

Wrocław, 22.07.2025

Dr hab. inż. **Magdalena Kobielarz**, prof. uczelni
Politechnika Wrocławska
Wydział Mechaniczny
magdalena.kobielarz@pwr.edu.pl

RECENZJA

pracy doktorskiej

mgr inż. ALEKSANDY JĘDRZEJEWSKIEJ

**„Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i ich zastosowanie w roli
długoterminowego implantu medycznego”**

Promotor: dr hab. inż. **Katarzyna Arkusz**, prof. Uniwersytetu Zielonogórskiego

Promotor pomocniczy: dr inż. Ewa Paradowska

Praca doktorska reprezentuje dyscyplinę inżynieria mechaniczna

Podstawa opracowania recenzji: uchwała nr 3/05/2025 z dnia 21.05.2025r. Rady Dyscypliny
Naukowej Inżynieria Mechaniczna Uniwersytetu Zielonogórskiego, podpisane przez
Przewodniczącego Rady Dyscypliny, dra hab. inż. Radosława Marudę, prof. UZ.

Przedmiot i cel pracy doktorskiej

Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest kompleksowa ocena właściwości mechanicznych oraz fizykochemicznych heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (hTNTs), wytwarzanych na powierzchni tytanu w procesie sonoelektrochemicznego anodowania z udziałem środka chelatującego oraz ultradźwięków z potencjałem na zastosowanie w implantologii. Głównym celem rozprawy doktorskiej było wytworzenie warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o strukturze plastra miodu i nanoiglastej budowie na powierzchni tytanu, charakteryzującej się poprawionymi parametrami mechanicznymi (twardość, moduł Younga, adhezja) i fizykochemicznymi (odporność na korozję, zwilżalność) w celu ich potencjalnego zastosowania jako trwałej i biozgodnej powłoki implantologicznej. Cele szczegółowe pracy obejmowały:

- Opracowanie metody syntezy hTNTs z wykorzystaniem sonoelektrochemicznego procesu anodowania w obecności EDTA;
- Zbadanie wpływu parametrów geometrycznych hTNTs na ich właściwości mechaniczne i fizykochemiczne;
- Określenie wpływu modyfikacji termicznej hTNTs na ich strukturę oraz właściwości mechaniczne i elektrochemiczne;
- Analiza odporności mechanicznej hTNTs w warunkach symulujących proces implantacji oraz ocena ich stabilności w środowisku fizjologicznym.

Praca zawiera jasno sformułowaną główną hipotezę badawczą oraz hipotezy szczegółowe, które były sukcesywnie weryfikowane w ramach zaplanowanych etapów badań

eksperymentalnych. Należy podkreślić, że badania miały charakter kompleksowy, gdyż obejmowały zarówno aspekty technologiczne (opracowanie nowej metody wytwarzania), jak i inżynierskie (ocena właściwości użytkowych materiału). Temat pracy ma także charakter praktyczny w kontekście rozwoju nowoczesnych materiałów implantologicznych.

Ocena pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Jędrzejewskiej zawiera 198 stron i składa się z:

- strony tytułowej;
- streszczenia, zarówno w języku polskim oraz języku angielskim;
- spisu treści;
- wykazu najważniejszych skrótów i oznaczeń;
- czterech wiodących rozdziałów I. Wprowadzenie, II. Hipotezy i cele badawcze, III. Część eksperymentalna oraz IV. Podsumowanie i wnioski, podzielonych na podrozdziały;
- bibliografii;
- spisu rysunków;
- spisu tabel;
- dorobku naukowego.

Na pierwszych stronach pracy Autorka zawarła obszernie streszczenie pracy napisane zarówno w języku polskim, jak i angielskim, w którym uzasadniła potrzebę podjęcia tematu zarówno w kontekście naukowym, jak i aplikacyjnym. Zdefiniowała także przedmiot badań i główny cel pracy. Podała główną hipotezę badawczą i hipotezy szczegółowe. Następnie określiła zakres badań i zadania badawcze, a także opisała zastosowane metody badawcze. Ostatecznie wyszczególniła najważniejsze wyniki i wnioski wraz z ich znaczeniem aplikacyjnym.

Na kolejnych stronach pracy Autorka zamieściła spis treści i wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń.

