

Köszönöm szépen a „Karbon alapú nanostruktúrák morfológiai jellemzése képelemzés segítségével” c. MTA doktori munkám 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.

KÉRDÉSEK

1. KÉRDÉS

A bevezető mondatokban (7. oldal) a következő állítás található: „A szerkezet révén lehetőség nyílik a korom előéletének feltárására, pl. bepillantást tesz lehetővé a tüzelőanyag összetételébe...”

Milyen tüzelőanyag összetételre gondol itt a jelölt, hiszen nem tárgyal a disszertációban elemi összetétel meghatározására alkalmas spektroszkópiai méréseket?

VÁLASZ

A megfogalmazás valóban nem volt egyértelmű. Összetétel alatt, a korom alapanyagául szolgáló tüzelőanyag molekuláris összetételét értettem. Képelemzéssel kimutatható a kémiai eredetű különbségek szerkezetre gyakorolt hatása, erre vonatkozott a Bírálók által vitatott 4. tézis is.

A disszertáció 7.7 alfejezete foglalkozik különböző kémiai eredetű (antracén, bifluorenyl és p-terphenyl) grafitok szerkezetének összehasonlításával. A fejezet demonstrálja nemcsak a képződött korom szerkezeti különbözőségét, hanem a Gábor szűrők alkalmazásának egyik nagy előnyét is, nevezetesen a disszertációban ismertetett „új” módszer robusztusságát is.

Spektroszkópiai vagy más kémiai összetétel-vizsgálatra megítélésem szerint nem volt szükség, hiszen ismertek voltak a kiinduló anyagok, a grafitizálás és a mintavétel körülményei, tehát a kémiai különbséget nem kellett igazolni.

A különböző anyagból készített grafit minták összehasonlító elemzését 1998-ban publikáltuk.¹

¹ Á. B. Palotás, L. C. Rainey, A. F. Sarofim, J. B. Vander Sande és R. C. Flagan, „Where did that soot come from? (Microstructural Analysis of Graphites),” *Chemtech*, 28 (7), pp. 24-30, 1998.) [60]

2. KÉRDÉS

A 3.1-es „Egészségre gyakorolt hatás” alfejezetben 11 hivatkozást említ, amelyekben részletezi a környezetben megjelenő korom részecskék negatív egészségügyi hatását. Kérem, hogy válaszában a jelölt fejtse ki bővebben a 12-es saját publikációban foglalt eredményeket (8. oldal) különös tekintettel az egészségügyi veszélyeztetettségére vonatkozó megállapításaira nézve.

VÁLASZ

A [12]-es publikációra kaptunk 11 független hivatkozást.²

A cikk írásakor már közismert volt – elsősorban állatkísérletek eredményei alapján – a bányavágatok levegőjében található dízelkorom karcinogén hatása.^{3,4,5} Többek között erre alapozva nyilvánította az Egyesült Államok Munkaegészségügyi és Biztonsági Hivatala a dízelmotorok kipufogó gázát potenciális veszélyforrásnak, és – bár a dolgozókra vonatkozó veszély számszerűsítése még nem történt meg – a a kipufogó gázoknak való kitettség minimalizálását rendelte el.⁶ A cikk írásakor a bányalevegőre vonatkozó amerikai szabvány a kormot a porral együtt szabályozta: megengedett aeroszol koncentráció a bányák levegőjében 2 mg/m³ volt, de már ismert volt az is, hogy az Egyesült Államok Bányabiztonsági és Egészségügyi Hivatala előzetes figyelmeztetésben jelezte, hogy önálló szabályozáson dolgoznak, melyben korlátozni kívánják a dízel részecskék (azaz a korom) kibocsátást, ill. a belélegezhető mennyiséget.⁷

A korom rákkeltő tulajdonságát elsősorban a tüzelés során képződő policiklikus aromás szénhidrogének (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH)-nek tulajdonítják, mert ezek könnyen adszorbeálódnak a nagy fajlagos felülettel rendelkező részecskéken.

Korábbi publikációk kapcsán feltételezhető volt, hogy a korom részecskék szerkezete (méret, morfológia, porozitás) befolyásolhatja a biológiai rendszerekbe történő PAH beépülést.^{8,9,10,11}

² L. C. Rainey, Á. B. Palotás, A. F. Sarofim és J. B. Vander Sande, „Application of High Resolution Electron Microscopy for the Characterization and Source Assignment of Diesel Particulates” *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 11 (7), pp. 777-781, (1996)

³ Mauderly, J.L.: Diesel Exhaust. In: Environmental Toxicants, Human Exposures and their Health Effects. M. Lippmann, Ed. Van-Norstrand Reinhold, New York (1992).

⁴ 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).

⁵ 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).

⁶ National Institute for Occupational Safety and Health: Carcinogenic Effects of Exposure to Diesel Exhaust. Current Intelligence Bull. 50.DHHS (NIOSH) Pub. No.88-116. NIOSH, Cincinnati, OH (1988).

⁷ U.S. Mine Safety and Health Administration. Department of Labor. Air Quality. Chemical Substances and Respiratory Protection Standards; Proposed Rules. Federal Register V.54, No.166, pp. 35760-35852 (1989).

⁸ 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).

⁹ 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).

¹⁰ 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).

