

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на научната степен „Доктор на науките“

Автор на дисертационния труд: доц. д-р Карекин Дикран Есмерян, ИФТТ, БАН.

Тема на дисертационния труд: Неомокряеми въглеродни сажди от рапично олио – мултифункционален наноматериал в помощ на обществото

Рецензент: проф. дфн Албена Паскалева, ИФТТ, БАН

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд се състои от увод, пет глави, списък на приносите и списък на публикациите по дисертацията. Написан е на английски език на 234 страници и съдържа 117 фигури, 34 таблици и 433 цитирани източника. Представени са също и всички документи, изисквани от правилника на ИФТТ.

Целта на дисертацията е да изследва омокрящите, ледофобни и антимикробни характеристики на сажди от рапично олио, и тяхното значение за бъдещото производство на иновативни биосензори или криогенни устройства за безвредно криосъхранение на жива материя. Формулирани са и конкретни задачи за постигане на крайната цел.

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и научно-приложно отношение.

Съвременните достижения в различни сектори на промишлеността зависят критично от състава и свойствата на използваните материали. Във връзка с това създаването на функционални покрития, изпълняващи определени изисквания, е от изключителна важност. В много случаи се изисква и мултифункционалност, както и се поставят допълнителни ограничения, свързани с липса на токсичност, изобилност на използваните съставни материали, мащабируемост, икономическа целесъобразност и пр. Свръххидрофобните покрития намират огромно приложение в строителството, авиацията, корабостроенето, хладилна и енергийна техника. Въглеродните сажди продукт от различни процеси на горене са интензивно изследвани като възможен широкодостъпен и евтин материал за създаване на различни хидрофобни покрития. Химическият състав, морфологията и структурата на въглеродните сажди са от съществено значение за реализиране на покрития с желани свойства и функционалност. От друга страна, физико-химичните свойства на саждите могат да варират в широки граници в зависимост от използваното гориво и от спецификите на процеса на горене. От тази гледна точка темата на дисертационния труд е изключително актуална и резултатите от изследванията, представени в него, имат значим принос както в научен, така и в научно-приложен аспект.

2. Познава ли дисертантът състоянието на проблема и оценява ли творчески литературния материал.

Проблемите, породили изследванията обект на дисертацията, са разгледани в Глава 1, където дисертантът описва съвременното състояние в научната област и оценява литературния материал. Разгледани са свойствата на сажди в зависимост от горивото; посочени са методите, чрез които могат да се изготвят твърдотелни покрития от сажди, както и са разгледани възможните приложения на тези покрития. В дисертационния труд са цитирани и използвани 433 научни източника, като преобладаващата част от тях са от последните десет години. Доц. Есмерян интерпретира творчески и критично тези източници, което му позволява в края на Глава 1 да очертае съществуващите празноти в научното познание и неразрешените все още проблеми, както и да формулира неизследвани все още научни хипотези, които обосновават и целта на дисертацията. Всичко това ми дава основание да твърдя, че е запознат със съвременното състояние на научните проблеми, обект на дисертационния труд.

3. Избраната методика на изследване може ли да даде отговор на поставените цел и задачи на дисертационния труд.

Основен обект на изследване са твърдотелни слоеве от сажди, получени чрез изгаряне на рапично олио, и тяхната неомокряемост, която позволява да бъдат използвани в различни функционални покрития. За получаване на сажди с определени състав, структура и морфология, се използва специално конструирана горивна система, която позволява контролирано горене чрез контрол на постъпващия кислород. Получените слоеве от сажди са охарактеризирани с редица експериментални методики, включително сканираща електронна микроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, атомно-силова микроскопия, спектrophотометрия, позволяващи да се определят състава, морфологията и структурата им. Хидрофобните свойства на твърдотелните покрития от сажди са изследвани с оптична система за измерване на ъгли на омокряне. За изследване на свойствата на човешка семенна течност (количество на сперматозоидите, подвижност) е използвана специализирана апаратура и софтуер. Навсякъде е търсена връзка между морфологията и състава на саждите и техните свойства – хидрофобност, ледофобност, антибиообрастване или способност за ефективна криоконсервация на семенна течност. Този подход в съчетание с компетентната интерпретация на резултатите позволява постигането на поставените цели.

