和无水乙醇洗涤以去除表面残留反应物,随后在 60 °C 条件下干燥重新用于下一轮循环反应,经过 5 次循环后该复合物仍可保持到 85.95%,说明其结构稳定且具有良好的重复性<sup>[51]</sup>,该复合结构实现了红外激发下高效、可持续的光催化反应,在实际应用中可用性高。

表 2 不同光照条件下 UCNPs-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO 复合材料的光催化性能参数

Table 2. Photocatalytic performance parameters of the UCNPs-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO composite under different illumination conditions.

光照条件	功率密度 / (mW·cm <sup>-2</sup> )	反应速率常数 $K/(10^{-3} \text{ min}^{-1})$	归一化速率常数 $K'/(10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mW}^{-1})$
UV	50	16.73	0.335
NIR	90	34.7	0.386

## 4 结 论

本文提出了一种由上转换纳米颗粒 (UCNPs)、有机分子 (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 和氧化锌纳米粒子 (ZnO NPs) 合成的复合结构,通过实验分析发现这种复合结构在 980 nm 激发下能够产生与 ZnO 本征吸收峰高度匹配的紫外发射,实现了红外光到紫外光的转换,UCNPs 的上转换发光被 ZnO 所吸收,有效激发 ZnO 产生光生载流子并促进电子-空穴对的分离,并且通过有机分子调控 UCNPs 的发光,精准筛选出与 ZnO 本征吸收峰匹配的紫外光,间接利用红外光提升催化性能. 并且该复合结构在亚甲基蓝 (MB) 降解实验中表现出高效的红外驱动光催化性能,通过对比直接紫外光激发实验,该复合结构能够更大程度提高降解效率,充分发挥红外光高穿透性的优势,特别是在经过多次循环实验之后,该复合物仍保持着高效的催化活性. UCNPs 构造的半导体光催化复合体系,可将传统的半导体光催化剂转换为高效的红外光催化剂,具备更宽的光谱响应范围、更强的光催化活性,这也为半导体光催化的光谱拓宽和能量管理提供新思路. 未来可以通过合理调控 UCNPs 的掺杂组成、结构设计等优化实现与不同半导体吸收带的光谱匹配,从而将传统的半导体光催化拓展更为高效的红外响应体系. 基于 UCNPs 构建的红外驱动光催化平台为近

红外驱动半导体光响应体系的设计提供实验参考,并为发展高效、稳定的光吸收型光催化材料提供了重要的实验与理论依据。

## 参考文献

- [1] Hodges B C, Cates E L, Kim J H 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 642
- [2] Keller N, Ivanez J, Highfield J, Ruppert A M 2021 *Appl. Catal. B* **296** 120320
- [3] Lu L, Sun M Z, Wu T, Lu Q Y, Chen B A, Chan C H, Wong H H, Huang B L 2023 *Small Methods* **7** e2300430
- [4] Mahmoud M A, Alschli B R, Alotaibi M T, Hosni M, Shahat A 2024 *Environ. Sci. Pollut. Res.* **31** 3466
- [5] Song Y M, Zheng X L, Yang Y Q, Liu Y H, Li J, Wu D X, Liu W F, Shen Y J, Tian X L 2024 *Adv. Mater.* **36** 2305835
- [6] Wang L Z, Zhao J H, Liu H, Huang J 2018 *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **93** 590
- [7] Zhu B C, Sun J, Zhao Y Y, Zhang L Y, Yu J G 2024 *Adv. Mater.* **36** 2310600
- [8] Cadan F M, Ribeiro C, Azevedo E B 2021 *Appl. Surf. Sci.* **537** 147904
- [9] Cheng C W, Liu B, Yang H Y, Zhou W W, Sun L, Chen R, Yu S F, Zhang J X, Gong H, Sun H D, Fan H J 2009 *ACS Nano* **3** 3069
- [10] Chimupala Y, Phromma C, Yimklan S, Semakul N, Ruankham P 2020 *RSC Adv.* **10** 28567
- [11] Fo Y, Wang M M, Ma Y X, Dong H, Zhou X 2020 *J. Solid State Chem.* **292** 121683
- [12] Foo C, Li Y Y, Lebedev K, Chen T Y, Day S, Tang C, Tsang S C E 2021 *Nat. Commun.* **12** 661
- [13] Liu Y X, Shi J X, Peng Q, Li Y D 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 6539
- [14] Nakata K, Fujishima A 2012 *J. Photochem. Photobiol. C* **13** 169
- [15] Ruan X W, Li S J, Huang C X, Zheng W T, Cui X Q, Ravi S K 2024 *Adv. Mater.* **36** 2305285
- [16] Wang Q, Domen K 2020 *Chem. Rev.* **120** 919
- [17] Poliukhova V, Kang M, Hong A R, Mun K R, Shin D, Park K-W, Jang H S, Cho S H 2022 *ACS Appl. Nano Mater.* **5** 14478
- [18] Wang L, Zheng X S, Chen L, Xiong Y J, Xu H X 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 3454
- [19] Atabaev T S, Molkenova A 2019 *Front. Mater. Sci.* **13** 335
- [20] Bi S H, Deng Z M, Huang J Q, Wen X W, Zeng S J 2023 *Adv. Mater.* **35** e2207038
- [21] Gao W, Tian B, Zhang W Y, Zhang X Q, Wu Y Q, Lu G X 2019 *Appl. Catal. B* **257** 117908
- [22] Abbasi-Moayed S, Bigdeli A, Hormozi-Nezhad M R 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 52976
- [23] Chen Z Y, Liu N L, Nie G Z, Li Y Q, Su X, Tang X F, Zeng Y, Liu Y X 2024 *Physica B* **686** 416073
- [24] Ge W Y, Xu M M, Shi J D, Zhu J F, Li Y X 2020 *Chem. Eng. J.* **391** 123546
- [25] Liu J, Wu S H, Chu H Y, Wang C Z, Shen J W, Wei Y M, Wu P 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 13415
- [26] Zhang D F, Liang S H, Yao S J, Li H, Liu J C, Geng Y L, Pu X P 2020 *Sep. Purif. Technol.* **248** 117040
- [27] Yan X W, Zhang J L, Zhang Z Y, Ding P, Han Q Y, Zhang C Y, Gao W, Dong J 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 054206 (in Chinese) [严学文, 张景蕾, 张正宇, 丁鹏, 韩庆艳, 张成云, 高伟,

