



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ



prof. dr hab. inż. Jacek Ryl
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechniki Gdańskiej

08.12.2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Yevheniia Husak

pt. „Bioactive oxide coatings enriched in Ca, P, Si formed on magnesium via high-voltage anodization”

Podstawą do wykonania recenzji rozprawy doktorskiej jest pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej, prof. Agaty Jakóbk-Kolon (RPW/46612/2025 N). Rozprawę doktorską przygotowano pod opieką Promotorów: prof. Wojciecha Simki z Politechniki Śląskiej oraz prof. Maksyma Pogorielova z Sumy State University na Ukrainie.

Rozprawa doktorska mgr Yevhenii Husak koncentrujące się na modyfikacji powierzchni magnezu metodą utleniania elektrolitycznego w plazmie (PEO), dla uzyskania kontrolowanych właściwości antykorozyjnych, antybakteryjnych i biokompatybilności, czyli właściwości, które mają fundamentalne znaczenie dla rozwoju biodegradowalnych implantów medycznych. Magnez jest niezwykle obiecującym materiałem na implanty tymczasowe, ze względu na to, że ulega degradacji w organizmie, co pozwala uniknąć konieczności przeprowadzania powtórnych operacji w celu usunięcia implantu, a jego produkty korozji wykazują wysoką biokompatybilność. Ponadto, magnez charakteryzuje się modulem Younga i gęstością zbliżonymi do tkanki kostnej. Jednakże, kluczowym wyzwaniem w zastosowaniach klinicznych magnezu jest jego szybka korozja w środowisku fizjologicznym, która prowadzi do utraty właściwości mechanicznych, a także do uwalniania gazowego wodoru i miejscowych zmian pH. Tematyka optymalizacji stopów magnezu i ich powłok jest obecnie intensywnie badany obszarem i recenzowana rozprawa idealnie wpisuje się w ten nurt. Modyfikacja powierzchni techniką PEO, jak wykazano w źródłach, stanowi skuteczną strategię nie tylko ograniczania szybkości korozji, ale także wprowadzania pożądanych funkcji, takich jak działanie antybakteryjne i poprawa biokompatybilności.

Rozprawa przygotowana została w postaci klasycznej monografii, napisanej w języku angielskim, łącznie na 162 stronach. Treści zawarte w rozprawie są bogato udokumentowane, łącznie 186 pozycjami literaturowymi, odnoszącymi się do artykułów w czasopismach JCR z ostatnich lat i bezpośrednio nawiązujących do podejmowanej problematyki badawczej. Pomijając streszczenie i materiały dodatkowe, rozprawa doktorska składa się z pięciu rozdziałów, odnoszących się kolejno do wprowadzenia do problematyki i zarysowania celu pracy, przedstawienia istniejącego stanu wiedzy, procedur eksperymentalnych, uzyskanych wyników i ich dyskusji oraz podsumowania.

W rozdziale I monografii po krótko omówiono zastosowania dla powłok PEO, z których w naturalny sposób wynikają cele badawcze, które stawia przed sobą mgr Yevheniia Husak. Celem ogólnym jest rozwój multifunkcyjnych powłok PEO na Mg, które pozwolą na zaoferowanie długoterminowej odporności na korozję, będą wspierać przyleganie i proliferację komórek oraz zapewnią biogodność z tkankami gospodarza. Cel ten Doktorantka planuje zrealizować poprzez rozwój biofunkcyjnych powłok PEO i modyfikację krzemianowych kąpiele elektrolitycznych, wzbogacając je o związki bogate w fosfor, wapń oraz srebro. Udział fosforu ma zostać zapewniony poprzez modyfikację elektrolitu i dodatek fosforanów lub heksametafosforanów, podczas gdy dla dwóch pozostałych pierwiastków oczekiwana jest ich inkorporacja z elektrolitu w postaci nanocząstek srebra (AgNP) lub zmielonych skorupek jajek bogatych w wapń. Cele eksperymentalne są z sobą ściśle powiązane.