4. Кратка аналитична характеристика на естеството и на достоверността на материала, върху който се градят приносите на дисертационния труд.

Дисертацията предлага основно научно-приложни изследвания. Тя има много силно изразен интердисциплинарен характер, съчетаващ и изискващ специализирани знания и експерименти в няколко научни области – материалознание, физика, биология, биохимия. Това значително усложнява както провеждането на експериментите, така и тяхната интерпретация. Доц. Есмерян интерпретира получените резултати компетентно, показвайки че е навлязал в спецификата, терминологията и проблемите на тези силно различаващи се научни дисциплини. Експериментите, свързани с изследвания върху човешка семенна течност и урина, са провеждани в сътрудничество с лекар специалист по репродуктивна медицина, което гарантира тяхната приложимост и адекватност по отношение на поставените цели. Трябва също да се отбележи и много подробното представяне на експерименталните процедури, свързани както с получаване/обработка на експерименталните проби, така и с извършване на експериментите/измерванията. Нямам съмнения в достоверността на материала, върху който се градят приносите на дисертационния труд. Предложените интерпретации на получените резултати в болшинството случаи са добре обосновани.

В Глава 2 е изследвана възможността кварцова микровезна (КМВ), покрита с неомокряеми покрития от сажди от рапично олио, да бъде използвана като сензор за анализ на човешки телесни течности (еякулат и урина). Показано е, че сензорния отклик зависи от някои параметри на семенната течност (обем, вискозитет, концентрация на сперматозоидите), а също е в състояние да разграничава по време фазите на постеякуляторната динамика, свързана с коагулация и втечняване на семенната течност.

Проведени са и изследвания, целящи да се изясни връзката между сензорния отклик на КМВ и състава на човешка урина. Получените резултати насочват вниманието към някои възможни зависимости, които би могло да се изследват по-подробно и докажат с измерване на статистически значим брой проби. Отчитайки сложния биохимичен състав на урината и големия брой параметри, които могат да повлияят сензорния отклик, считам че резултатите от малък брой изследвани проби (само 3) в представения случай не позволяват категорични изводи, а могат да служат само като отправна точка за формулиране на хипотези и бъдещи изследвания. Предполагам, че е възможно КМВ, покрита с неомокряеми покрития от сажди, да бъде надежден сензор за количествена оценка на човешки телесни течности при натрупване на голямо количество експериментални данни и с използване методи и алгоритми на изкуствен интелект и машинно обучение.

В Глава 3 се изследва антимикробната активност на различни свръххидрофобни покрития от въглеродни сажди. Имайки предвид известното антимикробно действие на сребърните йони, е разработен метод за ефективното им включване в състава на покритията от въглеродни сажди. Показано е, че легирането със Ag^+ не променя морфологията на покритията, както и тяхната свръххидрофобност, но увеличава тяхната механична якост и износоустойчивост. Убедително са доказани антибиоадхезионните свойства на свръххидрофобните покрития от въглеродни сажди.

Проведено е изследване на активността на покрития от различни сажди (с квазиквадратна морфология и тъканни сажди) към голям брой микроорганизми (Грам-

положителни и Грам-отрицателни бактерии) при динамични условия в соленоводен басейн. Получени са много интересни резултати, които показват възможен бактерициден ефект на химически модифицираните сажди с квазиквадратна морфология. Показано е също, че антимикробната активност зависи силно от вида на саждите - саждите с квазиквадратна морфология потискат предимно размножаването на Грам-отрицателни бактерии, докато тъканните сажди възпрепятстват размножаването на част от Грам-положителните щамове.

