

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2025071201

CSTR:32061.14.hjhx.2025071201

陈俊豪, 王正午, 张丽芬, 等. 光-暗催化模式降解有机污染物研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(10): 3842-3852.

CHEN Junhao, WANG Zhengwu, ZHANG Lifan, et al. Progress on round-the-clock degradation of organic pollutants[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (10): 3842-3852.

光-暗催化模式降解有机污染物研究进展*

陈俊豪¹ 王正午¹ 张丽芬² 王荷芳¹**

(1. 南开大学化学学院分析科学研究中心, 天津, 300071; 2. 天津天狮学院食品工程学院, 天津, 301700)

摘 要 有机污染物的广泛存在对生态环境和人类健康造成了严重威胁, 传统处理模式面临处理成本高、效率低、易造成环境二次污染等问题. 光-暗催化模式作为一种新兴的污染物降解技术, 结合了光催化和暗催化的优点, 能够在光照和无光照条件下持续进行有机污染物的降解. 本文综述了光触发暗催化的基本原理, 重点探讨了新型无机光-暗催化剂的应用实例. 研究表明, 通过不同策略调节催化剂的结构与性能, 光-暗催化模式能够显著提高降解效率, 克服传统方法的局限性. 此外, 本文还分析了当前光-暗催化模式所面临的技术挑战, 提出了未来可能的研究方向.

关键词 光-暗催化, 有机污染物, 长余辉纳米材料, 降解.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Progress on round-the-clock degradation of organic pollutants

CHEN Junhao¹ WANG Zhengwu¹ ZHANG Lifan² WANG Hefang¹**

(1. Research Center for Analytical Sciences, College of Chemistry, Tianjin Key Laboratory of Biosensing and Molecular Recognition, Nankai University, Tianjin, 300071, China; 2. School of Food Engineering, Tianjin Tianshi College, Tianjin, 301700, China)

Abstract The widespread existence of organic pollutants poses a serious threat to the ecological environment and human health, and the traditional treatment mode faces the problems of high cost, low efficiency, and the tendency to cause secondary pollution of the environment. As an emerging pollutant degradation technology, the round-the-clock catalysis combines the advantages of photocatalysis and “dark” catalysis, and is capable of continuously degrading organic pollutants under light and dark conditions. This paper reviews the basic principles of round-the-clock catalysis and focuses on the application examples of novel inorganic round-the-clock catalysts. It is shown that the round-the-clock catalysis can significantly improve the degradation efficiency and overcome the limitations of the traditional methods by adjusting the structure and performance of the catalysts through different strategies. In addition, this paper analyzes the current technical challenges faced by the round-the-clock catalysis and proposes the possible directions for future research.

Keywords round-the-clock catalysis, organic pollutant, persistent luminescence nanomaterials, degradation.

2025 年 7 月 12 日收稿(Received: July 12, 2025).

* 国家自然科学基金(22376105, 21974072)和天津市科技计划项目(24ZYCGSN01250)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22376105, 21974072) and Tianjin Science and Technology Plan Project (24ZYCGSN01250).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 022-23501348, E-mail: wanghefang@nankai.edu.cn

有机污染物泛滥是当前环境治理的重要议题^[1]. 这些污染物广泛存在于工业废物、农业灌溉和城市垃圾中, 对生态系统和人类健康造成严重威胁. 传统的处理方法通常面临效率低、成本高和易造成二次污染等问题^[2,3], 且难以应对各种复杂条件下与日俱增的有机污染物. 因此, 开发新型、高效且环保的处理技术显得尤为重要^[4,5].

光-暗催化模式作为一种新兴的环境治理技术, 结合了光催化和暗催化的优势, 展现出良好的应用前景^[6]. 光-暗催化模式是指利用光能激发催化剂产生活性物种降解有机污染物^[7], 并且在光照停止后能够继续进行反应^[8]. 这种模式不仅能够光照条件变化时保持降解效果, 还能有效利用太阳光, 降低能耗(如图 1 所示).

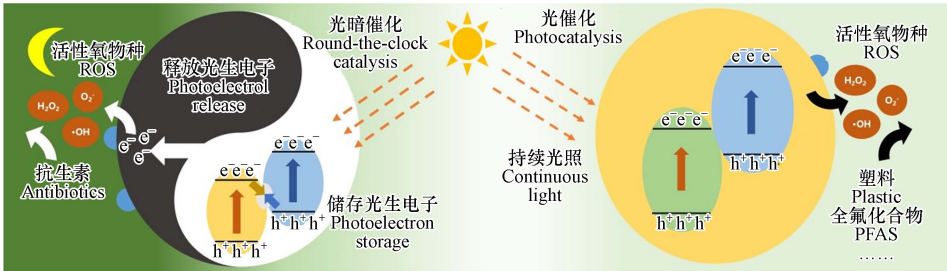


图 1 光-暗催化与光催化模式示意图

Fig.1 Illustrations of photocatalysis and light-triggered dark-catalysis

近年来, 研究者在光-暗催化剂的设计、合成以及降解有机污染物中的应用方面取得了系列进展^[9-13]. 通过优化光催化剂的光吸收特性(从紫外光到可见光)、提出新的反应机理(如“记忆效应”、余辉催化)、拓展光催化剂降解污染物的适用范围(从简单的三氯甲烷到染料、抗生素)等方面的尝试, 研究者们为解决有机污染物问题提供了新的思路^[14].

本综述旨在系统总结光-暗催化模式在有机污染物降解方面的研究进展, 探讨其基本原理、催化剂发展、应用实例及面临的技术挑战, 并展望未来的研究方向, 希望能够为该领域的研究者提供参考, 推动光-暗催化技术的进一步发展与应用.

1 有机污染物处理方法(Treatment of organic pollutants)

有机污染物如抗生素、染料和微塑料因其毒性强、难降解的特性, 已成为全球环境治理的焦点^[15]. 抗生素(如氟诺喹酮类、四环素类)在制药和养殖业中的滥用导致其在水体中广泛残留, 不仅诱发微生物耐药性, 还可能通过食物链富集危害人体健康^[16-18]. 纺织工业排放的染料(如甲基橙、活性红 141)含有偶氮基团和芳香结构, 具有致癌性和致突变性, 且传统吸附法无法彻底分解, 造成水体长期污染^[19,20]. 微塑料在自然界中难以分解, 对生物有毒, 干扰内分泌系统, 导致生殖和发育毒性^[16, 21, 22]. 此外, 持久性有机污染物因其高生物累积性和长距离迁移能力, 对生态系统构成跨代威胁^[23].