W kolejnym rozdziale przedstawiony jest rys istniejącego stanu wiedzy w zakresie wykorzystania magnezu jako biodegradowalnego materiału, jego odporności na korozję i metod ewaluacji, mechanizmów degradacji w środowiskach o podwyższonej aktywności biologicznej, z uwzględnieniem korozji lokalnej. W dalszym etapie szczegółowo przedstawiono mechanizm wytwarzania powłok PEO na magnezie, wpływ czasu i napięcia polaryzacji na strukturę formowanych powłok. Bardzo dużą uwagę poświęcono roli składu elektrolitu, w szczególności opisując kąpiele fosforanowe i krzemianowe oraz możliwości i stan wiedzy w zakresie dodatku nanocząstek, dzięki czemu czytelnikowi oferowane są narzędzia, pozwalające na bardziej wnikliwe analizowanie uzyskanych w dalszych częściach wyników eksperymentalnych. Rozdział ten stanowi cenne kompendium wiedzy dla osoby zainteresowanej podjęciem w/w problematyki badawczej.

W dalszej części opracowania mgr Yevheniia Husak przedstawia zastosowane przez siebie procedury eksperymentalne, opisując m.in. składy kompozycji kąpiele elektrolitycznych, stanowisko i warunki prowadzenia utleniania elektrolitycznego w plazmie oraz założenia eksperymentalne dla narzędzi pomiarowych, które pozwolą na pełną charakterystykę powłok PEO i uzyskanie odpowiedzi na założone w pracy cele badawcze. Na podkreślenie zasługuje bardzo szeroki i zróżnicowany warsztat narzędzi pomiarowych. Do narzędzi tych należą: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), pozwalająca na ocenę morfologii powierzchni, analizę rozkładu wielkości porów w powłokach i jej grubość (grubość również wyznaczana jest w oparciu o metodę prądów wirowych), czy występowanie produktów korozji; profilometria pozwalająca na ocenę chropowatości powłok; pomiar statyczny i dynamiczny kąta zwilżania kroplą wody, pozwalające na oznaczenie hydrofilowości powłok PEO; mikroanaliza rentgenowska (EDX) dla oceny składu chemicznego powłok; spektrometria z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP) dla oceny stężenia substancji jonowych, rozpuszczonych w roztworze Ringera w wyniku ekspozycji na czynniki korozyjne; a także analizy hodowli komórkowych, autokatalitycznej redukcji resazury i obserwacji pod mikroskopem fluorescencyjnym dla oznaczenia cytotoksyczności powłok i zmian właściwości antyadhezyjnych w funkcji czasu.

Wyniki badań uzyskane w toku doktoratu zestawione są w czterech podrozdziałach rozdziału IV. Pierwsze dwa z nich poświęcone są procesowi utleniania elektrolitycznego w plazmie stopów magnezu w roztworach krzemianowych i z roztworach krzemianowych z dodatkiem nanocząstek srebra, kolejne dwa podrozdziały odnoszą się do elektrolitów krzemianowo-fosforanowych bez i z dodatkiem cząstek bogatych w wapń. Do głównych założeń prac badawczych należą: poszukiwanie powłok PEO o właściwościach antykorozyjnych, podniesienie właściwości przeciwbakteryjnych powłok PEO na skutek dodania nanocząstek srebra oraz ocena wpływu modyfikacji kąpiele elektrolitycznych i dodatku wapnia na biokompatybilność powłok przy zachowaniu odporności na korozję.

Podstawową obserwacją wynikającą z badań nad powłokami PEO formowanymi w elektrolitach krzemianowych jest wykazanie efektywności utworzenia ceramicznych powłok o typowej porowatej morfologii z otwartymi mikroporami i nanoporami. Osiągnięte grubości powłok, większe ze wzrostem napięcia polaryzacji i mieszczące się w granicach do 7 μm , co zdaniem Autorki opracowania przyczynia się do podniesienia ich odporności korozyjnej. Kolejną ciekawą obserwacją jest wniosek nt. niejednorodności strukturalnej powłok, które w oparciu o analizy EDX im grubsze tym mają niższy stosunek stechiometryczny magnezu do krzemu. Obserwacja ta może jednak wynikać z ograniczonej głębokości analizy EDX i wymagałaby dalszych badań.