В Глава 4 е поставена задачата за изследване на ледофобните свойства на свръхнеомокряеми покрития от сажди. За целта са изготвени голям брой експериментални образци с различна морфология на саждите, които допълнително се третират в различни алкохолни съединения и се функционализират с флуоровъглерод. Търсена е взаимовръзката между физикохимичните характеристики на саждите и процесите на кондензационно обледеняване. Показано е, че всички видове неомокряеми сажди забавят процеса на обледеняване, но по силно изразен е този ефект за саждите с квазиквадратна морфология, за които се наблюдава значително намаляване както на температурата на кондензация, така и на температурата на замръзване.

Изследван е също динамичният сблъсък на охладени водни капки със заскрежена повърхност от неомокряеми въглеродни сажди. Демонстрирано е, че саждите с квазиквадратна морфология охладени водни капки дори при известно заскрежаване на повърхността им - резултат, който се наблюдава за пръв път и не е докладван досега. Предложен е модел, обясняващ този резултат, който отчита поръзността на покритията от сажди и степента на окисление на повърхността. Демонстрирано е също, че механизмът на замръзване при едновременно охлаждане на водните капки и покритието от сажди е различен от този, когато капката попадне върху вече охладена повърхност.

В Глава 5 се изследва възможността свръххидрофобни покрития от сажди да бъдат използвани при криоконсервация на човешка семенна течност. Демонстрирано е, че преживяемостта на подвижни сперматозоиди при криоконсервация на семенна течност върху свръххидрофобни покрития от сажди е по-висока в сравнение с тази върху непокрити стъклени подложки. За да се валидира приложимостта на свръххидрофобните сажди при криоконсервацията, са извършени много подробни изследвания на тяхната цитотоксичност и дали причиняват оксидативен стрес и преждевременна акрозомна реакция. Показано е, че свръххидрофобните сажди не са/ или са много слабо цитотоксични. Проведени са и подробни изследвания, за да се определи комбинирания ефект на биохимичния състав на семенната течност и саждите върху подвижността на мъжките гамети, както и да се разграничат биохимичните от чисто физичните механизми, оказващи влияние върху подвижността на сперматозоидите. Получени са първи данни, показващи, че сажди от рапично олио вероятно потискат спонтанната акрозомна реакция - резултат, който би могъл да се използва в репродуктивната медицина.

5. В какво се заключават научните или научно-приложните приноси на дисертационния труд:

Приносите в дисертационния труд могат да бъдат класифицирани както следва:

- *Формулиране и обосноваване на нова хипотеза*

- Предполагено е и експериментално установено, че свръххидрофобната повърхност на сажди, получени от рапично олио, придава присъщи криозащитни свойства на тези покрития и играе ключова роля за успешното криосъхранение на жива материя, поспециално на човешки сперматозоиди.

- *Получаване и доказване на нови факти.*

- Показано е че наночастиците от сажди, получени от горене на рапично олио, са нецитотоксични и могат да подобрят репродуктивния потенциал на човешките сперматозоиди чрез биохимично и електростатично активиране на тяхната подвижност, като същевременно поддържат окислително-редукционния баланс и цялостта на акрозомата на мъжките гамети.

- *Доказване с нови средства на съществени нови страни на съществуващи научни проблеми и теории.*

- Показано е, че покритията от сажди легирани със сребро и тези изградени от целулозен материал, цианоакрилат, флуоровъглерод и сажди са механически устойчиви и запазват повърхностния си профил непроменен за дълги периоди от време. Тези покрития забавят пролиферацията и развитието на различни Грам-отрицателни и Грам-положителни бактериални щамове. Установена е селективност при антимикробната дейност в зависимост от състава на изследваните покрития.

- Установено е, че количеството на активните кислородни групи по повърхността на покритията от сажди оказва съществено влияние върху процесите на заскрежаване, както и върху топлообмена между покритието от сажди и охладени водни капки. Наблюдавано е непознато до момента явление на отскачане на водни капки от заскрежена повърхност.

- Открит е нов режим на замръзване на водни капки по целия им контур, възникващ при едновременно охлаждане на покритието от сажди и водните капки.

