

Construction of ZnWO₄/NiCo₂S₄ heterojunction nanocomposite as a photocatalyst for destruction of organic contaminants from oil refinery wastewater

Ghader Hosseinzadeh ^{1*}, Asma Parvini ²

¹ Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran.

² MSc Student, Department of Chemical Engineering, University of Bonab, Bonab, Iran.

*Corresponding Author's Email: g.hosseinzadeh@ubonab.ac.ir (Ghader Hosseinzadeh)

Paper History:

Received: 2026-06-18

Revised: 2026-07-04

Accepted: 2026-08-15

Keywords:

ZnWO₄,
NiCo₂S₄,
Heterojunction,
Photocatalyst

Abstract One of the main challenges faced by oil refinery industries is the presence of various organic compounds as environmental pollutants in their effluents. Among the most effective methods for treating this type of wastewater and degrading organic pollutants is photocatalysis. In this study, to improve the photocatalytic performance of the ZnWO₄ semiconductor under visible-light irradiation, a heterojunction composite of ZnWO₄ and NiCo₂S₄ was prepared. The heterojunction nanocomposites were synthesized using a hydrothermal method with ZnWO₄ nanorods and NiCo₂S₄ nanoparticles. The nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), and photoluminescence (PL) analyses. The results showed that the ZnWO₄/NiCo₂S₄ heterojunction nanocomposite containing 20 wt% NiCo₂S₄ exhibited the best photocatalytic performance. Furthermore, the results demonstrated that the enhanced photocatalytic performance resulted from a decrease in the band gap energy, increased visible-light absorption, and reduced electron-hole recombination, which promoted the more efficient generation of oxidizing radicals such as hydroxyl and superoxide radicals.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.584958.1366>

URL: https://www.jamt.ir/article_250894.html

1. INTRODUCTION

Oil refinery wastewater contains various aliphatic and aromatic organic pollutants that can pose a serious threat to the environment (Mansour et al., 2024). Various techniques have been developed for the treatment of oil refinery wastewater (Guo et al., 2024). The most important of these methods include biofiltration, membrane filtration, adsorption, electrocoagulation, chemical coagulation, catalytic thermolysis, and photocatalytic mineralization. Among these techniques, photocatalytic degradation using semiconductor photocatalysts has emerged as a promising approach for removing organic pollutants from contaminated environments because of its numerous advantages, including high efficiency, cost-effectiveness, the ability to degrade a wide range of pollutants, and short reaction times.

In the present study, the photocatalytic performance of ZnWO₄ was enhanced by fabricating a heterojunction nanocomposite with NiCo₂S₄ to reduce the recombination of photogenerated charge carriers and increase visible-light absorption. Accordingly, a heterojunction nanocomposite photocatalyst was synthesized by compositing NiCo₂S₄ nanoparticles with ZnWO₄ nanorods using a hydrothermal method. The resulting photocatalyst was employed for the photocatalytic purification of oil refinery wastewater under artificial sunlight irradiation. The synthesized nanocomposites were comprehensively characterized using various analytical techniques.

2. MATERIALS AND METHODS

The ZnWO₄/NiCo₂S₄ heterojunction nanocomposite was synthesized from ZnWO₄ nanorods and NiCo₂S₄ nanoparticles via a hydrothermal method. The synthesized nanocomposite was then used as a high-performance photocatalyst for the degradation of organic pollutants in oil refinery wastewater under artificial sunlight irradiation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

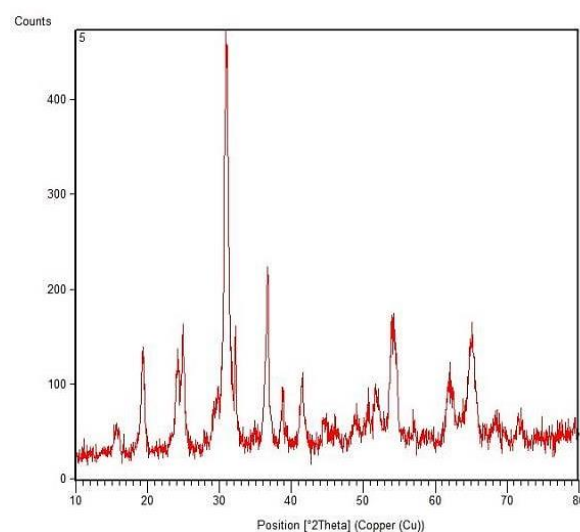


Figure1. XRD pattern of the ZnWO₄/NiCo₂S₄ heterojunction nanocomposite.

Please cite this article as: Hosseinzadeh, G., & Parvini, A. (2026). Construction of ZnWO₄/NiCo₂S₄ heterojunction nanocomposite as a photocatalyst for destruction of organic contaminants from oil refinery wastewater, *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 15, No. 2, 20-30. <https://doi.org/10.30501/jamt.2026.584958.1366>.



As shown in the XRD pattern of the $\text{ZnWO}_4/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ heterojunction nanocomposite (Figure 1), the NiCo_2S_4 nanoparticles exhibit a cubic crystal structure, whereas the ZnWO_4 nanorods possess a monoclinic wolframite crystal phase.

According to the FESEM image of the $\text{ZnWO}_4/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ heterojunction nanocomposite (Figure 2), the NiCo_2S_4 nanoparticles are uniformly dispersed over the surface of the ZnWO_4 nanorods.

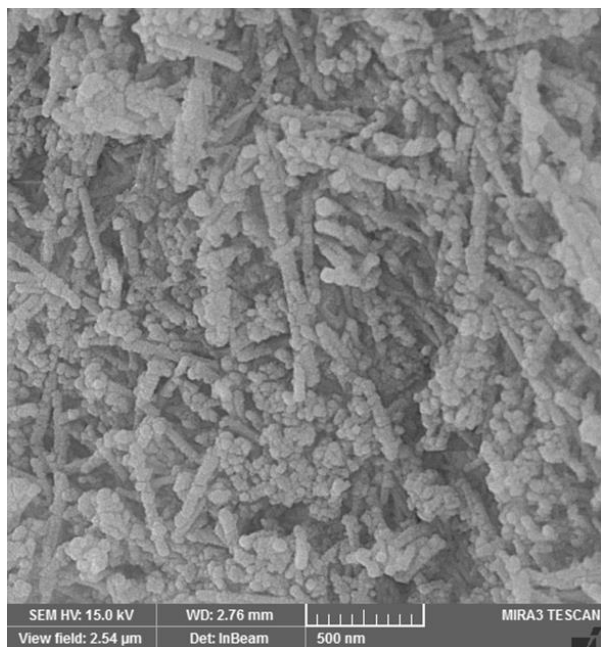


Figure2. FESEM image of the $\text{ZnWO}_4/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ heterojunction nanocomposite.

The photocatalytic performance of the fabricated photocatalysts was evaluated by investigating the degradation of pollutants in oil refinery wastewater under artificial sunlight illumination. For this purpose, the total organic carbon (TOC) concentration was used as an indicator of the total concentration of pollutants present in the wastewater. The results are presented in Figure 3.

As shown in Figure 3, the degradation percentage is very low in the absence of any photocatalyst. In addition, the NiCo_2S_4 photocatalyst does not exhibit significant photocatalytic activity under visible-light irradiation for the degradation of pollutants in oil refinery wastewater, which is attributed to the high recombination rate of photogenerated charge carriers in this sample.

The ZnWO_4 semiconductor shows good photocatalytic performance for the degradation of pollutants in oil refinery wastewater under light irradiation. The $\text{ZnWO}_4/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ heterojunction nanocomposites exhibit enhanced photocatalytic performance, among which the $\text{ZnWO}_4/20\text{NiCo}_2\text{S}_4$ heterojunction nanocomposite demonstrates the highest photocatalytic efficiency. This improvement may be attributed to the suppression of electron-hole recombination and the reduction of the band gap energy, which enhances visible-light absorption.