为了解决有机污染物造成的环境问题, 众多处理方法应运而生, 主要分为物理方法、化学方法和生物方法等. 物理方法一般通过吸附、膜分离等方式富集有机污染物. 物理方法的优点是处理速度快, 可用于应对突发污染, 但是一般不能降解有机污染物, 因此常用与化学方法联用^[24]. 生物法利用微生物的代谢作用降解污染物, 具有成本低、能耗小和环境友好的特点^[25]. 生物降解在处理有机污染物时, 能够实现较高的去除率, 对难降解的有机污染物也有一定的降解效果. 然而, 其降解速率相对较慢, 对环境条件(如温度、pH 等)要求较高, 可能受到环境因素的抑制, 距离实际应用仍有一定距离. 化学法主要是通过类芬顿反应, 包括臭氧氧化^[26]、活化过硫酸盐氧化^[27]、活化 H₂O₂^[28] 等手段降解有机污染物. 其反应速率快、适用范围广, 能够针对不同的污染物进行处理. 然而, 化学法也存在一些缺点, 例如部分化学药剂可能对环境 and 人体健康产生负面影响, 且反应后可能生成新的污染物, 增加了处理的复杂性和难度.

化学方法中, 光催化法作为一种新兴的技术, 展现出显著的优势. 光催化法可以通过光照下激活半导体材料产生活性氧物种^[29], 有效降解水体和空气中的有机污染物. 自 20 世纪 70 年代首次提出光催

化降解水中污染物以来,光催化剂处理有机物污染引起了研究者的极大兴趣^[30].其主要优点包括高效性、环境友好性和适应性强.光催化法能够在短时间内实现高效降解,尤其对难降解的有机污染物表现出优异的去除率^[31, 32].此外,该方法使用清洁能源光能,反应过程中基本不会产生能源污染,符合可持续发展的理念.

虽然目前光催化法降解污染物研究成果斐然,但是一般的光催化剂在夜间或无光照条件下反应停滞,限制了对污染物的连续处理能力.光-暗催化模式应运而生,为全天候环境污染治理提供了可持续解决方案.

2 光-暗催化剂的设计(Design of the round-the-clock catalysts)

目前,构建光-暗催化剂的方法主要有以下 4 种:利用光照后记忆效应构建光-暗催化剂;余辉纳米粒子与传统光催化剂复合;余辉纳米粒子直接作为光-暗催化剂;光-暗条件下类芬顿反应.

2.1 利用光照后记忆效应构建光-暗催化剂

光照后记忆效应亦称光浸泡效应或光致记忆效应,是某些光电材料暴露于光照后,其光电性能发生持久性或半持久性改变,并在光照停止后该改变状态能维持相当时间(秒至小时)的现象(如图 2 中实例)^[33-35].催化材料在光照移除后,此“激活态”会缓慢衰减而非立即消失,形成“记忆”^[36, 37].这种“记忆”的核心机制普遍认为与离子迁移和缺陷态动力学紧密相关.光照产生的电场和热能驱动晶格中的离子(如有机阳离子、空位)发生迁移^[38],改变局部能带结构、钝化界面缺陷、调整空间电荷分布,从而优化载流子分离与提取效率^[39].迁移后的离子在撤去光源后因能量势垒难以即时复位,导致性能变化具有记忆性^[40].同时,光照能填充深能级陷阱或改变缺陷态分布,影响载流子复合,这些缺陷态的弛豫同样缓慢^[41].

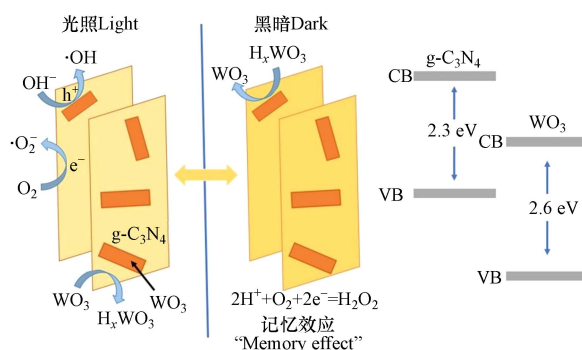


图 2 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 用于“记忆”光催化活性和增强光催化降解^[33]

Fig.2 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite for “memory” photocatalytic activity and enhancement in photocatalytic degradation

光照后记忆效应为光-暗催化提供了突破性机制,其核心在于材料(如氧/硫缺陷金属化合物)在光照期通过载流子捕获与结构态锁定实现“光能存储”^[42].具体而言,光生电子被亚稳态缺陷(如高价态金属离子、氧化物中的氧空位)滞留,同时光照诱导的离子重排或缺陷重组形成持久活性界面;撤去光源后,捕获载流子(主要是电子)缓慢释放提供持续氧化还原能力,而稳定的活性结构则优化底物吸附与活化,从而驱动暗态下的催化反应(如污染物降解)^[43-46].光照后记忆效应的应用常见于光催化剂与光照后记忆效应材料复合而成.2001年,Tetsu等^[47]设计了首个利用光照后记忆效应实现光-暗催化的复合材料 TiO_2/WO_3 ,在 UV 光照下 TiO_2 电子-空穴分离,通过 WO_3 在溶液中与 M^+ ($\text{M} = \text{Na}, \text{H}, \text{Li}$) 反应生成 M_xWO_3 实现了储存电子.

光照后记忆效应时间的长短与载流子储存量和它们在黑暗中被消耗的速率相关,载流子储存量与单个缺陷能存储的最大电子数、光激发时间和光充电速率正相关,而载流子在黑暗中消耗的速率则与载流子复合速率、产生活性氧物种原料(如 O_2)浓度、反应物浓度以及温度等影响^[48, 49].Savateev等^[50]创建了光电材料数据库,从过去 40 年发表的文献中收集了可以储存电荷材料的目录.根据材料的电荷存储容量、光生电子速率和黑暗放电速率、光源等条件,对材料进行了系统描述.该数据库促进了数据驱动的研究,并为各种应用合理设计材料提供了思路.

光照后记忆效应使催化剂具备“光充电-暗工作”的类电池特性,显著突破传统光催化对实时光源的依赖,但催化剂的长效性与催化活性仍需进一步优化。

2.2 余辉催化模式

余辉发光是一种特殊的发光效应,不同于荧光和磷光.虽然余辉发光的机理目前尚有争议,但是基本的发光过程已经形成共识^[51].余辉材料受外界光源激发,电子从价带跃迁至导带,形成光生载流子(电子或空穴).此时,部分电子-空穴对未即时复合,受材料缺陷(如空位)或掺杂离子(如 Dy^{3+} 、 Nd^{3+})捕获,将能量暂时储存在材料中.在光照停止后,一种情况下,载流子受热扰动或机械扰动获得能量逃脱电子阱再次释放,这一过程与扰动强度和电子阱深度有关;另一种情况下,深陷阱中的电子经过缓慢的隧穿过程直接释放到与该陷阱深度相配合的能级上.最后,载流子在发光中心复合,储存的能量以余辉形式释放。

余辉发光与光照后记忆效应虽然都是通过材料缺陷或掺杂离子储存光生载流子,并在光照停止后通过热扰动或机械扰动缓慢释放能量,但二者在缺陷辅助有不同之处,在释能过程与功能导向上形成差别(如图 3 所示)^[52, 53].光照后记忆效应一般直接通过电子形成自由基触发链式反应,空穴作用较小,而余辉发光一般为载流子复合发光.可以说,余辉发光是“光能的延时释放”,光照后记忆效应则是“光能的化学转化”。