- 董军 2024 物理学报 **73** 054206]
- [28] Yu X, Cheng S B, Nie G Z, Jiang J J, Wu X F, Zhao Y Q, Liu Y X 2025 *J. Alloys Compd.* **1011** 178360
- [29] Freitag M, Möller N, Rühling A, Strassert C A, Ravoo B J, Glorius F 2019 *ChemPhotoChem* **3** 24
- [30] Śliz A, Radecka M, Jeleń P, Dorosz D, Zakrzewska K 2023 *RSC Adv.* **13** 7402
- [31] Wu Y M, Chan S Y, Xu J H, Liu X G 2021 *Chem. Asian J.* **16** 2596
- [32] Li G B, Huang S Q, Zhu N W, Yuan H P, Ge D D 2021 *J. Hazard. Mater.* **403** 123981
- [33] Tian Q Y, Yao W J, Wu W, Jiang C Z 2019 *Nanoscale Horiz.* **4** 10
- [34] Yang M Q, Gao M M, Hong M H, Ho G W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1802894
- [35] Yang W F, Li X Y, Chi D Z, Zhang H J, Liu X G 2014 *Nanotechnology* **25** 482001
- [36] Zhang Q Z, Yang F, Xu Z H, Chaker M, Ma D L 2019 *Nanoscale Horiz.* **4** 579
- [37] Gao W, Wu Y Q, Lu G X 2020 *Catal. Sci. Technol.* **10** 2389
- [38] Kumar A, Reddy K L, Kumar S, Kumar A, Sharma V, Krishnan V 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 15565
- [39] Li G B, Huang S Q, Yuan H P, Zhu N W, Wei Y C 2020 *Chem. Eng. J.* **394** 124877
- [40] Chilkalwar A A, Rayalu S S 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 26307
- [41] Fartas R, Diaf M, Martin I R, Paz-Buclatin F, Jouart J P 2020 *J. Lumin.* **228** 117594
- [42] Zhou B, Tang B, Zhang C, Qin C Y, Gu Z J, Ma Y, Zhai T Y, Yao J N 2020 *Nat. Commun.* **11** 1174
- [43] Zhou B, Yan L, Huang J S, Liu X L, Tao L L, Zhang Q Y 2020 *Nat. Photonics* **14** 760
- [44] Ansari A A, Sillanpää M 2021 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **151** 111631
- [45] Tai Y H, Zhang Y, Sun J L, Liu F Y, Tian H R, Liu Q F, Li C H 2021 *RSC Adv.* **11** 24044
- [46] Hong A R, Kyhm J H, Kang G, Jang H S 2021 *Nano Lett.* **21** 4838
- [47] Xue B, Wang D, Zhang Y L, Zuo J, Chang Y L, Tu L P, Liu X M, Yuan Z, Zhao H Y, Song J, Qu J L, Kong X G 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 8607
- [48] Wang M K, Wei H L, Wang S, Hu C Y, Su Q Q 2021 *Nanomaterials* **11** 3114
- [49] Zhang Y, Chen B, Xu S, Li X, Zhang J, Sun J, Zheng H, Tong L, Sui G, Zhong H, Xia H, Hua R 2017 *Sci. Rep.* **7** 11849
- [50] Rafique R, Baek S H, Park C Y, Chang S J, Gul A R, Ha S, Nguyen T P, Oh H, Ham S, Arshad M, Lee H, Park T J 2018 *Sci. Rep.* **8** 17101
- [51] Tou M J, Luo Z G, Bai S, Liu F Y, Chai Q X, Li S, Li Z Q 2017 *Mater. Sci. Eng. C* **70** 1141