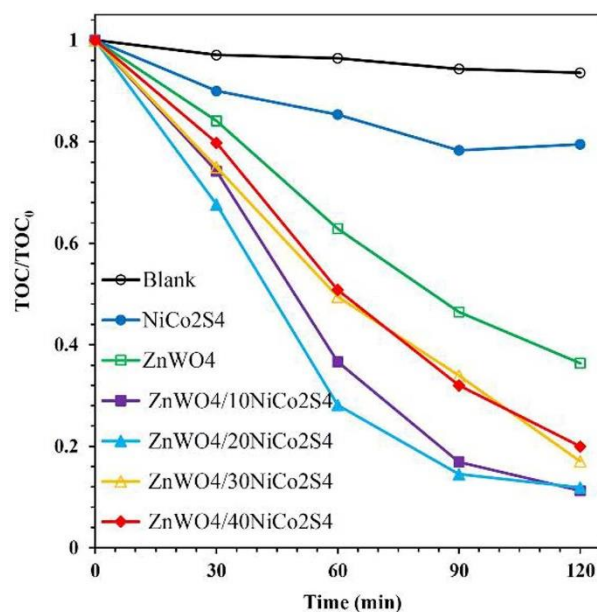


Figure3. Photocatalytic activity of the prepared samples for degradation of organic contaminants of oil refinery wastewater under artificial sunlight.

4. CONCLUSION

In the present study, a $\text{ZnWO}_4/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ heterojunction nanocomposite was synthesized from ZnWO_4 nanorods and NiCo_2S_4 nanoparticles via a hydrothermal method and used as a high-performance photocatalyst for the removal of organic contaminants from oil refinery wastewater under artificial sunlight irradiation. The synthesized samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and photoluminescence (PL) analyses. According to the obtained results, the heterojunction nanocomposite containing 20 wt% NiCo_2S_4 exhibited the highest photocatalytic performance. This enhanced performance can be attributed to increased visible-light absorption, a reduced band gap energy, a lower electron-hole recombination rate, and the more efficient generation of reactive oxidizing species, such as $\cdot\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors express their grateful acknowledgment to university of Bonab for its support from this research.

REFERENCES

- Mansour, M. S., Abdel-Shafy, H. I., & Ibrahim, A. M. (2024). Petroleum wastewater: Environmental protection, treatment, and safe reuse: An overview. *Journal of environmental management*, 351, 119827.
- Guo, H., Qin, Q., Hu, M., Chang, J.-S., & Lee, D.-J. (2024). Treatment of refinery wastewater: Current status and prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2), 112508.



مقاله کامل پژوهشی

تهیه نانوکامپوزیت نامتجانس $ZnWO_4/NiCo_2S_4$ به عنوان فوتوکاتالیستی برای تخریب آلاینده‌های آلی از پساب پالایشگاه نفت

قادر حسین‌زاده^{۱*}، اسما پروینی^۲

^۱ دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه بناب، آذربایجان شرقی، ایران.

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه بناب، آذربایجان شرقی، ایران.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۵/۰۳/۲۸

بازنگری: ۱۴۰۵/۰۴/۱۳

پذیرش قطعی: ۱۴۰۵/۰۵/۲۴

کلیدواژه‌ها:

$ZnWO_4$

$NiCo_2S_4$

فوتوکاتالیست،

نامتجانس

چکیده یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی پالایشگاه‌های نفت، وجود انواع ترکیبات آلی آلاینده در پساب‌های خروجی آن‌هاست. یکی از مؤثرترین روش‌ها برای تصفیه این پساب‌ها و حذف آلاینده‌های آلی، استفاده از فرایندهای فوتوکاتالیستی است. در این تحقیق به منظور بهبود عملکرد فوتوکاتالیست نیمه‌هادی $ZnWO_4$ تحت تابش نور مرئی، کامپوزیت نامتجانس آن با $NiCo_2S_4$ تهیه شد. این نانوکامپوزیت‌های نامتجانس با استفاده از نانومیل‌های $ZnWO_4$ و نانوذرات $NiCo_2S_4$ به روش هیدروترمال تولید شدند. برای مشخصه‌یابی نمونه‌های تهیه‌شده، از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی انعکاسی نفوذی (DRS) و فوتولومینسانس (PL) استفاده شد. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت نامتجانس $ZnWO_4/NiCo_2S_4$ حاوی ۲۰ درصد وزنی $NiCo_2S_4$ بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را از خود نشان می‌دهد. در این نمونه، ۹۰ درصد آلاینده‌های آلی طی ۲ ساعت تخریب شدند. همچنین، نتایج نشان داد که کامپوزیت کردن این نیمه‌هادی باعث افزایش جذب نور مرئی، کاهش گاف انرژی و کاهش بازترکیب الکترون-حفره شده است و این پدیده، منجر به افزایش بازده فوتوکاتالیستی در تخریب آلاینده‌های آلی از طریق تولید مؤثرتر رادیکال‌های اکسیدکننده، مانند هیدروکسیل و سوپراکسید می‌شود.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.584958.1366>

URL: https://www.jamt.ir/article_250894.html

۱- مقدمه

(Singh et al., 2020) و (et al., 2024)، ترمولیز کاتالیزوری (Singh et al., 2020) و تخریب فوتوکاتالیستی (dos Anjos Silva, et al., 2025a) اشاره کرد. از میان این روش‌ها، تخریب فوتوکاتالیستی با استفاده از فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی، به دلیل مزایایی مانند مقرون به صرفه بودن، راندمان بالا، توانایی تجزیه طیف وسیعی از آلاینده‌ها و زمان واکنش کوتاه (Rasheed et al., 2025; Hassanzadeh-Tabrizi & Jabbarzare, 2025; Zinatloo-Ajabshir et al., 2020)، به عنوان رویکردی امیدوارکننده برای

فاضلاب پالایشگاه‌های نفت به دلیل وجود مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلاینده آلی آروماتیک و آلیفاتیک، تهدیدی جدی برای محیط‌زیست محسوب می‌شود (Mansour et al., 2024). تاکنون روش‌های مختلفی برای تصفیه این نوع فاضلاب توسعه یافته‌اند (Guo et al., 2024). از آن‌جمله می‌توان به فرایندهای بیوفیلتراسیون (Sinha & Mukherji, 2024)، فیلتراسیون غشایی (Hosseinzadeh et al., 2024; Yousefi et al., 2023; Zaremanesh et al., 2025; dos Anjos Silva, et al., 2025b)، انعقاد شیمیایی (Ayhan et al., 2024)، انعقاد الکتریکی (Chabani et al., 2024)، فرایندهای جذب (Alomar

*عهده‌دار مکاتبات: قادر حسین‌زاده

نشانی: ایران، آذربایجان شرقی، دانشگاه بناب، دانشکده مهندسی شیمی

پیام‌نگار: g.hosseinzadeh@ubonab.ac.ir

نامتجانس $ZnWO_4/NiCo_2S_4$ در این مطالعه تلاش شد با ساخت این نانوکامپوزیت، عملکرد فوتوکاتالیستی $ZnWO_4$ از طریق کاهش بازترکیب حامل‌های بار تولیدشده توسط نور و افزایش جذب نور مرئی، بهبود یابد. براین اساس، در پژوهش حاضر، یک فوتوکاتالیست نانوکامپوزیتی نامتجانس متشکل از نانومیله‌های $ZnWO_4$ و نانوذرات $NiCo_2S_4$ با استفاده از روش هیدروترمال تهیه شد و عملکرد آن در تصفیه فوتوکاتالیستی فاضلاب پالایشگاه نفت تحت تابش نور خورشید مصنوعی بررسی گردید. کامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از فنون مختلف به طور کامل مشخصه‌یابی شدند.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد و روش تهیه نمونه‌ها

۲-۱-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در مطالعه حاضر عبارت‌اند از: نیترات روی شش‌آبه، سدیم تنگستات دوآبه، نیترات نیکل شش‌آبه، نیترات مس شش‌آبه، تیواوره و سدیم استات که همگی با خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. پساب پالایشگاه نفت از واحد PRWW پالایشگاه نفت تبریز تهیه شد که براساس نتایج آنالیز شیمیایی، دارای مشخصات TDS: 630 ppm, BOD5: 185 ppm, COD: 490 ppm, TOC: 145 ppm, pH: 8.7 است (Hosseinzadeh et al., 2024).