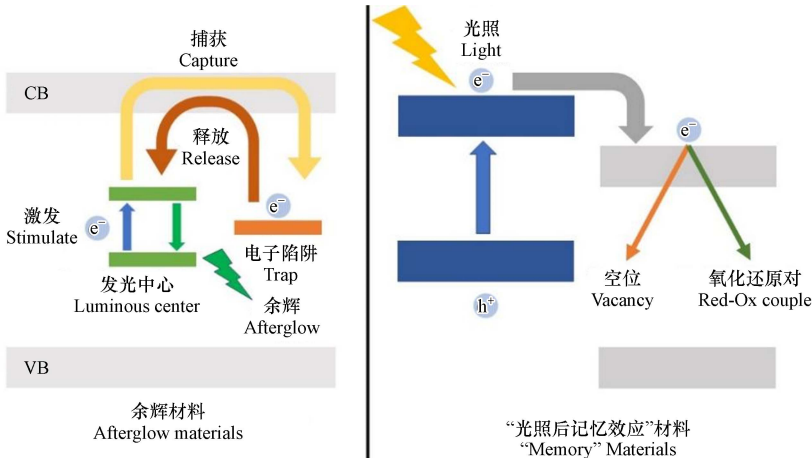


图 3 余辉发光与光照后记忆效应的对比

Fig.3 Comparison between afterglow material and “memory” material

余辉材料的光生载流子分离后再复合用时长,因而光生载流子的活性持续时间也很长.基于这种特殊的发光效应,可以通过两种方式构建余辉催化模式:将余辉材料与传统催化剂复合、将余辉材料直接作为光催化剂参与反应。

利用余辉材料暗态发光的特性,可以将余辉材料与传统光催化剂复合,余辉材料可作为黑暗条件下的光源催化反应.因此,要求余辉材料的光谱区域要匹配传统光催化剂的吸收带. Feng 等^[54]构建了新型催化剂 $\text{CdSiO}_3\text{:Gd}^{3+}, \text{Bi}^{3+}\text{@TiO}_2$. 通过向 CdSiO_3 中掺杂敏化剂 Gd^{3+} 和激活剂 Bi^{3+} 调整长余辉材料 $\text{CdSiO}_3\text{:Gd}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的光谱区域以覆盖 TiO_2 的吸收带,并将其应用于亚甲基蓝(MB)的降解. 500 W 氙灯照射 15 min 后, $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ MB 在黑暗条件下 60 min 达到 47% 的降解率.但是,受限于余辉发光微弱,这种催化模式的催化效率较差。

利用余辉材料储存载流子的特性,可以将余辉材料直接作为光催化剂参与反应.此时余辉材料作为暗催化剂消耗了储存的电子-空穴对,可能会失去发光的特性. Pei 等^[55]构建了 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料,在长余辉表面构筑氧空位,富氧空位的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 材料中与氧空位相邻的低配位 Sr 位点由于局域电子富集,可以作为暗反应下的活性位点.但是,传统长余辉光催化剂受限于带隙较宽,太阳光难以直接激发长余辉材料,需要进一步改性与修饰。

2.3 光-暗条件下类芬顿反应

类芬顿效应是指催化剂具有将现有的 H_2O_2 分解为 $\cdot\text{OH}$ 的能力,这种催化剂可以在无光的条件下

通过分解 H_2O_2 持续生成 $\cdot\text{OH}$, 降解体系中的有机污染物^[56]. 在光-暗反应模式中, 类芬顿效应催化剂可以实现在加入过氧化物时光照黑暗交替条件下的有机污染物降解, 从而实现全天候的有机污染物处理^[57]. 虽然类芬顿效应不完全依赖 Fe 物种, 但是目前 Fe 物种仍是研究最广泛的类芬顿催化元素. Xing 等^[58] 构建了昼夜催化剂 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -酞菁铁($\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-FePc}$). 其中, WO_3 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有匹配的能带结构, FePc 作为光敏染料提高了 $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对可见光的吸收能力, 拓宽了催化剂的响应波长范围, 并且作为类芬顿反应的活性中心借助 WO_3 的电子存储能力, 可以在黑暗的条件下分解 H_2O_2 为 $\cdot\text{OH}$, 以实现盐酸四环素和 Cr(VI) 的全天候降解. 需要注意的是, 这种催化剂一般依赖体系中的 H_2O_2 , 当体系中没有 H_2O_2 时难以降解有机污染物, 因此在实际应用时较为受限.

3 光-暗催化剂的调控(Regulation of the round-the-clock catalysts)

通过异质结设计或缺陷工程, 延长光生载流子寿命, 可以使其在黑暗条件下继续参与反应. 这种“充电”的过程通过光照射触发, 存储的电荷可以在黑暗条件下用于基材的还原或氧化. 在过去几年中, 这一研究领域诞生了许多巧妙的催化方法^[12, 43, 59-62], 提高了能源利用效率并扩展了应用场景.

光-暗催化模式的核心在于光生载流子的高效分离与存储^[6]. 在光照阶段, 半导体材料吸收光子后产生电子-空穴对, 通过界面工程^[63]、缺陷工程^[64, 65] 等方式实现电荷分离后载流子的稳定并提高催化剂的性能.

3.1 缺陷工程

缺陷工程通过精准设计光催化剂中的空位、掺杂或畸变等微观结构, 优化光生载流子的分离、存储与释放路径, 可以使光催化剂拥有暗催化性能, 从而实现光-暗催化. 空位缺陷是晶体材料中最常见的点缺陷类型, 指晶体结构中某个原子缺失. 其中, 氧空位是目前主要报道的缺陷种类, 可作为电子陷阱捕获电子, 同时降低产生活性氧物种(如 O_2^- 、 H_2O_2) 的反应能垒, 已广泛报道于各种氧化物半导体催化剂^[66]. 掺杂离子以余辉材料掺杂的稀土元素为例, 根据功能差异, 掺杂的稀土元素可分为发光中心(如 Eu^{2+} 、 Tb^{3+}) 和深/浅陷阱(如 Dy^{3+} 、 Yb^{3+})^[67]. 因此, 可以通过调控发光中心的元素类型调控发光的特定波长以契合光催化剂的吸收波长, 也可以通过形成深陷阱以提高载流子寿命从而延长余辉时间或提高暗态催化能力.

Zhang 等^[68, 69] 提出了一种简便的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)腐蚀策略, 用于调控 Cr^{3+} 掺杂 ZnGa_2O_4 的发光及催化性能, EDTA 腐蚀减小了粒径, 提高了水分散性, 扩大了比表面积, 并产生了氧空位, 从而减慢了电子-空穴对的重组并显著增强了余辉发光, 产生的氧空位同样也有助于提高余辉催化性能(如图 4 所示). 其中, 自报告能力是指一种材料具备催化功能, 并且能够通过内置机制(如颜色/荧光变化)直观地报告其自身的催化活性状态或反应进程, 旨在实现功能的集成化、检测的便捷化和结果的可视化. $\text{Cr}^{3+}:\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ (ZGO-EDTA)材料由于引入发光中心 Cr^{3+} , 在载流子复合时可检测到 Cr^{3+} 在 698 nm 的特殊磷光信号. 随着降解反应持续进行, 污染物浓度降低, 光生载流子在发光中心 Cr^{3+} 处复合强度增大, 因而 Cr^{3+} 的 698 nm 特征发光强度逐渐变强. 通过构建 Cr^{3+} 的 698 nm 强度与污染物浓度的关系, 实现了催化剂的自报告能力.

