

Köszönöm szépen a „Karbon alapú nanostruktúrák morfológiai jellemzése képelemzés segítségével” c. akadémiai doktori értekezésem bírálatára fordított időt és energiát. Az alábbiakban igyekszem tételesen válaszolni a bírálatban feltett kérdésekre, ill. megjegyzésekre. A válasz készítéséhez felhasznált szakirodalmakat felső index jelzi, és a pontos irodalmi hivatkozások az adott oldalon, a lábjegyzetekben szerepelnek. A válaszokban dőlt betűs szöveg jelzi az értekezésből származó idézeteket.

1. KÉRDÉS

Kérem, részletezze hogyan lehet HRTEM képek alapján nyert megbízható, fontos, statisztikailag robusztus adatokat felhasználni a korom, illetve a hozzá kapcsolódó aromás szénhidrogének rákkeltő hatásának tanulmányozására?

VÁLASZ

A bemutatott eljárásoknak nem célja sem a korom, sem az ahhoz kapcsolódó PAH vegyületek egészségre gyakorolt hatásának elemzése. A tiszta a karbon önmagában nem rákkeltő, ezért lehet széntablettát szedni. Ezzel ellentétben, a PAH-ok rákkeltő hatása régóta közismert.^{1,2}

A koromszerkezet számszerűsítése révén elvileg feltárhatók összefüggések a szerkezet és egyéb tulajdonságok, így akár a rákkeltő tulajdonság között. Szakirodalmi hivatkozások kapcsán feltételezhető, hogy a korom részecskék szerkezete (méret, morfológia, porozitás) befolyásolhatja a biológiai rendszerekbe történő PAH beépülést.^{3,4,5,6}

¹ Ki-Hyun Kim, Shamin Ara Jahan, Ehsanul Kabir, Richard J.C. Brown: A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International* 60 (2013) pp. 71-80

² Hussein I. Abdel-Shafy. and S.M. Mansou: A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* 25 (1), Pp. 107-123 (2016)

³ Bagley, S.T.; Baumgard, K.J.; Gratz, L.D.: Comparison of In-Mine and Laboratory-Generated Diesel Particulate matter, Biological Activity, and Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Levels. In: Proceedings--3rd Symposium on Respirable dusts in the mining Industries. SMME, Pittsburgh, 1990, pp. 61-70. R. L. Frantz and R.V. Ramani, Eds. Society for Mining Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton (1991).

⁴ Wallace, W.E.; Keane, M.J.; Hill, C.A.; et al.: Mutagenicity of Diesel Exhaust Particles and Oil Shale Particles Dispersed in Lecithin Surfactant. *J. Toxicol. Environ. Health*. 21: 63-171 (1987).

⁵ Crespi, C.L. ; Liber, H.L.; Behymer, T.D.; et al.: A Human Cell Line Sensitive to Mutation by Particle-Borne Chemicals. *Mutation Res.* 157:71-75 (1985).

⁶ Bolsaitis, P.; Feitelberg, A.S.; Dekermendjian, V; et al.: Assay of Mutation Induced in Human Lymphoblastoid Cells by Combustion-Generated Soot Particles. *Environ. Health Persp.* 96:239-243 (1991).

A dízelkorom ugyancsak közismerten rákkeltő.^{7,8,9} Ezt a tulajdonságot azonban alapvetően nem az alapszerkezetet felépítő karbonnak, hanem a felülethez kapcsolódó PAH-nak tulajdonítják.

A PAH-ok szerkezete nem számszerűsíthető HRTEM segítségével, mert ezek a szerves molekulák nem elég stabilak a nagy nagyításhoz szükséges elektronsugár alatt. A PAH-ok adszorbeálása nem a korom belső szerkezetétől, hanem a felületétől függ. A felület jellemzése az értekezés témakörén kívül eső, más műszeres technikával (pl. SEM) lehetséges.

2. KÉRDÉS

A jelölt kísérleti munkájánál több potenciális szerkezetvizsgáló eszköz közül leggyakrabban az atomi szintű felbontással bíró transzmissziós elektronmikroszkópiát (HRTEM) és a röntgen diffrakciós vizsgálatokat alkalmazta. Szolgálnak-e új eredményekkel ezen a területen más kísérleti módszerek, mint például a Raman spektroszkópia?