۲-۱-۲- تهیه نانومیله‌های $ZnWO_4$

برای تهیه نانومیله‌های $ZnWO_4$ از دو محلول مجزا استفاده شد (Zhao et al., 2020). محلول A با حل کردن ۴/۴۵ گرم $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد. محلول B نیز از حل کردن ۴/۹۵ گرم $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ در ۶۲/۵ میلی‌لیتر آب مقطر به دست آمد. در ادامه، در حالی که محلول A تحت چرخش توسط همزن مغناطیسی قرار داشت، محلول B به آرامی به آن اضافه شد. پس از حدود ۱۵ دقیقه هم‌زدن، pH محلول نهایی با استفاده از محلول آمونیاک روی ۸ تنظیم شد. مخلوط حاصل به اتوکلاو ریخته شد و اتوکلاو در داخل آون در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. رسوب حاصل با سانتریفیوژ در سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه جدا و پس از شستشو با آب و اتانول، در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد.

حذف آلاینده‌های آلی از محیط‌های آلوده شناخته می‌شود (Zinatloo-Ajabshir et al., 2024).

$ZnWO_4$ یک اکسید فلزی تنگستات ولفرامیت است که به عنوان یکی از مواد کاربردی امیدبخش، در زمینه‌های مختلف مانند حسگرها (Wu et al., 2025)، مواد فوتولومینسانس (Yadav, 2025) و فوتوکاتالیست‌ها (Mohamed et al., 2026; Al-Hajji et al., 2025) به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. اخیراً، نتایج تحقیقات نشان داده است که $ZnWO_4$ دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بوده و می‌تواند به عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار گیرد (Abubakar et al., 2022). با این حال، به دلیل گاف انرژی بزرگ (حدود ۳/۴ eV) (Abubakar et al., 2021; Wang et al., 2022) و بازترکیب سریع جفت‌های الکترون و حفره تولیدشده در اثر تابش نور، هنوز با یک فوتوکاتالیست مؤثر و ایده‌آل فاصله زیادی دارد. به منظور بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی آن، معمولاً این ماده با نیم‌رساناهای دیگر به صورت کامپوزیت ترکیب می‌شود (Parasuraman et al., 2025; Cai et al., 2025).

$NiCo_2S_4$ یکی از سولفیدهای دو فلزی مهم است که به دلیل حالت‌های چند ظرفیتی، ساختار بلوری خاص و رسانایی الکتریکی بالا، به طور گسترده در ابرخازن‌ها، الکتروکاتالیزورها و باتری‌های قابل شارژ استفاده می‌شود (Liu et al., 2018). علاوه بر این، $NiCo_2S_4$ دارای مزایایی مانند ضریب جذب بالا، چگالی بالای حامل بار، هزینه کم و عدم سمیت است (Li et al., 2022). بنابراین، می‌تواند به عنوان کمک‌کاتالیزور فوتوکاتالیستی جایگزین فلزات گران‌بها شود. اخیراً، لی و همکارانش گزارش کردند که نانوکامپوزیت CdS اصلاح شده با $NiCo_2S_4$ نرخ تولید هیدروژن بالاتری نسبت به CdS خالص نشان می‌دهد (Li et al., 2019). همچنین، لی و همکارانش گزارش دادند که نانوکامپوزیت‌های $NiCo_2S_4/g-C_3N_4$ دارای نرخ تولید هیدروژن بهینه ۲۴۴/۷ میکرومول بر گرم هستند که حدود ۱۵۳ برابر بیشتر از $g-C_3N_4$ خالص است (Li et al., 2020). این نتایج نشان می‌دهد که $NiCo_2S_4$ می‌تواند یک جایگزین کم‌هزینه و بالقوه برای فلزات نجیب به عنوان کوکاتالیست در حوزه فوتوکاتالیست شود.

باتوجه به مباحث مطرح شده و نبود گزارش‌های موجود درباره تهیه و بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت

۳-۲-۱- تهیه نانوذرات NiCo_2S_4

در داخل یک بشر، $0.291 \text{ گرم } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $0.582 \text{ گرم } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و 0.381 گرم تیواوره در 60 میلی‌لیتر اتیلن‌گلیکول حل شدند (Zhao et al., 2020). به‌منظور انحلال کامل مواد، 0.2 گرم سدیم استات به محلول اضافه شد. سپس مخلوط حاصل به مدت 30 دقیقه روی همزن مغناطیسی هم زده شد. محلول به‌دست‌آمده به اتوکلاو 200 میلی‌لیتری منتقل و در دمای 200 درجه سلسیوس به مدت 15 ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. رسوبات حاصل با سانتریفیوژ در سرعت 3000 دور بر دقیقه از محلول جدا شدند و سپس این رسوبات با آب مقطر و اتانول شستشو داده شدند. در ادامه، رسوب در دمای 70 درجه سلسیوس داخل آون خشک شد.

۳-۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت‌های نامتجانس $\text{ZnWO}_4/\text{NiCo}_2\text{S}_4$

نانوکامپوزیت‌های نامتجانس $\text{ZnWO}_4/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ با درصد‌های مختلف NiCo_2S_4 تهیه شدند. به این منظور، مقدار مطلوبی از ZnWO_4 ، $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و تیواوره در 60 میلی‌لیتر اتیلن‌گلیکول درون یک بشر روی همزن مغناطیسی حل شدند. پس از 40 دقیقه چرخش روی همزن مغناطیسی، مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل و به مدت 15 ساعت در دمای 200 درجه سلسیوس داخل آون حرارت داده شد. رسوب به‌دست‌آمده با سانتریفیوژ در سرعت 3000 دور بر دقیقه به‌طور کامل جدا و برای حذف کامل ناخالصی‌ها، با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد. در نهایت، رسوب در دمای 70 درجه سلسیوس داخل آون خشک گردید.

۳-۲-۳- شناسایی نمونه‌ها

خواص بلوری فوتوکاتالیست‌های تهیه‌شده با استفاده از پراش پرتو ایکس پودری (PXRD) و به کمک دستگاه Philips X'Pert MPD XRD مجهز به منبع $\text{Cu K}\alpha$ بررسی شد. ریخت‌شناسی و اندازه ذرات نمونه‌های فوتوکاتالیست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (MIRA3 (TESCAN FESEM) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. طیف‌سنجی انعکاسی پخششی (DRS) نمونه‌های پودری به‌وسیله اسپکتروفتومتر Shimadzu انجام شد. همچنین، ویژگی‌های

فوتولومینسانس نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر Varian Cary-Eclipse ارزیابی شد.