需要指出的是, 并不是缺陷浓度越高, 催化剂的催化能力越强. 高浓度缺陷容易成为电子-空穴对的复合中心, 诱导载流子复合, 反而降低了催化剂的催化能力^[70].

3.2 界面工程

界面工程精准调控光催化剂中不同组分间的界面接触结构(如异质结、表面修饰层等), 优化电荷分离与传输效率, 是提升光催化性能的核心手段. 构建异质结是目前设计高效光催化剂的主要方式, 其核心目标在于解决单一光催化剂的不足, 如光吸收范围窄(依赖紫外光)、载流子复合率高等^[71]. 其中, Z 型异质结^[42, 72-74] 是根据“人工光合作用”提出的异质结结构, 其通过内建电场驱动光生电子与空穴反向迁移、界面处低能电子-空穴对复合, 从而保留高还原性电子和高氧化性空穴. 这种机制可以使电子在暗态下持续释放, 从而参与催化反应. 近年来, Yu 等提出了 S 型异质结的概念^[75], 其在光照阶段的强氧化还原能力更具优势, 但缺乏长效电子存储位点, 应用于暗反应则需依赖光触发阶段生成的活性中间体(如 H_2O_2 等). 除此之外, 肖特基结的表面金属负载可改善吸光能力, 并且可成为光-暗催化剂的活

性反应位点. Yang 等^[76] 将 Pt 光还原沉积在 Cr 掺杂 ZnGa₂O₄ 表面构筑 Cr³⁺:ZnGa₂O₄@Pt 用以提升余辉催化性能.

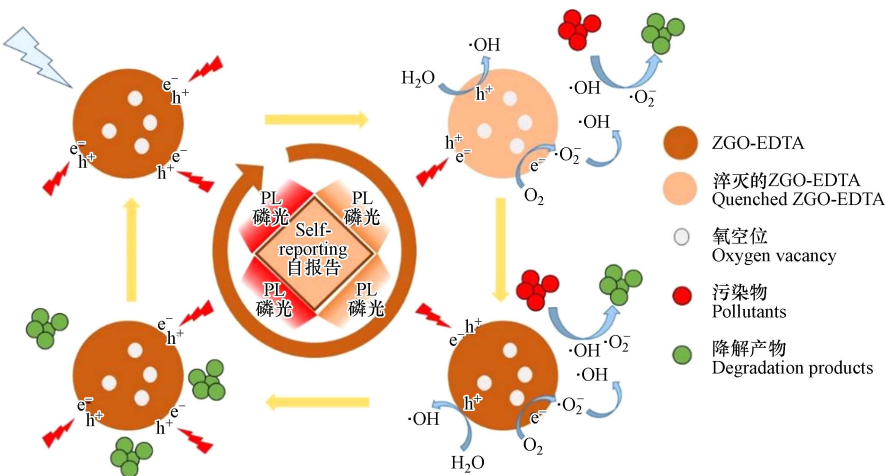


图 4 EDTA 腐蚀 Cr³⁺:ZnGa₂O₄ (ZGO-EDTA) 光-暗催化并自报告污染物降解^[68]

Fig.4 The round-the-clock catalytic degradation of pollutants and self-reporting of pollutants degradation by EDTA-etched Cr³⁺:ZnGa₂O₄.

利用光照后记忆效应材料与半导体光催化剂形成异质结时, 可以控制光生电子的流动方向, 采用高价态金属离子捕获电子, 形成氧化还原对, 从而在光照时储存电子. Liu 等^[77] 报道了一种 SnO₂ 纳米粒子修饰的 Cu₂O 纳米立方体复合材料, 其中 SnO₂ 与 Cu₂O 形成 p-n 结, 增强了电子的转移能力. 在可见光照下, 因为 SnO₂ 带宽较大不能被激发且导带低于 Cu₂O 导带, 所以电子从 Cu₂O 向 SnO₂ 转移, 形成 Sn²⁺/Sn⁴⁺ 氧化还原对储存电子. 暗条件下, 储存的电子与 O₂ 发生双电子还原产生 H₂O₂.

4 光-暗催化模式降解有机污染物应用 (Application of the round-the-clock catalysis for the degradation of organic pollutants)

光-暗催化模式降解有机污染物反应的持续性依赖于在光反应阶段积累的活性物种或者载流子, 在暗反应下通过活性物种或载流子进行类芬顿反应持续分解污染物.

Liu 等^[78] 制备了 2D/2D Ti₃C₂/多孔 g-C₃N₄ 纳米层复合范德华异质结构光催化剂 (Ti₃C₂/PCN). Ti₃C₂/PCN 复合材料显示出良好的日间光催化能力, 在 500 W 氙灯 (配有 420 nm 滤光片) 光照下, 2 h 后苯酚去除率为 98%. 此外, 作为一种良好的电子存储材料, Ti₃C₂ 可以在光照下存储多余的光生电子, 并在黑暗条件下暴露于电子受体时释放它们. 暗催化下, 苯酚去除率达 32%.

实际应用中, 有机污染物是混杂出现的, 其毒性可能会因为某一浓度较低的组分决定, 这对降解有机污染物的选择性提出了新的需求. Zhang 等^[79] 提出了一种新型催化剂设计模式, 通过结合分子印迹 (MI) 和余辉催化, 选择性降解抗生素并自报告降解过程 (如图 5 所示). 他们详细评价了所合成的四环素 (TC) 印迹和非印迹 Cr³⁺ 掺杂 Zn₂GaO₄ (MI/NI-ZGO) 对 TC 及其结构类似物土霉素 (OTC) 与干扰物孔雀石绿 (MG) 的降解效果. 500 W 氙灯 (420 nm 滤光片) 原位光照催化剂和 TC 混合溶液, 光照 2 h 后, MI-ZGO 的 TC 降解率是 NI-ZGO 的 1.9 倍; 关闭光源后, 余辉催化 4h MI-ZGO 降解效率是 NI-ZGO 的 1.6 倍. 当只光照催化剂水分散液, 停止光照后加入 TC、OTC 或 MG 时, MI-ZGO 对 TC 的余辉降解率是 NI-ZGO 的 2.1 倍, MI-ZGO 对 OTC 的余辉降解率是 NI-ZGO 的 0.7 倍, MI-ZGO 对 MG 的余辉降解率是 NI-ZGO 的 0.6 倍; 当只光照催化剂水分散液, 停止光照后加入 TC/OTC 和 TC/MG 混合溶液时, MI-ZGO 对 TC 的余辉降解率是 NI-ZGO 的 4.6 倍, MI-ZGO 对 OTC 的余辉降解率是 NI-ZGO 的 0.8 倍, MI-ZGO 对 MG 的余辉降解率是 NI-ZGO 的 0.9 倍. 这说明 MI-ZGO 余辉催化剂对 TC 具有良好的降解选择性和抗干扰能力, 解决了余辉催化剂在污染物选择性降解方面的难题.