- Демонстриран е потенциалът на неомокряема кварцова микровезна покрита с въглеродни сажди от рапично олио като сензор за анализ на човешка семенна течност и урина.

Приносите в дисертацията са с изразен научно-приложен характер и могат да имат потенциално приложение в морския транспорт, корабостроителната индустрия, авиацията, репродуктивната медицина и криобиологията.

6. До каква степен приносите в дисертационният труд са личен принос на дисертанта.

Дисертационният труд без съмнение е лично дело на дисертанта. Доц. Есмерян е първи и кореспондиращ автор във всички публикации, чието съдържание е използвано за написване на дисертацията. Една от статиите е самостоятелна, а останалите - колективни, като броят на съавторите е сравнително малък - от 2 до 5. Това е убедително доказателство за водещия му принос при формулиране на целите на изследванията, извършване на изследванията, обобщението и анализирането на резултатите, както и написване на статиите.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд: брой; характер на изданията (международни, национални, ведомствени, служебни бюлетини), в които са отпечатани. Какво е отражението им в науката - използване и цитиране от други автори, в други лаборатории? Оценка дали кандидатът отговаря на минималните национални изисквания, изискванията в ЗРАС-БАН и изискванията в приложената към този документ таблица.

Резултатите от проведените научни изследвания включени в дисертационния труд са публикувани в 15 научни труда и обхващат период от 6 години (2019-2024.). Всички те са публикувани в реномирани международни научни списания с импакт фактор, попадащи изцяло в квартали Q1 (10) и Q2 (5). Освен това, кандидатът представя и 4 изобретения, защитени с патенти, които са свързани с представените в дисертационния труд методи, апаратура и изследвания. До момента трудовете свързани с дисертацията са цитирани 104 пъти. Една от статиите е цитирана 37 пъти, а други две – 13 и 12 пъти. Броят на цитиранията е значителен, като се има предвид, че всички статии са публикувани през последните 6 години.

Представените научни активи напълно удовлетворяват както изискванията на ЗРАСБ и Правилника за неговото прилагане, така и тези на ИФТТ, БАН за присъждане на научната степен „Доктор на науките“.

8. Авторефератът изготвен ли е съгласно изискванията, правилно ли отразява основните положения и научните приноси на дисертационния труд?

Авторефератът е написан на 105 страници и отразява точно съдържанието и постиженията на дисертацията. Илюстриран е с достатъчно информативни фигури и таблици.

9. Други въпроси, по които рецензентът счита, че следва да вземе отношение.

Имам следните въпроси към дисертанта:

- Дали представените в Таблица 17 числа са резултат от едно измерване на образец или са усреднени стойности от няколко измервания за всеки образец? Каква е грешката при измерването?
- Какво представлява зета потенциалът (фиг. 82) и как се определя и измерва?

- Резултатите, представени в Таблица 19, показват че при малък обем на течността времето на замръзване почти не зависи от вида на саждите и е почти едно и също с това на замръзване върху стъклена повърхност. При по-голям обем на водата се наблюдават големи разлики и тя замръзва много по-бавно върху всички видове сажди в сравнение със стъкло. Как се обясняват тези резултати?

10. Заключение

Въз основа на гореизложеното считам, че дисертационният труд: „Неомокряеми въглеродни сажди от рапично олио – мултифункционален наноматериал в помощ на обществото“ с автор доц. д-р Карекин Дикран Есмерян, съдържа съществени приноси с важно значение за развитието на науката и практиката. Авторът показва висока научна компетентност, иновативност и богат експериментален опит в мултидисциплинарните изследвания по темата на дисертацията. Всичко това, както и анализът на наукометричните индикатори, ми дава основание да подкрепя и гласувам ЗА присъждането на научната степен “Доктор на науките” на доц. д-р Карекин Дикран Есмерян.