¹¹ 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 publikáció az egészségügyi hatásokkal tehát csak közvetve foglalkozott. Fő cél a korom nano-szerkezetének számszerűsítése volt, a kibocsátó forrás utólagos azonosítása céljából.

3. KÉRDÉS

Milyen (korom, grafit, nanocső, grafén) származtatott anyagokon történtek az irodalomból bemutatott mérések, mire utal, vagy utalhat a különböző mértékű rácssík-távolság?

VÁLASZ

A 3.2.1 alfejezet [31]-es hivatkozása szerint Chen és társai különböző robbanóanyagokat használtak.¹² Konkrétan: TNT (trinitrotoluene), RDX (hexogen), NQ (nitroguanidine), NM (nitromethane), PETN (hatástalanított Tetryl és PBX8701) volt a robbanóanyag, melyből a robbantás során képződött fekete füstöt gyűjtötték be, majd abból több, egymást követő lépésben mosták és szárították ki a kormot és az ultrafinom gyémánt szemcséket. Ezeket tanulmányozták – többek között – Röntgen Fotoelektron Spektroszkópia (XPS), kis szögű Röntgen szórással, nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópia (HRTEM), Röntgen diffrakció (XRD), illetve Raman spektroszkópia felhasználásával.

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

A fentiekből látható, hogy az irodalomban közölt mérések nagyon szerteágazó mintákon történtek. A különböző mértékű rácstávolság véleményem szerint az atomszerkezetek különbözőségének tulajdonítható (pl. a dízelkorom sokkal kevésbé rendezett és így a rácstávolság is nagyobb benne, mint a grafit hexagonális rácsa esetén). A hasonló alapanyagból előállított korom különböző körülmények között (ld. hőmérséklet, O₂ koncentráció, ...) képződött a különböző kutatócsoportok kísérletei során, ennek megfelelően a szerkezet is különbözhet, az értekezés erre igyekszik rávilágítani.

¹² Chen, F. Huang and S. Yun, "Characterization of the condensed carbon in detonation soot" *Carbon*, 41 (11), pp. 2093-2099 (2003)

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)

4. KÉRDÉS

Kérem, mutassa be, hogy a saját vizsgálatainál, amelyekben a koromszerkezetet röntgen diffrakcióval azonosította (11. oldal, [39, 40, és 41]) milyen eredményekre jutott és ezek milyen mértékben hordoznak új információkat az ismert irodalmi munkákkal összehasonlításban?

VÁLASZ

A hivatkozott publikációkban bemutatott eredményekhez a méréseket az MTA Központi Kémiai Kutatóközpont (Sajó István) szolgáltatta. Az eredmények megerősítették a szakirodalomban ismerteket, ahhoz azonban nem adtak érdemi új információt, ez volt az egyik ok, amiért a kutatásnak ez az ága nem folytatódott. A publikációk első szerzője, Makó Renáta doktoranda volt, az én szerepem a doktori téma vezetése volt.

5. KÉRDÉS

Milyen típusú, felépítésű röntgen diffrakciós berendezéssel és milyen mérési beállítások mellett végezte a saját kísérleteket?

VÁLASZ

Jelen cikk vizsgálatai a MTA Kémiai Kutatóközpontjában az ezredfordulón található Philips PW 3710/PW1050 por röntgen diffrakciós berendezéssel, Cu K α sugárzással ($\lambda=0,1541862$ nm) történtek minden vizsgált korom minta esetében. A méréseket 0°.. 80° tartományban végezték.

Itt jegyzem meg, hogy sem a röntgen, sem az elektronmikroszkópos méréseket nem én végeztem. Az értekezésben bemutatott felvételek nem véletlenül hatnak professzionálisnak, azokat a kutatócsoportunkban dolgozó, több évtizedes tapasztalattal rendelkező kollégák készítették. Az MIT-n készült HRTEM felvételeket Lenore C. Rainey, a Sandia Nemzeti Laboratóriumnál pedig Nancy Yang készítette.

6. KÉRDÉS

A 3.2.2.-es alfejezet (12. oldal) saját eredményeihez kapcsolódóan: Milyen komplex optikai elemzéseket végzett el, mi volt a feltevés és mi a konklúzió?

VÁLASZ

A korom optikai vizsgálatait Cristopher R. Shaddix (a [20] publikáció első szerzője) végezte a Sandia National Laboratories (Livermore, CA, USA) eszközeivel.¹⁷ Célunk az volt, hogy összefüggéseket keressünk a különbözőképpen előállított korom szerkezete és az optikai tulajdonságok, pl. a fényelnyelő képesség között. Utóbbinak gyakorlati jelentősége van, hiszen a lángokban a korom koncentrációt, illetve a sugárzó hőt sokszor lézer alapú mérésekkel határozzák meg és amennyiben a korom optikai tulajdonságai jelentősen változnak, a mérési adatok értelmezéséhez szükség lehet a feltárni kívánt összefüggésekre.

Konklúzióként azt találtuk, hogy a nagyobb lángokban képződött korom rácssík távolsága is kicsit nagyobb, aminek oka valószínűleg a koromképződés helyének alacsonyabb hőmérsékletében

¹⁷ C. R. Shaddix, Á. B. Palotás, C. M. Megaridis, M. Y. Choi and N. Y. C. Yang, "Soot graphitic order in laminar diffusion flames and a large-scale JP-8 pool fire" *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 48 (17), pp. 3604-3614 (2005)

keresendő. Minthogy azonban a rácssík-távolság eloszlások minden minta esetében meglehetősen szélesek voltak, az optikai tulajdonságokban sem találtunk szignifikáns különbséget.