除上述研究外, 还有很多光-暗催化模式降解有机污染物的研究. 表 1 从使用的催化剂、催化剂用量、有机污染物类型、反应时间、循环使用性和光源等方面对近年来报道的光催化暗反应模式降解有

机污染物进行了案例总结。

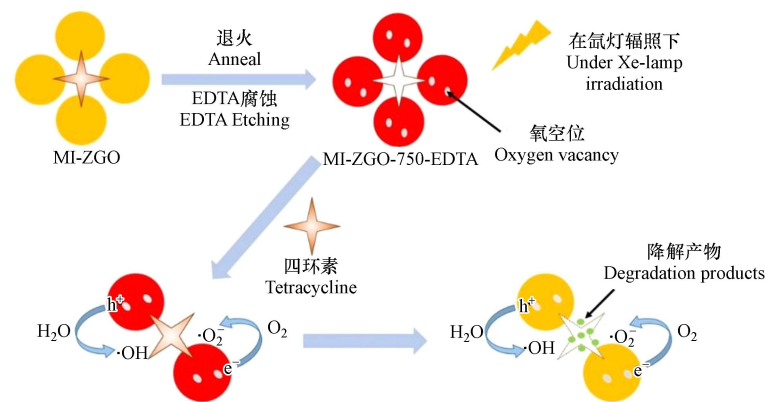


图 5 分子印迹 $\text{Cr}^{3+}:\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ (MI-ZGO) 选择性催化抗生素降解并自报告降解情况^[79]
Fig.5 MI- $\text{Cr}^{3+}:\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ (MI-ZGO) Selectively catalyzes antibiotic degradation with self-reporting capability

表 1 光-暗反应模式降解有机污染物案例总结

Table 1 The summary of pollutants degradation in round-the-clock mode							
催化剂 Catalysts	催化原理 Catalytic mechanism	有机污染物 Organic pollutants	污染物浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Pollutants concentration	反应时间/min Reaction time	降解率 Degradation rate	光源 Light source	参考文献 Reference
$\text{BiOBr@Bi}_2\text{O}_3(\text{CO}_3)_{1-x}\text{N}_x$	光照后记忆效应	环丙沙星、四环素、双酚A	环丙沙星20 四环素10 双酚A 20	光反应25 暗反应25	环丙沙星79.13% 四环素48.84% 双酚A 86.54%	300 W 氙灯 ($\lambda>420\text{ nm}$)	[60]
$\text{NaBiO}_3/\text{BiO}_{2-x}$	光照后记忆效应	甲基橙	15	光反应60 暗反应60	50.3%	500 W 氙灯 ($\lambda>420\text{ nm}$)	[80]
$\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$	类芬顿反应	亚甲基蓝、罗丹明B	0.02	光反应90 暗反应90	亚甲基蓝42% 罗丹明B 36%	150 W 氙灯	[81]
$\text{TiO}_2\text{-Au@Cu}_7\text{S}_4$	类芬顿反应	甲基橙	0.4	光反应20 暗反应100	76%	500 W 氙灯 ($\lambda>400\text{ nm}$)	[12]
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	光照后记忆效应	罗丹明B	30	光反应120 暗反应120	$>75\%$	60 W 白色 LED	[82]
$\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$	光照后记忆效应	罗丹明B	5	光反应180 暗反应480	光反应97.46% 暗反应42.33%	150 W 氙灯	[33]
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{g-C}_3\text{N}_4$	光照后记忆效应	环丙沙星	0.001	光反应180 暗反应150	40%—45%	100 W LED灯 ($\lambda>420\text{ nm}$)	[73]
$\text{Bi/OV-Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$	光照后记忆效应	四环素	20	暗反应180	78%	500 W 氙灯 ($\lambda>800\text{ nm}$)	[83]
MgGa_2O_4	余辉材料作为催化剂	罗丹明B	20	光反应45 暗反应60	86%	500 W 高压汞灯	[84]
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu, Dy 辅助 ZnO : Co+Ag	余辉材料复合光催化剂	甲基橙	10	光反应105 暗反应105	90%	3 W LED灯 ($475\pm 20\text{ nm}$)	[85]
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , $\text{Dy}^{3+}/\text{g-C}_3\text{N}_4$	余辉材料复合光催化剂	四环素	30	光反应60 暗反应720	光反应70.47% 暗反应15.37%	12 W LED	[86]
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu, Dy 辅助 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	余辉材料复合光催化剂	罗丹明B	20	光反应180 暗反应180	$>96\%$	300 W 氙灯 ($\lambda>420\text{ nm}$)	[87]
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu, Dy 辅助 $\text{g-C}_3\text{N}_4$	余辉材料复合光催化剂	罗丹明B、甲基橙	12	光反应30 暗反应720	$>80\%$	300 W 氙灯 ($\lambda>420\text{ nm}$)	[88]
SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , $\text{Dy}^{3+}/\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{NH}_2\text{UiO-66}$	余辉材料复合光催化剂	亚甲基蓝	20	光反应30 暗反应300	$>95\%$	300 W 氙灯 ($\lambda>420\text{ nm}$)	[89]

5 光-暗催化模式面临的挑战(Challenges of the round-the-clock catalysis)

光-暗催化模式在提升太阳能利用效率方面具有显著优势,但仍面临多重核心挑战.材料稳定性方面,光存储活性位点(如氧空位、异质结界面)储存电荷量受限,在复杂环境中易失活或退化^[54, 55],这与传统光催化面临的挑战类似.缺氧环境下氧空位可能因晶格重构而湮灭,如 WO_3 中氧空位团簇在光激发后发生空穴捕获,削弱催化能力^[90].催化效果方面,暗催化需要载流子或活性氧物种的有效存储,且释放过程中存在多步能量转换造成损耗,这均导致暗催化降解污染物的能力和效率不及光催化^[91].目前,光催化降解污染物可以做到降解塑料、全氟和多氟烷基物质等难以降解的污染物,还可以通过乙

二醇等塑料降解产物作为牺牲剂产氢并得到高价值化学品^[31,92,93]。而光-暗催化模式一般只能降解染料或抗生素等有机污染物。考虑到光-暗催化模式也有产氢的能力^[94], 未来, 光触发暗催化降解有机污染物可以向降解难以降解的污染物、降解污染物的同时产氢等储能物质的方向发展。成本方面, 光-暗催化材料往往需要昂贵的合成原料或者复杂的合成步骤, 且依赖贵金属提高催化效率^[63]。这些挑战均导致目前光-暗催化的规模化应用受限。

6 总结(Conclusion)