Pierwszy rozdział pracy zatytułowany jest „**I. Wprowadzenie**” i zawiera dwa podrozdziały, w których Autorka przeprowadziła syntetyczną charakteryzację tytanu i jego stopów stosowanych w implantologii, właściwości powierzchni tytanu oraz jej modyfikacji, a także metod wytwarzania i właściwości nanorurek ditlenku tytanu o geometrii okrągłej i heksagonalnej. Autorka wskazała, że nanorurki TiO_2 o geometrii okrągłej/cylindrycznej (TNTs) mają dobre właściwości bioaktywne, lecz charakteryzują się niską wytrzymałością mechaniczną i słabą adhezją do podłoża, co ogranicza ich zastosowanie w implantologii. Natomiast heksagonalne nanorurki TiO_2 (hTNTs) mogą te wady eliminować, jednak obecne metody ich wytwarzania są złożone, trudne do kontroli i słabo zbadane pod kątem właściwości.

Rozdział drugi to „**II. Hipotezy i cele badawcze**”. W pracy poprawnie sformułowano tezę pracy jako: *„Modyfikacja powierzchni tytanu heksagonalnymi nanorurkami ditlenku tytanu modyfikowanymi termicznie poprawia właściwości mechaniczne (takie jak wytrzymałość adhezyjna i twardość) oraz fizykochemiczne (w tym odporność na korozję i zwilżalność), co umożliwi zastosowanie takich powłok w implantologii.”* Hipoteza badawcza została wsparta przez trzy hipotezy szczegółowe, które systematycznie weryfikowano w procesie badawczym opisanym w dalszych częściach rozprawy. Opisany cel pracy, tj. *„wytworzenie na powierzchni tytanu warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o budowie nanoiglastej i strukturze plastra miodu o właściwościach mechanicznych i fizykochemicznych adekwatnych do specyfiki materiałów implantacyjnych”* ma przede wszystkim charakter użytkowy.

Rozdział trzeci to „**III. Część eksperymentalna**”. W rozdziale tym Autorka opisała stosowane materiały i metody badawcze (rozdział 3), wyniki badań (rozdział 4) oraz ich dyskusję (rozdział

5). Prace badawcze szeroko zaprezentowane w rozdziale 4 realizowane były w czterech etapach:

Etap 1. Wytworzenie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (hTNTs) z uwzględnieniem różnych parametrów procesu, takich jak skład elektrolitu (stężenie glikolu etylenowego i fluorku amonu), a także czas i napięcie anodowania oraz zastosowanie wersenianu disodu (EDTA) i działania ultradźwięków. Dobór parametrów procesu pozwolił na kontrolowanie morfologii heksagonalnych nanorurek tytanu. Jednakże zastosowanie fluorku amonu skutkuje obecnością w strukturze nanorurek fluorku. Tym nie mniej, Autorka uzyskała warstwy hTNTs, z których cztery o różnych średnicach wewnętrznych nanorurek (~25, ~50, ~80 i ~100 nm) i zbliżonej wysokości ~3200÷3800 nm (poza warstwą o najmniejszej średnicy: 25 ± 4 nm) zostały poddane dalszym analizom.

Etap 2. Badanie wpływu wielkości średnicy nanorurek na właściwości materiału. Badania właściwości fizykochemicznych, elektrochemicznych i mechanicznych przeprowadzono dla warstw hTNTs o różnych średnicach wewnętrznych nanorurek, tj. ~25, ~50, ~80 i ~100 nm oraz dla zwartej warstwy TiO_2 . Stwierdzono, że średnica wewnętrzna nanorurek istotnie wpływa na chropowatość, zwilżalność i parametry elektrochemiczne w porównaniu do wyników dla zwartej warstwy TiO_2 prowadząc do:

- wzrostu powierzchni aktywnej (analiza wyników woltamperometrii cyklicznej);
- wzrostu porowatości i rozwinięcia powierzchni (analiza chropowatości);
- superzwilżalności powierzchni (badania zwilżalności powierzchni);
- wyższej podatności na procesy korozyjne (badania potencjału obwodowego otwartego oraz polaryzacji potencjodynamicznej);
- porównywalnej adhezji warstwy do podłoża (badania w teście zarysowania);
- redukcji właściwości mechanicznych (twardość, moduł Younga wyznaczonych w teście indentacji).

