

Bírálat

Palotás Árpád Bence

„Karbon alapú nanostruktúrák morfológiai jellemzése képelemzés segítségével”

MTA doktori munkájáról

Palotás Árpád Bence MTA doktori munkájában az általa korábban kidolgozott nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia és számítógépes képelemzés összekapcsolásán alapuló koromszerkezetet számszerűsítő módszer továbbfejlesztését mutatja be és több analitikai lépésen keresztül elemzi a továbbfejlesztett módszer gyakorlati alkalmazhatóságát.

Palotás Árpád Bence kutatómunkájának célja az égés során keletkező korom szerkezetének feltárása, jellemzése és a mérési eredmények alapján a légköri szennyező forrásának azonosítása. A kutatási téma kiemelt környezetvédelmi és egészségügyi fontossággal bír, mivel a kidolgozott algoritmus alapján leírt és beazonosított koromszerkezet konkrét légköri kibocsátás-csökkentés, illetve egészségügyi hatású beavatkozásokat is eredményezhet.

A doktori értekezés összesen 97 oldal terjedelmű, 5 táblázatot, 35 szövegbe ágyazott ábrát, ezek között több elektronmikroszkópos felvételt, algoritmussal elemzett ábrát tartalmazó - melyek mind segítik a dolgozatban foglaltak értelmezését - jól tagolt, gondosan szerkesztett munka. A disszertációban elírásokat, helytelen fogalmazást alig találni. Néha előfordul, talán fordításból történt elírás, de ez kivételnek számít, például a 17. oldalon: „...Ebben a lépésben a megjelölt bináris karbonsíkokat tovább dolgozzuk fel...”.

A tartalomjegyzék után egy rövid bevezetővel folytatódik a dolgozat, melyet egy oldalas „Célkitűzések” fejezet követ. A jelölt a HRTEM képekből fizikailag tartalmas, statisztikailag robusztus adatok kinyerését célozza meg, a következő kérdésekre keresi a választ:

- Milyen módszerrel lehet a már kifejlesztett és publikált szerkezeti deskriptorokat egyesíteni és hogyan lehet a szerkezeti paramétereket a lehető legpontosabban mérni?
- Milyen módon lehet az általa korábban fejlesztett algoritmus szolgáltatja adatmennyiségnél nagyságrendekkel több adatra épülő, robusztus képelemző módszert fejleszteni?
- Létezik-e olyan módszer, ami figyelmen kívül hagyja a kép bizonytalan, (határozott struktúrával nem rendelkező) részeit? Lehet-e hibátűrő (pl. a képzajra érzéketlen) algoritmust implementálni?
- Kimutatható-e képelemzéssel a karbon-szerkezetek alapanyagától való függése?
- Hogyan változik a korom nanoszerkezete lamináris diffúzió lángban?
- Kimutatható-e függés a láng méretétől?

A kidolgozott algoritmus tesztelésének a jelölt által tervezett lépései:

- Validálás pontosan ismert geometriájú szintetikus generált képekkel,
- Összehasonlítás korábban már vizsgált – jól számszerűsíthető – grafit minták elemzésének eredményeivel.

A módszer használhatóságát demonstrálni kívánja nehezen kvantifikálható amorf korommintákon is.

A 12 oldalas „Szakirodalmi előzmények” fejezetben olvashatjuk a téma irodalmi vonatkozásait. 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...”. Ezzel az állítással kapcsolatos **kérdésem** a következő:

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

A „Szakirodalmi előzmények” fejezetben összesen 89 irodalmi hivatkozást sorol fel a jelölt, köztük a saját megjelent publikációkat is. A hivatkozott publikációk mind a disszertáció témájával kapcsolatosak, a jelölt jártasságát bizonyítják a szakirodalomban. A jelölt 7 függő bekezdésben kiemeli a saját eredményeit az adott fejezetre vonatkozóan és ezekben nagy általánosságban számol be az adott fejezethez kötődő eredményeiről.

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 veszélyeztetettségre vonatkozó megállapításaira nézve.

A 3.2-es „A korom szerkezetének jellemzése” alfejezetben további 16 hivatkozást felhasználva mutatja be a korom nano-szerkezetek kristályos rendezettségének állapotait, úgymint a kis-terjedelmű rendezettséget mutató „kötegeket”, grafén rétegek „hagyma-szerű” szerkezetét vagy nagyobb párhuzamossággal rendelkező grafitos rendezettséget. Több potenciális szerkezetvizsgálati eszköz közül az atomi szintű felbontással bíró transzmissziós elektronmikroszkópiát (HRTEM) említi a jelölt, mint a korom szerkezetének jellemzésére alkalmas metodikát és eszközt.