光-暗催化技术作为突破传统光催化依赖光照瓶颈的新范式, 通过异质结界面工程与缺陷态调控的协同创新, 实现了光生载流子的高效分离与定向存储, 为无光条件下持续降解污染物提供了科学基础。其核心机制在于: 异质结内建电场驱动电子-空穴对的空间分离, 结合氧空位、氮掺杂等缺陷构筑的浅陷阱态, 显著延长载流子寿命至微秒级, 使光激发阶段储存的化学能可在暗态下持续释放, 通过类芬顿反应或自由基链式传递生成活性氧物种(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$), 维持污染物的深度矿化。

虽然光-暗催化模式有着诸多潜在优点, 但是其规模化应用仍面临太阳光利用率低、暗态载流子存储容量有限、缺陷结构动态失活等挑战。未来突破需聚焦多学科交叉融合: 通过光电机理耦合优化反应动力学, 利用机器学习指导能带匹配与缺陷浓度精准调控, 开发自修复材料再生技术以维持长效活性, 并推动绿色工程化装置设计。光触发暗催化模式以“储能-反应-环境兼容”三位一体的技术内核, 不仅为有机污染治理提供可持续解决方案, 更通过太阳能的最大化存储与按需释放, 助力碳中和目标的实现, 推动了环境修复技术从“被动处理”向“绿色调控”的进步。

参考文献 (References)

- [1] SHERIDAN E A, FONVIELLE J A, COTTINGHAM S, et al. Plastic pollution fosters more microbial growth in lakes than natural organic matter[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 4175.
- [2] CUI P X, LIU C, SU X Z, et al. Atomically dispersed manganese on biochar derived from a hyperaccumulator for photocatalysis in organic pollution remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8034-8042.
- [3] YANG Y, HUANG L B, ZHAO M, et al. Multiphase reactions of organic peroxides and nitrite as a source of atmospheric organic nitrates[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 5437.
- [4] LI Q, LI Y W, WU P G, et al. Palladium oxide nanoparticles on nitrogen-doped titanium oxide: Accelerated photocatalytic disinfection and post-illumination catalytic “memory”[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(19): 3717-3723.
- [5] XING C W, MAO C L, WANG S H, et al. Ambient solar thermal catalysis for polyolefin upcycling using copper encapsulated in silicon nanosheets and chloroaluminate ionic liquid[J]. *Nature Catalysis*, 2025, 8(6): 556-568.
- [6] GALLAGHER J. Photocatalysis: Into the dark[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 16211.
- [7] ZHANG S, JOHANNESSEN B, XIA B Q, et al. Selective oxidation of polyesters via PdCu-TiO₂ photocatalysts in flow[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(46): 32003-32012.
- [8] LIU K, EGEA-ARREBOLA D, ARDKHEAN R, et al. Ligand-enabled override of the memory effect in Rh-catalyzed asymmetric Suzuki reactions[J]. *Chem*, 2025, 11(9): 102550.
- [9] BUAMA S, JUNSUKHON A, NGAOTRAKANWIWAT P, et al. Validation of energy storage of TiO₂ NiO/TiO₂ film by electrochemical process and photocatalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 866-872.
- [10] CAI T, LIU Y T, WANG L L, et al. “Dark deposition” of Ag nanoparticles on TiO₂: Improvement of electron storage capacity to boost “memory catalysis” activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(30): 25350-25359.
- [11] CHANG N J, CHEN Y C, LAI S N, et al. Enhancing dye degradation in darkness: The role of SnO₂ nanorod clusters in flexocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 152795.
- [12] CHIU Y H, HSU Y J. Au@Cu₇S₄ yolk@shell nanocrystal-decorated TiO₂ nanowires as an all-day-active photocatalyst for environmental purification[J]. *Nano Energy*, 2017, 31: 286-295.
- [13] CHOI Y, KOO M S, BOKARE A D, et al. Sequential process combination of photocatalytic oxidation and dark reduction for the removal of organic pollutants and Cr(VI) using Ag/TiO₂[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3973-3981.
- [14] HAICK H, PAZ Y. “Dark” photocatalysis: The degradation of organic molecules anchored to dark microdomains of titanium dioxide[J]. *ChemPhysChem*, 2003, 4(6): 617-620.
- [15] WANG H, LU Y, BAI L, et al. Natural nanoparticle complexes at water-water interfaces[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 5468.
- [16] CHAN S Y, LIU S Y, WU R B, et al. Simultaneous dissemination of nanoplastics and antibiotic resistance by nematode couriers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(23): 8719-8727.
- [17] FAXÉN L, MÜLLER V, CHATZOPOULOU M, et al. Susceptibility to new antibiotics and genetic characterisation of carbapenemase-