W wyniku przeprowadzonych badań i analiz Autorka wykazała, że warstwa heksagonalnych nanorurek o średnicy wewnętrznej ~50 nm charakteryzuje się najwyższą przewodnością, dobrą jednorodnością, znacznym rozwinięciem powierzchni oraz wysoką adhezją do podłoża. Stąd, warstwa hTNTs o średnicy ~50 nm została wytypowana do dalszych badań w Etapie 3.

Etap 3. Badania wpływu modyfikacji termicznej na właściwości heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu. Warstwa heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o średnicy wewnętrznej ~50 nm została poddana wyżarzaniu w temperaturach 350, 450, 550, 600 i 650°C przez 3 godziny w celu modyfikacji struktury amorficznej w krystaliczną anatazu i anatazu-rutylu. W serii badań Autorka dowiodła, że dla w/w. geometrii warstwy TiO_2 wyżarzanie w temperaturze 550°C prowadzi do:

- utrzymania geometrii warstwy (nieistotne zmiany średnicy wewnętrznej i wysokości, <10% zmiany na podstawie obrazowania SEM);
- usunięcia ze struktury fluorku (badania EDS);
- uzyskania krystalicznej struktury faz anatazu i rutylu (analiza widm Ramana oraz krzywych dyfrakcji rentgenowskiej);
- poprawy odporności korozyjnej poprzez zmniejszenie prądu korozyjnego i szybkości korozji oraz zwiększenie potencjału korozyjnego (badania potencjału obwodowego otwartego oraz polaryzacji potencjodynamicznej);
- wzrostu twardości i siły adhezji warstwy do podłoża (badania w teście indentacji oraz zarysowania).

Tym samym potwierdzono założenia hipotezy szczegółowej numer 2, czyli modyfikacja termiczna prowadzi do poprawy z punktu widzenia zastosowania w implantologii kluczowych właściwości korozyjnych i mechanicznych heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu. Ostatecznie, warstwa heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o średnicy wewnętrznej

~50 nm poddana wyżarzaniu w temperaturze 550°C została wytworzona na komercyjnych implantach w etapie 4.

Etap 4. Ocena stabilności mechanicznej wytworzonej na powierzchni implantu stomatologicznego i modyfikowanej termicznie hTNTs w warunkach interakcji z tkanką kostną. Warstwę heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o średnicy wewnętrznej ~50 nm skutecznie wytworzono metodą anodowania sonoelektrochemicznego na powierzchni komercyjnych implantów stomatologicznych z czystego tytanu oraz ze stopu Ti6Al4V, które następnie poddane zostały wyżarzaniu. Implanty z wytworzoną warstwą zostały krótkotrwale wszczepione w kość żuchwy świni przez doświadczonego chirurga szczękowego. Po ich reimplantacji analizie podlegała morfologia warstwy, która w ocenie Autorki nie uległa znaczącej degradacji, z zastrzeżeniem charakterystyki zmian wartości kąta fazowego w funkcji częstotliwości, która wskazuje, że do naruszenia struktury hTNTs jednak mogło dojść.

Ostatni rozdział „**III. Część eksperymentalna**” to obszerna dyskusja, w której Pani mgr inż. Aleksandra Jędrzejewska skupia się na podsumowaniu wyników przeprowadzonych badań i ich zestawieniu z wynikami opublikowanymi przez innych Autorów. Dyskusja ma charakter merytoryczny i naukowy. W niektórych obszarach Autorka wskazuje również przyczyny obserwowanych zjawisk, co dowodzi Jej dojrzałości naukowej.

Ostatni czwarty rozdział jest zatytułowany „**IV. Podsumowanie i wnioski**”. Autorka przedstawiła w nim krótko uzyskane wyniki w kontekście postawionych hipotez i celu pracy. Należy uznać, że zarówno cel pracy został osiągnięty, jak i hipotezy sformułowane w pracy zostały udowodnione.

Podsumowując, rozprawa doktorska jest spójna merytorycznie. W toku pracy opracowano metodę anodowania sonoelektrochemicznego do syntezy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, pozwalającą na kontrolę ich morfologii, w tym średnicy, wysokości i porowatości. Badania wykazały, że zmienne takie jak napięcie anodowania, czas procesu oraz stężenia glikolu etylenowego i fluorku amonu wpływają na właściwości hTNTs, w tym ich twardość, plastyczność oraz odporność na korozję. Dodatkowo, modyfikacja termiczna hTNTs poprawia ich właściwości mechaniczne i fizykochemiczne, co potwierdza ich potencjał w zastosowaniach implantologicznych, szczególnie po wyżarzaniu w temperaturze 550°C, gdzie uzyskano optymalne efekty. W pracy Autorka potwierdziła, że możliwe jest wytworzenie hTNTs na powierzchni implantów na bazie tytanu o złożonej geometrii.