W kolejnym eksperymencie Doktorantka dokonuje próby inkorporacji nanocząstek srebra do powłoki PEO poprzez ich dodatek do kąpeli elektrolitycznej, obserwując między innymi, że w niewielkim stopniu wpływają one na grubość formowanych powłok oraz przyczyniają się do wzrostu chropowatości powłok. Wpływ na grubość powłok tłumaczy zdolnością srebra do obniżania temperatury topnienia tlenków podczas mikrowyładowań w łuku plazmy. Co istotne, na podstawie analiz EDX Autorka nie zaobserwowała wbudowania się srebra w powłokę PEO, tym nie mniej jednak w publikacji własnej, w której te wyniki opisano, przedstawiony został dowód występowania Ag na powierzchni próbki na podstawie analiz XPS. Trudno mi zrozumieć, dlaczego odniesienia do tych wyników nie zamieszczono w rozprawie. Na podstawie analiz cytotoxycywności w oparciu o reakcję redukcji resazuryny, wnioskuję również brak wzrostu właściwości przeciwbakteryjnych.

W kolejnych dwóch podrozdziałach Doktorantka skupia się na analizie dodatku fosforanów do krzemianowych kąpeli elektrolitycznych przy anodyzacji i formowaniu powłok PEO. Zauważa tu istnienie korelacji pomiędzy składem roztworu a napięciem polaryzacji, które uniemożliwia efektywną pracę szczególnie przy niskich napięciach 150 i 200 V, gdzie powłoki PEO nie formowały się na powierzchni próbek, lub też cechowały się wysokim stopniem niejednorodności. Również dla wyższych napięć anodyzacji uzyskane grubości powłok PEO są mniejsze niż te uzyskane wcześniej. Co warto odnotować, zmiana składu kąpeli jest kluczowa dla wzrostu hydrofilowości próbek (kąty zwilżania kroplą wody w próbie statycznej nie przekraczają 40°) w porównaniu do kąpeli bez dodatku fosforanów. Zachowane są też niektóre z wcześniej obserwowanych relacji, jak np. rozkład wielkości porów czy spadek udziału magnezu w powłokach PEO wraz ze wzrostem napięcia anodyzacji.

Zaobserwowana redukcja stężenia resazuryny pokrywa się z analizami ICP, sugerując związek obydwu zjawisk, szczególnie w pierwszych dniach ekspozycji. Autorka poprawnie wnioskuję, że wyniki testu redukcji resazuryny należy jednak ostrożnie interpretować w przypadku biomateriałów na bazie Mg, ze względu na możliwość niespecyficznego redukcji niezależnej od obecności żywych komórek. Dopiero w dalszych dniach możliwe było bardziej efektywne śledzenie aktywności metabolicznej bakterii.

W ostatnim podrozdziale rozdziału IV Doktorantka opisuje wpływ dodatku cząstek bogatych w wapń do kąpeli elektrolitycznej. Interesującym i nowatorskim podejściem jest zastosowanie w tym celu skorupki jajek, co wpisuje się w trendy zrównoważonego rozwoju i wtórne wykorzystanie bio-surowców. Eksperyment ten jest szczególnie cenny, gdyż analiza pomiarów EDX pozwala na wyciągnięcie wniosku, że Autorce udało się efektywnie wbudować struktury wapienne w powłokę PEO, udział tego pierwiastka był większy wraz ze wzrostem napięcia anodyzacji. Jednocześnie zachowane zostały wcześniej wykryte zależności pomiędzy zmianą mierzonych parametrów wraz ze wzrostem napięcia anodyzacji. Duży udział wapnia przy wysokich napięciach anodyzacji Autorka wiąże z optymalną wielkością porów, które pozwalają na efektywne wbudowanie cząstek skorupki jajek. Doktorantka dowiodła też efektywności proponowanej modyfikacji kąpeli w odniesieniu do bioaktywności powłok. Próbkę AXP6-350, w której udział wapnia wg. analizy EDX wynosił