Дата: 16.11.2024

... Рецензент:

/проф. дфн Албена Паскалева/

REVIEW REPORT

on Dissertation for the scientific degree “Doctor of science”

entitled: “Non-wettable rapeseed oil soot – a multifunctional nanomaterial helping the society to move forward”

by Assoc. Prof. Karekin Dikran Esmeryan PhD (Inst. of Solid State Physics, BAS, Sofia)

Reviewer: Prof. Albena Paskaleva, DSc, (Inst. of Solid State Physics, BAS, Sofia)

The dissertation consists of an introduction, five chapters, a list of contributions and a list of the author’s publications used in the dissertation. It is written in English on 234 pages and contains 117 figures, 34 tables and 433 cited sources. All documents required by the IFTT regulations are also presented.

The aim of the dissertation is to investigate the wetting, icephobic and antimicrobial properties of rapeseed oil soots, and their significance for the future production of innovative biosensors or cryogenic devices for harmless cryopreservation of living matter. Specific tasks to achieve the ultimate goal are also formulated.

1. Relevance of the problem developed in the Thesis

Current advances in various sectors of industry depend critically on the composition and properties of the materials used. In this regard, the creation of functional coatings that meet certain requirements is of utmost importance. In many cases, multifunctionality is also required, as well as additional restrictions are placed on the coatings, related to the lack of toxicity, abundance of the constituent materials, scalability, economic feasibility, etc. Superhydrophobic coatings find wide application in construction, aviation, shipbuilding, refrigeration and energy technology. Carbon soots, a product of various combustion processes, has been intensively studied as a possible widely available and inexpensive material for creating various hydrophobic coatings. The chemical composition, morphology and structure of the soots are of essential importance for the realization of coatings with desired properties and functionality. On the other hand, the physicochemical properties of soots can vary widely depending on the fuel used and the specifics of the combustion process. From this point of view, the topic of the dissertation is extremely relevant and the research results presented have a significant contribution in both scientific and applied aspects.

2. Status of the research problem

The problems that gave rise to the research subject of the dissertation are discussed in Chapter 1, where the author describes the current state of the art in the field and evaluates the existing literature. The properties of soots depending on the fuel are discussed; the methods by which solid soots coatings can be prepared are presented, and the possible applications of these coatings are discussed. 433 references are cited and used in the dissertation, the majority of which are from the last ten years. Assoc. Prof. Esmeryan creatively and critically interprets these sources, which allows him at the end of Chapter 1 to outline the existing gaps in scientific knowledge and still unresolved problems, as well as to formulate still unexplored scientific hypotheses that also justify the purpose of the dissertation. All this gives me reason to claim

that he is familiar with the current state of the scientific problems that are the subject of the dissertation.

3. Research methodology

The main object of research are soot films obtained by burning rapeseed oil, and their non-wettability, which allows their application in various functional coatings. To obtain carbon soot with certain composition, structure and morphology, a specially designed combustion system is used, which allows controlled combustion by controlling the incoming oxygen. A number of experimental methods, including scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, spectrophotometry, allowing determination of the composition, morphology and structure of the soot coatings, have been used. The hydrophobic properties of soot coatings are studied with an optical system for measuring wetting angles. Specialized equipment and software are used to study the properties of human seminal fluid (sperm count, motility). Everywhere, a connection has been sought between the morphology and composition of carbon soot and its properties – hydrophobicity, icephobicity, anti-fouling or ability for effective cryopreservation of seminal fluid. This approach, combined with the competent interpretation of the results, allows the achievement of the set goals.

4. Brief analytical characteristic of the nature and credibility of the presented research

The dissertation presents applied research and studies. The work has a very pronounced interdisciplinary character, combining and requiring specialized knowledge and studies in several scientific fields - materials science, physics, biology, biochemistry. This significantly complicates investigations and their interpretation. Assoc. Prof. Esmeryan interprets the obtained results competently, showing that he is well acquainted with the specifics, terminology and problems of these very different scientific disciplines. The experiments related to research on human seminal fluid and urine have been conducted in collaboration with a doctor specializing in reproductive medicine, which guarantees their applicability and adequacy in relation to the set goals. It should also be noted the very detailed presentation of the experimental procedures related to both preparation/processing of experimental samples and performing the experiments/measurements. I have no doubts about the credibility of research on which the contributions of the dissertation work are built. The proposed interpretations of the obtained results in most cases are well-founded.