VÁLASZ

A kutatómunka 25 évvel ezelőtt kezdődött külföldi tanulmányaim alatt. akkor és ott a HRTEM technikát választottuk, mert a műszer rendelkezésre állt, jó felbontású, viszonylag könnyen értelmezhető képet adott és céljainknak megfelelt. Tekintettel arra, hogy a témának azóta komoly szakirodalma lett és a módszereken továbbra is látunk még fejleszteni valót, egyelőre nem volt okom új technikák után nézni.

A Raman spektroszkópia elsősorban a kémiai (molekuláris) szerkezet feltérképezése során hasznos. Ipari kormot több, mint 30 éve is elemeztek már Raman spektroszkópiával, de az eredmények nem vizualizálhatók a HRTEM képekhez hasonlíthatóan.¹⁰ A koromszerkezet és a reakcióképesség közti összefüggések feltérképezésénél Knauer és kutatócsoportja mutatta be, hogy miként egészíti ki egymást a két technika.¹¹ A legfrissebb szakkikkekben az derül ki, hogy a Raman spektroszkópia segítségével újabb részleteket tudhatunk meg a koromképződés korai állomásairól.¹²

A szerkezetvizsgálatra számos egyéb vizsgálati technika is elérhető. Ilyen pl. az NMR, UV-vis, FTIR spektroszkópia, csak néhány fontosat kiemelve. Mindegyiknek kiterjedt szakirodalma van a kormok, agy általánosan a karbonstruktúrák vizsgálata terén.

⁷ Mauderly, J.L.: Diesel Exhaust. In: Environmental Toxicants, Human Exposures and their Health Effects. M. Lippmann, Ed. Van-Norstrand Reinhold, New York (1992).

⁸ Mauderly, J.L.; Jones, R.K.; Griffith, W.C.; et al.: Diesel Exhaust Is a Pulmonary Carcinogen in Rats Exposed Chronically by Inhalation. *Fundam. Appl. Toxicol.* 9:208-221 (1987).

⁹ Kucukcelebi, A.; Mohamed, F.; Barnhart, M.I.: Scanning Electron Microscopy of Terminal Airways of Guinea Pigs Chronically Inhaling Diesel Exhaust. *Scanning Electron Microsc.* 4:1835-1850 (1984).

¹⁰ Terrence P. Mernagh, Ralph P. Cooney, Robert A. Johnson, Raman spectra of Graphon carbon black, *Carbon*, 22 (1), 1984, pp. 39-42,

¹¹ Markus Knauer, Manfred E. Schuster, Dangsheng Su, Robert Schlögl, Reinhard Niessner and Natalia P. Ivleva: Soot Structure and Reactivity Analysis by Raman Microspectroscopy, Temperature-Programmed Oxidation, and High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113 (50), pp 13871–13880

¹² Mario Commodo, Andrea D'Anna, Gianluigi De Falco, Rosanna Larciprete, Patrizia Minutolo, Illuminating the earliest stages of the soot formation by photoemission and Raman spectroscopy, *Combustion and Flame*, Volume 181, July 2017, Pages 188-197

3. KÉRDÉS

A jelölt új, szegmentáción alapuló képfeldolgozási algoritmust fejlesztett ki amorfnek tekinthető korom nano szintű morfológiája elemzésére. Az algoritmus lépései közül melyik pont vagy pontok kritikusak a megbízható és statisztikailag robusztus adatok elnyeréséhez

VÁLASZ

Kritikusnak tekinthető a 2. lépésben definiált zajszűrés, hiszen ez mindenképpen adatvesztéssel jár. A szűrés sávtartományát kell helyesen megválasztani annak érdekében, hogy szerkezeti információt ne veszítsünk. Értelemszerűen az algoritmus nevét adó „szegmentálás” is kritikus lépés. Ez az algoritmus 5. lépése (szegmentált maszkok előállítás). Megjegyzem azonban, hogy az algoritmus egyetlen lépése sem hagyható el a végeredmény sérülése nélkül.

4. KÉRDÉS

Hasonló kérdés a Gábor szűrők alkalmazására alapuló morfológia meghatározására szolgáló módszerrel kapcsolatban is. Melyik a kritikus algoritmus lépés?