najwięcej bo aż 10%.at, cechował najbardziej widoczny efekt redukcji resazuryny. Odpowiednio zaprojektowana powłoka z dodatkiem wodorotlenku wapnia może drastycznie zmniejszyć reakcję zapalną i toksyczność, co sprzyja efektywnej naprawie tkanki. Od strony pomiarowej na uwagę zasługuje wzbogacenie pracy o trójwymiarowe wizualizacje powierzchni powłok, co pozwala na bardziej intuicyjną analizę stopnia chropowatości i porowatości próbek dla zróżnicowanych składników kąpeli.

Mimo bardzo bogatego zestawu narzędzi pomiarowych, Doktorantka niekiedy stosuje ogólnikowe opisy uzyskanych danych analitycznych, nie zagłębiając się w przyczyny czy mechanizmy występowania zaobserwowanych korelacji. Przykładowo na str. 50 dokonuje Ona obserwacji, że istnieje zależność pomiędzy napięciem anodyzacji, a zwilżalnością kroplą wody – przedstawienie natury tego zjawiska w mojej ocenie znacznie zwiększyłoby wartość poznawczą pracy. W analizie stopnia porowatości na stronie 68 wykazano istotne odstępstwo dla próbki Si20-Ag-150, którą ciężko wyjaśnić wpływem napięcia anodyzacji, czy różnicą w składzie kąpeli i dodatkiem srebra, co pozostaje jednak bez stosownego komentarza. W opisach na stronie 89-90 Autorka dokonuje eliminacji poszczególnych próbek z dalszych badań, bez wskazania na mechanistyczne podłoże obserwowanego zjawiska. Co należy jednak podkreślić, uwaga ta dotyczy części opisów, gdzie istotna ilość wyników obdarzona jest komentarzem, propozycją dyskusji i poszukiwania korelacji.

Warstwa wizualna rozprawy doktorskiej przygotowana została poprawnie, z wystarczającą dbałością o detale i czytelność grafik. Istotnym mankamentem strony edytorskiej pracy są jednak liczne błędy gramatyczne i inne językowe, które często utrudniają zrozumienie sensu zdania lub dokonanej obserwacji. Efekt ten można częściowo tłumaczyć faktem, że język angielski nie jest dla Doktorantki językiem rodzimym, jednakże nie zwalnia to w mojej opinii z przyłożenia należytej staranności do warstwy edytorskiej, szczególnie w dobie powszechności nieodpłatnych narzędzi i aplikacji pozwalających na korektę językową. Na pośpiech i brak należytej uwagi podczas pisania rozprawy doktorskiej wskazują również inne elementy, jak np. niepełne tytuły rozdziałów w spisie treści, często ucięte lub podmienione litery w słowach etc.

Na pochwałę zasługuje fakt, że Doktorantka w każdym z podrozdziałów opisujących niezależne eksperymenty używa tych samych i komplementarnych względem siebie narzędzi pomiarowych, co daje dowody opanowania przez Nią rozbudowanego warsztatu pomiarowego, ale również ułatwia czytelnikowi pracy porównywanie ze sobą wyników uzyskanych w poszczególnych podrozdziałach. Opisy przeprowadzonych eksperymentów dokonane są z zachowaniem związków przyczynowo skutkowych.

Z drugiej strony, każdy z podrozdziałów opisujących wyniki eksperymentalne złożony jest z części przedstawiającej same rezultaty badań, a dopiero później ich dyskusję. Rozwiązanie to, intuicyjnie poprawne, obniża w mojej ocenie czytelność pracy, gdyż w części poświęconej dyskusji Autorka w nadmierny sposób skupia się na przedstawieniu literaturowego stanu wiedzy (co w mojej ocenie pasuje bardziej do rozdziału II), nie zawsze w pełni dokonując bezpośrednich korelacji własnych obserwacji i podsumowania oryginalnych wniosków z nich płynących. Istotnym ukłonem w kierunku czytelnika byłoby również bardziej czytelne przedstawienie porównania między podrozdziałami 4.1 i 4.2, a także 4.3 i 4.4. Zaproponowana edycja pracy wymusza na czytelniku żonglowanie między rozdziałami, aby próbować odtworzyć na podstawie danych eksperymentalnych efekt dodatku AgNP czy skorupek jajek, bogatych w Ca.

