



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

Hidrotermális úton előállított volfrám-oxid, volframát és molibdén-oxid nanoszerkezetek

Tézisfüzet

Szerző: Nagyné Kovács Teodóra

Témavezető: Dr. Pokol György

Konzulens: Dr. Szilágyi Imre Miklós

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Technikai Analitikai Csoport

2019

1. Bevezetés

Napjaink egyik legfőbb kutatási területe a modern technológia révén előállítható nanoméretű anyagok, valamint ezek új, eddig nem ismert tulajdonságainak és alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata. A nanoanyagok előtérbe kerülésével megnőtt az igény az olyan technológiai megoldásokra, amelyekkel előre megtervezhető, irányítható az adott funkcióhoz legmegfelelőbb szerkezet, fizikai-kémiai tulajdonság stb.. A hidrotermális eljárás ilyen szempontból célravezető megoldás, hiszen a reakciókörülmények jól definiált megváltoztatása nagymértékű változást idézhet elő a termék tulajdonságaiban.

Ígéretes tulajdonságaiknak köszönhetően a volfrám-oxidok (WO_3), bizmut-volframát (Bi_2WO_6) és molibdén-oxidok (MoO_3) sokat kutatott anyagok. Lehetséges alkalmazási területeik közé tartozik a (foto)katalízis, gázérzékelés továbbá elektrokémiai cellákban vagy napelemekben történő felhasználás [1–4].

PhD kutatómunkám során a WO_3 -ok, Bi_2WO_6 , valamint MoO_3 -ok előállítására gyakran alkalmazott hidrotermális eljárás körülményeinek (reakcióhőmérséklet és idő, prekursor-oldat pH, adalékanyagok) szerepét vizsgáltam a kialakuló kristályos fázisok és morfológia alakulásában. Célkitűzéseim között szerepelt azoknak a paramétereknek a vizsgálata, amelyeket eddig még egyáltalán nem tanulmányoztak vagy kevés adat áll róluk rendelkezésre a szakirodalomban. Másfelől, munkám célja, hogy eredményeim hozzájáruljanak, kiegészítsék az említett vegyületek hidrotermális előállításával kapcsolatos ismeretanyagot, további támpontot nyújtva így azok adott alkalmazásokhoz legmegfelelőbb fázissal és/ vagy morfológiával történő szintéziséhez.

A WO_3 -ok hidrotermális előállításához a nátrium-volframát (Na_2WO_4) és sósav (HCl) reakcióját vettem alapul. A kísérletek során tanulmányoztam különféle adalékanyagok hatását, kezdve a különböző kationú (Na_2SO_4 , FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, FeCl_3) és anionú (Na_2SO_4 , NaClO_4 , Na_3PO_4) anyagokkal, amelyek közül elsőként tanulmányoztam a FeSO_4 -ot, az $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -ot, a NaClO_4 -ot és a Na_3PO_4 -ot. Ezután az általánosan használt 1-es értékről lecsökkentettem a prekursor-oldat pH-ját 0,1-re és vizsgáltam ennek hatását adalék nélküli, illetve különféle adalékanyagokat alkalmazó (CH_3COOH , Na_2SO_4 és NaClO_4) reakciókban, amelyre eddig még nem volt példa a szakirodalomban. A reakcióhőmérséklet szerepének megismerése céljából minden szintézist elvégeztem 180 és 200 °C-on is.

A Bi_2WO_6 hidrotermális szintéziséhez a Na_2WO_4 , HNO_3 és $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ reakcióját vettem alapul. Annak ellenére, hogy ismert, a prekursor-oldat pH-jának is szerepe van a termékek fázisaira és kristálynövekedésére, eddig kevesen foglalkoztak a teljes pH tartomány felderítésével, csak annak egy részével például pH 1-7, 1-11, 4-8 stb. Ezért azután, hogy változtattam a reakcióhőmérsékletet (150/ 170/ 200 °C) és a reakcióidőt (6/ 12/ 24 h), hogy meghatározzam a legkristályosabb Bi_2WO_6 fázist eredményező paramétereket, a reakcióközeg pH-ját vizsgáltam. Elsőként tanulmányoztam a teljes tartományt, 0,3/ 0,6/ 1,25/ 2,5/ 5,5/ 7,5/ 9,5/ 11,5 és 13,5 értékeket alkalmazva, kitérve az erősen savas (pH < 1) és erősen lúgos (pH > 13) pH-ra is.

- [1] J. Huang, X. Xu, C. Gu, G. Fu, W. Wang, J. Liu, Flower-like and hollow sphere-like WO_3 porous nanostructures: Selective synthesis and their photocatalysis property, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 3224–3232. doi:10.1016/j.materresbull.2012.08.009.
- [2] H. Huang, H. Chen, Y. Xia, X. Tao, Y. Gan, X. Weng, W. Zhang, Controllable synthesis and visible-light-responsive photocatalytic activity of Bi_2WO_6 fluffy microsphere with hierarchical architecture, *J. Colloid Interface Sci.* 370 (2012) 132–138. doi:10.1016/j.jcis.2011.12.056.
- [3] W. Zeng, H. Zhang, Y. Li, W. Chen, Net-like MoO_3 porous architectures: synthesis and their sensing properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 25 (2014) 338–342. doi:10.1007/s10854-013-1591-6.
- [4] B. Gao, H. Fan, X. Zhang, Hydrothermal synthesis of single crystal MoO_3 nanobelts and their electrochemical properties as cathode electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Phys. Chem. Solids.* 73 (2012) 423–429. doi:10.1016/j.jpcs.2011.11.019.

Végül pedig a MoO_3 hidrotermális előállításának körülményeit vizsgáltam. A MoO_3 polimorfjai közül eddig még csak az α -(ortorombos) és a h-(hexagonális) MoO_3 -ot állították elő, a metastabil β -(monoklin) MoO_3 -ot még nem. Mivel a MoO_3 előállítását célzó kísérletekben a legmagasabb hőmérséklet jellemzően 200-210 °C, a hőmérséklet vizsgálatakor 90 és 210 °C mellett 240 °C-ot is választottam. A kísérleteket nemcsak eltérő hőmérsékleten (90/ 210/ 240 °C), de különböző időtartammal (3/ 6 h) is elvégeztem, ezenkívül pedig különféle adalékanyagokat - cetil-trimetil-ammónium-bromidot (CTAB) és króm-kloridot (CrCl_3) – is használtam. Ilyen magas, 240 °C-os hőmérsékleten elsőként tanulmányoztam a kétféle reakcióidő, 3 és 6 h és a kétféle adalékanyag, a CTAB és a CrCl_3 hatását.