۳-۲-۲- بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی

به‌منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده در تخریب آلاینده آلی پساب پالایشگاه نفت، 75 میلی‌لیتر از پساب پالایشگاه نفت تبریز برداشته شد و سپس 0.05 گرم از فوتوکاتالیست تهیه‌شده به آن اضافه گردید. به کمک دستگاه پراب اولتراسونیک و به مدت 10 دقیقه ، فوتوکاتالیست در پساب به‌طور یکنواخت پخش شد. پس از هم‌زدن و پراکنده‌سازی، مخلوط حاصل به‌منظور برقراری تعادل جذب و واجذب، به مدت 1 ساعت در محیطی کاملاً تاریک قرار گرفت. سپس، یک نمونه 5 میلی‌لیتری از محلول به‌عنوان نمونه تاریک برداشته شد. در ادامه، به‌منظور ثابت نگه داشتن دمای محلول و جلوگیری از تبخیر، بشر داخل حمام آب یخ و روی همزن مغناطیسی در حال چرخش، تحت تابش نور لامپ زنون 570 وات (لامپ شبیه‌سازی‌شده نور خورشید) قرار داده شد. فرایند تابش‌دهی به مدت 120 دقیقه ادامه یافت. در طول تابش، در فواصل زمانی 30 دقیقه ، نمونه‌هایی از محلول برداشته شد و غلظت کل آلاینده‌های آلی موجود در پساب در هر نمونه با استفاده از آنالیز کل کربن آلی (TOC) توسط دستگاه TOC-L CSH/CSN تعیین گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج XRD

الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) نانوکامپوزیت‌های نامتجانس و نمونه‌های تهیه‌شده در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در الگوی XRD مربوط به NiCo_2S_4 (شکل ۱-الف)، چندین قله مشخصه در زاویه‌های پراش 16.3° ، 26.8° ، 31.6° ، 38.3° ، 47.4° و 50.5° درجه مشاهده می‌شود که به‌ترتیب به پراش از صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط هستند. این قله‌ها با فایل JCPDS 20-0782 مطابقت داشته و نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات NiCo_2S_4 با فاز بلوری مکعبی و خلوص بالا هستند (Li et al., 2022). در الگوی XRD مربوط به ZnWO_4 خالص (شکل ۱-ب)، قله‌های مشاهده‌شده در زاویه‌های پراش 15.42° ، 18.96° ، 23.72° ، 24.54°

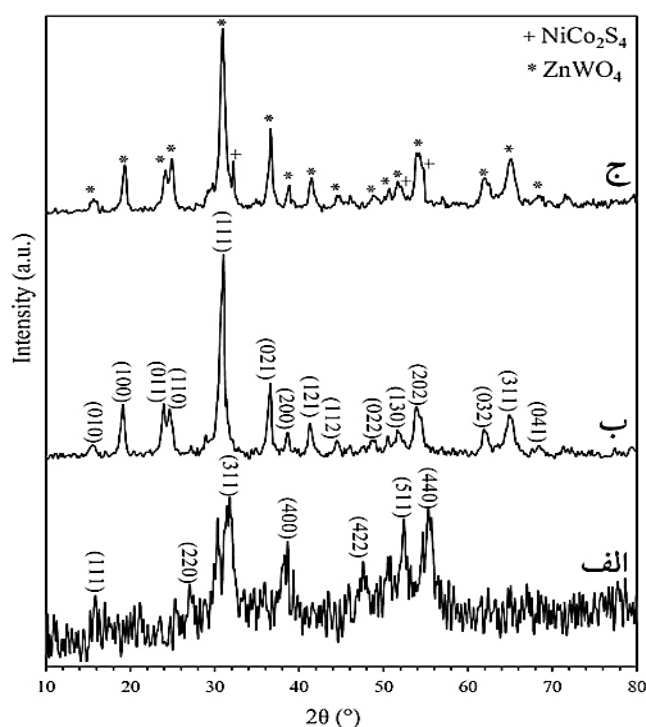
۳-۲- نتایج SEM

برای تعیین ریخت‌شناسی و اندازه ذرات در نمونه‌های تهیه‌شده، آنالیز میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM) انجام شد. در شکل ۲-الف، تصویر FE-SEM مربوط به نمونه $ZnWO_4$ نشان می‌دهد که این نمونه دارای ریخت‌شناسی نانومیله‌ای است. همچنین، مشاهده می‌شود که نانومیله‌های $ZnWO_4$ قطری در حدود ۳۰ تا ۴۰ نانومتر دارند و یک نانوساختار سه‌بعدی را تشکیل می‌دهند که از آرایش یافتن اجزا در کنار هم به‌وجود می‌آید.

تصویر FE-SEM مربوط به نانوساختار $NiCo_2S_4$ در شکل ۲-ب نشان می‌دهد که این نمونه از نانوذرات تقریباً کروی تشکیل شده است. همچنین اندازه نانوذرات $NiCo_2S_4$ در حدود ۴۰ تا ۶۰ نانومتر مشاهده می‌شود.

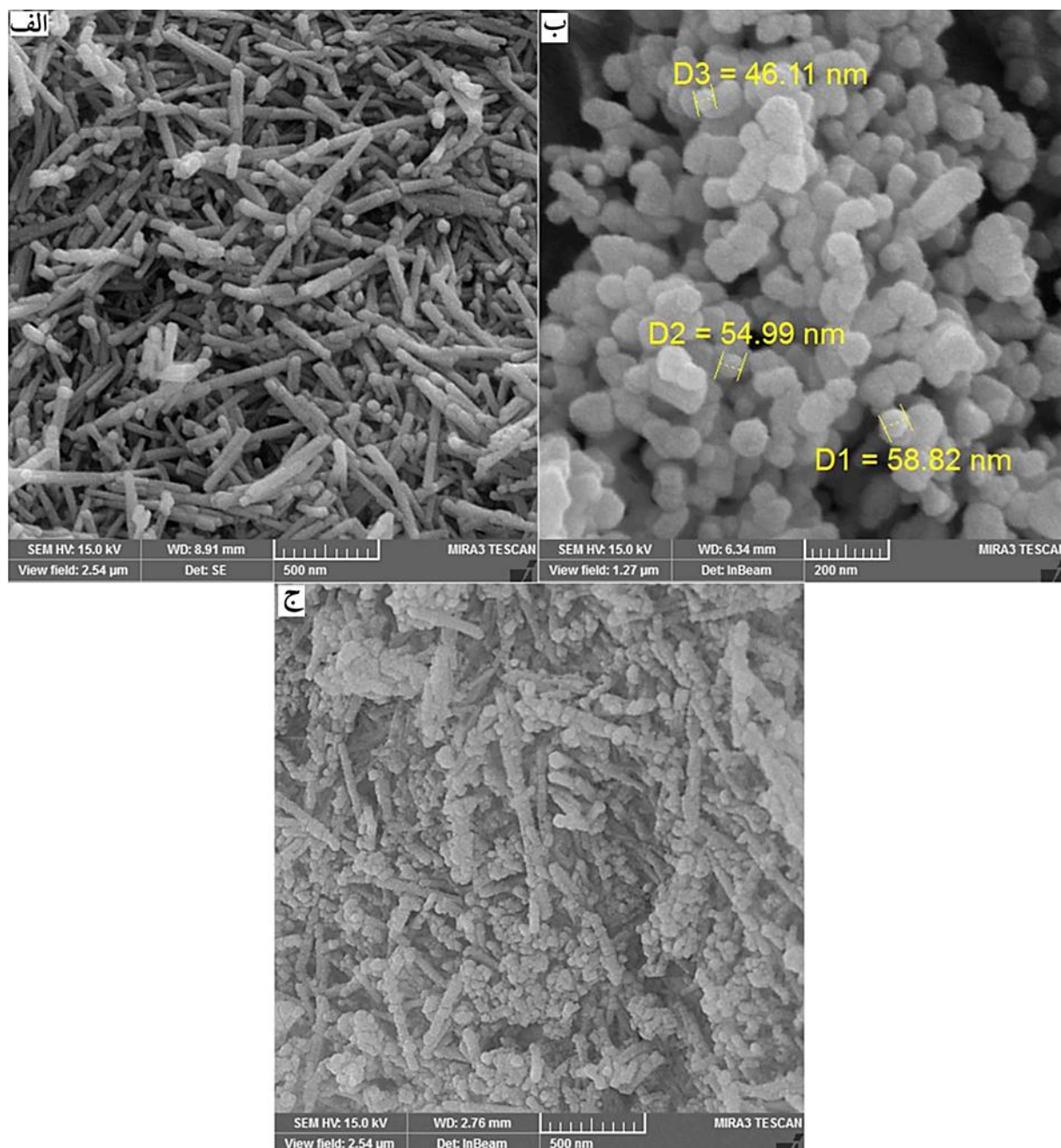
تصویر FE-SEM مربوط به نانوکامپوزیت نامتجانس $ZnWO_4/20NiCo_2S_4$ در شکل ۲-ج آورده شده است. براساس این تصویر، مشخص می‌شود که نانوذرات کروی $NiCo_2S_4$ به‌طور یکنواخت در میان نانومیله‌های $ZnWO_4$ پراکنده شده‌اند. شکل تقریباً کروی نانوذرات $NiCo_2S_4$ و شکل نانومیله‌ای $ZnWO_4$ در این نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که نانوساختارهای $NiCo_2S_4$ و $ZnWO_4$ آرایش کلی و ریخت‌شناسی خود را تقریباً حفظ کرده‌اند، ولی تغییرات ایجادشده در اندازه نانوذرات می‌تواند به حضور ترکیبات شیمیایی مختلف و تغییر شرایط سنتز مرتبط باشد.