VÁLASZ

Itt egyértelműen a szűrőkészlet helyes megválasztásán (3. lépés) múlik, hogy megkapjuk-e a szerkezeti paramétereket, illetve hogy a számításhoz milyen erőforrásokra és időre van szükség.

5. KÉRDÉS

Voltak-e szabadalmaztatva az új képelemző módszerek?

VÁLASZ

Nem, ez idáig fel sem merült.

6. KÉRDÉS

Kérem, írja le, függ-e és ha igen, hogyan a rácssíktávolság az alapanyag kémiai összetételétől.

VÁLASZ

Saját kísérleti eredményeim nem tartalmaznak elegendő információt a kérdés konkrét értékkel történő megválaszolásához, azonban különböző eredetű grafitokra vonatkozó 7.7 fejezet bemutatja, hogy a rácssík-távolság eloszlása enyhén különböző, továbbá az értekezésben hivatkozott szakirodalmi példák is arra engednek következtetni, hogy általában a szerkezet különbözik az alaptüzelőanyag kémiai összetételének különbözősége esetén..

A [32] szerint Braun és kollégái szabványos dízelolajjal üzemeltettek egy a publikációjukban részletesen specifikált dízelmotort és a keletkező kormot elemezték kis-szögű Röntgennel.¹³

A [33] szerint Sadezky és társai a Röntgen diffrakció mellett Raman spektroszkópiával vizsgáltak dízelkormot, ipari kormokat (carbon black), grafit elektródát, szintetikus grafitot és a Max Planck Institute által előállított hexa-benzo-coronene-t (HBC).¹⁴ A [34] szerint Alfe és kutatócsoportja metán lángban képződött kormot vizsgált, elsősorban kémiai összetételre vonatkozólag.¹⁵ A [35] szerint Aladekomo és Bragg kereskedelemben kapható természetes grafit minta szerkezetének változását vizsgálta maximum 90 órás golyós malomban történő őrlés hatására.¹⁶ Az irodalomban közölt mérések tehát nagyon szerteágazó mintákon történtek. Emiatt a különböző mértékű rácssíktávolság véleményem szerint az atomszerkezetek különbözőségének tulajdonítható (pl. a dízelkorm sokkal kevésbé rendezett és így a rácssík-távolság is nagyobb benne, mint a grafit hexagonális rácса esetén).

7. KÉRDÉS

Az utolsó években nagyon erős világméretű kutatás folyik polimer + grafén, kerámia + grafén kompozitokon. Lehetséges-e a kifejlesztett módszerek alkalmazása ezen a területen?

VÁLASZ

Elvben igen, mert a kifejlesztett módszerekkel általános módon lehet számszerűsíteni a szerkezetet. Tekintettel arra, hogy a grafén rétegek elhelyezkedésének, eloszlásának meghatározó szerepe lehet a kompozit fizikai tulajdonságaira, kifejezetten érdekes lenne számszerűsíteni a szerkezetet ilyen szempontból, illetve vizsgálni az összefüggéseket.

Ismételten köszönöm az összességében támogató és elismerő bírálatot és remélem, hogy a kérdéseket is meg tudtam válaszolni a fentiekben.

Miskolc, 2017. június 13.



Dr. Palotás Árpád Bence

¹³ A. Braun, F. E. Huggins, S. Seifert, J. Ilavsky, N. Shah, K. Kelly, A. Sarofim and G. Huffman, "Size-range analysis of diesel soot with ultra-small angle X-ray scattering" *Combustion and Flame*, 137 (1-2), pp. 63-72 (2004)

¹⁴ A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner and U. Pöschl, "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information" *Carbon*, 43 (8), pp. 1731-1742, (2005)

¹⁵ M. Alfe, B. Apicella, J.-N. Rozaud, A. Tregrossi and A. Ciajolo, "The effect of temperature on soot properties in premixed methane flames," *Combustion and Flame*, 157, pp.1959-1965, (2010)

¹⁶ J. B. Aladekomo and R. Bragg, "Structural transformations induced in graphite by grinding: analysis of 002 X-ray diffraction line profiles," *Carbon*, 28 (6), pp. 897-906, (1990)