Wybór tematu i umiejscowienie tematyki badawczej

Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Aleksandry Jędrzejewskiej jest aktualna i dobrze umiejscowiona w dyscyplinie Inżynieria Mechaniczna. Autorka zaprojektowała nowy rodzaj warstwy wierzchniej o poprawionych, z punktu widzenia zastosowania w implantologii, właściwościach. Potrzeba opracowania stabilnej mechanicznie i chemicznie warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu jako powłoki implantacyjnej wynika z dwóch przesłanek. Po pierwsze, implanty tytanowe o większym rozwinięciu powierzchni niż w przypadku niemodyfikowanych powierzchniowo implantów wykazują lepszą osteointegrację z otaczającymi tkankami. Po drugie, obecnie dostępne metody wytwarzania warstwy hTNTs, mimo swoich zalet, obarczone są istotnymi ograniczeniami technologicznymi i użytkowymi, co uzasadnia potrzebę opracowania nowego, bardziej efektywnego i kontrolowanego sposobu ich syntezy. Stąd, kluczowym aspektem recenzowanej pracy doktorskiej było również opracowanie metody wytwarzania tych struktur w sposób prostszy i bardziej kontrolowany niż dotychczas dostępne metody wieloetapowe. Struktura, właściwości mechaniczne i fizyczne, a także możliwości praktycznego zastosowania warstwy hTNTs wytworzonej zgodnie z zaproponowaną metodą jako powłok implantacyjnych zostały w pracy gruntownie i kompleksowo ocenione.

Tematyka przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej została trafnie dobrana i wpisuje się w aktualne trendy badawcze w obszarze projektowania warstw. Podjęcie badań nad opracowaniem prostej, jednostopniowej i kontrolowalnej technologii syntezy hTNTs oraz oceną ich właściwości mechanicznych i fizykochemicznych jest w pełni uzasadnione. Rozprawa ma znaczenie zarówno poznawcze, jak i praktyczne, gdyż hTNTs wykazują potencjał do zastosowania jako powłoka w nowoczesnych implantach medycznych.

Tytuł pracy, a zakres pracy

Tytuł pracy doktorskiej „*Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i ich zastosowanie w roli długoterminowego implantu medycznego*” dobrze koreluje z treścią pracy i zakresem przeprowadzonych badań. Aczkolwiek, moim zdaniem, w tytule pracy pominięty został istotny aspekt. Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu pozwoliła na uzyskanie odpornej mechanicznie warstwy wierzchniej na powierzchni czystego tytanu oraz implantu tytanowego. W pracy kompleksowo oceniono właściwości fizyko-chemiczne powłoki zależnie od warunków procesu jej wytwarzania i obróbki dowodząc, że możliwa jest modyfikacja powierzchni implantów na bazie tytanu prowadząca do poprawy właściwości istotnych z punktu widzenia zastosowania w implantologii stomatologicznej. Synteza warstwy hTNTs jest więc drogą do uzyskania najbardziej istotnej wartości w recenzowanej pracy czyli warstwy o specyficznych właściwościach, która potencjalnie może być stosowana jako pokrycie implantów. Tytuł rozprawy jest więc w tym zakresie nieściśły, jednak nie należy go traktować jako błąd merytoryczny.

Wykaz literatury i cytowania

Bibliografię stanowi trzysta szesnaście prac. W większości są to artykuły naukowe. Autorka bazowała także na dwóch patentach chińskich z zakresu wytwarzania cienkich powłok nanorurek z dwutlenku tytanu. W spisie występują także pozycje książkowe oraz normy (PN-EN ISO, ASTM) Liczba pozycji jest bardzo obszerna i dobrze dobrana do zakresu pracy pod względem metodycznym. Ponad 100 prac zamieszczanych w bibliografii to opracowania z ostatnich 5 lat, co dowodzi aktualności prezentowanych badań. W przypadku trzech cytowanych prac Pani mgr inż. Aleksandra Jędrzejewska jest współautorką. W treści pracy zamieszczone w bibliografii pozycje są poprawnie cytowane. Jednakże w pracy występują miejsca, w których brakuje odwołań do literatury (np. uwaga merytoryczna nr 2).