A kutatás eredményeihez az 5.2 alfejezetben bemutatott a szerkezetvizsgálatokkal járultam hozzá.

7. KÉRDÉS

Milyen optikai eljárást fejlesztettek ki [53, 54, 55], miben rejlik a fejlesztés újdonsága?

VÁLASZ

Az [53] cikk esetében koromrészecskéket követ az optical flow, emiatt csak világító (azaz kormozó) lángok esetében alkalmazható.¹⁸ A módszer lényege, hogy a turbulens mezőben áramló koromfelhőről alkotunk képeket nagy frekvenciával, és a vetített alakzatok látszólagos mozgásából számítjuk ki a lángsebességet, ill. annak térbeli eloszlását.

A sztereó cikkek^{19,20} esetében nem kormot követünk, hanem feketetest sugárzó szén szemcséket. Túlexponált sztereóképeket készítünk a repülő, világító szemcsékről. A képeken a szemcsék csíkokat húznak. Ezeket a csíkok gyakorlatilag a szemcsék által leírt utat jelölik az expozíciós idő alatt. A csíkok rekonstruálhatók 3D-ben, segítségükkel kiszámolhatók a 3D sebességvektorok, majd ezekből a 3D sebességmező és a szemcsék térbeli eloszlása a lángban.

8. KÉRDÉS

Az 1. ábra kapcsán: Milyen típusú, felépítésű transzmissziós elektronmikroszkóppal és milyen vizsgálati paraméterek mellett végezte a HRTEM méréseket?

VÁLASZ

A mérések a Massachusetts Institute of Technology (Cambridge, MA, USA) Elektronmikroszkóp Központjában készültek. A méréseket Akashi/TOPCON 002B típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal végeztük. A gyorsítófeszültség 200 keV volt, katódként LaB₆ szolgált. A korommintákat ultrahang segítségével diszpergáltuk etil alkoholban, majd a szuszpenzióból cseppentettünk a TEM hálóra, mely karbon „csipkével” bevont réz háló volt. (pl. LC200-Cu TEM grid covered with lacey carbon film by Electron Microscopy Sciences, USA).

A legtöbb kép 470 000, 720 000 és 940 000-es nagyításban készült. A méretvonalak/markerek irodai eszközökkel manuális utómunkálatok során kerültek a képekre. Emiatt csúszott be néhányszor olyan jellegű hiba az értekezésbe is, hogy a méretvonalak hiányoznak. Az analóg képek negatívjait egy VIDEK képdigitalizáló rendszer Kodak Megaplug 1400 típusú kamera segítségével digitalizáltuk és tároltuk 1024 x 1024 pixel méretű képként.

¹⁸ P. Tóth, Z. Zhan, Z. Fu, Á. B. Palotás, E. G. Eddings és T. A. Ring, „The potential of on-line optical flow measurement in the control and monitoring of pilot-scale oxy-coal flames” *Experiments in Fluids*, 55 (5), (2014)

¹⁹ P. Tóth, T. Draper, Á. B. Palotas, T. A. Ring és E. G. Eddings, „Three-dimensional combined pyrometric sizing and velocimetry of combusting coal particles I. Velocimetry” *Applied Optics*, 54 (13), pp. 4049-4060 (2015)

²⁰ P. Tóth, T. Draper, Á. B. Palotas, T. A. Ring és E. G. Eddings, „Three-dimensional combined pyrometric sizing and velocimetry of combusting coal particles II. Pyrometry” *Applied Optics*, 54 (15), pp. 4916-4926 (2015)

A szoftveres feldolgozást Semper 6P nevű (Synoptics Ltd., Cambridge, UK), speciálisan elektronmikroszkóp felvételek elemzésére fejlesztett környezetben végeztem el.

9. KÉRDÉS

A kifejlesztett módszer sem mentes a binarizációs eljárások szubjektivitásától és csak félkvantitatív jellemzők kinyerésére használható. Milyen fejlesztések vannak vagy láthatók ezen a tudományterületen és melyik az az előremutató megközelítés, amely használatával, jó, eséllyel kiküszöbölhető lenne a képelemzési módszertanok szubjektivitása?

VÁLASZ

Megítélésem szerint az értekezésben bemutatott (Gábor-szűrők alkalmazásán alapuló) módszer már nem tartalmaz a binarizációs eljárásokhoz hasonlítható szubjektivitást és mint ilyen, egyben az előremutató technikák közé sorolható. Ennél a módszernél már nemcsak a binarizáció hagyható el és lehet elemzést végezni közvetlenül a szürke árnyalatos képeken, de egy-egy képből nagyságrendekkel több információ nyerhető ki, mint a korábban használt módszerekkel. A robosztussággal együtt jár a statisztikai megbízhatóság növekedése is.

A területről általában: valódi áttörést hozhat a mesterséges intelligencia alkalmazása, pl. a mély tanulás (Deep Learning) elvét felhasználó algoritmusok fejlesztése. A napi gyakorlatba ezek a technikák még épp csak mostanában szivárognak be, korábban a (megfizethető) számítási kapacitások nem voltak elegendően gyorsak. Annak ellenére, hogy a mesterséges intelligencia alkalmazása, alkalmazása különösen nagy számítási igényrel jár, ma a hardver egyre kevésbé akadály. Szinte bárki számára reális lehetőség a grafikus kártyák processzorainak (GPU) kimagasló számítási sebessége, nem is beszélve a sokprocesszoros rendszerekről. Utóbbi esetben nemcsak a szuperszámítógépekre gondolok, de legalább ekkora potenciál van a mikroszámítógép (pl. Raspberry Pi) klaszterekben.

10. KÉRDÉS

A 3.3-as „Az égési folyamatok szerkezetmódosító hatása” alfejezetben említettekhez kapcsolódóan:

A jelölt a témakörhöz kapcsolatos saját munkája [23, 73], mennyiben erősíti, vagy kérdőjelezi meg a bemutatott irodalmi eredményeket.

VÁLASZ

A [23] és a [73] hivatkozás is megerősíti az irodalomból ismert tendenciákat, miszerint az oxidáció előrehaladtával a szerkezeti rendezettség növekszik, amit mutat pl. a rácssík-távolság csökkenése is.^{21,22,23,24}

²¹ J. Song, M. Alam, B. A.L. and U. Kim, “Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot,” *Combustion and Flame*, pp. 589-604 (2006)

²² R. Vander Wal, A. Yezerets, N. Currier, D. Kim and C. Wong, “HRTEM study of diesel soot collected from diesel particulate filters,” *Carbon*, vol. 45, pp. 70-77 (2007)

²³ M. Lapuerta, F. Martos and J. Herreros, “Effect of engine operating conditions on the size of primary particles composing diesel soot agglomerates,” *Journal of Aerosol Science*, 38 (4), pp. 455-466 (2007)

²⁴ M. Ruiz, R. Guzmán de Villoria, A. Millera, M. Alzueta and R. Bilbao, “Influence of the temperature on the properties of the soot formed from C₂H₂ pyrolysis,” *Chemical Engineering Journal*, 127 (1-3), pp. 1-9 (2007)

11. KÉRDÉS

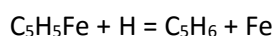
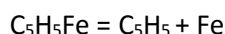
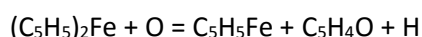
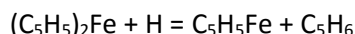
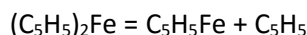
A 3.4-es „Koromkibocsátás csökkentése” alfejezetben jó lett volna bemutatni a szövegben is említett C1-C4, C5, és PAH mechanizmusok magyarázatát, kérem válaszában térjen erre ki. Az alfejezet végén (22. oldal) bemutatott saját eredményeire vonatkozó kérdés:

Milyen konklúzióra jutott a jelölt a helyettesítő üzemanyagok koromkibocsátó képességének és az adalékok koromcsökkentő hatásának vizsgálataiban? Milyen adalékot használt a kísérletekhez? Mi a számszerűsített adatok eredménye?

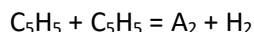
VÁLASZ

Bár a disszertációhoz kapcsolódó kutatómunka során a koromképződés mechanizmusaival részletesen nem foglalkoztam, a koromkibocsátás csökkentésének egyik módszere (a képződés gátlása) feltételezi a képződés lehetséges mechanizmusainak ismeretét.

C₁-C₄ mechanizmus alatt, az egy-négy karbon atomot tartalmazó szénhidrogén molekulák növekedést értettem. Feitelberg és kollégái gázkromatográfiás módszerrel határozták meg az egyes molekulák koncentrációit.²⁵ C₅ mechanizmus alatt az 5 karbon atomot tartalmazó molekulák létrejöttét, így pl. a ferrocén termikus bomlása során létrejövő cyclopentadienyl gyök képződését vizsgálták a következő reakció egyenletek szerint:²⁶



A „PAH mechanizmus” kifejezés a PAH-ok, illetve általánosan az aromás vegyületek és/vagy gyökök képződésére vonatkozott, pl.:



A helyettesítő tüzelőanyagok vizsgálata során a kísérleti munkát végeztem én, azaz a korompont meghatározást. Ehhez szabványos eszközök álltak rendelkezésre, és szabványban pontosan rögzített eljárást követtem. Tökéletes helyettesítő anyag esetén az egyes tulajdonságok is megegyeznek, és a koromkibocsátó képesség szempontjából sikerült elegendően jó helyettesítő tüzelőanyagot kifejleszteni.

A koromkibocsátást csökkentő adalékanyagként elsősorban organometallikus vegyületeket (ferrocén = (bis(cyclopentadienyl)iron - Fe(C₅H₅)₂), ruthenocene (bis(cyclopentadienyl)ruthenium - Ru(C₅H₅)₂), iron naphthenate és MMT (Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl - CH₃C₅H₄Mn(CO)₃) vizsgáltunk, különböző koncentrációkban standard JP-8 repülőgéphajtómű üzemanyagban. Légköri nyomáson végzett korompont vizsgálatok során a ferrocén bizonyult a leghatékonyabbnak a koromkibocsátás csökkentése szempontjából. A Ruténium tartalmú variáns hatékonysága kisebb, míg a vas-naftanát és az MMT hatása minimális volt. Ejtőcsöves kemencében ugyanakkor, mind a négy adalék nagyon hatékony volt, különösen légfelesleg esetén, ekkor 90-95% hatékonyságot is el tudunk érni.

²⁵ A. S. Feitelberg, J. P. Longwell és A. F. Sarofim, „Metal Enhanced Soot and PAH Formation,” *Combustion and Flame*, 92, pp. 241-253. (1993)

²⁶ T. Hirasawa, C.-J. Sung, Z. Yang, A. Joshi és H. Wang, „Effect of Ferrocene Addition on Sooting Limits in Laminar Premixed Ethylene-Oxygen-Argon Flames,” *Combustion and Flame*, 139, pp. 288-299 (2004)

12. KÉRDÉS

Az 5. ábrához kapcsolódóan: Rendelkezésre áll esetleg olyan TEM felvétel, amelyeken a különböző mintavételi helyeken vett mintákat azonos nagyításban hasonlítja össze?

VÁLASZ

A kérés teljesen jogos, a disszertációba sajnos nem került be a vonatkozó publikáció²⁷ végső ábra anyaga, ahol a nagyítások megegyeznek egy-egy ábracsoporton belül. A vonatkozó képek az alábbiak:

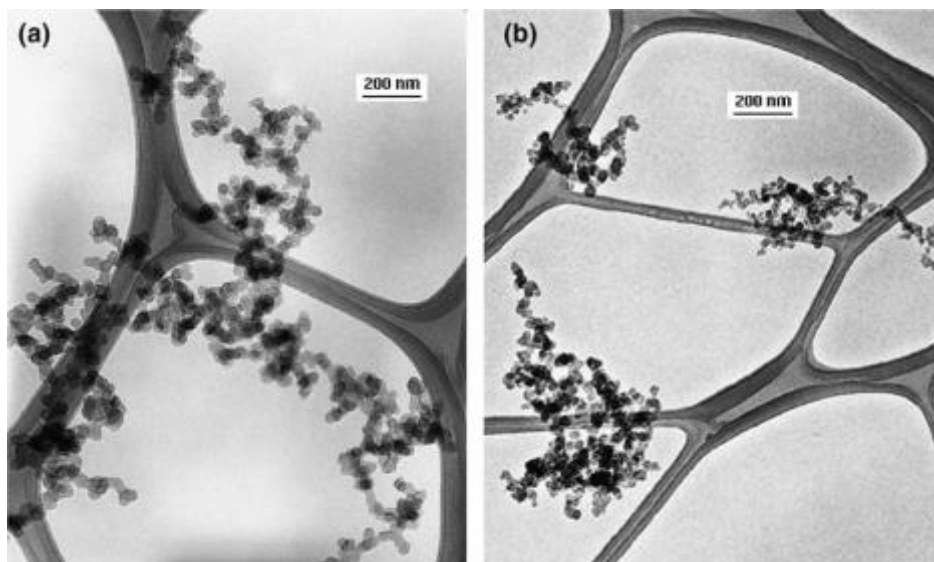


Fig. 4. TEM images on lacey grids of soot collected at $H = 110$ mm (left image) and at $H = 210$ mm (right image) from Flame 1. The magnification is 50,000 $\times$.

²⁷ C. R. Shaddix, Á. B. Palotás, C. M. Megaridis, M. Y. Choi and N. Y. C. Yang, "Soot graphitic order in laminar diffusion flames and a large-scale JP-8 pool fire" *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 48 (17), pp. 3604-3614 (2005)

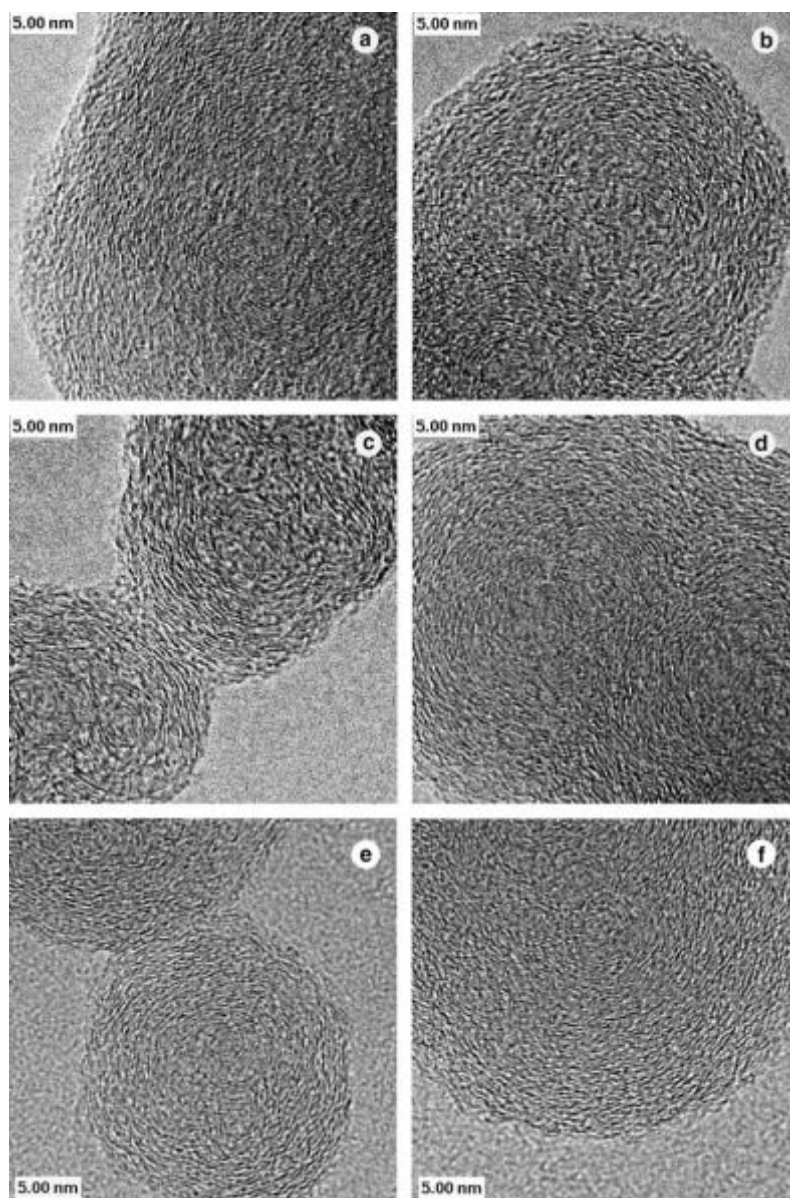


Fig. 6. High-resolution TEM images (magnification of 1,800,000 $\times$) from different sampling locations and flames: (a) Flame 1, H = 50 mm; (b) Flame 1, H = 110 mm; (c) Flame 1, H = 210 mm; (d) Flame 2, post-flame; and (e) and (f) Flame 3.

13. KÉRDÉS

Kérem, válaszában értelmezze a következő állítást: „A nagyobb etilén lángból 70 mm magasságban befogott koromrészecskék újonnan létrejöttek tűntek...”? A többi mintavétel esetében ez nem így van?

VÁLASZ

Az értekezés 3. ábrája mutatja a koromképződés fázisait. Eszerint a „fiatal” koromrészecskék eleinte felületi reakciók során növekednek, majd az eredetileg önálló részecskék agglomerálódni kezdenek és fürtök alakulnak ki. Önálló, közel gömb alakú részecskéket csak ennél a mintavételnél sikerült nagy számban megfigyelnünk. Az égőtől távolodva (pl. 110 mm) már elég „idősek” a részecskéink ahhoz, hogy az agglomerálódás, vagy az oxidáció hatása legyen a mérvadó.

14. KÉRDÉS

37. oldal: „...Miután az oxidáció túlnyomórészt befejeződött, a gáz hőmérséklete jelentősen csökken és tovább rendeződés már nem tapasztalható...” Milyen értékről, meddig csökken a hőmérséklet?

„... Ennek oka, hogy az alacsony hőmérséklet miatt a lamináris láng koromképződése megnő. A tartálytűz esetében a JP-8 tüzelőanyag nagy koromképző hajlama miatt a koromképződés az etilén lángra jellemzőnél alacsonyabb hőmérsékleten is megfigyelhető...” Milyen hőmérsékletekről van szó?

VÁLASZ

Konkrét hőmérsékletet nem mértünk ezeknél a kísérleteknél, de nyilvánvaló, hogy az oxidáció során szabadul fel a tüzelőanyag kémiaiilag kötött energiája és a reakciók lezajlása után a hőközlés megszűnik, az égéstermékek hűlni kezdenek.

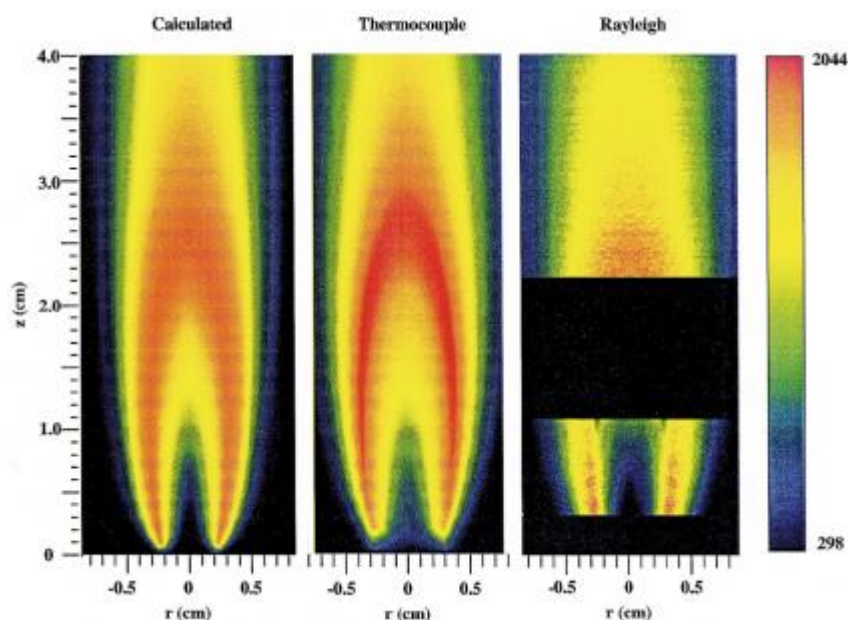


Fig. 2. Temperature isotherms (K) for the model (left), thermocouple (center), and Rayleigh scattering (right) measurements.²⁸

Diffúz etilén láng elméleti adiabatikus lánghőmérséklete (levegővel történő égetés esetén) 2616 K. A gyakorlatban a környezet hűtőhatása, a tökéletlen keveredés stb. miatt csak alacsonyabb hőmérséklet érhető el. A szakirodalom sok mérési eredményt közöl, pl. a fenti ábra középső képén a tartomány kb. 1500 K és 2044 K közötti. Az alsó határ különösen nehezen definiálható a lánghatárok bizonytalansága miatt.