2. Irodalmi háttér

Hidrotermális eljárás

A hidrotermális módszer a nanoméretű anyagok egyik legnépszerűbb előállítási módszerévé vált az utóbbi évtizedekben, köszönhetően egyszerű eszköz- és kis energiaigényének. A hidrotermális szintézisek során egyszerűen kontrollálható a termékek morfológiája és sztöchiometriája, továbbá szűk szemcseméret eloszlással és nagy tisztasággal állíthatóak elő különféle nanoporok, -kompozitok és bevonatok. A hidrotermális eljárás egy zárt térben (általában nyomásálló autoklávban), szobahőmérséklettől magasabb hőmérsékleten (általában 100-250 °C-on), magas nyomáson végbemenő, vizes fázisú reakció. A kialakuló magas nyomás miatt normál körülmények között oldhatatlan reaktánsok is használhatóak, továbbá metastabil fázisok is előállíthatóak. Sok esetben pedig nincs szükség több száz fokos, utólagos hőkezelésre sem a kristályosság növelése céljából [5].

Volfrám-oxidok hidrotermális előállítása

A WO_3 hidrotermális úton, Na_2WO_4 és HCl kiindulási anyagokkal történő előállítása már sok tanulmányban szerepel. A reakció érdekessége, hogy bizonyos paraméterek kisebb mértékű megváltoztatásával is jelentős eltérés tapasztalható mind a kialakult kristályos fázisokban (ortorombos, hexagonális, monoklin), mind a morfológiában.

Ismert, hogy az adalékanyagok minőségétől függően jelentősen változik a hexagonális (h-) WO_3 morfológiája. Ha $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ adalékot adnak a kiindulási anyagokhoz, akkor nanoszálak, ha Li_2SO_4 -et vagy Na_2SO_4 -et, akkor nanorudak keletkeznek. A K_2SO_4 nanoszalag-megjelenést, míg a Rb_2SO_4 sünre hasonlító, vagyis mikroméretű gömbök felületéről kiinduló, nanorudas morfológiát eredményez. Ugyanakkor, nemcsak az adalékanyagok minősége, hanem a mennyisége is hatással van a kialakult rudak/ szálak hosszára, irányfüggő aggregációjára [6,7].

A hidrotermális reakció időtartama is fontos paraméter, hiszen ettől függően szintén változik a keletkező h- WO_3 rudak hossza, átmérője és egységes megjelenése [8,9]. A NaCl

- [5] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 53 (2007) 117–166. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001.
- [6] Z. Gu, T. Zhai, B. Gao, X. Sheng, Y. Wang, H. Fu, Y. Ma, J. Yao, Controllable Assembly of WO_3 Nanorods/Nanowires into Hierarchical Nanostructures, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 23829–23836. doi:10.1021/jp065170y.
- [7] Z. Gu, Y. Ma, W. Yang, G. Zhang, J. Yao, Self-assembly of highly oriented one-dimensional h- WO_3 nanostructures, Chem. Commun. (2005) 3597. doi:10.1039/b505429j.

adalékanyag mennyiségének növelése a 2D-s rombusz alakú formából a 3D-s nanovirág elrendeződést idézi elő [10].

A prekursor-oldat pH értékének növelése amellet, hogy befolyásolja a keletkezett rudak elrendeződését, hatással van a termékek tiltott sávzélességére is [11]. Más beszámolók szerint a különbözőféleképpen módosított morfológia hatással van például a WO₃ fotokatalitikus aktivitására [12] vagy gázérzékelő tulajdonságára [13].

Látható, hogy a Na₂WO₄ és HCl hidrotermális reakciójában felhasznált adalékanyagoknak meghatározó szerepe van a végtermék morfológiájának kialakításában. Azonban némely adalék hatása még nem ismert, illetve kevés adat áll róla rendelkezésre a szakirodalomban. Ismert például, hogy a SO₄²⁻ anion jelenléte nanorudas h-WO₃ kialakulásához vezet, ha NH₄⁺ vagy Na⁺ kationokkal együtt alkalmazzák. Ugyanakkor, ha NH₄⁺ Fe²⁺-vel együtt van jelen a szulfáttal, akkor FeWO₄ lesz a termék, sőt FeCl₃ esetén is. A Fe²⁺ kation egyedüli, illetve az NH₄⁺ és Fe³⁺ ionok együttes hatását, azonban még nem vizsgálták, valamint olyan összetett anionokét sem, mint például a ClO₄⁻ és PO₄³⁻.

Érdekesség, hogy hidrotermálisan többnyire ortorombos (o-) WO₃·H₂O-t vagy h-WO₃-at szintetizálnak, monoklin (m-) WO₃ előállítása ezzel a módszerrel általában csak egy utólagos, több száz fokos kalcinálási lépést alkalmazva valósítható meg. Az egylépéses, akár adalék nélküli szintézis megvalósíthatósága azonban hasznos lenne, hiszen a m-WO₃ sokkal kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkezik a többi fázis közül, például fotokatalízis vagy gázérzékelés területén [14].

Bizmut-volframát hidrotermális előállítása

A Bi₂WO₆ hidrotermális szintéziséhez leggyakrabban Na₂WO₄-et, HNO₃-at és Bi(NO₃)₃-at használnak. Hasonlóan a WO₃-hoz, a Bi₂WO₆ is sokféle morfológiával állítható elő, ami az alkalmazott hőmérséklet, reakcióidő, pH és az adalékanyagok megfelelő megválasztásával érhető el.

A szintézisekben alkalmazott különböző pH értékek nemcsak befolyásolják a Bi₂WO₆ morfológiáját, de a minták fényelnyelése és tiltott sávzélessége is változik ennek függvényében, amik jelentős hatással vannak a fotokatalitikus hatékonyságára [15,16]. A különböző hőmérsékleteken (100-240 °C) és időtartammal (2-36 h) előállított nanolemezes Bi₂WO₆ esetén kimutatták, hogy mind a nanolemezek egységes megjelenése és kristályossági foka, mind a fajlagos felületének mérete nagyban függ mindkét paramétertől, de erősebben a reakcióhőmérséklettől, gyengébben az időtől [17].

Habár többen vizsgálták, hogy az alkalmazott pH milyen szerepet játszik a Bi₂WO₆ hidrotermális előállításában, azonban csak alig néhány tanulmány foglalkozik a nagyon savas és lúgos közegű (pH <1 és pH > 13) pH hatásának vizsgálatával. Ezenkívül, sok kutatás nem is tér ki a teljes pH tartomány tanulmányozására, csak annak egy részére, például 1-11, 4-8 stb., ezért szükséges lenne egy átfogó tanulmányra pH 0 és 14 között.