## Near-infrared-driven photocatalytic enhancement in UCNPs-C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO composite system\*

LI Huilin<sup>1)2)</sup> JIANG Pei<sup>1)</sup> LI Fei<sup>1)</sup> PENG Liang<sup>1)2)†</sup> CHAI Yifeng<sup>1)2)‡</sup>

1) (School of Physics and Electronic Science, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

2) (Hunan Provincial Key Laboratory of Intelligent Sensors and New Sensor Materials, Xiangtan 411201, China)

( Received 5 December 2025; revised manuscript received 20 January 2026 )

### Abstract

Zinc oxide (ZnO) is a typical wide-bandgap semiconductor photocatalyst with a bandgap energy of approximately 3.3 eV. While ZnO demonstrates high chemical stability and strong oxidation capability, its photoresponse is intrinsically limited to the ultraviolet (UV) region, which constitutes only a minor portion of the solar spectrum. This intrinsic limitation severely affects the efficient utilization of solar energy, thereby motivating the development of physical strategies to extend the optical response of ZnO toward longer wavelengths, particularly into the near-infrared (NIR) region.

In this work, a near-infrared-responsive photocatalytic composite system is designed by coupling ZnO nanoparticles with core-shell structured upconversion nanoparticles (UCNPs, NaYF<sub>4</sub>:Yb,Tm@NaYF<sub>4</sub>). To

\* Project supported by the Fulong Scholar Science and Technology Leading Talents Project of Hunan Province (Grant No. 2025GD-03), the Scientific Research Foundation of Hunan Provincial Education Department, China (Grant No. 24B0454), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2025JJ50357), and the Key Laboratory of Intelligent Sensors and Novel Sensing Materials of Hunan Province, China (Grant No. E22453).

† Corresponding author. E-mail: pengliang@hnust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yfc@hnust.edu.cn

achieve precise spectral regulation, an organic molecule ( $C_{21}H_{21}IN_2O_2$ ) is introduced to selectively modulate the upconversion emission profile of the UCNPs. Under 980 nm NIR excitation, this organic molecule effectively suppresses redundant visible emissions while enhancing ultraviolet upconversion emission. Consequently, the dominant emission bands of the modified UCNPs are centered at 345 nm and 361 nm, which exhibit strong spectral overlap with the intrinsic absorption edge of ZnO.

Structural characterization confirms that the UCNPs- $C_{21}H_{21}IN_2O_2$ /ZnO composite is formed without generating new crystalline phases, with both the UCNPs and ZnO retaining their original crystal structures after assembly. Optical analyses reveal that the optimized spectral matching significantly reduces the effective energy transfer distance and enables ZnO to efficiently absorb the upconverted ultraviolet photons generated by the UCNPs under NIR irradiation. In this composite system, the UCNPs function as nanoscale ultraviolet light sources, while ZnO absorbs the converted high-energy photons to generate electron-hole pairs. This indirect excitation pathway effectively extends the photoresponse of ZnO from the UV region into the near-infrared region.

The photocatalytic performance of the composite is assessed using methylene blue as a model organic pollutant. Under 980 nm near-infrared irradiation, the UCNPs- $C_{21}H_{21}IN_2O_2$ /ZnO composite exhibits a degradation efficiency of 93.33% within 70 min, significantly higher than that achieved under conventional 365 nm ultraviolet excitation (64.16%). Kinetic analysis shows that the degradation process follows a pseudo-first-order model, with a reaction rate constant of  $34.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  under NIR excitation. In addition, cycling tests confirm good structural and photocatalytic stability, with the degradation efficiency remaining above 85.95% after five consecutive cycles.

These results demonstrate that precise modulation of upconversion emission offers an effective physical strategy to overcome the spectral constraints of wide-bandgap semiconductors. The proposed UCNP-based composite system enables the conversion of ZnO into a near-infrared-responsive photocatalyst while preserving its intrinsic crystal structure. This work provides both experimental evidence and physical insight for near-infrared-driven photocatalysis, and proposes a feasible approach to extend the photoresponse of semiconductor toward full-spectrum solar energy utilization.

**Keywords:** upconversion nanoparticles, near-infrared excitation, semiconductor photocatalysis

**DOI:** [10.7498/aps.75.20251670](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251670)

**CSTR:** [32037.14.aps.75.20251670](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251670)