۵۰/۲۶، ۴۸/۶۲، ۴۵/۷۸، ۴۴/۴۱، ۴۱/۱۵، ۳۸/۴۹، ۳۶/۲۹، ۳۰/۵۴، ۵۱/۵۸، ۵۳/۷۱، ۶۱/۷۸، ۶۴/۷۷ و ۶۸/۱۴ درجه، به‌ترتیب مربوط به پراش از صفحات بلوری (۰۱۰)، (۱۰۰)، (۰۱۱)، (۱۱۰)، (۱۱۱)، (۰۲۱)، (۲۰۰)، (۱۲۱)، (۱۱۲)، (۲۱۱)، (۰۲۲)، (۲۲۰)، (۱۳۰)، (۲۰۲)، (۰۳۲)، (۳۱۱) و (۰۴۱) هستند. تطابق مناسب الگوهای پراش نانوساختار $ZnWO_4$ با فایل JCPDS: 015-0774 (Reddy et al., 2020)، نشان‌دهنده تشکیل ساختار بلوری ولفرامیت مونوکلینیک در این نمونه است. همچنین، خلوص بالای این نانوساختار با عدم مشاهده هرگونه پیک اضافی در الگوی XRD تأیید می‌شود. الگوی XRD نانوکامپوزیت نامتجانس $ZnWO_4/20NiCo_2S_4$ در شکل ۱-ج نشان داده شده است. در این الگو، خطوط مشخصه مربوط به $ZnWO_4$ و $NiCo_2S_4$ به‌وضوح مشاهده می‌شوند که بیانگر تشکیل موفق نانوکامپوزیت‌های نامتجانس موردنظر هستند. در الگوهای پراش نمونه‌های تهیه‌شده، پهن‌شدگی واضحی در قله‌های پراش مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده وجود نانوبلورها در این نمونه‌هاست.



شکل ۱. الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های: الف) $NiCo_2S_4$ ، ب)

$ZnWO_4$ و ج) $ZnWO_4/20NiCo_2S_4$

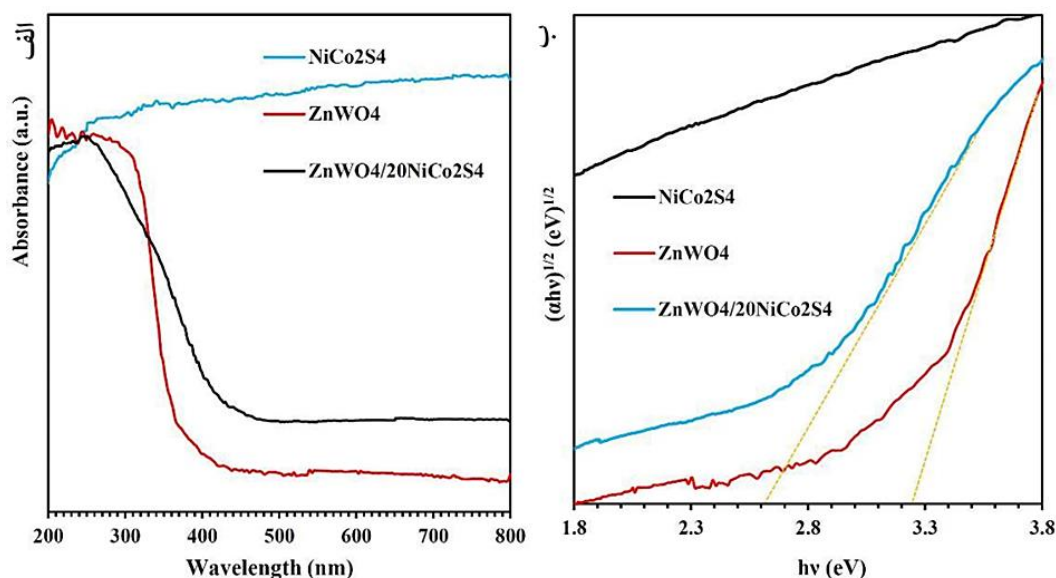


شکل ۲. تصاویر FE-SEM از نانوساختارهای: الف) ZnWO_4 ، ب) NiCo_2S_4 و ج) $\text{ZnWO}_4/20\text{NiCo}_2\text{S}_4$

۳-۳- نتایج DRS

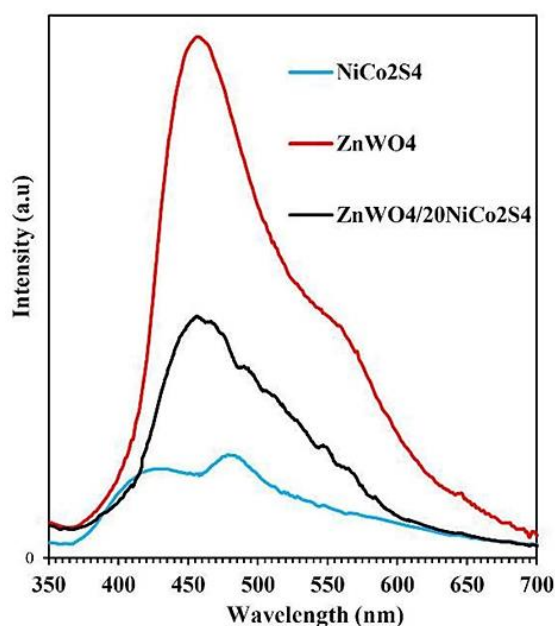
تقریباً در کل ناحیه فرابنفش و مرئی، جذب قابل توجهی دارد. با این حال، برای این نمونه، عملکرد فوتوکاتالیستی ضعیفی گزارش شده است که می‌تواند به نرخ بالای بازترکیب حامل‌های بار (جفت الکترون و حفره) نسبت داده شود. در نانوکامپوزیت نامتجانس $\text{ZnWO}_4/20\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ، افزایش جذب نور در ناحیه مرئی و همچنین جابه‌جایی آشکار لبه جذب به سمت ناحیه مرئی تابش مشاهده می‌شود که این امر می‌تواند با افزایش جذب تابش در ناحیه نور مرئی، موجب افزایش بازده فوتوکاتالیستی در این نانوکامپوزیت شود.