- [17] Li, Y.; Liu, T.; Li, T.; Peng, X. Hydrothermal Fabrication of Controlled Morphologies of MoO₃ with CTAB: Structure and Growth. *Mater. Lett.* 2015, 140, 48–50. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.153>.
- [18] Y. Li, T. Liu, T. Li, X. Peng. Hydrothermal fabrication of controlled morphologies of MoO₃ with CTAB: Structure and growth, *Mater. Lett.* 140 (2015) 48–50. doi:10.1016/j.matlet.2014.10.153.
- [19] W. Zeng, H. Zhang, Y. Li, W. Chen, Net-like MoO₃ porous architectures: synthesis and their sensing properties, *J Mater Sci: Mater Electron* (2014) 25:338–342. doi: 10.1007/s10854-013-1591-6.
- [20] Z. Gou, T. Liu, W. Zeng, W. Yu, Y. Chen, Morphology-controllable synthesis and gas-sensing properties of α-MoO₃, *J Mater Sci: Mater Electron* (2013) 24:1018–1023. doi:10.1007/s10854-012-0869-4.
- [21] L. Huang, W. Fang, Y. Yang, J. Wu, H. Yu, X. Dong, T. Wang, Z. Liu, B. Zhao, Three-dimensional MoO₃ nanoflowers assembled with nanosheets for rhodamine B degradation under visible light, *Mater. Res. Bull.* 108 (2018) 38–45. doi:10.1016/j.materresbull.2018.08.036.
- [22] X.W. Lou, H.C. Zeng, Hydrothermal synthesis of α-MoO₃ nanorods via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4781–4789. doi:10.1021/cm0206237.
- [23] X. W. Lou, H. C. Zeng, Hydrothermal Synthesis of r-MoO₃ Nanorods via Acidification of Ammonium Heptamolybdate Tetrahydrate, *Chem. Mater.* 2002, 14, 4781-4789. doi: 10.1021/cm0206237

Molibdén-oxidok hidrotermális előállítás

A MoO₃ különböző kristályszerkezettel (hexagonális és ortorombos) és változó morfológiával történő előállításához általában (NH₄)₆Mo₇O₂₄-ra (ammónium-heptamolibdát, AHM) és salétromsavra (HNO₃) van szükség. Érdekes tény, hogy a harmadik módosulatot, a metastabil, monoklin MoO₃-ot hidrotermális módszerrel eddig még nem szintetizálták.

Gyakran használnak különféle adalékanyagokat, hogy befolyásolják a keletkező MoO₃ morfológiáját. Az eltérő koncentrációjú (0-1 mM) CTAB adalékanyag a kezdeti nanoszalag morfológiát egy pontból kiinduló, sünnre emlékeztető rudas, valamint lemezszerű formákká alakítja [18]. A CrCl₃ alkalmazása, jellemzően hálószerű struktúrát kölcsönöz a α -MoO₃ fázisnak, míg a polivinil-pirollidon (PVP) szabálytalan, változó méretű szemcsék létrejöttének kedvez egy 500 °C-os hevítési lépést követően [19,20].

A PEG adalékanyag mennyisége, a sav koncentrációja és az reakcióidő hatása is fontos szerepet játszik a kialakuló morfológiában. A sav koncentrációjának növelése ezentúl hatással van a kristályos fázis összetételére (hexagonális vagy ortorombos), illetve a fotokatalitikus aktivitásra is [21,22]. Az előzőekhez hasonlóan a hidrotermális szintézis hőmérsékletének (140-200 °C) és idejének (5-62 h) változása, valamint ezek együttes hatása fontos szerepet játszik a keletkező kristályos fázis és morfológia megjelenésében [23].

- [17] Li, Y.; Liu, T.; Li, T.; Peng, X. Hydrothermal Fabrication of Controlled Morphologies of MoO₃ with CTAB: Structure and Growth. *Mater. Lett.* 2015, 140, 48–50. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.153>.
- [18] Y. Li, T. Liu, T. Li, X. Peng, Hydrothermal fabrication of controlled morphologies of MoO₃ with CTAB: Structure and growth, *Mater. Lett.* 140 (2015) 48–50. doi:10.1016/j.matlet.2014.10.153.
- [19] W. Zeng, H. Zhang, Y. Li, W. Chen, Net-like MoO₃ porous architectures: synthesis and their sensing properties, *J Mater Sci: Mater Electron* (2014) 25:338–342. doi: 10.1007/s10854-013-1591-6.
- [20] Z. Gou, T. Liu, W. Zeng, W. Yu, Y. Chen, Morphology-controllable synthesis and gas-sensing properties of α -MoO₃, *J Mater Sci: Mater Electron* (2013) 24:1018–1023. doi:10.1007/s10854-012-0869-4.
- [21] L. Huang, W. Fang, Y. Yang, J. Wu, H. Yu, X. Dong, T. Wang, Z. Liu, B. Zhao, Three-dimensional MoO₃ nanoflowers assembled with nanosheets for rhodamine B degradation under visible light, *Mater. Res. Bull.* 108 (2018) 38–45. doi:10.1016/j.materresbull.2018.08.036.
- [22] X.W. Lou, H.C. Zeng, Hydrothermal synthesis of α -MoO₃ nanorods via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4781–4789. doi:10.1021/cm0206237.
- [23] X. W. Lou, H. C. Zeng, Hydrothermal Synthesis of α -MoO₃ Nanorods via Acidification of Ammonium Heptamolybdate Tetrahydrate, *Chem. Mater.* 2002, 14, 4781-4789. doi: 10.1021/cm0206237

3. Kísérleti módszerek

Munkám során a hidrotermális reakciók kivitelezéséhez egy nyomásálló, rozsdamentes acélból készült, teflon belsővel ellátott autoklávot használtam, amelyet az oldatok elkészítése után, adott hőmérsékleten, adott ideig kemencébe helyeztem. A termékeket szűrővel és szárítással dolgoztam fel.

Minden minta kristályos fázisait röntgen pordiffrakcióval (XRD) azonosítottam, morfológiáját pedig pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) vizsgáltam. Bizonyos mintákat egyéb anyagvizsgálati módszerekkel tovább tanulmányoztam: elemösszetételüket energiadiszperzív röntgen spektroszkópiával (EDX), morfológiájukat transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM), fajlagos felületük méretét nitrogén adszorpcióval. Emellett, szerkezeti és fényelnyelési tulajdonságaikat FT-IR, Raman és abszorpciós (UV-Vis) spektroszkópiával vizsgáltam, utóbbi alapján tiltott sáv szélességet is számoltam.

Volfrám-oxidok hidrotermális előállítása

Először az adalékanyagok szerepét tanulmányoztam a Na_2WO_4 és HCl hidrotermális reakciójában, külön a kationokra és külön az anionokra fókuszálva. Azonos anion (SO_4^{2-}) mellett vizsgáltam a Na^+ (Na_2SO_4), Fe^{2+} (FeSO_4), az NH_4^+ és Fe^{2+} [$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, Mohr-só], az NH_4^+ és Fe^{3+} [$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, vastimsó] együttes jelenlétének hatását, valamint a Fe^{3+} (FeCl_3) adalékanyag szerepét. Azonos kation (Na^+) mellett a következő anionokat használtam fel: SO_4^{2-} (Na_2SO_4), ClO_4^- (NaClO_4) és PO_4^{3-} (Na_3PO_4), egyedül, illetve a többi adalékkal együtt alkalmazva a szintézisekben. Ezt követően a korábbi szintéziseknél – és a szakirodalomban is általánosan- használt 1-es pH után a nagyon savas (0,1) pH hatását tanulmányoztam különböző adalékok (ecetsav (CH_3COOH) különböző térfogatokban (1,25/ 2,5/ 5/ 7,5 ml), NaClO_4 és Na_2SO_4) alkalmazása mellett. Az ecetsav esetén az eredmények nagyfokú hasonlósága miatt csak az 1,25 ml CH_3COOH -os reakció eredményeit mutatom be.