Redakcja pracy, język pracy, nazewnictwo (terminologia)

Styl, jakim jest napisana praca doktorska, nie budzi większych zastrzeżeń. W rozprawie występują drobne błędy stylistyczne, interpunkcyjne i tzw. literówki. Nie mają one jednak negatywnego wpływu na rozumienie treści pracy.

Treść pracy jest poprawnie zredagowana, aczkolwiek zdarzają się fragmenty pracy sformatowane odmiennie (jak na przykład rozdział 1.2.1). Ponadto, w treści pracy występują niejednoznaczności i nieścisłości w oznaczeniach, terminologii i zastosowanych symbolach. Do najważniejszych uchybień w tym zakresie należą:

1. Średnica zewnętrzna nanorurek stanowi kluczowy parametr geometryczny w przedstawionych w rozprawie badaniach. W rozdziałach 4.1 oraz 4.2. niestety opis zarówno samych pomiarów, jak i oznaczenia średnic są niespójne. Autorka używa niejednoznacznie nazw średnica lub średnica zewnętrzna i oznaczeń ϕ_{zewn} oraz ϕ_i . Mam też zastrzeżenie do określenia grubości wytwarzanej warstwy, która jest w pracy określana jako „długość”, a powinna być jako wysokość lub ewentualnie grubość, zwłaszcza, że zastosowany symbol dla oznaczenia tej wielkości to „H”.

2. Na stronie 86 rozprawy, przy opisie wyników dotyczących polaryzacji potencjodynamicznej Autorka podaje w dwóch występujących po sobie akapitach wartości gęstości prądu korozyjnego różniące się rzędem wielkości.
3. W przypadku badań mechanicznych ślad/znak po zagłębieniu w próbkę błędnie został określony „otworem”. Ponadto, biorąc pod uwagę skalę pomiarów, tj. wielkość podstawy śladu (rys. 4.22) oraz wielkość obciążenia maksymalnego rzędu 50mN trudno mówić o nanoindentacji. Aczkolwiek zastosowane w badaniu urządzenie definiowane jest przez producenta jako nanotwardościomierz.

Układ recenzowanej rozprawy doktorskiej uważam w większości za prawidłowy, przejrzysty i logiczny. Kolejność rozdziałów i podrozdziałów jest prawidłowa. Przemyślana struktura pracy pozwala łatwo odszukać powiązane wątki. Autorka w stosownych miejscach podkreśla osiągnięcie założeń sformułowanych w ramach hipotez szczegółowych, co świadczy o Jej wysokich kompetencjach analitycznych.

W spisie cytowanych prac występują rozbieżności w formatowaniu, takie jak niejednolity zapis nazwisk autorów, brak konsekwencji w zapisie tytułów i źródeł (np. brak kursywy dla tytułów czasopism) oraz brak pełnych informacji dla niektórych prac, jak numery stron czy tomy.

Wymienione uwagi nie umniejszają w żaden sposób całościowej, pozytywnej oceny pracy doktorskiej, ani nie podważają trafności przyjętej metodyki ani poprawności przeprowadzonych analiz.

Mocne strony pracy

Do mocnych stron pracy zaliczam przede wszystkim:

1. Przeprowadzenie kompleksowych badań doświadczalnych warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu pod kątem właściwości mechanicznych i chemicznych oraz struktury, które odnoszono zawsze do wzorca odpowiednio dobranego do etapu i rodzaju badań.
2. Opracowanie metody syntezy warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu zarówno na powierzchni folii tytanowych, jak i na powierzchni implantów stomatologicznych (czysty tytan oraz stop Ti6Al4V). Na podkreślenie zasługuje fakt, iż przy zastosowaniu tej metody możliwe jest regulowanie geometrii warstwy.
3. Rzeczowo i gruntownie przeprowadzona analiza stanu wiedzy, a następnie dyskusja wyników badań własnych, poparta obszerną bazą publikacji naukowych.

Uwagi merytoryczne i pytania do Doktorantki

Analiza przedstawionej do oceny pracy doktorskiej, pomimo wysokiej jakości merytorycznej, skłoniła do refleksji nad zidentyfikowanymi ograniczeniami i kwestiami, które zebrano poniżej.

Uwagi merytoryczne:

1. W pracy brakuje definicji czym jest implant, szczególnie implant długoterminowy. Jakie są wymagania stawiane implantom oraz jakie właściwości muszą spełniać materiały stosowane na implanty. Na dużym poziomie ogólności Autorka wzmiankuje o implantach w rozdziale 1.1.3 Obszary zastosowań tytanu i jego stopów, przy czym poświęca na ich omówienie jeden niezbyt rozbudowany akapit. Z treści pracy wynika, że przeznaczeniem implantów tytanowych z nowego typu warstwą zsyntezowaną w ramach ocenianej pracy jest tkanka kostna. Jednakże kryteria oceny jakości warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu wytworzonej na powierzchni tytanowej pod kątem zastosowania na implant nie zostały jednoznacznie w pracy wskazane.
2. W rozdziale 1. Modyfikacja właściwości powierzchniowych tytanowych tworzyw implantowych Autorka napisała „W ostatnich latach pojawiły się jednak pojedyncze

doniesienia o możliwych problemach wywoływanych przez implanty tytanowe. W szczególności niepokojące dane dotyczą możliwej toksyczności Ti. Z tego powodu duża część obecnie prowadzonych badań skupia się nad metodami modyfikacji powierzchniowej tytanu w celu eliminacji potencjalnych niekorzystnych efektów interakcji implantu z kością i otaczającymi tkankami.” Jest to fragment pracy, który silnie uzasadnia podjęcie tematu przedstawionego w pracy. Jednakże Autorka nie zacytowała żadnego z wzmiankowanych pojedynczych doniesień z zakresu możliwej toksyczności Ti. Tak postawiona teza wymaga poparcia danymi literaturowymi i twardymi faktami.

3. Zastosowane metody badawcze są opisane w pracy dość pobieżnie, szczególnie w zakresie prowadzenia obliczeń (np. gęstości prądu korozyjnego, wartości parametrów chropowatości, zawartości faz struktury krystalicznej Ti), warunków niektórych badań i pomiarów (np. indentacji, adhezji warstwy czy zwilżalności). W pracy nie odnalazłam również informacji o liczbie próbek w poszczególnych etapach poddanych kolejnym analizom.
4. W pracy nie przeprowadzono analizy statystycznej co mogłoby wzmocnić znaczenie wyników. Z całą pewnością, analiza statystyczna, a szczególnie testowanie hipotez dla uzyskiwanych wyników, pozwoliłyby w sposób niezależny i obiektywny wykazać występowanie różnic w wynikach dla różnych warunków syntezy warstwy czy dla jej modyfikacji.
5. W rozdziale 3.1. Odczynniki i materiały znajduje się lista odczynników oraz związków, które zastosowano w trakcie badań. Są to informacje, które zwyczajowo można zamieścić w załączniku do pracy w celu zwiększenia przejrzystości głównego tekstu.
6. W mojej ocenie w pracy brakuje podstawowej oceny biogodności opracowanej warstwy, zwłaszcza, że w pierwszym etapie badań, w procesie syntezy w strukturze warstwy odnotowano obecność fluoru, który może przy pewnych stężeniach wykazywać działanie cytotoksyczne.

Pytania do Doktorantki:

1. W strukturze wytworzonej warstwy nanorurek tytanu zidentyfikowano obecność fluoru w ilości 8÷10% wag, który miał również wpływ na uzyskiwane wyniki, w tym wartość potencjału obwodowego (OCP) i w konsekwencji na wyższą podatność na korozję w porównaniu do zwartej warstwy TiO_2 . Czy oznacza to, że fluor może być uwalniany w płynach (w pracy 3,5% NaCl, roztwór Ringera, SBF)? Czy obecność w strukturze fluoru, może być cytotoksyczna dla komórek kości?
2. Analizując wyniki zaprezentowane w rozprawie doktorskiej, w tym na przykład rysunek 4.12 odnotowałam, że zwarta warstwa TiO_2 jest silnie związana z powierzchnią podłoża, natomiast warstwy nanorurek, niezależnie od ich geometrii, nie są. Czy dochodzi do delaminacji warstwy nanorurek? Jak należy w tym kontekście rozumieć wyniki badań siły adhezji?
3. Jakie parametry fal ultradźwiękowych zastosowano w procesie wytwarzania warstw heksagonalnych nanorurek? Czy analizowano wpływ parametrów fali dźwiękowej na właściwości warstwy?
4. Badania z zastosowaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej zostały przeprowadzone w szerokim zakresie częstotliwości, ale analiza została przeprowadzona dla 0,1 Hz. Jakie były przesłanki dla analizy wyników jedynie przy częstotliwości 0,1 Hz?
5. Czy w badaniu zwilżalności metodą siedzącej kropli badane materiały (przed i po wyżarzaniu) chłonęły kroplę medium czy kropla się rozpylała po powierzchni?
6. Jak można porównać lub zestawiać wyniki badań dotyczące porowatości na podstawie analizy kąta fazowego, dla których sformułowano na stronie 76 wniosek następującej treści: „Kąt fazowy analizowanych struktur heksagonalnych maleje wraz ze wzrostem średnicy

hTNTs, co świadczy o spadku porowatości.” z wynikami chropowatości powierzchni prezentowanymi na stronie 82, między innymi w tabeli 4.7, dla których sformułowano następujący wniosek: „hTNTs wykazywały znacznie wyższe wartości parametrów chropowatości, co jest efektem zwiększonej porowatości i topografii powierzchni wynikającej z ich architektury.”.

7. W przypadku badań określonych jako nanoindentacja w pracy brakuje krzywych obciążeniowych. W jaki sposób policzono wartości wyznaczanych parametrów? Jak było zagłębienie w strukturę materiału przy zastosowanym obciążeniu maksymalnym 50mN?
8. Struktura nanorurek została wytworzona na powierzchni dwóch implantów. Wyniki jednak są zaprezentowane jedynie dla implantu z czystego tytanu. Jakie wyniki uzyskano dla implantu ze stopu Ti6Al4V?

Osiągnięcia Autorki

Na końcu przedłożonej do oceny pracy doktorskiej Autorka zamieściła opis swojego dorobku naukowego. Pani mgr inż. Aleksandra Jędrzejewska jest współautorką 4 artykułów naukowych w czasopismach oraz 8 rozdziałów w monografiach. Dwa z prezentowanych artykułów opublikowane w prestiżowych czasopismach, takich jak *Materials* i *Scientific Reports*, są bezpośrednio powiązane z zakresem rozprawy doktorskiej. Pani mgr inż. Aleksandra Jędrzejewska aktywnie uczestniczyła w prezentacji prac na konferencjach naukowych, krajowych i międzynarodowych, także jako prelegentka w trakcie sesji ustnych. Jako wykonawca brała udział w pracach zespołów projektowych. Jest także laureatką dwóch nagród przyznanych na międzynarodowych konferencjach naukowych. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że Pani mgr inż. Aleksandra Jędrzejewska jest pierwszą autorką zgłoszeń patentowych w procedurze krajowej i europejskiej. Zgłoszenie europejskie jest bezpośrednio powiązane z zakresem recenzowanej pracy doktorskiej i dotyczy metody wytwarzania heksagonalnych nanorurek na podłożu tytanowym.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Pani mgr inż. Aleksandra Jędrzejewska przedstawiła do oceny rozprawę doktorską, która zgodnie z wymogami art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571) prezentuje oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Stwierdzam, że praca doktorska „*Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i ich zastosowanie w roli długoterminowego implantu medycznego*” obejmuje cały zakres pracy naukowej, tj. przegląd wiedzy w tematyce prowadzonych badań, zdefiniowanie luk poznawczych, prawidłowe sformułowanie hipotez badawczych, kompleksowy opis badań eksperymentalnych, wyniki badań oraz wnioski wraz z dyskusją. Pani mgr inż. Aleksandra Jędrzejewska wykazała się znajomością wiedzy teoretycznej i umiejętnościami praktycznymi w zakresie prowadzenia badań naukowych.

Praca doktorska mgr inż. Aleksandry Jędrzejewskiej zawiera uchybienia merytoryczne. Pragnę jednak podkreślić, że większość moich uwag merytorycznych ma charakter dyskusyjny i może zostać wyjaśniona przez Autora rozprawy w trakcie tzw. obrony. Uważam, że Autorka zrealizowała cel postawiony w pracy. Pomimo uwag, moja ogólna **ocena pracy doktorskiej jest jednoznacznie pozytywna.**

Podsumowując, stwierdzam, że opracowana przez mgr inż. Aleksandrę Jędrzejewską praca doktorska „*Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i ich zastosowanie w roli*

dlugoterminowego implantu medycznego” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z w/w. ustawą i tym samym stawiam wniosek o dopuszczenie pracy do publicznej obrony.

Magdalena Kobielarz