A 3.2.1 alfejezetben a röntgen diffrakciós vizsgálatokról olvashatunk, mint a rácssík-távolság mérésének legelterjedtebben használatos módszeréről. 8 irodalmi munka eredményeit ismerjük itt meg, és pedig felsorolásra kerül hét rácssík-távolság érték, amit korábban a szerzők röntgen diffrakció segítségével állapítottak meg. Az irodalmi értékek ismertetésénél jó lett volna legalább tényszerűen utalni a mérések és az eredmények háttérére, ezzel kapcsolatos ***kérdéseim***:

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

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 ismertett irodalmi munkákkal összehasonlításban?

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

A 3.2.2-es alfejezet a „Koromvizsgálat optikai módszerekkel” több olyan módszert ismertet, mint például a korom-aggregátumok fényszórásának vizsgálata Rayleigh-Debye-Gans polidiszperz fraktál aggregát elmélet segítségével vagy mágneses és elektromos dipól módszerekkel (12. oldal). A saját eredmények részletes bemutatása itt is hiányzik, annyit lehet megtudni, hogy a korom optikai tulajdonságának és szerkezetvizsgálatának komplex elemzését végezte el a jelölt, ehhez kapcsolódó ***kérdéseim***:

Milyen komplex optikai elemzéseket végzett el, mi volt a feltevés és mi a konklúzió?

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

A 3.2.3-as „Transzmissziós elektronmikroszkóppal végzett vizsgálatok” alfejezetben bemutatásra kerül a korom „hagymaszerű” szerkezete HRTEM felvételen és bináris képen. A

nagyfelbontású HRTEM felvételen a grafén rétegek sötét vagy világos lineáris mintaként jelennek meg. A disszertációban egyébként több mint 20 HRTEM felvétel szerepel, hiszen az atomi felbontású felvételek digitális feldolgozása és képelemzéssel való értékelése a dolgozat célja ezért véleményem szerint indokolt lett volna a HRTEM mikroszkópos vizsgálat, mintakészítés körültekintőbb és részletesebb leírása. Kiváló, jó minőségű nagyfelbontású HRTEM felvétel (1. ábra) készült a korom szerkezetéről ezzel kapcsolatos **kérdésem** az alábbi:

Milyen típusú, felépítésű transzmissziós elektronmikroszkóppal és milyen vizsgálati paraméterek mellett végezte a HRTEM méréseket?

A 3.2.4-es pontban „A korom szerkezet számszerűsítése képelemzés alkalmazásával” alfejezetben egy nagyon részletes és jól követhető áttekintést kapunk a HRTEM alapú képelemzés előnyeiről és a leírásban a módszer hátrányairól is értesülünk. A jelölt leírja, hogy a módszer előnye az atomi szintű felbontású képek digitális elemzéséből kinyert sokrétű információ, viszont mindenképpen nehézségeket okoz a kiértékelésben a két dimenziós vetületi jelleg, a képfeldolgozó és elemzési módszerek szubjektív jellege (18. oldal). Néhány elírás itt is található, például a [62]-es hivatkozást a 14. oldalon, mint a Yehliu és munkatársai munkáját mutatja be (valószínűleg ez a helyes), addig a 16. oldalon a [62]-es hivatkozást saját munkájaként idézi. A „karbonsík” definíciója 13. oldalon már szerepelt, de a 16. oldalon újra bevezetésre kerül. Ebben az alfejezetben a jelölt ismerteti a képelemző eljárásra vonatkozó közelmúltban történt fejlesztéseiket, amelyek alkalmazásával az ívelt grafén rétegek közötti távolságok is mérhetővé válnak. Azonban a kifejlesztett módszer sem mentes a binarizációs eljárások szubjektivitásától és csak félkvantitatív jellemzők kinyerésére használható, ezzel kapcsolatos **kérdésem**:

Milyen fejlesztések vannak vagy láthatók ezen a tudományterületen és melyik az az előremutató megközelítés, amely használatával, jó eséllyel kiküszöbölhető lenne a képelemzési módszertanok szubjektivitása?

A 3.3-as „Az égési folyamatok szerkezetmódosító hatása” alfejezetben a jelölt kitér arra az irodalomban közölt megfigyelésre, amely szerint a dízelmotorokban a korom oxidációs mértéke motoronként, üzemeltetési paraméterektől függően változik és az oxidáció hatására a karbon atomok a termodinamikailag stabilabb grafitos rácsba rendeződnek. A **kérdésem** a következő:

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

Részletes irodalmi összefoglalást tartalmaz - 14 irodalmi munka eredményeinek bemutatásával - a 3.4-es „Koromkibocsátás csökkentése” alfejezet, melyben nyilvánvaló az üzemanyag adalékok (ferrocén, MMT) alkalmazásának előnye a füstgáz kezelésével szemben, még akkor is, ha az újabb kutatási eredmények azt mutatják, hogy a ferrocén adalék koromképződés csökkentő hatása az égési körülményektől (hőmérséklet, oxigéntartalom) nagyban függ. Az alfejezetben jó lett volna bemutatni a szövegben is említett C1-C4, C5 és PAH mechanizmusok magyarázatát, **kérem** válaszában térjen erre ki. Az alfejezet végén található függő részben (22. oldal) bemutatott saját eredményeire vonatkozó **kérdésem**:

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

A szerző a 4-es fejezetben, 8 oldalban, 13 hivatkozást felhasználva mutatja be a képjellemzőket felismerő algoritmusokat. Ilyen képjellemzők a folt felismerő, sarok felismerő

vagy az él felismerő algoritmusok. Az algoritmusok bemutatásánál helyesen hivatkozik az algoritmusokat leíró operátorok irodalmi előzményeire és bár nem használ folyamatos számozást a képletek leírásánál az egyes operátorok kifejtése így is jól követhető.

Az 5-ös fejezetben a „Korommorfológiai vizsgálatok” bemutatásával foglalkozik a szerző. Az 5.1.-es alfejezet a kutatás előzményeivel foglalkozik a következőkben az 5.2-es alfejezetben a módszer konkrét alkalmazhatóságát mutatja be. A koromszerkezet, rácssík-távolság meghatározását lamináris diffúz lángban és turbulens kerozin lángban végezte a jelölt. Azt is megtudjuk, hogy az optikai jellemzők, pl az emisszivitás és a lángban mért koromkoncentráció ismeretében a láng sugárzó képességének meghatározásával is foglalkozott a jelölt, de az említett optikai méréseket nem találtam a dolgozatban. Az 5. ábrán látható TEM felvételeken láthatók a Santoro „S” lángból vett korom minták. A felvétellel kapcsolatos kérdésem:

Rendelkezésre áll esetleg olyan TEM felvétel, amelyeken a különböző mintavételi helyeken vett mintákat azonos nagyításban hasonlíttja össze?

Ez nagyban segítené alátámasztani a 36. oldalon megfogalmazott konklúziókat is: „...a szemcsék szőlőfürtszerű agglomerációja pedig a korom nyomvonala mentén növekszik...”. Fontos lett volna a markerek olvasható feltüntetése az 5. ábrán, 6d. ábrán és a 7a. ábrán is.

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

Az alfejezetben többször előfordul a mintavétel helyére utaló hőmérsékletre való hivatkozás a korom szerkezeti jellemzőinek megállapításakor, de ennek ellenére sehol sem szerepel pontos hőmérsékleti adat, holott a láng magasságában lényeges hőmérséklet különbség állhat fenn. Ilyen szöveges részek például 37. oldalon: „...Miután az oxidáció túlnyomórészt befejeződött, a gáz hőmérséklete jelentősen csökken és további rendeződés már nem tapasztalható...”.

Kérdésem: Milyen értékről meddig csökken a hőmérséklet? 38. oldalon: „...Ennek oka, hogy az alacsony hőmérséklet miatt a lamináris láng koromképződése megnő. A tartálytűz esetében a JP-8 üzemanyag nagy koromképző hajlama miatt a koromképződés az etilén lángra jellemzőnél alacsonyabb hőmérsékleten is megfigyelhető...” ***Kérdésem: Milyen hőmérsékletekről van szó?*** 38. oldalon: „...Kimutattuk a rácssík-távolság enyhe csökkenését, amint a korom átvonul a növekedési régióból a nagyhőmérsékletű oxidációs zónába...”

Kérdésem: Mennyi a növekedési régió hőmérséklete és mennyi a nagyhőmérsékletű oxidációs zóna hőmérséklete? 38. oldalon az utolsó mondat szerintem pontosításra szorul: „...Nagyobb égő átmérőjű, instabil diffúz láng, illetve egy nagy JP-8..., hogy nagyobb égő átmérőjű lángokban a rácssík-távolság nagyobb...”.

A 6. fejezet a módszer továbbfejlesztési lehetőségeiről szól. A továbbfejlesztés felöleli az objektumszám növelését, a geometriai paraméterek szórásának csökkentését, a sorozatok binarizációját, detektálását és a mérések egy alkalmazásba való implementálását. Az új algoritmus tartalmazza a szkeletonizációt, zajszűrő algoritmus és binarizációs műveleteket, amiket a 8. és 9. ábrán demonstrál a jelölt. A 8a. és 9a. ábrán látható a marker jele, de sajnos felirat, mértékegység nem látható. A 44. oldalon bevezetésre kerül az ujjlenyomat felismerő algoritmus és ennek előnyei a 13. és 14. ábrán. A 15. ábrán szerintem egy többfalú karbon nanocsőre nagyon emlékeztető, a szerzői magyarázat szerint grafitizált korom minta látható, amely viszont a jól elkülöníthető karbon lemezek miatt nagyon alkalmas a bemutatott algoritmusok demonstrálására.

A „Gábor –szűrők alkalmazása” fejezetben 33 oldalon tárgyalja a szerző az új fejlesztéseket. Ennek érdekében a 7.1.-es alfejezetben újabb célkitűzéseket fogalmaz meg, amelyek röviden a következők: egyetlen TEM felvételtől a lehető legtöbb szerkezeti adat kinyerése, csak a megbízható képrészek feldolgozása, a szerkezeti paraméterek lehető legpontosabb mérése, a szubjektíven választott képfeldolgozási paraméterek számának csökkentése és hibajavítás végzése. Az említett célkitűzések eléréséhez a szerző a Gábor-szűrőket implementálja, ismerteti, demonstrálja és validálja az algoritmust először mesterségesen generált szerkezetek elemzésével. *Nem teljesen érthető számomra 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 évekkal korábban közölt cikkben (1987-P. Buseck et al)? A kutatók által közölt felvételeket használta fel vizsgálataihhoz?*

A 7.7.2-es alfejezetben a grafit szerkezetek összehasonlító elemzése Gábor-szűrők használatával lényegében hasonló eredményt hozott, tehát ugyanolyan réteg-távolság érték eloszlást eredményezett, mint a korábbi algoritmus, amit 1998-ban publikált a szerző. A fejlesztés eredménye a becslés pontosságában és robusztusságában van, ahogy a 28. ábra mutatja.

A 7.8-as „Gábor szűrők használata amorfnakom vizsgálatára” alfejezetben a szerző a módszer alkalmazhatóságát amorfnakomra is bizonyítja. A 73. oldal alján elírás található, helyesen: „A 29. ábrán láthatók a mérések eredményei.” Megfigyelhető, hogy az új algoritmus lényegesen nagyobb megbízhatóságú valószínűségi eloszlásokat eredményez.

A 7.9-es alfejezetben a módszer finomhangolásáról nyerünk további információkat, fontosnak bizonyult a moduláció küszöbének megválasztása és a kontraszt javítása hisztogram kiegyenlítéssel. A 31c. ábra lemaradt a nyomtatásban, viszont a 34. és 35. ábrán látható, hogy a HRTEM felvételek elemzésekor érdemes a kontrasztot növelni.

A dolgozatot az új tudományos eredmények összefoglalása, köszönetnyilvánítás és a témához kapcsolódó saját publikációkat is tartalmazó 131 hivatkozott irodalmak jegyzéke egészíti ki.

A jelölt a 8. fejezetben foglalja össze új tudományos eredményeit.

Új tudományos eredménynek ismerem el az első tézist, amelyben a jelölt új, szegmentáción alapuló képfeldolgozási algoritmust fejlesztett ki amorfnakom tekintetű korom nanoszintű morfológiája elemzésére.

Új tudományos eredménynek ismerem el a második tézist, amelyben a jelölt kifejlesztett a Gábor-szűrők alkalmazására alapuló morfológia meghatározására szolgáló módszert. Az új módszer az eddig ismert módszerekhez viszonyítva nagyságrendekkel több szerkezeti információt nyerjen ki egyetlen képből.

Új tudományos eredménynek ismerem el a harmadik tézist, elismerem, hogy az ebben foglaltak a második tézisben foglalt új módszer közvetlen használhatóságának és alkalmazhatóságának bizonyítása.

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

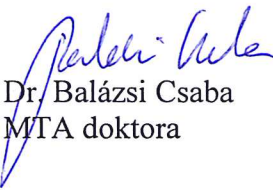
Új tudományos eredménynek ismerem el az ötödik tézist, amelyben a jelölt a korom mikroszerkezet fejlődéséről közöl eredményeket HRTEM felvételek elemzése alapján.

Összefoglalva megállapítom, hogy Palotás Árpád Ben ce doktori disszertációja értékes és hiteles, korábban a szakterület vezető folyóirataiban publikált tudományos eredményeket

tartalmaz a karbon alapú nanostruktúrák morfológiai jellemzésére vonatkozóan. Mindezek alapján javasolom Palotás Árpád Bence disszertációjának nyilvános vitára bocsátását.

Budapest,

2017.04.28



Dr. Balázs Csaba
MTA doktora