A hőmérséklet szerepének felderítése végett minden reakciót elvégeztem 180 és 200 °C-on is, 24 h reakcióidővel.

Bizmut-volframát hidrotermális előállítása

A Bi_2WO_6 szintézisekor a Na_2WO_4 , HNO_3 és $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ reakcióját vettem alapul. Változtattam a hidrotermális hőkezelés hőmérsékletét (150/ 170/ 200 °C) és idejét (6/ 12/ 24 h), hogy meghatározzam az optimális reakciókörülményeket a legjobban kristályosodott szerkezet kialakulásához. Ezután a prekursor-oldat pH-ját változtattam a kezdeti 0,3-es értékről 0,6/ 1,25/ 2,5/ 5,5/ 7,5/ 9,5/ 11,5 és 13,5-re, hogy a teljes pH tartományban tanulmányozzam annak befolyásoló hatását a kialakuló kristályos fázisokra és morfológiára. A reakció hőmérséklet és idő vizsgálatánál a prekursor-oldat pH-ja 0,3 volt.

Molibdén-oxidok hidrotermális előállítása

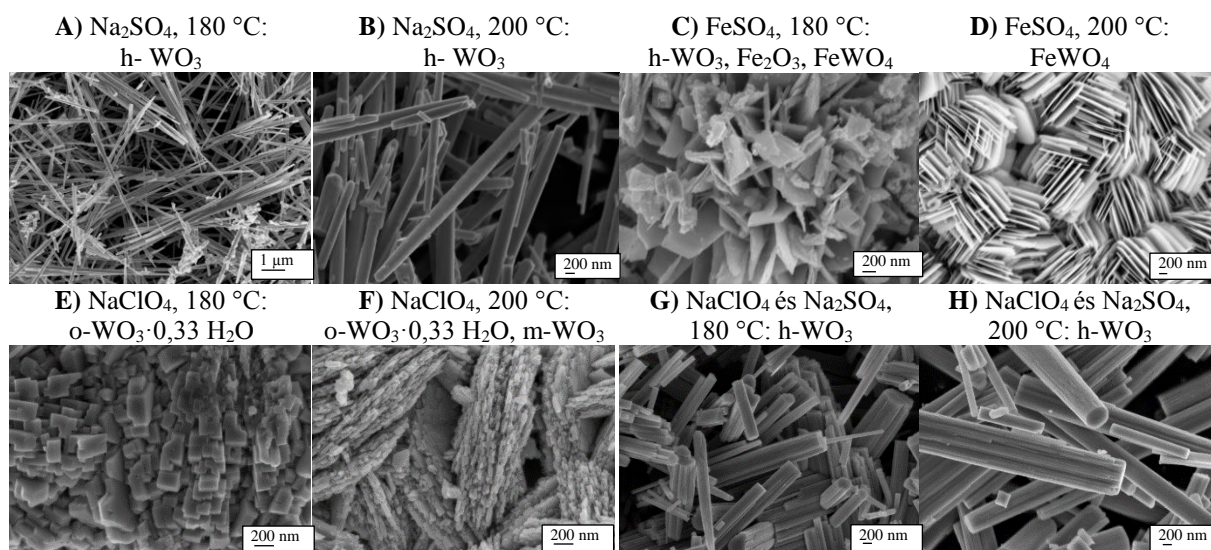
MoO_3 előállításához AHM-ot és HNO_3 -at használtam fel, amelyek hidrotermális reakciójában a hőmérséklet emelése eltérő fázisokhoz vezethet, ezért azt a kezdeti 90 °C-ról, 210-re és 240 °C-ra emeltem, az időtartamot pedig 3 h-ról 6 h-ra változtattam. Ezenkívül különféle adalékanyagokat is használtam: CTAB-ot és CrCl_3 -ot.

4. Eredmények

Volfrám-oxidok hidrotermális előállítás

Különböző kationú adalékanyagok esetén Na_2SO_4 alkalmazása mellett mindkét hőmérsékleten tiszta, nanorudas h-WO_3 lett a termék, 50-300 nm vastagsággal 180, és 150-200 nm vastagsággal 200 °C-on (1. ábra, A-B). FeSO_4 esetén 180 °C-on keverék fázis (h-WO_3 , Fe_2O_3 , FeWO_4) keletkezett, amelynek a morfológiája sem volt egységes, nanovastagságú lemezeket, valamint kisebb (50-100 nm) és nagyobb (1-2- μm) szemcséket is tartalmazott. 200 °C-on azonban tiszta, FeWO_4 keletkezett egységes, 20-30 nm vastag lemezes formában, amelyre korábban még nem volt példa a szakirodalomban (1. Ábra, C-D). Minden más adalékanyaggal ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, FeCl_3) csak kevert fázisú, h-WO_3 és Fe^{3+} -tartalmú, változó morfológiájú termékek alakultak ki.

Különböző anionok vizsgálatokor a NaClO_4 adalék használata $\text{o-WO}_3 \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$ -t eredményezett 180 °C-on, míg $\text{WO}_3 \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$ -t és kis mennyiségű m-WO_3 -at 200 °C-on. Mindkét esetben 50-200 nm vastag, szögletes formák keletkeztek (1. Ábra, E-F). A Na_2SO_4 és NaClO_4 együttes hatásának vizsgálatokor tiszta fázisú h-WO_3 keletkezett 180 és 200 °C-on is, nanorudas morfológiával (1. Ábra, G-H) hasonlóan a Na_2SO_4 egyedüli alkalmazásakor kapott termékhez, ugyanakkor ez esetben robosztusabb méretekkel. Na_3PO_4 esetén egyik kísérlet során sem keletkezett szilárd fázisú termék, sem egyedüli, sem a többi adalékkal (Na_2SO_4 vagy NaClO_4) való együttes használatakor. A jelenség magyarázata lehet, hogy vízoldható foszfovolfamátok képződtek a szintézisek során.



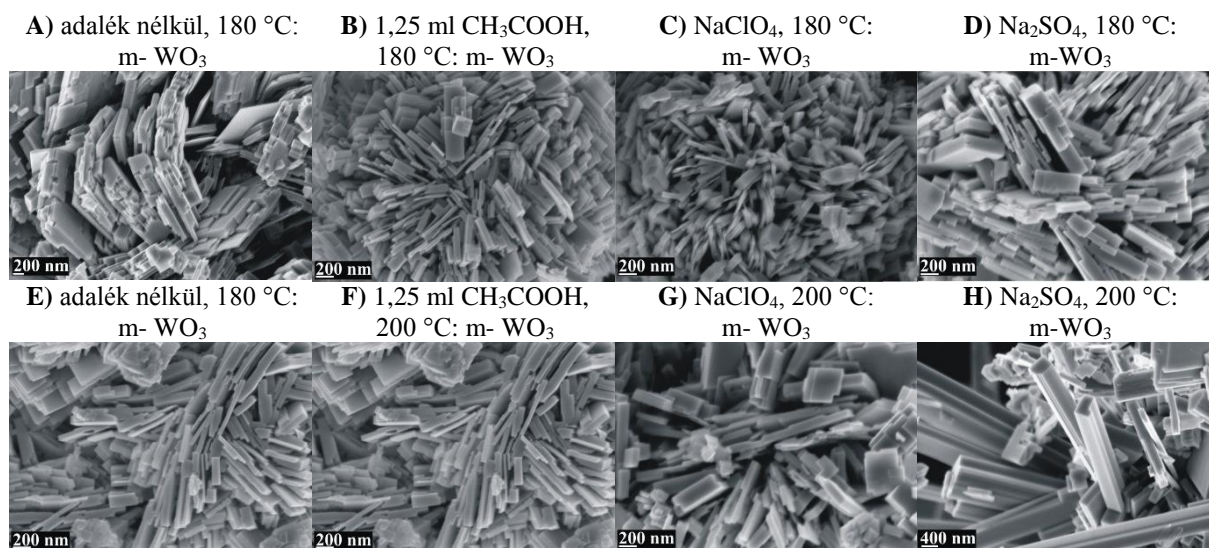
1. Ábra: A Na_2WO_4 és HCl hidrotermális reakciójában keletkezett termékek különféle adalékokat alkalmazva (180 és 200 °C, 24 h, pH 1)

A Na_2WO_4 és HCl hidrotermális reakciójában a paraméterek vizsgálatát ezután nagyon savas közegben, 0,1-es értéken folytattam. Először adalékanyag nélkül, majd többféle adalékanyag (CH_3COOH , NaClO_4 , Na_2SO_4) alkalmazásával hajtottam végre hidrotermális reakciókat, 180 és 200 °C-on. Az eredmények alapján adalékanyag nélkül, valamint azoktól függetlenül minden esetben tiszta, m-WO_3 keletkezett, nagyon hasonló, nanolemezes morfológiával (2. Ábra, A-D).

180 °C-on a minták főként 200-300 nm széles lemezekből álltak, amelyek az adalék nélküli reakcióban 20-200 nm vastagságúak voltak. Ez az átlagos vastagság az CH_3COOH adalék esetén csak 50-100 nm volt, míg 50-150 nm a NaClO_4 adaléknál. A Na_2SO_4 -tal

előállított mintára azonban ezeknél nagyobb méretek, 100-200 nm-es vastagság és 350-800 nm-es szélesség jellemző (2. Ábra, A-D).

200 °C-on a nanolemezek mind az adalék nélküli, mind az CH₃COOH-as és a NaClO₄-os, reakciók esetén ugyan vékonyabbak lettek, mint 180 °C-on, csupán 20-100 nm-esek, de azoknál jóval szélesebbek (200-800 nm). A Na₂SO₄ adalékanyag esetén azonban jól láthatóan nemcsak lemezek, hanem 300-400 nm vastag, több µm hosszú hasábok is kialakultak. Ez vélhetően a SO₄²⁻ jól ismert, anizotróp kristálynövekedést segítő szerepének tulajdonítható, amely az erősen savas közegben is megnyilvánul (2. Ábra E-H).



2. Ábra: A Na₂WO₄ és HCl hidrotermális reakciójában keletkezett termékek 0,1-es pH alkalmazásával (180 és 200 °C, 24 h)

Az előállított termékek közül a tiszta h-WO₃ (Na₂SO₄, 180 °C, pH 1), FeWO₄ (FeSO₄, 200 °C, pH 1) és m-WO₃ minták (1,25 ml CH₃COOH, NaClO₄, Na₂SO₄, 180 °C, pH 0,1) tiltott sávszélességét, valamint az m-WO₃ minták fajlagos felületét is meghatároztam (1. Táblázat). A tiltott sávszélességből megállapítható, hogy az előállított anyagok látható fény elnyelésére képesek. A halvány sárga m-WO₃ minták esetén, a kialakult elektronszerkezetre nem volt hatással a felhasznált adalékanyag minősége, így az sávszélesség sem változott, a h-WO₃ a legkisebb, míg a FeWO₄ a legnagyobb sáv szélességgel rendelkezik.

1. Táblázat: A Na₂WO₄ és HCl hidrotermális reakciójában keletkezett, tiszta h-WO₃, FeWO₄ és m-WO₃ minták tiltott sávszélessége és fajlagos felülete

	h-WO ₃	FeWO ₄	m-WO ₃ (1,25 ml CH ₃ COOH)	m-WO ₃ (NaClO ₄)	m-WO ₃ (Na ₂ SO ₄)
Tiltott sávszélesség (eV)	3.05	1.73	2.58	2.58	2.58
Fajlagos felület (m ² /g)	-	-	9.0	11	5.8

Bizmut-volframát hidrotermális előállítása

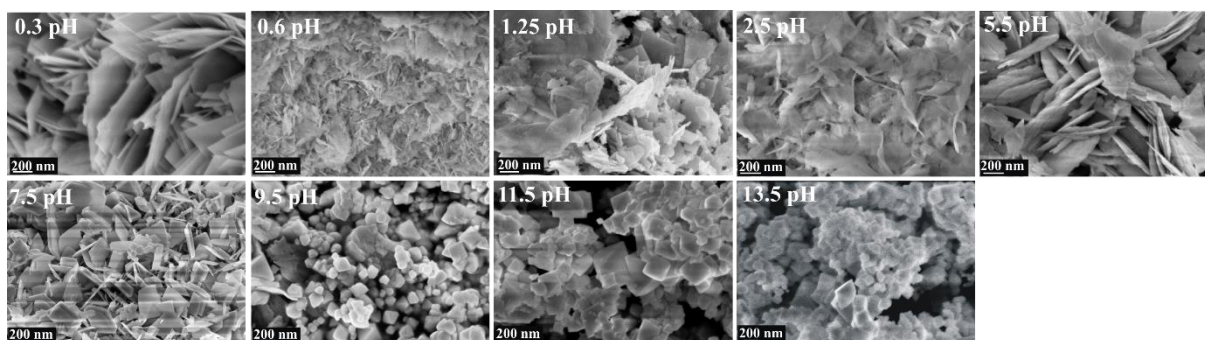
A Na_2WO_4 , HNO_3 és $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ hidrotermális reakciójában (pH 0,3-nél) minden hőmérséklet (150/ 170/ 200 °C-on) és időtartam (6/ 12/ 24 h) tiszta Bi_2WO_6 -ot eredményezett. Az XRD eredmények alapján azt a megállapítást tettem, hogy az idő és a hőmérséklet emelése javít a kristályosságon, amire az egyre keskenyebb és intenzívebb reflexiók utalnak. Egységes, 10-20 nm vastag és 200-400 nm széles lemezekből álló morfológiát csak a 200 °C-on végbemenő, 24 h-n át tartó reakció eredményezett, minden más esetben különböző formák keveréke alakult ki.