²⁸ C.S. McNeally et al.: “Computational and experimental study of soot formation in a coflow, laminar ethylene diffusion flame”, 27th Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, pp. 1497-1505, (1998)

15. KÉRDÉS

A 38. oldalon: „...Kimutattuk a rácssík-távolság enyhe csökkenését, amint a korom átvonul a növekedési régióból a nagyhőmérsékletű oxidációs zónába...”

Mennyi a növekedési régió hőmérséklete és mennyi a nagyhőmérsékletű oxidációs zóna hőmérséklete?

VÁLASZ

A zónák nem határolhatók el egymástól fizikailag egzakt módon. A zónahatárokon a hőmérséklet pontos mérése is komoly kihívást jelent.

Általánosságban elmondható, hogy etilén láng esetén az oxidációs zóna hőmérséklete kb. 2000 K feletti, míg a lánggyökénél, a növekedési zóna hőmérséklete 1800 K alatti.

16. KÉRDÉS

Nem teljesen érthető a 7.7-es és a 7.7.1-es alfejezetekben a minta preparáció, ezért kérem a jelöltet, hogy válaszában térjen ki arra, hogyan mérhetett ugyanazokon a mintákon, mint más kutatók az irodalomban évekkorábban közölt cikkben (1987- P. Buseck et al.)? A kutatók által közölt felvételeket használta fel a vizsgálataihoz?

VÁLASZ

Igen, a Bíráló feltételezése helyes. Az értekezés 66. oldalán a következő szerepel:

„Ezeket az anyagokat – az anthracene grafit kivételével – Buseck és társai már vizsgálta röntgen diffrakcióval [128]. Vizsgálataim eredményinek igazolására a Buseck és munkatársainak eredményeit használom fel.”²⁹

Az eredeti elektronmikroszkópos felvételeket még 1995-ben kaptuk meg, akkori témavezetőm Adel F. Sarofim és Peter Buseck személyes ismeretsége kapcsán. A grafit mintákra ezúttal fizikailag nem volt szükség, mert célunk a képfeldolgozási módszer validálása volt a korábbi felvételek újbóli (majd később egy másik módszerhez ismételten történt) felhasználása révén.

²⁹ P. Buseck, H. Bo-Jun and L. Keller, "Electron Microscope investigation of the Structures of Annealed Carbons" *Energy and Fuel*, 1, pp. 105-110, (1987)

MEGJEGYZÉSEK, ÉSZREVÉTELEK

1. MEGJEGYZÉS

A [62]-es hivatkozás a 14. oldalon, mint Yehliu és munkatársai munkáját mutatja be (valószínűleg ez a helyes), addig a 16. oldalon a [62]-es hivatkozást saját munkájaként idézi.

VÁLASZ

A 16. oldal alján a következő mondat szerepel:

„A képfeldolgozó és elemzési módszereket, amelyekkel a korom HRTEM felvételeiből szerkezeti információt nyerünk ki, a 90-es évek közepétől dolgoztuk ki és alkalmaztuk ([16], [21], [61], [62]).”

A többes szám első személy itt különböző kutató csoportokra, köztük arra is, melyben én dolgoztam, vonatkozik. A 4 hivatkozásból én csak a [61]-esnek voltam egyik társszerzője. A számítógépi elemzésekre alapozott HRTEM képek elemzésének ekkor volt a hőskora, egyike lehettem az elsőeknek, aki ezzel a területtel foglalkozott. A. [62]-es hivatkozás valóban Yehliu és társainak munkájára utal, itt nem történt elírás.

2. MEGJEGYZÉS

Fontos lett volna a markerek olvasható feltüntetése az 5. ábrán, 6d. ábrán és a 7a. ábrán is

VÁLASZ

Igen, itt hiba csúszott a szerkesztésbe, mint a 12. kérdésre adott válasznál is szerepel. A válaszban közölt helyes képek tartalmazzák a markereket.

3. MEGJEGYZÉS

A 8a. ábrán és a 9a. ábrán látható a marker jele, de sajnos felirat, mértékegység nem látható.

VÁLASZ

Igen, szerencsésebb lett volna az ábrát a méretet mutató jellel ellátni, bár a mondandó független a konkrét méretektől.