- producing Enterobacterales: Low activity of cefiderocol against NDM-producing isolates[J]. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2025, 66(4): 107553.
- [18] STINE W, AKIYAMA T, WEISS D, et al. Lineage-dependent variations in single-cell antibiotic susceptibility reveal the selective inheritance of phenotypic resistance in bacteria[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 4655.
- [19] BHOI B, CHANDRA V. Highly efficient degradation of toxic Congo red dye under sunshine using a mesoporous BiZnO₃/g- C₃N₄ nanocomposite[J]. *ACS Sustainable Resource Management*, 2025, 2(5): 744-754.
- [20] RAVICHANDRAN K, GAYATHRI K, BANETO M, et al. Photocatalytic dye detoxification by cost-effective SnO₂: Ce thin films and verification of toxicity by histology using *Labeo rohita* fish[J]. *Process Biochemistry*, 2025, 156: 118-135.
- [21] YANG S Y, LU X H, PENG Y F, et al. Microplastic emission from soil-air interface[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2024, 11(11): 1207-1213.
- [22] KHOLIS N, MANULLANG C Y, ANUAR S T, et al. Microplastic occurrence in the deep-sea sediment of the Indonesian Throughflow, Banggai Sea[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2025, 19: 100780.
- [23] ELIAS C, RANQUE S, MALLERET L. State of the art on fungal biodegradation of persistent organic pollutants in soils and innovative strategies for isolating relevant candidate strains[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2025, 39: 104247.
- [24] ZENG X C, ZHU J F, ZHANG G H, et al. Molecular-level understanding on complexation-adsorption-degradation during the simultaneous removal of aqueous binary pollutants by magnetic composite aerogels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143536.
- [25] SEO H, HONG H, PARK J, et al. Landscape profiling of PET depolymerases using a natural sequence cluster framework[J]. *Science*, 2025, 387(6729): eadp5637.
- [26] ZHANG S Z, WU J J, YANG S J, et al. Round-the-clock degradation of pharmaceutical pollutants by photocatalytic and catalytic ozonation based on bifunctional MIL-100(Fe) catalyst[J]. *Water Research*, 2025, 284: 124017.
- [27] LIU H, YANG B, LIAO G F, et al. Facilitating carrier kinetics in ultrathin porous carbon nitride through shear-repair strategy for peroxymonosulfate-assisted water purification[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 5909.
- [28] HOU X T, WANG H, JIA L M, et al. Nitrogen-doped carbon bilayer flow-through electrocatalytic membrane based on transition metal single atoms: Simultaneous generation and activation of H₂O₂ for ibuprofen degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 513: 162950.
- [29] HAN H, YAN P L, LI Q Y, et al. Photothermal upcycling of waste polyvinyl chloride plastics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(49): 21861-21870.
- [30] PRUDEN A L, OLLIS D F. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water[J]. *Journal of Catalysis*, 1983, 82(2): 404-417.
- [31] OH S, STACHE E E. Chemical upcycling of commercial polystyrene via catalyst-controlled photooxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(13): 5745-5749.
- [32] LIU X, SAU A, GREEN A R, et al. Photocatalytic C–F bond activation in small molecules and polyfluoroalkyl substances[J]. *Nature*, 2025, 637(8046): 601-607.
- [33] DU J, WANG Z, LI Y H, et al. Establishing WO₃/g-C₃N₄ composite for “memory” photocatalytic activity and enhancement in photocatalytic degradation[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(5): 1167-1173.
- [34] FENG F, YANG W Y, GAO S, et al. Postillumination activity in a single-phase photocatalyst of Mo-doped TiO₂ nanotube array from its photocatalytic “memory”[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 6166-6174.
- [35] LU L Z, ZHANG H Y, SUN Z, et al. Creation of robust oxygen vacancies in 2D ultrathin BiOBr nanosheets by irradiation through photocatalytic memory effect for enhanced CO₂ reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 146892.
- [36] KANG K J, HU W, TANG X S. Halide perovskites for resistive switching memory[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(48): 11673-11682.
- [37] MARUNCHENKO A, KUMAR J, KILIGARIDIS A, et al. Charge trapping and defect dynamics as origin of memory effects in metal halide perovskite memlumors[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(24): 6256-6265.
- [38] YANG W Y, CHEN Y, GAO S, et al. Post-illumination activity of Bi₂WO₆ in the dark from the photocatalytic “memory” effect[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(2): 355-367.
- [39] YI F T, MA J Q, LIN C W, et al. Electronic and thermal transfer actuating memory catalysis for organic removal by a plasmonic photocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 132028.
- [40] ZHANG C, XIONG W, LI Y, et al. Continuous inactivation of human adenoviruses in water by a novel g- C₃N₄/WO₃/biochar memory photocatalyst under light-dark cycles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130013.
- [41] ZHAO H Q, ZHANG Y, LIU Q, et al. WSe₂-loaded co-catalysts Cu₃P and CNTs: Improving photocatalytic hydrogen precipitation and photocatalytic memory performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 937-947.
- [42] ZHANG J T, ZHU M Z, LIU S R, et al. “Memory catalysis” : Extending the photocatalytic antibacterial performance of a palladium-modified ZnO nanocomposite[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 54: 103974.
- [43] ZHANG M Z, ZHANG Y, CHANG H, et al. Workers in the dark: Cyanamide monolayer porous g-C₃N₅ structurally reorganized to store electrons and combined with Nb₂C QDs for efficient photocatalytic memory performance[J]. *Applied Catalysis B: Environment*

- and Energy, 2025, 378: 125559.
- [44] WANG S L, SHANG Z S, XU J, et al. Unexpected persistent production of H_2O_2 during tetrabromobisphenol A photocatalytic degradation based on interface carrier regulation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 371: 125274.
- [45] WANG M, TAN G Q, ZHANG B X, et al. Synergistic integration of energy storage catalysis: A multifunctional catalytic material for round-the-clock environmental cleaning[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 321: 122052.
- [46] WANG S J, LIU R Z, LI J T, et al. Blue long afterglow and ultra broadband vis-NIR emission from all-inorganic copper-doped silver halide single crystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(25): e202403927.
- [47] TETSUMA T, SAITOH S, OHKO Y, et al. TiO_2 - WO_3 photoelectrochemical anticorrosion system with an energy storage ability[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(9): 2838-2842.
- [48] ROGOLINO A, SAVATEEV O. Photochargeable semiconductors: In “dark photocatalysis” and beyond[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(45): 2305028.
- [49] QUEREBILLO C J. A review on nano Ti-based oxides for dark and photocatalysis: From photoinduced processes to bioimplant applications[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(6): 982.
- [50] SAVATEEV O. Photocharging of semiconductor materials: Database, quantitative data analysis, and application in organic synthesis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(21): 2200352.
- [51] BIDWAI D, KUMAR SAHU N, DHOBLE S J, et al. Review on long afterglow nanophosphors, their mechanism and its application in round-the-clock working photocatalysis[J]. *Methods and Applications in Fluorescence*, 2022, 10(3): 032001.
- [52] GUO Y X, WANG Q W, LIU S Y, et al. A brief review: The application of long afterglow luminescent materials in environmental remediation[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(24): 16145-16153.
- [53] DING Y, YE Y L, WANG C H, et al. “Light battery” role of long afterglow phosphor for round-the-clock environmental photocatalysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 450: 142041.
- [54] FENG P F, WEI Y D, WANG Y N, et al. Long persistent phosphor CdSiO_3 : Gd^{3+} , Bi^{3+} and potential photocatalytic application of CdSiO_3 : Gd^{3+} , Bi^{3+} @ TiO_2 in dark[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(7): 2368-2375.
- [55] PEI L, MA Z F, ZHONG J S, et al. Oxygen vacancy-rich $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Dy^{3+} long afterglow phosphor as a round-the-clock catalyst for selective reduction of CO_2 to CO [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(49): 2208565.
- [56] TAN X J, WEI Y F, YUAN P, et al. Vivianite activation mediates dark-conditioned production of hydroxyl radicals and singlet oxygen for organic pollutant degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 378: 125615.
- [57] GUO J R, GAO B Y, LI Q, et al. Size-dependent catalysis in Fenton-like chemistry: From nanoparticles to single atoms[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(28): 2403965.
- [58] XING G J, DUAN Q, ZHANG X D, et al. Construction of $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -FePc photocatalyst for environmental remediation: Synergistic effect between “day-night” catalysis and Fenton catalysis[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(4): 117405.
- [59] RUAN Q S, XI X F, YAN B Z, et al. Stored photoelectrons in a faradaic junction for decoupled solar hydrogen production in the dark[J]. *Chem*, 2023, 9(7): 1850-1864.
- [60] ZHANG B X, TAN G Q, XIA A, et al. Dual strategies for enhancing piezoelectric catalytic ability of energy storage $\text{BiOBr}/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ heterojunction: Interfacial electric field and intrinsic polarization electric field[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 352: 124021.
- [61] ZHU Y C, LIU K, FU P, et al. Triple-channel electron transfer of oxygen vacancy-engineered Z-scheme FeCo_2O_4 /defective BiOBr/Ag plasmonic catalysts: A full-day catalyst for light/dark dual-mode environmental remediation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 699: 138183.
- [62] MOKHTARIFAR M, NGUYEN D T, SAKAR M, et al. Mechanistic insights into photogenerated electrons store-and-discharge in hydrogenated glucose template synthesized Pt: TiO_2/WO_3 photocatalyst for the round-the-clock decomposition of methanol[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 137: 111203.
- [63] TANG J H, LIU X K, LIU Y, et al. Novel Z-scheme $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , $\text{Dy}^{3+}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ photocatalyst for round-the-clock efficient degradation of organic pollutants and hydrogen production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134773.
- [64] LIU W J, ZHANG Y H, LEI Q, et al. Visible-light-switched radical/non-radical bichannel degradation mechanism via round-the-clock synergistic CDs- $\text{BiO}_{1-x}\text{Cl}/\text{PS}$ system[J]. *Water Research*, 2025, 282: 123623.
- [65] ZHANG J R, ZHONG F Q, ZHONG L B, et al. Electron complementary effect of cerium tailored the electron/valence state of Mn-Ce dual-atom monolithic catalyst for enhanced Ozone catalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 373: 125361.
- [66] HE M, JI J, LIU B Y, et al. Reduced TiO_2 with tunable oxygen vacancies for catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 473: 934-942.
- [67] YANG L, GAI S L, DING H, et al. Recent progress in inorganic afterglow materials: Mechanisms, persistent luminescent properties, modulating methods, and bioimaging applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(11): 2202382.
- [68] ZHANG Y, WANG Z W, JI X, et al. Afterglow-catalysis and self-reporting of pollutant degradation by ethylenediaminetetraacetic acid disodium-etched Cr: ZnGa_2O_4 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(17): 9096-9106.
- [69] WANG H F, CHEN X, FENG F, et al. EDTA etching: A simple way for regulating the traps, size and aqueous-dispersibility of Cr^{3+} -doped zinc gallate[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(48): 8923-8929.