A különböző hőmérsékleten készült minták esetén meghatároztam a tiltott sáv szélességet és a fajlagos felületet is (2. Táblázat), amelyek egyértelmű hőmérsékletfüggést mutatnak. A magasabb hőmérséklet kedvez a kristályossági fok növekedésének, illetve a nagyobb kristallitok kialakulásának.

2. Táblázat: Különböző hőmérsékleten előállított (24 h, pH 0,3) Bi_2WO_6 minták tiltott sáv szélessége és fajlagos felülete

	Bi_2WO_6 (150 °C)	Bi_2WO_6 (170 °C)	Bi_2WO_6 (200 °C)
Tiltott sáv szélesség (eV)	2,66	2,68	2,59
Fajlagos felület (m^2/g)	35,8	26	21,9

A teljes pH tartomány vizsgálatánál a korábban megállapított, optimális körülményeket (200 °C, 24 h) használtam, majd a kezdeti prekursor-oldat 0,3-es pH érték folyamatos növelésével tanulmányoztam a kialakult morfológiát és kristályos fázisokat. Savas tartományban (0,3 – 5,5 pH) minden esetben tiszta Bi_2WO_6 keletkezett változó morfológiával. A 0,3-as pH-n kialakult egységes, hasonló méretű lemezekből álló morfológia fokozatosan alakul át változatos formájú és méretű, lemezekké, szálakká, egyéb alakzatokká (3. Ábra). Lúgos pH-n (7,5 – 13,5) a Bi_2WO_6 fázis mellett $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$ fázis is megjelent, amelyhez tartozó reflexiók a pH növekedésével egyre erőteljesebbek lettek, majd végül 13,5-ös pH-n egyedüli fázissá váltak. Ez a fázisátalakulás követhető nyomon a SEM képeken is, ahol már 7,5-es pH-n már látszódnak a $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$ fázishoz tartozó vastagabb, oktaéderes formák, amik egyre nagyobb arányban alakulnak ki és végül a morfológia legfőbb alkotói lesznek.



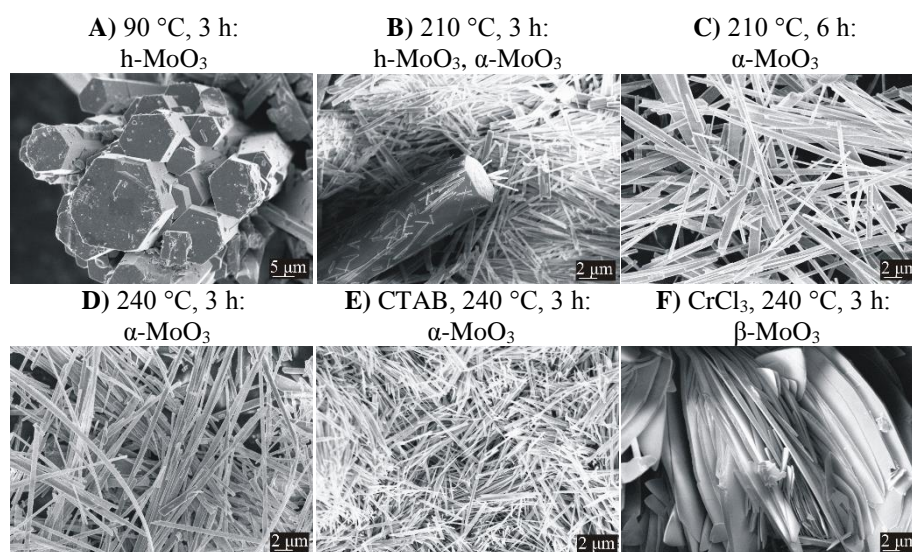
3. Ábra: Különböző pH értékkel előállított Bi_2WO_6 (0,3-5,5 pH), valamint Bi_2WO_6 és $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$ (7,5-13,5 pH) minták SEM felvételei

Molibdén-oxidok hidrotermális előállítása

A MoO_3 előállításához AHM-ot és HNO_3 -at használtam fel kiindulási anyagként, és vizsgáltam a reakció hőmérsékletének, idejének, valamint CTAB és CrCl_3 adalékanyagok jelenlétének szerepét a fázisok és morfológia alakulásában.

A kísérleteket először $90\text{ }^\circ\text{C}$ -on végeztem el 3, illetve 6 h-n keresztül. Mindkét esetben tiszta, h-MoO_3 lett a termék, 10- 50 μm hosszú, hexagonális alakú rudak formájában (4. Ábra, A). $210\text{ }^\circ\text{C}$ -ra emelve a hőmérsékletet 3 h-s reakcióidővel h-MoO_3 és $\alpha\text{-MoO}_3$ alkotta a terméket, a 6 h-n át tartó szintézis azonban már tiszta $\alpha\text{-MoO}_3$ -at eredményezett. A kialakult morfológia is tükrözte a kristályos fázisok átalakulását: a 3 h-s reakcióban a h-MoO_3 -ra jellemző hexagonális rudak mellett, 100-200 nm vastag, akár több μm hosszú szálak képződtek, míg a 6 h-s kísérletben egységes, szálak szerkezet alakult ki (4. Ábra, B-C). A 3 és a 6 h-s, $240\text{ }^\circ\text{C}$ -os reakciók mindkét esetben tiszta, 200-400 nm vastagságú szálak morfológiájú $\alpha\text{-MoO}_3$ -at eredményeztek (4. Ábra, D).

A CTAB adalékkal szintén $\alpha\text{-MoO}_3$ keletkezett mindkét reakcióidővel, az adalékanyag nélküli reakcióhoz hasonlóan nanoszálak morfológiával. Ez esetben azonban vékonyabb, 50-100 nm-es szálak keletkeztek köszönhetően a CTAB kristálynövekedést irányító hatása miatt (4. Ábra, E). A CrCl_3 adalékanyag alkalmazása azonban 3 és 6 h-s szintézis esetén is metastabil $\beta\text{-MoO}_3$ -at eredményezett, amely fázisnak a hidrotermális előállítására eddig még nem volt példa a szakirodalomban. Az előző kísérletekben előállított fázisokkal ellentétben, a $\beta\text{-MoO}_3$ 50-200 nm vastag, szorosan illeszkedő lemezek formájában kristályosodott.