برای بررسی میزان جذب تابش و ناحیه جذب تابش در نمونه‌های تهیه‌شده، آنالیز جذب نوری در ناحیه UV-Vis انجام شد که نتایج به‌دست‌آمده در شکل ۳-الف آورده شده است. با توجه به این شکل می‌توان نتیجه گرفت که نیم‌رسانای ZnWO_4 دارای لبه‌های جذب نور در ناحیه فرابنفش است و شروع جذب تابش در طول موج ۳۷۰ نانومتر اتفاق می‌افتد. بنابراین، نمونه ZnWO_4 نمی‌تواند عملکرد فوتوکاتالیستی مناسب تحت تابش نور مرئی از خود نشان دهد. از طرف دیگر، نیم‌رسانای NiCo_2S_4



شکل ۳. (الف) طیف جذبی UV-Vis و (ب) گاف انرژی محاسبه شده برای نمونه های تهیه شده.

در نانوکامپوزیت $\text{ZnWO}_4/20\text{NiCo}_2\text{S}_4$ جداسازی حامل های بار به خوبی انجام شده است و این پدیده می تواند به کاهش بازترکیب الکترون و حفره منجر شود.



شکل ۴. طیف فوتولومینسانس به دست آمده از نمونه های تهیه شده.

۳-۵- فعالیت فوتوکاتالیستی

عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه های تهیه شده در حذف آلاینده های آلی موجود در پساب پالایشگاه نفت تحت تابش نور خورشید مصنوعی، مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، غلظت کل کربن آلی (Total organic carbon (TOC)) اندازه گیری شد که می تواند به عنوان معیاری برای تعیین غلظت کلی آلاینده های

همان طور که در شکل ۳-ب نشان داده شده است، مقادیر گاف انرژی تخمینی برای NiCo_2S_4 ، ZnWO_4 و نانوکامپوزیت نامتجانس $\text{ZnWO}_4/20\text{NiCo}_2\text{S}_4$ به ترتیب ۳/۲۵، ۱/۷ و ۲/۶۲ الکترون ولت است که براساس فرمول Tauc (Lin et al., 2018) محاسبه شده اند. بنابراین، در نانوکامپوزیت نامتجانس $\text{ZnWO}_4/20\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ، کامپوزیت کردن نیم رسانای NiCo_2S_4 با نیم رسانای ZnWO_4 می تواند موجب کاهش قابل توجه گاف انرژی شود. این کاهش گاف انرژی، به نوبه خود، با افزایش جذب نور مرئی توسط نانوکامپوزیت، باعث افزایش بازده فوتوکاتالیستی آن می شود.

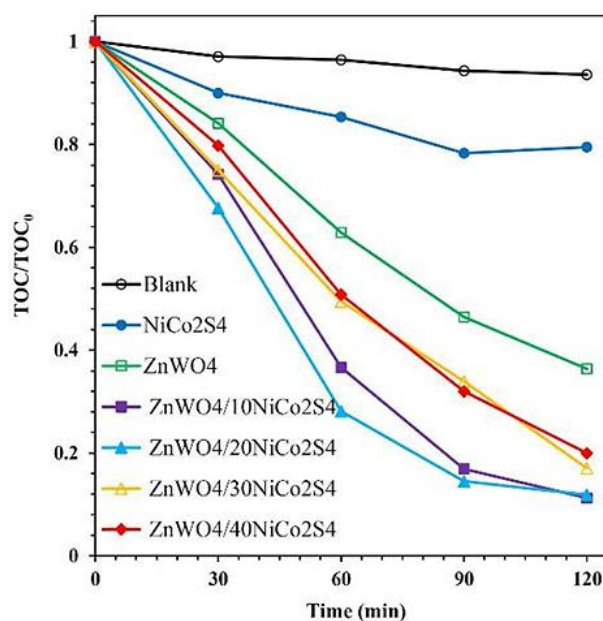
۳-۴- نتایج فوتولومینسانس

به منظور بررسی تأثیر تشکیل اتصال نامتجانس سطحی بین NiCo_2S_4 و ZnWO_4 بر روی جداسازی جفت الکترون-حفره در نمونه های تهیه شده، طیف فوتولومینسانس نمونه های تهیه شده با استفاده از تهییج تابش لیزر با طول موج ۳۰۰ نانومتر به دست آمد و نتایج حاصل در شکل ۴ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود، نمونه ZnWO_4 قوی ترین قله نشری PL را دارد که به دلیل نرخ بالای بازترکیب الکترون ها و حفره های تولید شده در این نمونه است. با این حال، شدت قله ها در نانوکامپوزیت نامتجانس $\text{ZnWO}_4/20\text{NiCo}_2\text{S}_4$ پس از تشکیل فصل مشترک نامتجانس بین نیم رساناهای NiCo_2S_4 و ZnWO_4 به طور قابل توجهی کاهش می یابد. نتایج حاصل نشان می دهد که به دلیل تبادلات الکترونی بین نیم رساناهای NiCo_2S_4 و ZnWO_4

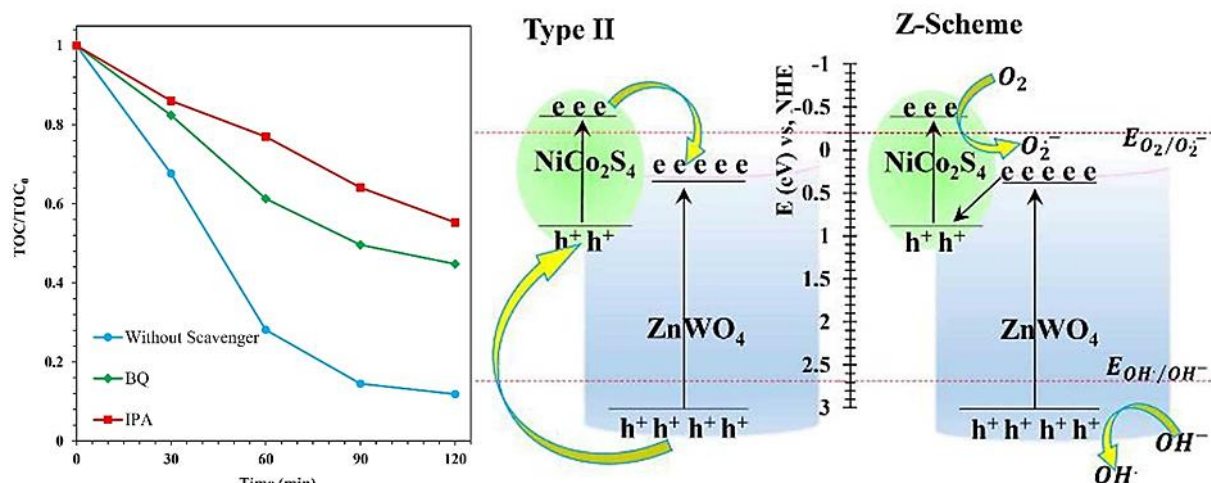
برای بررسی انتقال بار در نانوکامپوزیت $\text{ZnWO}_4/20\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ، آزمون فوتوکاتالیستی آن در حضور اسکونجرهای رادیکالی بنزوکینون (BQ) به‌عنوان اسکونجر رادیکال $\text{O}_2^{\cdot-}$ و ایزوپروپیل الکل (IPA) به‌عنوان اسکونجر رادیکال $\text{OH}^{\cdot}$ تکرار شد که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عملکرد فوتوکاتالیستی در حضور هر دو اسکونجر تضعیف می‌شود که نشانگر نقش مهم این ردیکال‌ها در فرایند تخریب آلاینده‌ها است. همچنین، باتوجه‌به کاهش قابل‌توجه عملکرد فوتوکاتالیستی در حضور IPA، می‌توان نتیجه گرفت که رادیکال $\text{OH}^{\cdot}$ نقش اصلی را در فرایند تخریب ایفا می‌کند.

براساس نتایج حاصل، طرح احتمالی انتقال بار برای افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت نامتجانس $\text{ZnWO}_4/20\text{NiCo}_2\text{S}_4$ از دو مسیر نوع II و Z-Scheme مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۶ آورده شده است. در انتقال بار نوع II، الکترون‌های تولیدشده در نوار رسانش NiCo_2S_4 به نوار رسانش ZnWO_4 مهاجرت می‌کنند و حفره‌های تولیدشده در نوار ظرفیت ZnWO_4 به نوار ظرفیت NiCo_2S_4 منتقل می‌شوند (Yang, 2021). در این حالت، جفت الکترون-حفره تولیدشده به طور مؤثرتری از هم جدا شده و بازترکیب آنها کاهش می‌یابد، اما قابلیت احیای الکترون‌ها در نوار رسانش NiCo_2S_4 کاهش می‌یابد و امکان تبدیل O_2 به رادیکال سوپراکسید $\text{O}_2^{\cdot-}$ وجود ندارد. ازطرف دیگر، در انتقال بار نوع Z-Scheme در فصل مشترک نیم‌رساناهای ZnWO_4 و NiCo_2S_4 ، الکترون‌ها از NiCo_2S_4 به ZnWO_4 مهاجرت می‌کنند و در نتیجه، در فصل مشترک آن‌ها یک میدان الکتریکی ایجاد می‌شود (XU et al., 2018). با تابش نور به نانوکامپوزیت نامتجانس از نوع Z-Scheme، به دلیل وجود این میدان الکتریکی، حفره‌های ایجادشده در نوار ظرفیت NiCo_2S_4 با الکترون‌های ایجادشده در نوار رسانش ZnWO_4 بازترکیب می‌شوند. در این حالت، حفره‌های موجود در نوار ظرفیت ZnWO_4 و الکترون‌های موجود در نوار رسانش NiCo_2S_4 به‌طور مؤثر حفظ می‌شوند که در نتیجه، تولید رادیکال‌های فعال $\text{OH}^{\cdot}$ و $\text{O}_2^{\cdot-}$ افزایش می‌یابد. در این شرایط، قدرت احیای الکترون‌ها و قدرت اکسیداسیون حفره‌ها افزایش یافته و در نتیجه، عملکرد فوتوکاتالیستی بهبود می‌یابد.

آلی موجود در پساب مورد استفاده قرار گیرد. با اندازه‌گیری مقدار TOC در زمان‌های مختلف تابش‌دهی به پساب، می‌توان میزان تخریب آلاینده‌های آلی در این نمونه را تعیین کرد. نتایج به‌دست‌آمده در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده شد، درصد تخریب بسیار ناچیز در غیاب هرگونه فوتوکاتالیست، نشان‌دهنده پایداری قابل توجه آلاینده‌های آلی در این نوع پساب در برابر تابش نور خورشید است. نیم‌رسانای ZnWO_4 دارای بازده فوتوکاتالیستی قابل‌قبولی برای تخریب آلاینده‌های آلی موجود در پساب نفتی تحت تابش نور خورشید است. ازطرف دیگر، نمونه NiCo_2S_4 بازده فوتوکاتالیستی مناسبی برای تخریب آلاینده‌های آلی موجود در پساب تحت تابش نور خورشید ندارد که دلیل آن می‌تواند به بازترکیب بالای حامل‌های بار (جفت الکترون و حفره) در این نمونه نسبت داده شود. عملکرد فوتوکاتالیستی بهبودیافته‌ای در نانوکامپوزیت‌های نامتجانس $\text{ZnWO}_4/20\text{NiCo}_2\text{S}_4$ مشاهده شد و نانوکامپوزیت $\text{ZnWO}_4/20\text{NiCo}_2\text{S}_4$ دارای ۲۰ درصد وزنی NiCo_2S_4 ، بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را نشان داد که می‌تواند به کاهش گاف انرژی، افزایش جذب نور مرئی و کاهش بازترکیب الکترون-حفره مرتبط باشد. در این نمونه، ۹۰ درصد آلاینده‌های آلی در مدت زمان ۲ ساعت تخریب شدند.



شکل ۵. تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی پساب پالایشگاه نفت با استفاده از نیمه‌هادی‌ها و فوتوکاتالیست‌های مختلف تحت تابش نور خورشید مصنوعی.



شکل ۶. عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت نامتجانس ZnWO₄/20NiCo₂S₄ در حضور اسکونجرها و طرح انتقال بار برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی.

mobility and promotes the photocatalytic oxidation of atrazine. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.204>

- Alomar, T., Hameed, B., Al-Ghouti, M. A., Almomani, F. A., & Han, D. S. (2024). A review on recent developments and future prospects in the treatment of oily petroleum refinery wastewater by adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 64, 105616. <http://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105616>
- Ayhan, N. N., Aldemir, A., & Özgüven, A. (2024). Treatment of petroleum refinery wastewater by chemical coagulation method: determination of optimum removal conditions using experimental design. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 41(1), 121-137. <https://doi.org/10.1007/s43153-023-00358-3>
- Cai, S., Liu, X., Li, C., Tang, G., Ren, T., & He, P. (2025). Construction of S-scheme ZnWO₄/ZnS heterojunction with enhanced charge separation for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, 185236. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.185236>
- Chabani, M., Bouafia-Chergui, S., & Touil, A. (2024). Removal of chemical oxygen demand from real petroleum refinery wastewater through a hybrid approach: Electrocoagulation and adsorption. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 196, 109680. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2024.109680>
- dos Anjos Silva, G. R., do Espírito Santo, A. S. S., Tomaz, G. S., Moreira, V. R., de Oliveira Machado, C. P., Viana, M. M., & Amaral, M. C. S. (2025a). Photocatalytic modified membranes with dopamine and GO-TiO₂ applied to petroleum refinery wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 361, 131621. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.131621>
- dos Anjos Silva, G. R., Moreira, V. R., & Amaral, M. C. S. (2025b). Applications and advancements in membrane technologies for sustainable petroleum refinery wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(1), 115199. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.115199>
- Guo, H., Qin, Q., Hu, M., Chang, J.-S., & Lee, D.-J. (2024). Treatment of refinery wastewater: Current status and prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2), 112508. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112508>
- Hassanzadeh-Tabrizi, S. A., & Jabbarzare, S. (2025). Fabrication of TiO₂/CoFe₂O₄ Nanocomposite for Water Purification and Removal of Methyl Orange Organic Dye. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 14(2), 26-36. https://www.jamt.ir/article_229110.html
- Hosseinazadeh, G. (2022). Preparation of nanocomposite of TiO₂ nanoparticles and CuS nanoflakes for visible-light photocatalytic

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوکامپوزیت نامتجانس ZnWO₄/NiCo₂S₄ با استفاده از نانومیل‌های ZnWO₄ و نانوذرات NiCo₂S₄ به روش هیدروترمال ساخته شد و به‌عنوان فوتوکاتالیستی با عملکرد بهبودیافته برای حذف آلاینده‌های آلی پساب پالایشگاه نفت تحت تابش نور خورشید مصنوعی مورد استفاده قرار گرفت. نانوکامپوزیت‌های نامتجانس سنتز شده با استفاده از روش‌های XRD، DRF، FESEM، EDS و PL مشخصه‌یابی شدند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت نامتجانس حاوی ۲۰ درصد وزنی NiCo₂S₄ بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را از خود نشان می‌دهد. این بهبود عملکرد را می‌توان به افزایش جذب نور مرئی، کاهش گاف انرژی، کاهش بازترکیب الکترون-حفره و در نتیجه، تولید مؤثر عوامل اکسیدکننده فعال مانند رادیکال‌های OH· و O₂⁻ نسبت داد.

سپاسگزاری

نویسندگان کمال تشکر خود را از دانشگاه بناب به‌خاطر حمایت‌های آن ابراز می‌دارند.

مراجع

- Abubakar, H. L., Tijani, J. O., Abdulkareem, S. A., Mann, A., & Mustapha, S. (2022). A review on the applications of zinc tungstate (ZnWO₄) photocatalyst for wastewater treatment. *Heliyon*, 8(7). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09964>
- Al-Hajji, L., Abdel-Haleem, F. M., Mohamed, R. M., Algethami, F. K., & Ismail, A. A. (2025). Incorporating Li₂MnO₃ nanocatalysts with mesoporous ZnWO₄ enhances charge

24. Singh, B., Verma, A. K., & Kumar, P. (2020). Catalytic thermolysis treatment of petroleum refinery wastewater collected from effluent treatment plant. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 18(5-6), 20190210. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2019-0210>
25. Sinha, P., & Mukherji, S. (2024). Efficient treatment of secondary treated refinery wastewater using sand biofiltration: Removal of hazardous organic pollutants. *Water Research*, 259, 121874. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121874>
26. Wang, X., Yu, S., Li, Z.-H., He, L.-L., Liu, Q.-L., Hu, M.-Y.,...Xiang, Z. (2021). Fabrication Z-scheme heterojunction of Ag₂O/ZnWO₄ with enhanced photocatalytic performances for meloxicam decomposition: Increasing adsorption and generation of reactive species. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126922. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126922>
27. Wu, Z.-Y., Liu, Y.-F., Zhang, C., & Zheng, X.-H. (2025). Electron sensitization and chemical sensitization of ZnWO₄/WO₃ nanorod heterojunctions for high performance triethylamine sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 424, 136870. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136870>
28. Xu, Q., Zhang, L., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Jaronec, M. (2018). Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today*, 21(10), 1042-1063. <https://doi.org/10.1016/j.matod.2018.04.008>
29. Yadav, R. S. (2025). Influence of Yb³⁺/Mg²⁺ ions on photoluminescence intensity of Tm³⁺ doped ZnWO₄ phosphor for photonic applications. *Journal of Molecular Structure*, 1339, 142484. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.142484>
30. Yang, H. (2021). A short review on heterojunction photocatalysts: carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Materials Research Bulletin*, 142, 111406. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406>
31. Yousefi, A., Etemadi, H., Hermani, M., Aftabi, F., & Hosseinzadeh, G. (2023). Preparation and performance evaluation of PVC/PDA-modified Al₂O₃ nanocomposite membranes in oily wastewater treatment. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33(4), 1066-1079. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02559-2>
32. Zaremanesh, M., Etemadi, H., Shafaati, E., Hosseinzadeh, G., & Yousefi, A. (2025). Polycarbonate ultrafiltration membrane modified with Mg-Al-layered double hydroxide nanoparticles for treatment of petroleum refinery wastewater. *Iranian Polymer Journal*, 34(2), 143-155. <https://doi.org/10.1007/s13726-024-01364-z>
33. Zhao, S., Xu, J., Mao, M., Li, L., & Li, X. (2020). NiCo₂S₄@ZnO. 5CdO. 5S with direct Z-scheme heterojunction constructed by band structure adjustment of ZnxCd1-xS for efficient photocatalytic H₂ evolution. *Applied Surface Science*, 528, 147016. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147016>
34. Zinatloo-Ajabshir, S., Baladi, M., Amiri, O., & Salavati-Niasari, M. (2020). Sonochemical synthesis and characterization of silver tungstate nanostructures as visible-light-driven photocatalyst for waste-water treatment. *Separation and Purification Technology*, 248, 117062. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117062>
35. Zinatloo-Ajabshir, S., Rakhshani, S., Mehrabadi, Z., Farsadrooh, M., Feizi-Dehnavi, M., Rakhshani, S.,...Aminabhavi, T. M. (2024). Novel rod-like [Cu (phen) 2 (OAc)]· PF6 complex for high-performance visible-light-driven photocatalytic degradation of hazardous organic dyes: DFT approach, Hirshfeld and fingerprint plot analysis. *Journal of environmental management*, 350, 119545. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119545>
- decomposition of Nitenpyram Pesticide. *Advanced Ceramics Progress*, 8(3), 22-28. https://www.acerp.ir/article_160987.html
12. Hosseinzadeh, G., Sadeghiazar Sharabiani, A., Hermani, M., Etemadi, H., Shafaati, E., Sajjadi, S. M., & Zinatloo-Ajabshir, S. (2024). Construction of PVC/PVA WO₃ 3D nanostructure thin film nanocomposite for treatment of oil refinery wastewater. *Journal of Polymers and the Environment*, 32(4), 1879-1891. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-03077-5>
13. Hosseinzadeh, G., Yousefi, A., Sajjadi, S. M., Vafaie, R. H., Sheykhivand, S., Ghazani, M. S.,...Dabbagh, J. (2025). Construction of TiO₂ nanorod/graphene/Cu₃P nanocomposite as indirect Z-scheme heterojunction photocatalyst for the treatment of oil refinery wastewater. *Surfaces and Interfaces*, 108335. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.108335>
14. Li, C., Du, S., Wang, H., Naghadeh, S. B., Allen, A. L., Lin, X.,...He, C. (2019). Enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen generation using NiCo₂S₄/CdS nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122089. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122089>
15. Li, C., Liang, Y., Lu, Z., Xiang, X., Ying, L., & Wang, H. (2020). NiCo₂S₄ decorated g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Nanoparticle Research*, 22(2), 41. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-4753-5>
16. Li, W., Ma, H., Liu, Z., Li, J., Fang, P., Xiong, R.,...Wei, J. (2022). In situ electronic redistribution tuning of ZnIn₂S₄ nanosheets on NiCo₂S₄ hollow tube for boosted photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 598, 153801. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153801>
17. Lin, Y., Wu, S., Li, X., Wu, X., Yang, C., Zeng, G.,...Lu, L. (2018). Microstructure and performance of Z-scheme photocatalyst of silver phosphate modified by MWCNTs and Cr-doped SrTiO₃ for malachite green degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, 557-570. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.054>
18. Liu, W., Zhang, J., Bai, Z., Jiang, G., Li, M., Feng, K.,...Chen, Z. (2018). Controllable urchin-like NiCo₂S₄ microsphere synergized with sulfur-doped graphene as bifunctional catalyst for superior rechargeable Zn-air battery. *Advanced Functional Materials*, 28(11), 1706675. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706675>
19. Mansour, M. S., Abdel-Shafy, H. I., & Ibrahim, A. M. (2024). Petroleum wastewater: Environmental protection, treatment, and safe reuse: An overview. *Journal of environmental management*, 351, 119827. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119827>
20. Mohamed, R. M., Abd El-Fattah, W., Hussein, M. A., & Khedr, T. M. (2026). Novel design of mesoporous step-scheme CuMn₂O₄/ZnWO₄ photocatalyst for visible-light-induced H₂ evolution: Enhancing charge separation and expanding light photon absorption. *Materials Science and Engineering: B*, 323, 118724. <http://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118724>
21. Parasuraman, B., Shanmugam, P., Barveen, N. R., Gnanasekaran, L., Boonyuen, S., Venkatesan, N., & Thangavelu, P. (2025). Advanced engineering of smart nanomaterials: ZnWO₄/CoWO₄/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for environmental and biomedical application. *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, 178200. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.178200>
22. Rasheed, H. M., Aroosh, K., Meng, D., Ruan, X., Akhter, M., & Cui, X. (2025). A review on modified ZnO to address environmental challenges through photocatalysis: Photodegradation of organic pollutants. *Materials Today Energy*, 48, 101774. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2024.101774>
23. Reddy, C. V., Koutavarapu, R., Reddy, K. R., Shetti, N. P., Aminabhavi, T. M., & Shim, J. (2020). Z-scheme binary 1D ZnWO₄ nanorods decorated 2D NiFe₂O₄ nanoplates as photocatalysts for high efficiency photocatalytic degradation of toxic organic pollutants from wastewater. *Journal of environmental management*, 268, 110677. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110677>