4. MEGJEGYZÉS

A 73. oldal alján elírás található, helyesen: „A 29. ábrán láthatók a mérések eredményei”

VÁLASZ

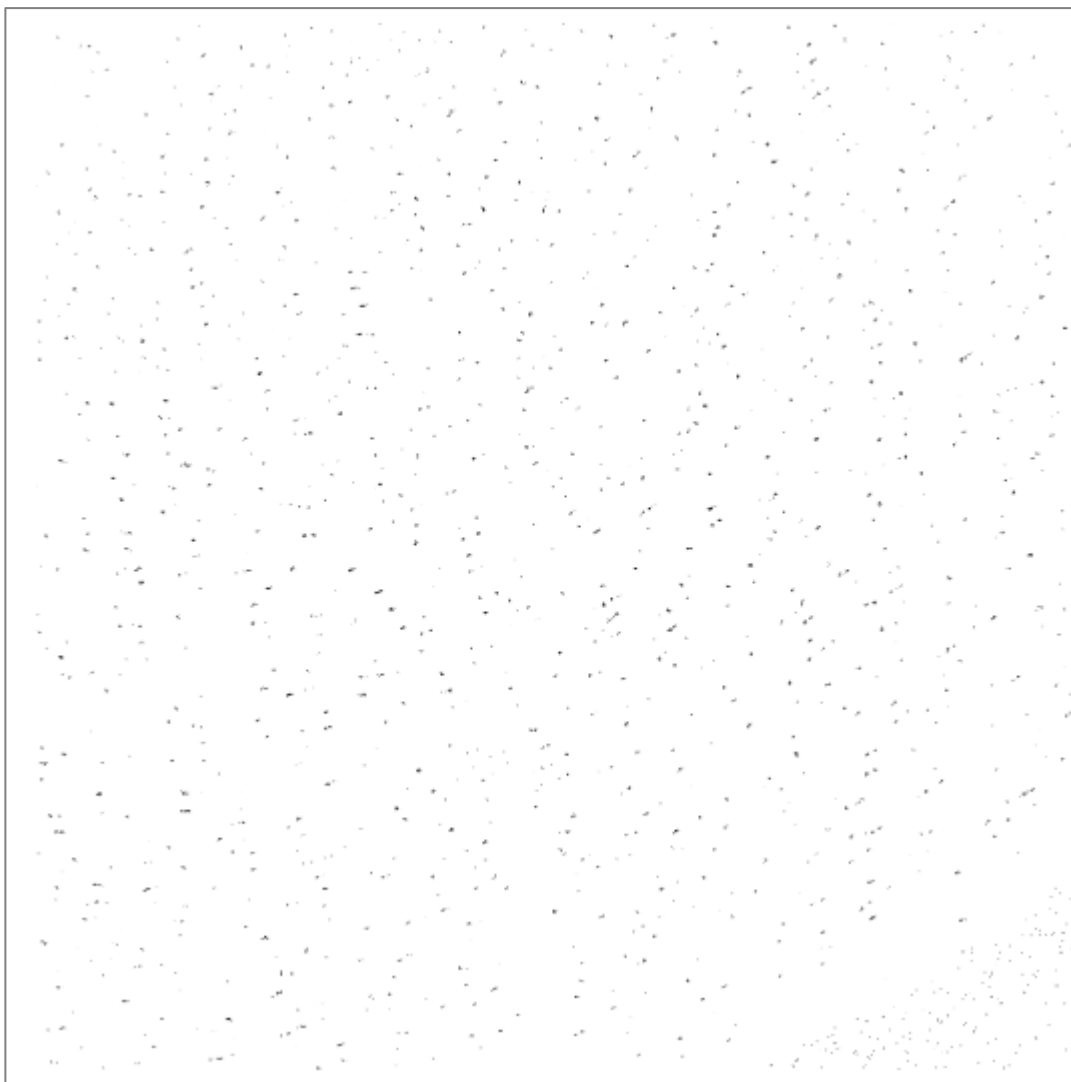
Köszönöm az észrevételt, valóban így helyes, az értekezésben ez szerkesztési hiba miatt szerepel rosszul.

5. MEGJEGYZÉS

A 31c. ábra lemaradt a nyomtatásban, viszont a 34. és 35. ábrán látható, hogy a HRTEM felvételek elemzésekor érdemes a kontrasztot növelni.

VÁLASZ

A nyomtatásban valóban üresnek tűnik az ábra, valójában azonban van rajta képi információ. Felnagyítva a következő látszik (31. c. ábra):



Az emberi szem a képet szinte teljesen információmentesnek látja, erre vonatkozólag tettem is utalást a 80. oldalon, a következők szerint:

„Tekintettel arra, hogy a harmadik esetben (lokális hisztogramkiegyenlítés után) sikerült a legtöbb grafénréteget azonosítani, ezért minden HRTEM kép elemzésekor célszerű a kontrasztot ezzel a módszerrel növelni. Érdekes ugyanakkor, hogy ez a fajta kontraszt kiemelés az emberi szem számára nem természetes. Mindez elsősorban a kis (30 x 30 px) ablakméretnek tulajdonítható. (ld. 31. c) ábra)”

A DISSZERTÁCIÓ TÉZISEI

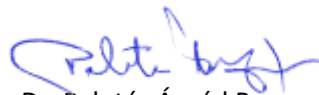
A negyedik tézist önálló tézisként nem fogadja el a Bíráló, mert a disszertáció nem tartalmaz bizonyító erejű kémiai összetételre vonatkozó méréseket.

VÁLASZ

A vitatott tézisponttal kapcsolatos véleményemet az 1. kérdésre adott válaszomban igyekeztem megadni.

Összegzésként ismételtelen köszönöm a jobbító szándékú kritikai megjegyzéseket és remélem, hogy a nyitott kérdéseket is meg tudtam válaszolni a fentiekben.

Miskolc, 2017. június 6.



Dr. Palotás Árpád Bence