4. Ábra: Az AHM és HNO_3 hidrotermális reakciójában keletkezett különböző fázisú és morfológiájú MoO_3 termékek

Az előállított, különböző MoO_3 fázisok tiltott sáv szélessége és fajlagos területe a 3. Táblázatban található. A tiltott sáv szélesség nagysága arra utal, hogy a minták van elnyelése a látható fényben is. Az $\alpha\text{-MoO}_3$ nanoszálak morfológiájának köszönhetően a legnagyobb a fajlagos felülettel rendelkezik, míg a $\beta\text{-MoO}_3$ lemezeknek és a mikroméretű h-MoO_3 hasáboknak sokkal kisebb a fajlagos felülete. 3. Táblázat: A különböző fázisú MoO_3 -ok tiltott sáv szélessége és fajlagos felülete

	90 $^\circ\text{C}$, 3 h: h-MoO_3	CTAB, 240 $^\circ\text{C}$, 3 h: $\alpha\text{-MoO}_3$	CrCl_3 , 240 $^\circ\text{C}$, 3 h: $\beta\text{-MoO}_3$
Tiltott sáv szélesség (eV)	3,07	3,33	3,02
Fajlagos felület (m^2/g)	0,21	9,6	2,4

5. Alkalmazási lehetőségek

Az elvégzett kísérletek megmutatták, hogy az alkalmazott reakciókörülmények (hőmérséklet, idő, prekursor-oldat pH és adalékanyagok) nagymértékben befolyásolják a volfrám-oxidok, a bizmut-volframát, valamint a molibdén-oxidok hidrotermális szintézisében kialakuló kristályos fázisokat és morfológiát. Gondos megválasztással megbízhatóan állítható elő az adott fázis és a rá jellemző morfológia, amelyet a paraméterek megváltoztatásával egyszerűen lehet befolyásolni és alakítani.

A kialakult kristályos fázis és a hozzá tartozó morfológia meghatározza a fajlagos felület méretét és így meghatározó lehet a felületen zajló reakciókat felhasználó alkalmazásokban. A felület növelésével javítható például az anyagok (foto)katalitikus hatékonysága, gázérzékelési tulajdonságai stb. Ugyanakkor a felhasználhatósághoz nagyban hozzájárul az adott kristályszerkezet és kristályossági fok is.

Az eredményes felhasználásokhoz azonban szükség lehet a jellemzők további optimalására, például a tiltott sáv szélességek csökkentésére, amely kompozitképzéssel (pl. TiO_2 -vel, ZnO -val) vagy nemesfém nanoszemcsékkel (Pt vagy Au) való adalékolással érhető el, de a fajlagos felület növelése is nagymértékben hozzájárulhat a hatékony felhasználáshoz [24,25]. Ez utóbbi különféle adalékanyagok, felületaktív anyagok használatával és a paraméterek pontos megválasztásával valósítható meg [13]. Ezek alapján az új, korábban még hidrotermálisan nem előállított fázisok ($m\text{-WO}_3$, $\beta\text{-MoO}_3$) fotokatalitikus aktivitásának, valamint hatékonyságának vizsgálata a jövőben mindenképpen hasznos lenne.

- [24] A. Fujii, Z. Meng, C. Yogi, T. Hashishin, T. Sanada, K. Kojima, Preparation of Pt-loaded WO_3 with different types of morphology and photocatalytic degradation of methylene blue, *Surf. Coatings Technol.* 271 (2015) 251–258. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.11.070.
- [25] H. Huang, K. Liu, K. Chen, Y. Zhang, S. Wang, Ce and F Comodification on the Crystal Structure and Enhanced Photocatalytic Activity of Bi_2WO_6 Photocatalyst under Visible Light Irradiation, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 14379–14387. doi:10.1021/jp503025b

6. Tézispontok

1. Kimutattam, hogy a Na_2WO_4 és HCl hidrotermális reakciójában a FeSO_4 adalékanyag $180\text{ }^\circ\text{C}$ -on keverékfázist eredményez, amelynek egyik alkotója a hexagonális WO_3 és Fe_2O_3 mellett a nanolemezes morfológiájú FeWO_4 , amely $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on már tiszta fázisban képződik. Az $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ adalék használatakor viszont 180 és $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on is kevert fázisú termék keletkezik. [1, 4]
2. Megállapítottam, hogy a Na_2WO_4 és HCl hidrotermális reakciójában alkalmazott NaClO_4 adalék négyyszögű ortorombos $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ nanoszerkezetek kialakulásához vezet 180 és $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on is, ugyanakkor a NaClO_4 és Na_2SO_4 együttes alkalmazásakor nanorudak formájában kristályosodott hexagonális WO_3 lesz a termék, csakúgy, mint a Na_2SO_4 egyedüli alkalmazásakor, bizonyítva a Na_2SO_4 meghatározó szerepét a kristálynövekedésben. Kimutattam továbbá, hogy Na_3PO_4 adalékot használva vízzeloldható foszfovolframátok képződése miatt nem jön létre szilárd fázisú termék. [2]
3. Elsőként valósítottam meg a monoklin WO_3 hidrotermális előállítását egy lépéses, adalékanyag nélküli reakcióban és kimutattam az erősen savas, $0,1$ -es pH elsődleges szerepét a monoklin fázis kialakulásában.
4. Megállapítottam, hogy a Bi_2WO_6 hidrotermális előállításában alkalmazott erősen savas ($\text{pH} < 1$) pH alkalmazásakor nanolemezes morfológiájú Bi_2WO_6 keletkezik, amely fázis az erősen lúgos ($\text{pH} > 13$) tartományban oktaéderes $\text{Bi}_{3,84}\text{W}_{0,16}\text{O}_{6,24}$ fázissá alakul. [3]
5. Igazoltam, hogy monoklin MoO_3 hidrotermális eljárással egy lépéses reakcióban is előállítható CrCl_3 adalék felhasználásával.

7. Publikációk

Disszertáció alapját képző publikációk

- [1] T. Nagyné-Kovács, Gy. Pokol, F.Gáber, D. Nagy, T. Igricz, I. E. Lukács, Zs. Fogarassy, K. Balázsi, I. M. Szilágyi, Preparation of Iron Tungstate (FeWO_4) nanosheets by hydrothermal method, *Materials Research Bulletin* 95 (2017) 563–569, doi:10.1016/j.materresbull.2017.08.03 (IF 2017: 2,873, független idézők: 11)
- [2] T. Nagyné-Kovács, A. Malik, A. Szenkovits, I. E. Lukács, I. M. Szilágyi, Gy. Pokol, Effects of different anions upon the WO_3 morphology and structure, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 19 (2019) 498-501, doi: 10.1166/jnn.2019.15790 (IF 2018: 1,354, független idézők: -)
- [3] T. Nagyné-Kovács, G. Shahnazarova, I. E. Lukács, A. Szabó, K. Hernádi, T. Igricz, K. László, I. M. Szilágyi, Gy. Pokol, Ph effect in the hydrothermal preparation of Bi_2WO_6 nanostructures, *Materials* 12 (2019) 1728, doi: 10.3390/ma12111728 (IF 2018: 2,972, független idézők: -)
- [4] S. I. Boyadjiev, T. Nagy-Kovács, I. E. Lukács, I. M. Szilágyi, Photocatalytic properties of h-WO_3 nanoparticles obtained by annealing and h-WO_3 nanorods prepared by hydrothermal method, *AIP Conf. Proc.* 1722 (2015), 140003-1–140003-4, doi: 10.1063/1.4944193 (IF: -, független idézők: -)

Disszertációhoz részben kapcsolódó publikációk

- [5] T. Nagyné-Kovács, B. Mészáros, M. Molnár, M. Tolner, I. E. Lukács, I. M. Szilágyi, Gy. Pokol, Hydrothermal synthesis of Sr-doped hydroxyapatite and its antibacterial activity, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* (2019), doi: 10.3311/PPch.14062 (IF 2018: 1,382, független idézők: -)
- [6] T. Dudás, T. Nagyné Kovács, I. M. Szilágyi, F. Mester, Measuring the changes in the quantity of silver in silver-enabled textiles by a newly developed portable device, *AATCC Journal of Research* 6 (2019) 22-29, doi: 10.14504/ajr.6.4.4 (IF: -, független idézők: -)
- [7] T. Nagyné-Kovács, L. Studnicka, A. Kincses, G. Spengler, M. Molnár, M. Tolner, I. E. Lukács, I. M. Szilágyi, Gy. Pokol, Synthesis and characterization of Sr and Mg-doped hydroxyapatite by a simple precipitation method, *Ceramics International* 4 (2018) 22976-22982, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.096 (IF 2018: 3,450, független idézők: 1)
- [8] C. M. Vladut, S. Mihaiu, I. M. Szilágyi, T. Nagyné Kovács, I. Atkinson, O. C. Mocioiu, S. Petrescu, M. Zaharescu, Thermal investigations of the Sn–Zn–O gels obtained by sol–gel method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 136 (2018) 461–470, doi: 10.1007/s10973-018-7641-9 (IF 2018: 2,471, független idézők: -)
- [9] Ragács N., Nagyné Kovács T., Szilágyi I. M., Kerekes Zs., Hőszigetelők Termoanalitikai Vizsgálata Környezetszennyezés Szempontjából, *Védelem Tudomány*, 2018, 3 (2) 35-50 (IF: -, független idézők: -)
- [10] I. M. Szilágyi, T. Nagyné Kovács, D. Hunyadi, A. L. A. De Lucena, Thermal decomposition of ammonium molybdates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 124 (2016) 1013–1021, doi: 10.1007/s10973-015-5201-0 (IF 2016: 1,953, független idézők: 21)

8. Konferencia előadások és posztterek

Disszertációhoz kapcsolódó prezentációk

1. Nagyné Kovács Teodóra, Nanoszerkezetű volfrám-oxidok és volframátok hidrotermális előállítására, Oláh György Doktori Iskola XVI. Konferencia, 2019, Budapest (előadás)
2. Teodóra Nagyné Kovács, Levente Studnicka, Gubakhanim Shahnazarova, Imre Miklós Szilágyi, István Lukács, György Pokol, Preparation of photocatalytic tungsten and molybdenum oxides and tungstates by hydrothermal method, Spring Meeting of the European Materials Research Society, 2018, Strasbourg, Franciaország (poszter)
3. Nagyné Kovács Teodóra, Imre Miklós Szilágyi, István Lukács, György Pokol, Preparation of iron tungstate (FeWO_4) nanosheets by hydrothermal method, YUCOMAT, 2017, Herceg Novi, Montenegró (előadás)
4. Nagyné Kovács Teodóra, Imre Miklós Szilágyi, István Lukács, György Pokol, Preparation of iron tungstate (FeWO_4) nanosheets by hydrothermal method, Oláh György XIV. Oláh György Doktori Iskola PhD Konferencia, 2017, Budapest (poszter)
5. Nagyné Kovács Teodóra, Imre Miklós Szilágyi, István Lukács, György Pokol, Preparation of iron tungstate (FeWO_4) nanosheets by hydrothermal method, International Conference of Physical Chemistry, Romphyschem 16, 2016, Galati, Románia (előadás)
6. Kovács Teodóra, Vas-volframát (FeWO_4) nanolemezek előállítása hidrotermális eljárással, XXXVIII. Kémiai Előadói Napok, 2015, Szeged (előadás)
7. Kovács Teodóra, Vas-volframát (FeWO_4) nanolemezek előállítása hidrotermális eljárással, XXXII. OTDK Konferencia, Kémiai és Vegyipari Szekció, Pannon Egyetem Mérnöki Kar, 2015, Veszprém (előadás)
8. Kovács Teodóra, Vas-volframát (FeWO_4) nanolemezek előállítása hidrotermális eljárással, BME-VBK TDK konferencia, Anyagtudomány és Polimerkémia Szekció, 2014, Budapest, 2. helyezés (előadás)

Disszertációhoz részben kapcsolódó prezentációk

1. Teodóra Nagyné Kovács, Dávid Hunyadi, Alex Leandro Andrade De Lucena, Imre Miklós Szilágyi, Pokol György, Thermal decomposition of ammonium molybdates, ESTAC12, 2018, Brasov, Románia (poszter)
2. Nagyné Kovács Teodóra, Studnicka Levente, Spengler Gabriella, Pokol György, Szilágyi Imre Miklós, Stronciummal és magnéziummal adalékolt hidroxipatitok előállítása és vizsgálata, MKE Analitikai Napok, 2018, Balatonszemes (előadás)
3. Teodóra Nagyné Kovács, Dávid Hunyadi, Alex Leandro Andrade De Lucena, Imre Miklós Szilágyi, Thermal decomposition of ammonium molybdates, Oláh György XV. Oláh György Doktori Iskola PhD Konferencia, 2018, Budapest (poszter)
4. Nagyné Kovács Teodóra, Studnicka Levente, Spengler Gabriella, Pokol György, Szilágyi Imre Miklós, Stronciummal és magnéziummal adalékolt hidroxipatitok előállítása és vizsgálata, PhD hallgatók anyagtudományi napja XVII., 2017, Pannon Egyetem, Veszprém (előadás)

5. Nagyné Kovács Teodóra, Studnicka Levente, Spengler Gabriella, Pokol György, Szilágyi Imre Miklós, Stronciummal és magnéziummal adalékolt hidroxapatitok előállítása és vizsgálata, XL. Kémiai Előadói Napok, 2017, Szeged (előadás)
6. Teodóra Nagyné Kovács, Dávid Hunyadi, Alex Leandro Andrade de Lucena, Imre Miklós Szilágyi, György Pokol, Thermal decomposition of ammonium molybdates, 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference, 2017, Budapest (poszter)
7. Kovács Teodóra, Ammónium-molibdátok termikus bomlása, MKE Termoanalitikai Szeminárium, 2015, Pécs (előadás)