Na ostatnich stronach mgr Yevheniia Husak dokonuje opisowi całokształtu swojego dorobku, wskazując na trzy publikacje, które w bezpośredni sposób związane są z rozprawą doktorską. Są to:

- A. *Influence of silver nanoparticles addition on antibacterial properties of PEO coatings formed on magnesium*, Applied Surface Science, 654 (2024) 159387. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.159387
- B. *Influence of silicates and phosphates anions on the formation of ceramic coatings on magnesium*, Engineering of Biomaterials, 04 (2024) 172. DOI: 10.34821/eng.biomat.172.2024.04
- C. *In Vivo Safety of New Coating for Biodegradable Magnesium Implants*, Materials 16 (2023) 5807. DOI: 10.3390/ma16175807

W artykułach tych Doktorantka dwukrotnie jest pierwszym autorem i raz drugim autorem, co wskazuje na jej wiodącą rolę. Należy jednak zauważyć, że dwie z trzech prac mają znaczną liczbę autorów, praca (A) ma siedemnaścioro, a praca (C) dziewięcioro autorów. Powyższe nie stanowi jednak krytyki, duża liczba współautorów jest charakterystyczną dla badań interdyscyplinarnych. Na powyższej liście w mojej ocenie wymienić można było również pracę opublikowaną w czasopiśmie Molecules (10.3390/molecules26072094), która zdecydowanie wpisuje się pod kątem tematycznym (wzrost powłok PEO w elektrolitach na bazie krzemianów) oraz pod kątem zastosowanej metodologii (SEM, EDX, kąt zwilżania, redukcja resazuryny) w zagadnienia podejmowane w rozprawie doktorskiej.

Oprócz wyżej wymienionych prac Doktorantka może poszczycić się licznymi publikacjami nie powiązanymi przez nią bezpośrednio z rozprawą, lecz w zbliżonej tematyce. Według dostarczonej dokumentacji jest to 14 publikacji - w zdecydowanej większości związanych z aspektami zabezpieczeń przed korozją stopów Mg, powłokami PEO, wpływem nanocząstek metali na aktywność mikrobiologiczną, elektroprzędnymi i zagadnieniami pokrewnymi. W bazie Scopus indeksowanych jest łącznie aż 55 publikacji Doktorantki, cytowanych łącznie prawie 1000 razy na dzień pisanie recenzji. Zakładając, że nie ma w nich błędów, liczby te należy uznać za wyróżniające. Swoje wyniki mgr Yevheniia Husak prezentowała na licznych konferencjach o zasięgu międzynarodowym. Brała udział jako prowadząca i wykonawca w wielu grantach, w tym międzynarodowych, a za aktywność naukową uhonorowana została stypendiami naukowymi.

Naturalną rolą recenzenta oraz naukowca jest kwestionowanie oraz krytyczna analiza zastanej wiedzy i postulowanych teorii. Dlatego mając powyższe na uwadze, poniżej wypunktowałem kilka brakujących opisów technicznych oraz dyskusyjnych wniosków zawartych w rozprawie doktorskiej. Uprzejmie proszę o ustosunkowanie się do nich:

1. Jak definiuje Pani odporność na korozję, czy chodzi o odporność roztwarzającej się powłoki PEO czy samego podłoża Mg? Dlaczego nie zdecydowano się na bardziej bezpośrednie metody wyznaczenia odporności na korozję, np. w pomiarach grawimetrycznych czy elektrochemicznych. Bazowanie o parametry nie-bezpośrednie, takie jak zmiany morfologii na powierzchni powłoki PEO lub wzrost udziału jonów w metodzie ICP może dostarczyć ograniczonej wiedzy o badanym układzie, gdyż rosnące stężenie jonów może wynikać zarówno z korozji magnezu jak i roztwarzania samej powłoki.
2. Jak było bazowe stężenie magnezu w roztworach wodnych, które brano do analiz ICP?
3. Czy w trakcie długotrwałej ekspozycji na czynniki korozyjne powłok PEO monitorowano zmiany pH roztworu? Czy ewentualne zmiany tego parametru mogą mieć wpływ na aktywność bakterii?
4. Jakie znaczenie przy inkorporacji nanocząstek w powłokach PEO z elektrolitu ma potencjał zeta, w oparciu o własne doświadczenia i dane literaturowe?
5. Pytania odnośnie zróżnicowanych i niekiedy nieoczekiwanych wyników dla pomiarów kąta zwilżania:
 - a) Bazując na danych przedstawionych na Rys. 4.5, czym można wytłumaczyć odwrotną zależność kąta zwilżania od napięcia anodyzacji dla próbek Si20, w porównaniu do Si10 i Si30.

- b) Czym należy tłumaczyć bardzo istotny spadek kąta zwilżania dla powłok PEO zawierających AgNP, przy wysokich napięciach anodyzacji, skoro ich składy na podstawie analiz EDX (Tabele 4.5 i 4.11) i chropowatości (Tabele 4.3 i 4.9) są porównywalne do powłok PEO bez AgNP.
 - c) Prosiłbym o przedstawienie dyskusji, zgodnie z którą dodatek skorupek jajek zawierających wapń podnosi kąt zwilżania powłok PEO z około 20-40° (zależne od warunków anodyzacji, Tabela 4.17), aż do 60-80° (Rys. 4.55 i 4.64).
6. Podrozdział 4.3 zaczyna się od stwierdzenia, że na podstawie przeglądu literatury zidentyfikowała Pani luki w wiedzy nt. wpływu składu chemicznego kąpeli krzemianowej i fosforanowej na formowanie powłok PEO. Niestety nie sprecyzowano jakie to luki – prosiłbym zatem o wyjaśnienie.

Powyższe uwagi krytyczne w odniesieniu do warstwy edytorskiej oraz przedstawione pytania czy wątpliwości nie podważają osiągnięć naukowych i nie obniżają jakości oraz mojego pozytywnego odbioru rozprawy doktorskiej mgr Yevhenii Husak. W mojej opinii Autorka zrealizowała postawione cele, co pozwoliło na rozszerzenie istniejącego stanu wiedzy na temat wytwarzania powłok techniką utleniania elektrolitycznego w plazmie na stopach magnezu. Wykazała i dogłębnie scharakteryzowała wpływ różnych dodatków do kąpeli krzemianowych na morfologię i strukturę powłok PEO, udowodniła efektywność proponowanych strategii dla wzbogacenia składu chemicznego powłok w fosfor i wapń, a także wykazała właściwości antykorozyjne i przeciwbakteryjne powłok. Uzyskane przez nią rezultaty badań wnoszą istotny wkład do rozwoju dyscypliny inżynieria chemiczna i pokrewnej do niej inżynierii materiałowej.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że postawione przez mgr Yevhenii Husak cele badawcze zostały osiągnięte, a uzyskane przez nią wyniki są innowacyjne i atrakcyjne poznawczo. Posiadła ona ekspercką wiedzę w zakresie wytwarzania powłok PEO, a także opanowała szeroki warsztat narzędzi pomiarowych, pozwalających na ich wnikliwą charakterystykę. Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pt.: „*Bioactive oxide coatings enriched in Ca, P, Si formed on magnesium via high-voltage anodization*” stanowi w mojej ocenie znaczące osiągnięcie naukowe i technologiczne. Opracowanie spełnia formalne wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1668 z późn. zm.). Wobec powyższego, wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Yevhenii Husak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora