



INSTYTUT MASZYN PRZEPŁYWOWYCH

im. Roberta Szewalskiego

POLSKIEJ AKADEMII NAUK

80-231 Gdańsk

ul. J. Fiszer 14

Tel. (centr.): 58 3460881

Fax: 58 3416144

e-mail: imp@imp.gda.pl

Tel. (sekr.): 58 3416071

www.imp.gda.pl

Dr hab. inż. Katarzyna Siuzdak, prof. IMP PAN

Gdańsk, 21.07.2025

Kierownik Zakładu Fizycznych Aspektów Ekoenergii

Kierownik Pracowni Materiałów Funkcjonalnych

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Jędrzejewskiej

pt. „*Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu*

i ich zastosowanie w roli długoterminowego implantu medycznego”

Pod opieką promotora: dr hab. inż. Katarzyny Arkusz

i promotra pomocnicznego: dr inż. Ewy Paradowskiej

1. Podstawa wykonania recenzji.

Recenzję wykonano na podstawie uchwały nr 42 Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna z dnia 21 maja 2025 r. i pisma z dnia 27-05-2025 z prośbą o opracowanie recenzji pracy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Jędrzejewskiej, pt. „*Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i ich zastosowanie w roli długoterminowego implantu medycznego*”, której promotorem jest prof. dr hab. inż. Katarzyna Arkusz, a promotorem pomocniczym jest dr inż. Ewa Paradowska.

2. Formalna charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska pani Aleksandry Jędrzejewskiej ma układ klasyczny, tzn. wyniki zebrane podczas realizacji pracy doktorskiej zostały zawarte w formie dysertacji. Przedłożona praca doktorska składa się z 180-stronicowego autoreferatu, który obejmuje streszczenie pracy w j. polskim oraz w j. angielskim, spisu treści, wykazu najważniejszych skrótów i oznaczeń, (I) Wprowadzenia, (II) Hipotezy i Celi badawczych, (III) Części eksperymentalnej, (IV) Podsumowanie i wnioski). Na końcu pracy znajdują się również Bibliografia, która liczy 316 pozycji, spis rysunków i tabel i co bardzo wartościowe, załączono zestawienie dotychczasowej aktywności naukowej doktorantki.

3. Struktura i zawartość rozprawy doktorskiej

We wprowadzeniu (strony 3-6), autorka krótko omawia wykorzystanie tytanu i jego stopów w inżynierii mechanicznej, a w szczególności, jako długoterminowych implantów, ich modyfikacji, co pozwala na poprawę mikro- i nano-chropowatości. W tym miejscu wspomina metody modyfikacji powierzchni, z jakimi wadami wiążą się poszczególne podejścia, co może ograniczać ich powszechne zastosowanie. Doktorantka podkreśliła istotne zalety anodowania, jako techniki na poprawiającej przyczepność implantu, a dzięki obecności wytworzonych nanorurek ditlenku tytanu możliwe jest wprowadzenie do ich wnętrza leków czy modyfikacja hydroksyapatytem. Zidentyfikowano również ograniczenia tej metody, jaką jest odporność mechaniczna, co jest szczególnie istotne dla zastosowań w implantologii. Z tego powodu doktorantka zaproponowała wykorzystanie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (hTNT), które będzie wytwarzać w jednostopniowym procesie anodyzacji z wykorzystaniem ultradźwięków i kwasu wersenowego. Autorka podkreśliła w tym miejscu zalety proponowanego rozwiązania, do których zalicza się: możliwość modyfikacji parametrów wytwarzania, co wpływa na morfologię, właściwości fizyczne i elektrochemiczne, jak również na mechaniczne.

Następnie można zapoznać się z częścią teoretyczną pracy, gdzie w rozdziale 1 autorka przedstawiła różne sposoby na modyfikacje powierzchni tworzyw implantowych na bazie tytanu, opisuje ogólnie tytan i jego różne stopy, w szczególności te mające znaczenie dla implantów medycznych. Oprócz zagadnień związanych z mikrostrukturą tytanu i jego stopów oraz ich właściwościami, doktorantka omówiła tutaj obszary zastosowań, modyfikacje powierzchni z uwzględnieniem różnych podejść, jakimi są metody fizyczne, mechaniczne, chemiczne i elektrochemiczne a także modyfikacje w skali nanometrycznej, które polegają m.in. na osadzeniu bardzo cienkich warstw. Rozdział 2 został poświęcony nanorurkom ditlenku tytanu, przy czym doktorantka zrobiła rozróżnienie na dwie grupy tych nanostruktur, biorąc pod uwagę przekrój poprzeczny, na okrągłe i heksagonalne. W pkt. 2.1 wyjaśniła, że okrągłe oznacza, że nanorurka jest walcem otwartym u góry, co może być nieco niejasne, bo nie wskazała jak głęboko ten otwór sięga albo można się tutaj zastanowić czy nie lepiej posłużyć się tutaj określeniem cylinder. Od razu wskazywałoby na puste wnętrza nanorurek. Jednak jest to uwaga raczej odnosząca się do semantyki niż merytorycznej zawartości pracy. Autorka dysertacji słusznie wskazała, że oprócz anodyzacji istnieje kilka metod, które są stosowane do wytwarzania nanorurek TiO_2 , jak metoda hydrotermalna, metoda zol-żel, metoda szablonowa z wykorzystaniem matrycy. Co bardzo cenne, oprócz samego opisu postępowania, doktorantka wskazywała zalety i wady każdego z podejść oraz schematycznie pokazała, na czym dana technika polega. Zrozumiałe jest, że więcej miejsca poświęciła objaśnieniu anodyzacji, jako techniki, którą się posługiwała. Tutaj opisała, czym wyróżniają się poszczególne generacje nanorurek TiO_2 , jakie są właściwości nanorurek i jakim modyfikacjom można je poddawać, od osadzania hydroksyapatytu, wprowadzenia cząsteczek leków do ich wnętrza, domieszkowanie ich metalami i niemetalami, co wpływa szczególnie mocno na właściwości fotoelektrochemiczne, modyfikacja termiczna, czyli tak naprawdę kalcynacja w różnych warunkach atmosferycznych umożliwiającą zmianę struktury krystalicznej. Następnie pani Aleksandra skupiła się na przedstawieniu obecnego stanu wiedzy o heksagonalnych nanorurkach ditlenku tytanu, w jakiś sposób były one otrzymywane. Jestem pod wrażeniem dokonanego szczegółowego przeglądu literaturowego i zebrania tych informacji w tabeli 2.4.



Dalej opisano również właściwości tego typu nanorurek, a parametry morfologii zebrano w tabeli 2.5.

Na stronie 41, znajduje się niezwykle ważna część II czyli opis hipotez i celów badawczych. Doktorantka, jako swój główny cel badań wskazała: „*wytworzenie na powierzchni titanu warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o budowie nanoiglastej i strukturze plastra modu o właściwościach mechanicznych i fizykochemicznych adekwatnych do specyfiki materiałów implantacyjnych*”. Ponadto, w tym miejscu można zapoznać się również z główną hipotezą badawczą, która brzmi: „*Modyfikacja powierzchni tytanu heksagonalnymi nanorurkami ditlenku tytanu modyfikowanymi termicznie poprawia właściwości mechaniczne (takie jak adhezja i twardość) oraz fizykochemiczne (w tym odporność na korozję i zwilżalność), co umożliwi zastosowanie takich powłok w implantologii*”. Dodatkowo wskazano 3 hipotezy szczegółowe. Autorska dysertacji opisała również, w jakim obszarze opracowywane przez nią materiały mogą znaleźć zastosowanie, tj. w wymagających warunkach, w których umiejscawia się implanty, sensory albo konstrukcje. Ten element jest istotny biorąc pod uwagę wkład w rozwój dyscypliny: inżynieria mechaniczna, gdzie żywotność wielu urządzeń, konstrukcji jest silnie zależna od tego, jakich materiałów użyje się do budowy konstrukcji.

Część III to część poświęcona badaniom eksperymentalnym. Tę część doktorantka rozpoczyna od przedstawienia planu badań i bardzo ciekawie go obrazuje w postaci schematu przedstawionego na rys. 2.9. Na początku tej części można zapoznać się z materiałami i metodami, które są wykorzystane podczas realizacji prac eksperymentalnych. Doktorantka wymieniła wszystkie odczynniki, którymi się posługiwała, w jakich warunkach wytwarzała nanorurki ditlenku tytanu, tzn. podała wartości wszystkich parametrów, które zmieniała podczas realizacji anodyzacji. To, czego mi tutaj jedynie zabrakło to zdjęcia lub schematu naczynka, które było używane do prowadzenia tego procesu i podania odległości między elektrodami podczas anodyzacji. Anodyzacja była prowadzona z użyciem ultradźwięków, co wiadomo, że może powodować również zmianę temperatury układu. Nasuwa się tu pytanie, w jaki sposób była kontrolowana i utrzymywana stała temperatura elektrolitu czy jednak ta zmiana temperatury była niewielka i nie miała wpływu na efekt procesu? W tabeli 3.1 zebrano parametry anodowania podłoża tytanowego, które były zastosowane podczas wytwarzania serii próbek. Tutaj też chciałabym dopytać o jedną rzecz, a mianowicie szybkość zmiany napięcia, do momentu osiągnięcia końcowej wartości. W dalszej części opisano warunki prowadzenia kalcynacji, która miała zapewnić przemianę fazową z amorficznej do anatazu, a w wyższej temperaturze (tj. powyżej 600°C), do rutylu. Omawiając badania morfologii, autorka szczegółowo opisała jak wyznaczała parametry geometryczne warstwy, tzn. grubość ścianek, pole powierzchni całkowitej czy powierzchnię właściwą. Badania właściwości fotoelektrochemicznych były prowadzone z użyciem technik elektrochemicznych, takich jak elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, woltamperometria cykliczna i liniowa. Autorka wymieniła też parametry, które były zastosowane podczas prowadzonych badań, jak szybkość skanowania czy czas pomiaru w przypadku rejestracji OCP. W przypadku informacji dotyczących pomiaru widm EIS zabrakło mi jedynie informacji, przy jakim potencjale te widma były rejestrowane i czy rzeczywiście je rejestrowano od niskich do wysokich częstotliwości czy jednak odwrotnie, tzn. od wysokich do niskich?

Ponadto, doktorantka wykorzystwała do charakteryzacji swoich próbek mikroskopię sił atomowych, metodę siedzącej kropli w celu pomiaru kąta zwilżania. Co ma szczególne znaczenie pod kątem zastosowania w implantologii, doktorantka zaplanowała też przeprowadzenie badań wytrzymałości i stabilności mechaniczne heksagonalnych nanorurek ditlenku tytani za pomocą nanoindentera oraz platformy wyposażonej w Micro-Combi-Tester. Na tym badania się nie zakończyły, bo doktorantka podjęła się również przetestowania implanów z warstwą nanorurek w warunkach rzeczywistych, a dokładnie poprzez implantację materiału w kość przez chirurga szczękowego.

W Rozdziale 4 można zapoznać się z wynikami prac eksperymentalnych doktorantki, m.in. efektami opracowanej procedury wytwarzania nanorurek heksagonalnych. Przeanalizowano tutaj szereg zdjęć uzyskanych za pomocą mikroskopu elektronowego przedstawiającego powierzchnię otrzymanych warstw. Doktorantka starała się scharakteryzować proces wytwarzania heksagonalnych nanorurek, przedstawiła i omówiła zmiany prądu zachodzące podczas anodowania i rolę ultradźwięków w tym procesie. Celem opisanego wpływu różnych parametrów doktorantka prowadziła też eksperymenty bez dodatku kwasu wersenowego, bez udziału ultradźwięków oraz bez obecności ultradźwięków i kwasu wersenowego. Dzięki temu pani Aleksandra potwierdziła, że oba czynniki są „*nieodzownym elementem procesu anodowania prowadzącym do wytworzenia hTNT*”. W podrozdziale 4.1.2 można zapoznać się z opisem wpływu stężenia glikolu na geometrię nanostruktury. Stężenie zmieniano w zakresie od 90 do 97,5% dla 3 różnych napięć anodyzacji, tj. 20, 50 i 80 V, zaobserwowano m.in., że najbardziej jednorodna warstwa hTNT otrzymano dla stężenia glikolu etylenowego wynoszącego 95%. Podjęto się też zbadania wpływu stężenia jonów fluorkowych pochodzących z fluorku amonu na morfologię nanorurek i zbadano, że dla zastosowanych napięć 20 i 50 V wraz ze wzrostem stężenia NH_4F dochodzi do wzrostu długości nanorurek. Biorąc pod uwagę wpływ stężenia fluorku amonu na morfologię hTNT stwierdzono, że dla uzyskania jednorodności heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu stężenie fluorku amonu równe 0,3% jest najbardziej odpowiednie. Kolejnym zbadanym parametrem było napięcie i czas anodowania. Napięcie zmieniano w zakresie od 10 do 80 V w roztworze zawierającym 95 % glikolu etylenowego i przy stałym czasie trwania procesu równym 60 minut. Na podstawie analizy morfologii wskazano, że długość i średnica hTNT wykazywały dodatnią korelację wraz ze wzrostem napięcia anodowania. Na podstawie analizy zdjęć SEM zarejestrowanych dla nanorurek wytworzonych przy różnych napięciach anodyzacji, doktorantka wyznaczyła wartości geometryczne i zestawiono je w tabeli 4.1. Ta część pracy kończy podsumowanie, w którym doktorantka streściła najważniejsze wyniki wskazując w jaki sposób wybrano parametry prowadzenia procesu anodyzacji celem otrzymania heksagonalnych nanorurek, przy czym jako podłoże odniesienia używano nanorurek cylindrycznych.

W rozdziale 4.2 pani Aleksandra Jędrzejewska skupiła się na opisanie właściwości heksagonalnych nanorurek i ich zależności od morfologii. Do tego celu doktorantka wykorzystwała elektrochemiczną spektroskopię elektrochemiczną i otrzymane materiały badała w 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF stosując jako elektrodę pracującą nanorurki różniące się średnicą. Na wykresach 4.13, 4.14 i 4.15 można zapoznać się z widmami impedancyjnymi w różnych reprezentacjach i można obserwować wpływ średnicy nanorurek na kształt rejestrowanych widm. Na tych wykresach 4.13 – 4.15 widać jedynie widma eksperymentalne, a nie wynikające z fitowania. W tabeli 4.5 doktorantka zebrała wartości

parametrów impedancyjnych zebranych dla częstotliwości 0,1 Hz dla różnych wytworzonych próbek. I tutaj zastanowiło mnie, dlaczego właśnie ta częstotliwość została wybrana, jakiemu procesowi ona odpowiada w tym materiale? To pytanie jeszcze raz się pojawi w zestawieniu pytań do zawartości merytorycznej pracy.

Dalej, na stronie 78 doktorantka opisuje poszczególne elementy obwodu zastępczego i wskazuje, że gdy wykładnik N jest bliski 1 próbka ma „charakter pojemnościowy”, co jest pewnym nadużyciem. Bo w przypadku, gdy N jest bliskie 0, to zamiast elementu stałofazowego mamy pojemność C , typową dla płaskich elektrod. N wskazuje na heterogeniczność morfologii, na to, że próbka jest chropowata, porowata a nie to, że w zależności od pojemności ma mniejsza lub większą pojemność. Pojemność tutaj zależy od wartości, która została wyznaczona dla elementu stałofazowego, a z pełnym zestawieniem wszystkich wartości poszczególnych elementów obwodu zastępczego można się zapoznać w tabeli 79. Pani Aleksandra wykorzystała również woltametrię cykliczną, na podstawie, której omówiono zmiany w powierzchni aktywnej, jednak nie wskazano, że tutaj można jedynie uzyskać informację o elektrochemicznej powierzchni aktywnej. Mogła ona zostać wyznaczona na podstawie pola opisanego krzywą CV niż na podstawie odległości rozdzielającej gałęzie anodową i katodową. Pojawia się tutaj też pytanie, dlaczego dla próbki zwartego TiO_2 nie obserwuje się takich wahań prądu (czarne CV ma o wiele gładzy przebieg), a dla próbek hTNTs widać zmiany wartości prądu. Na rys. 4.17 pokazano też pojedynczy przebieg, co jest w zupełności zrozumiałe by cały wykres był czytelny, ale tutaj chciałabym się jeszcze dopytać o powtarzalność, czyli nakładanie się na siebie poszczególnych przebiegów CV.

Kolejno autorka dysertacji przedstawia wyniki badań z użyciem metody kropli siedzącej i wskazuje na ich podstawie, że kąt zwilżania hTNTs nie zależy od ich średnicy. Odporność korozyjna jest mierzona przez rejestrowanie potencjału obwodu otwartego zarówno dla zwartych, jak i hTNTs w różnych roztworach: NaCl, RINGER i SBF. Doktorantka w tej części analizuje zmiany OCP biorąc pod uwagę parametry geometryczne materiału, a w szczególności powierzchnię całkowitą i aktywną. Na stronie 86 można zapoznać się z wynikami polaryzacji potencjodynamicznej, tj. krzywymi woltamperometrii liniowej, gdzie na osi X mamy logarytm gęstości prądu. Chociaż należy zauważyć, że pomiar woltametrii cyklicznej też jest pomiarem potencjodynamicznym podobnie jak LV. Zatem ten podrozdział powinien być raczej nazwany, jako woltametrometria liniowa niż potencjodynamiczna celem odgraniczenia się od wyników pokazanych na poprzednich stronach. Na podstawie zebranych wyników, pani Aleksandra wyznaczyła gęstość prądu korozji, potencjał korozji, jak również współczynnik korozji. Dalej można zapoznać się ze szczególnie istotnymi wynikami badań właściwości mechanicznych dla serii warstw nanorurek o różnej średnicy. W tym miejscu opisane są również wyniki z pomiarów nanoindentacji, testu zarysowania, a dalej z bardzo ciekawym podsumowaniem, gdzie autorka wskazuje powiązania właściwości elektrochemicznych, chropowatości czy odporności mechanicznej z cechami morfologii podłoża.

Rozdział 4.3 jest poświęcony kalcynacji określanej przez doktorantkę, jako modyfikacja termiczna, którą prowadziła w różnych warunkach, tj. 350, 450, 600, 650 °C. Otrzymane próbki scharakteryzowała pod kątem morfologii i porównała z parametrami geometrycznymi tych, które nie były poddane kalcynacji. Struktura tych materiałów została zbadana z użyciem XRD i spektroskopii ramanowskiej. Podobnie jak dla próbek, które nie były wyżażane, po kalcynacji doktorantka sprawdziła właściwości fizykochemiczne posługując się techniką EIS, wykonała

badanie nanoropowatości, pomiar zwilżalności z użyciem metody siedzącej kropli, zbadała odporność korozyjną (badania potencjału obwodu otwartego, parametry korozji). Tutaj szczególnie chciałabym zwrócić uwagę na charakterystykę mechaniczną z użyciem technik nanoindentacji i testem zarysowania. Biorąc pod uwagę wyniki badań, doktorantka wskazała, że powyżej 600 °C dochodzi do zniszczenia struktury i redukcji długości nanorurek.*

Ostatnim testem, który doktorantka przeprowadziła, a raczej przygotowała implanty z użyciem stopu Ti6Al4V, które poddano anodowaniu w celu wytworzenia nanorurek o średnicy 50 nm i długości ok. 3,5 mikrometra, a sam proces implantacji został przeprowadzony przez specjalistę implantologa. Ponadto, doktorantka zajęła się charakterystyką stabilności warstw nanorurek, które znajdowały się na implancie wkręconym a następnie wykręconym z kości świnińskiej. Badania obejmowały m.in. diagnostykę morfologii, badania stabilności, oraz wyznaczenie parametrów elektrochemicznych śruby.

Ostatni rozdział 5 zawiera dyskusję wszystkich wyników zebranych przez doktorantkę. W tym miejscu syntetycznie wspomina o aktualnym stanie wiedzy, wskazuje braki dotyczące obszaru związanego z otrzymywaniem i właściwościami heksagonalnych nanorurek, przypomina cel pracy, mechanizm formowania nanorurek, oraz krótko streszcza najważniejsze wyniki pracy, m.in. jak zmiany parametrów procesu anodyzacji wpływają na morfologię nanorurek, i dalej na właściwości: fizykochemiczne, odporność korozyjną, i właściwości mechaniczne. W tym podsumowaniu oczywiście znalazła się też analiza właściwości nanorurek, które zostały poddane wyżarzaniu, w tym ocena stabilności warstwy, która była utworzona na implancie wkręconym i usuniętym z kości. Pod koniec pracy można zapoznać się z posumowaniem i wnioskami, a całą dyktandę wieńczy zestawienie dorobku naukowego doktorantki, co pozwala się zapoznać z całą aktywnością naukową pani Aleksandry Jędrzejewskiej.

4. Ocena merytoryczna i znaczenie pracy

Głównym celem pracy doktorskiej było wytworzenie na powierzchni tytanu warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o budowanie nanoiglastej i plastwów miodu, których właściwości mechaniczne i fizykochemiczne pozwoliłyby na zastosowanie w materiałach implantacyjnych. Cel ten doktorantka osiągnęła dzięki szeregu prowadzonych syntez, tj. procesów anodowania w różnych warunkach, które pozwoliły jej na opisanie jak poszczególne parametry procesowe wpływają na morfologię i właściwości. Ta zebrana wiedza jest szczególnie cenna, bo tylko opanowanie syntezy, w tym ścisła kontrola parametrów pozwala w potwarzalny sposób na otrzymanie konkretnego materiału. Szczególne znaczenie ma tu również kompleksowa charakterystyka, która nie tylko obejmuje morfologię, zwilżalność, czy właściwości elektrochemiczne, ale co jest szczególnie cenne biorąc pod uwagę aspekt aplikacyjny, doktorantka podjęła się charakterystyki właściwości mechanicznych. Na podkreślenie zasługuje też diagnostyka materiału w warunkach środowiskowych, tj. ocena właściwości materiału przed i po wykonaniu procesu implantowania, gdzie na powierzchni implantu znajdowała się warstwa heksagonalnych nanorurek. Tak szeroko prowadzone badania, od charakterystyki morfologii po właściwości mechaniczne zbadane z użyciem m.in. nanoindentera są szczególnie cenne nie tylko z punktu widzenia badań podstawowych, ale pod kątem wykorzystania zebranych wyników w przemyśle. Biorąc pod uwagę, starzejące się społeczeństwo, długie utrzymanie zdrowia i sprawności, prace badawcze mające na celu rozwój technologii implantacyjnych wpisują się doskonale w służenie nauki dla społeczeństwa



wychodząc na przeciw obecnym problemom. Doktorantka postawiła bardzo ambitny cel, bo otrzymanie uporządkowanych nanorurek o heksagonalnej morfologii jest bardzo rzadko spotykane i wymaga umiejętnej kontroli wielu parametrów. Nie chodzi tutaj tylko o skład roztworu czy napięcie, ale również na układ eksperymentalny, czyszczenia podłoż przed anodyzacją czy wybór odpowiedniego materiału do prowadzenia tego procesu. Podjęcie badań w tym kierunku i stosowanie tak szerokiego wachlarza metod badawczych z pewnością wymagało od doktorantki zapoznania się w wieloma podejściami stosowanymi do otrzymania uporządkowanych nanorurek, naukę obsługi różnej aparatury naukowo-badawczej w celu szczegółowego scharakteryzowania otrzymanych struktur, porównania otrzymanych wyników z tymi znanymi z literatury, jak również przygotowania implantów do testów w warunkach rzeczywistych.

Do największych osiągnięć pani Aleksandry Jędrzejewskiej zaliczam:

- a) Wykorzystanie z sukcesem metody sonochemicznego anodowania w celu otrzymania serii heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu różniących się morfologią i zbadanie jak parametry anodowania wpływają na morfologię i właściwości fizykochemiczne.
- b) Charakterystyka właściwości mechanicznych otrzymanych nanostruktur, a także ich właściwości elektrochemicznych i opisanie odporności na korozję.
- c) Dobranie warunków prowadzenia modyfikacji termicznej, która doprowadziła do poprawy odporności korozyjnej i wytrzymałości mechanicznej heksagonalnych nanorurek.
- d) Wytworzenie heksagonalnych nanorurek na powierzchni śruby wykonanej ze stopu tytanowego i zbadanie właściwości przed i po dokonaniu implantacji, co potwierdziło ich oporność na ścieranie w procesie wprowadzenia i usunięcia implantu.

5. Uwagi dotyczące edycji i składu (tj. uwagi niemerytoryczne):

Praca jest bardzo starannie redagowana, rysunki są przejrzyste i dobrze komponują się w treści całej dysertacji. Cała treść dysertacji pozwala bez problemu zrozumieć zaplanowane badania, zebrane wyniki i wnioski. W całej pracy znalazłam nieco nieścisłości, drobnych potknięć, ale nie obniżają one w żaden sposób merytorycznej zawartości dysertacji:

- a) W tabeli 37 w pkt. 2 jedynie w tym miejscu użyto przy liczbie jednostki nm, a przy pozostałych już nie, rozumiem jednak, że średnice wszystkich nanostruktur są podane w nm?
- b) Strona 27, równanie 2.1 - nie ma zachowanej stechiometrii (po prawej stronie sumaryczny ładunek wynosi -4, a po lewej stronie 0), a w równaniu 2.2 użyto 0 zamiast O w wzorze na TiO_2 .
- c) W przypadku informacji dotyczących pomiaru widm EIS zabrakło mi informacji, przy jakim potencjale te widma były rejestrowane i czy rzeczywiście je rejestrowano od niskich do wysokich częstotliwości czy jednak odwrotnie, tzn. od wysokich do niskich? Ile punktów zarejestrowano na jedno widmo oraz po jakim czasie od zanurzenia elektrody w elektrolicie zaczęto rejestrować widmo EIS?
- d) Na rys. 4.8 zamiast skali oznaczonej, jako 100 nm, lepiej byłoby tutaj użyć po prostu 1 μm .

e) Na rys. 4.31 i Tab. 4.2 doktorantka posługuje się gęstością prądu korozji biorąc pod uwagę zapisaną jednostkę, ale użyty symbol I lub i wskazuje na prąd korozji, a nie gęstość, czyli j , który jest powszechnie do tego celu używany.

f) W dysertacji w wielu miejscach doktorantka posługuje się terminem: powierzchnia aktywna – jednak to określenie dotyczy raczej powierzchni geometrycznej obliczonej na podstawie parametrów nanorurek wyznaczonych na podstawie zdjęć SEM. Czy zatem faktycznie to jest powierzchnia aktywna, czy doktorantka stosuje założenie, że ta powierzchnia geometryczna jest jednocześnie powierzchnią aktywną?

6. Uwagi merytoryczne i pytania do doktorantki:

a) Jak wyglądał układ do prowadzenia procesu anodyzacji, jaka była odległość między elektrodami podczas anodyzacji, jaka była szybkość zmiany napięcia, do momentu osiągnięcia końcowej wartości?

b) Anodyzacja była prowadzona z użyciem ultradźwięków, co może prowadzić do podwyższenia temperatury elektrolitu i to również może wpływać na efekt tego procesu, m.in. na morfologię nanorurek. Stąd moje pytanie, w jaki sposób była kontrolowana i utrzymywana temperatura elektrolitu czy jednak ta kontrola nie była konieczna?

c) Doktorantka rozróżnia woltamperometrię cykliczną od liniowej, określając liniową, jako potencjodynamiczną. Jednakże woltametria cykliczna jest również techniką potencjodynamiczną. Stąd moje pytanie, dlaczego jedynie woltametria liniowa jest określana jako technika potencjodynamiczna?

d) Poprosiłabym o wyjaśnienie dlaczego wraz ze wzrostem średnicy nanorurek spada udział procentowy tytanu, a rośnie udział procentowy fluoru jak na to wskazuje tabela 4.4.

e) Na stronie 86 doktorantka powołuje się na literaturowe wyniki dla czystego tytanu. Dlaczego nie przeprowadzono samodzielnie takich badań wykorzystując swoją folię tytanową, która nie była poddawana procesowi anodyzacji, a stanowiła ten sam materiał, na którym wytwarzano heksagonalne nanorurki?

f) Na stronie 90 doktorantka wskazała, że próbka hTNT wykazywała najlepsze właściwości elektrochemiczne, co jest raczej ogólnym stwierdzeniem, bo to zależy, co jest kryterium tej oceny: pojemność, rezystancja, a może przewodnictwo? Właściwym byłoby tu wskazanie, o jaką właściwość chodzi i co to znaczy, że jest ona najlepsza.

g) Na stronie 93 znajduje się tabela 4.14 ze składem pierwiastkowym niewyżarzonych i wyżarzonych nanorurek – jest informacja o procencie wagowym tytanu, tlenu, a w przypadku niewyżarzonych nanorurek obecny jest fluor. Co jednak zastanawia mnie, to brak węgla - czy zatem nawet przed zastosowaniem wyżarzania, w próbce nie było węgla, mimo że proces anodyzacji był prowadzony w elektrolicie zawierającym glikol, i węgiel zazwyczaj zostaje w tych nanostrukturach.

h) Rys. 4.25 zatytułowano „Widma dyfrakcji rentgenowskiej” – to nie są widma, tylko dyfraktogramy.

i) Dlaczego do porównania właściwości elektrochemicznych posługiwano się wartością impedancji zarejestrowaną przy jednej, i to bardzo niskiej częstotliwości tj. 0,1 Hz a nie

wykorzystano wartości parametrów uzyskanych z dopasowania całego widma, co pozwala na kompleksową analizę i uniknięcie błędów bazując jedynie na jednym punkcie pomiarowym, tym bardziej, że rejestrowano całe widma w szerokim zakresie częstotliwości.

j) Wartościowych informacji o aktywności elektrochemicznej, w tym położeniu pasm płaskiego i koncentracji donorów dostarczyłyby doktorance pomiary impedancyjne prowadzone w pewnym zakresie częstotliwości i wykreślenie przebiegu funkcji zależności C^{-2} vs. E czyli tzn. wykres Motta-Schottky'ego. Czy doktorantka podejmowała się takich badań, a jak nie to, jakiego wyniku by się spodziewała, np. dla kalcynowanych i niekalcynowanych nanorurek, np. biorąc pod uwagę dostępną literaturę?

7. Podsumowanie

Praca doktorska pani mgr Aleksandry Jędrzejewskiej „*Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i ich zastosowanie w roli długoterminowego implantu medycznego*”, stanowi ważny wkład w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych i dyscyplinie: inżynieria mechaniczna, szczególnie w kontekście optymalizacji procesu wytwarzania nanorurek, ich kompleksowej diagnostyki obejmującej charakteryzykę właściwości mechanicznych, w tym odporności korozyjnej, oraz badań kluczowych dla zastosowania otrzymanych struktur w implantologii. Doktorantka posługiwała się wieloma technikami by jak najlepiej opisać wytworzone materiały, co jest istotne dla wskazania zależności między parametrami procesowymi a morfologią i właściwościami otrzymanych struktur, opracowała protokół wyżarzania, który pozwolił na poprawę odporności korozyjnej i wytrzymałości mechanicznej oraz podjęła się wykorzystania otrzymanych struktur do modyfikacji powierzchni implantu, który został przetestowany w warunkach rzeczywistych. Pani Aleksandra zrealizowała główny cel swojej pracy oraz potwierdziła główną hipotezę, zakładającą, że heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu wykazują odporność na ścieranie w procesie implantacji. Szczególny wkład w rozwój dyscypliny, jaką jest inżynieria mechaniczna, obejmuje nie tylko pracowanie potwarzalnego procesu produkcji nanostruktur, ale charakterystyka ich parametrów mechanicznych, tj. moduł Younga, twardość wyznaczoną metodą Vickersa i Martensa oraz plastyczność i powiązanie ich z geometrią otrzymanych struktur. Ponadto, zbadanie wpływu obróbki termicznej stanowiło kolejny, niezwykle ważny etap w poprawieniu właściwości materiału do zastosowań implantacyjnych. Doktorantka wskazała, w jakim zakresie temperatur możliwe jest utrzymanie uporządkowanego rozmieszczenia na podłożu tytanowym heksagonalnych nanorurek i jak ich obecność poprawia właściwości mechaniczne. Przedstawiona dysertacja, tj. sposób opisu metodologii, wyników, podejścia do eksperymentów, porównania z aktualnym stanem wiedzy, wskazanie potencjalnego zastosowania i w końcu przeprowadzenie testów w warunkach rzeczywistych wskazuje na dużą dojrzałość w planowaniu, prowadzeniu badań i analizie zebranych wyników. Co ponownie wymaga podkreślenia, pani Aleksandra wykorzystwała bogaty wachlarz różnorodnych technik w celu jak najlepszego scharakteryzowania nanostruktur, które są tak istotne dla rozwoju współczesnej implantologii, w której nie liczą się tylko właściwości w skali makro, ale umiejętne sterowanie właściwościami zależnych od zmian w skali nanometrycznej.

Pani Aleksandra Jędrzejewska do momentu złożenia pracy doktorskiej była współautorką 4 publikacji oraz rozdziałów w monografiach, uczestniczyła w konferencjach

naukowych, gdzie w formie posteru i prezentacji ustnej dzieliła się zebranymi wynikami. Co jest godne uwagi, brała też udział w realizacji projektów naukowych i jest współautorką 3 zgłoszeń patentowych.

Ponadto wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej pani mgr Aleksandry Jędrzejewskiej ze względu na podjęcie się niezwykle ambitnego zadania, jakim jest opracowanie sposobu wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, które, w porównaniu do tych cylindrycznych, są trudniejsze do otrzymania i rzadko są obiektem badań podstawowych. W konsekwencji, na temat ich praktycznego zastosowania można znaleźć niewiele informacji, mimo że poznane do tej pory właściwości pokazują, że materiał ten ma ogromny potencjał aplikacyjny. Opanowanie tej syntezy wymaga zapewnienia specyficznych warunków, np. zastosowania ultradźwięków, które nie są wymagane do otrzymania nanostruktur przypominających cylindry. Dlatego w szczególności doceniam opracowanie przez panią Aleksandrę procedury ich wytwarzania.

Ponadto pani Aleksandra podjęła się kompleksowej charakterystyki otrzymanych materiałów, obejmującej nie tylko diagnostykę morfologii czy struktury, ale również właściwości elektrochemicznych, pozwalających na opisanie odporności korozyjnej oraz właściwości mechanicznych. Wykazała też przydatność otrzymanych struktur w implantologii, potwierdzając ich odporność na ścieranie i poprawę właściwości mechanicznych. Szczególnie cenne jest tutaj połączenie badań podstawowych z praktycznym testowaniem implantów w warunkach zbliżonych do rzeczywistych, co nieczęsto spotyka się na poziomie rozpraw doktorskich. Praca wyróżnia się dojrzałością naukową, różnorodnością stosowanych technik badawczych oraz realnym potencjałem wdrożeniowym przedstawionych wyników, o czym świadczą raportowane rezultaty. Praca ta jest bardzo starannie przygotowana, poszczególne etapy zostały dokładnie opisane, co ułatwia zapoznanie się zarówno z przebiegiem badań, jak i zebranymi wynikami oraz ich interpretacją.

Niniejszym stwierdzam, że przedstawiona praca doktorska pani mgr Aleksandry Jędrzejewskiej „Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i ich zastosowanie w roli długoterminowego implantu medycznego”, spełnia wymogi zawarte w Ustawie z dn. 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r., poz. 1571 z późn. zm.) w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych i dyscyplinie: inżynieria mechaniczna oraz wnioskuję o przyjęcie tej rozprawy i dopuszczenia pani mgr Aleksandry Jędrzejewskiej do publicznej obrony.


Katarzyna Siuzdak