- [70] CUSHING S K, MENG F K, ZHANG J Y, et al. Effects of defects on photocatalytic activity of hydrogen-treated titanium oxide nanobelts[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(3): 1742-1748.
- [71] ZHANG B X, TAN G Q, LIU W L, et al. Construction of energy storage heterojunction and enhancement mechanism of dark and full-spectrum energy storage piezoelectric catalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 504: 159066.
- [72] EL-SHESHTAWY H S, EL-HOSAINY H M, SHOUEIR K R, et al. Facile immobilization of Ag nanoparticles on g-C₃N₄/V₂O₅ surface for enhancement of post-illumination, catalytic, and photocatalytic activity removal of organic and inorganic pollutants[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467: 268-276.
- [73] AHMAD SOHAIMI K S, JAAFAR J, OTHMAN M H D, et al. A novel approach of photo-charging and dark-discharging mechanisms by using V₂O₅/g-C₃N₄ photocatalysts for ciprofloxacin degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 357: 124233.
- [74] WANG C H, LI Y, FAN M H, et al. Controllable growth of silver nanoparticles on titanium dioxide/nitrogen-doped carbon nanofiber/molybdenum disulfide: Toward enhanced photocatalytic-activating peroxymonosulfate performance and “memory catalysis”[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147752.
- [75] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [76] YANG X T, WANG Z W, TAN X, et al. Cr³⁺-ZnGa₂O₄@Pt for light-triggered dark catalytic regeneration of nicotinamide coenzymes without other electron mediators[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(4): 5273-5282.
- [77] LIU L M, SUN W Z, YANG W Y, et al. Post-illumination activity of SnO₂ nanoparticle-decorated Cu₂O nanocubes by H₂O₂ production in dark from photocatalytic “memory”[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 20878.
- [78] LIU N, LU N, YU H T, et al. Efficient day-night photocatalysis performance of 2D/2D Ti₃C₂/Porous g-C₃N₄ nanolayers composite and its application in the degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125760.
- [79] ZHANG Y, WANG Z W, YANG X T, et al. Afterglow-catalysis and molecular imprinting: A promising union for elevating selectivity in degradation of antibiotics[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305: 121025.
- [80] LI L N, LIU Z S, GUO L T, et al. NaBiO₃/BiO_{2-x} composite photocatalysts with post-illumination “memory” activity[J]. *Materials Letters*, 2019, 234: 30-34.
- [81] RAVIKUMAR M P, BHARATHKUMAR S, URUPALLI B, et al. Insights into the photocatalytic memory effect of magneto-plasmonic Ag-Fe₃O₄@TiO₂ ternary nanocomposites for dye degradation and H₂ production under light and dark conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(19): 11503-11514.
- [82] DONG K, ZHOU B, YANG K. g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composite photocatalysts with Post-illumination photocatalytic “memory” activity[J]. *Materials Letters*, 2024, 361: 136138.
- [83] BI Y, TAN G Q, LIU Y, et al. Bi/OV-Bi₂O₂CO₃ heterojunction with enhanced round-the-clock degradation activity[J]. *Catalysis Communications*, 2023, 175: 106618.
- [84] FENG P F, ZHAO J P, ZHANG J C, et al. Long persistent photocatalysis of magnesium gallate nanorodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 1884-1890.
- [85] HAVASI V, VÖDRÉDI B, KUKOVECZ Á. Photocatalytic performance of Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu, Dy phosphor assisted ZnO: Co+Ag nanocomposite under continuous and pulsed illumination[J]. *Catalysis Today*, 2017, 284: 107-113.
- [86] HU X L, ZHANG Z, LU P, et al. Cyano-deficient g-C₃N₄ for round-the-clock photocatalytic degradation of tetracycline: Mechanism and application prospect evaluation[J]. *Water Research*, 2024, 260: 121936.
- [87] LU Y, ZHANG X, CHU Y C, et al. Cu₂O nanocrystals/TiO₂ microspheres film on a rotating disk containing long-afterglow phosphor for enhanced round-the-clock photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 239-248.
- [88] ZHOU Q, PENG F P, NI Y R, et al. Long afterglow phosphor driven round-the-clock g-C₃N₄ photocatalyst[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 328: 182-188.
- [89] CHEN M L, LI S S, WEN L, et al. Exploration of double Z-type ternary composite long-afterglow/graphitic carbon nitride@metal-organic framework for photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 409-421.
- [90] SACHS M, PARK J S, PASTOR E, et al. Effect of oxygen deficiency on the excited state kinetics of WO₃ and implications for photocatalysis[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(22): 5667-5677.
- [91] TAO Y, WU L, ZHAO X L, et al. Strong hollow spherical La₂NiO₄ photocatalytic microreactor for round-the-clock environmental remediation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(29): 25967-25975.
- [92] LIANG X X, GAO T, CUI Y Q, et al. Photoreforming of poly(ethylene-terephthalate) plastic into valuable chemicals and hydrogen over BiVO₄/MoO_x: Synergistic promotion of oxidation and reduction processes[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 357: 124326.
- [93] SU X R, DONG Y M, ZHU Y F, et al. MIL-125-NH₂/BNQDs persistent photocatalyst enhanced peroxymonosulfate activation for efficient PET plastics removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 501: 157764.
- [94] CUI G W, YANG X L, ZHANG Y J, et al. Round-the-clock photocatalytic hydrogen production with high efficiency by a long-afterglow material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(5): 1340-1344.