In Chapter 2, the possibility of using a quartz microbalance (QMB) coated with non-wettable rapeseed oil soot coatings as a sensor for the analysis of human body fluids (ejaculate and urine) was investigated. It was shown that the sensor response depends both on some parameters of the seminal fluid (volume, viscosity, sperm concentration) and is also able to distinguish the phases of post-ejaculatory dynamics associated with coagulation and liquefaction of seminal fluid. Studies were also conducted to clarify the relationship between the sensor response of the QMB and the composition of human urine. The results imply existence of some dependencies that could be investigated in more detail and proven by measuring a statistically significant number of samples. Considering the complex biochemical composition of urine and the large number of parameters that can affect the sensory response, I believe that the results of a small number of samples (only 3) in the presented study do not allow for definitive conclusions, but can only serve as a starting point for formulating

hypotheses and future research. I suggest that it is possible for a QMB covered with non-wettable soot coatings to be a reliable sensor for quantitative assessment of human body fluids when accumulating a large number of experimental data and using methods and algorithms of artificial intelligence and machine learning.

In Chapter 3, the antimicrobial activity of various superhydrophobic carbon soot coatings is investigated. Taking into account the known antimicrobial effect of silver ions, a method for their effective inclusion in the composition of carbon soot coatings has been developed. It has been shown that doping with Ag^+ does not change the morphology of the coatings, as well as their superhydrophobicity, but increases their mechanical strength and wear resistance. The antibioadhesive properties of superhydrophobic carbon soot coatings have been convincingly proven. The activity of coatings of various carbon soot (with quasi-square morphology and fabric carbon soot) against a large number of microorganisms (Gram-positive and Gram-negative bacteria) under dynamic conditions in a seawater pool has been studied. Very interesting results have been obtained, which indicate a possible bactericidal effect of chemically modified carbon soot with quasi-square morphology. It has also been shown that antimicrobial activity depends strongly on the type of carbon soot - carbon soot with quasi-square morphology inhibits mostly the proliferation of Gram-negative bacteria, while fabric carbon soot inhibits the growth of some Gram-positive strains.

Chapter 4 studies the ice-phobic properties of superhydrophobic carbon soot coatings. For this purpose, a large number of experimental samples with different carbon soot morphology were prepared, which were additionally treated in various alcohols and functionalized with fluorocarbon. The relationship between the physicochemical characteristics of carbon soot and the processes of condensation freezing was sought. It was shown that all types of non-wettable carbon soot slow down the icing process, but this effect is more pronounced for carbon soot with quasi-square morphology, for which a significant decrease in both the condensation temperature and the freezing temperature is observed.

The dynamic collision of cooled water droplets with a frozen surface of non-wettable carbon soot was also studied. It is demonstrated that carbon soot with quasi-square morphology exhibit ice-phobic properties even when their surface is covered with thin frozen layer - a result that is observed for the first time and has not been reported before. A model is proposed to explain this result, which takes into account the porosity of the carbon soot coatings and the degree of surface oxidation. It has also been demonstrated that the freezing mechanism when water droplets and the soot coating are simultaneously cooled is different from that when the droplet falls on an already cooled surface.

Chapter 5 explores the potential of superhydrophobic carbon soot coatings for cryopreservation of human semen. It has been demonstrated that the survival of motile spermatozoa during cryopreservation of semen on superhydrophobic carbon soot coatings is higher than that on uncoated glass slides. To validate the applicability of superhydrophobic carbon soot for cryopreservation, very detailed studies have been performed on their cytotoxicity and whether they cause oxidative stress and acrosome reaction. It has been shown that superhydrophobic carbon soot are not/or are very weakly cytotoxic. Detailed studies have also been conducted to determine the combined effect of the biochemical composition of seminal fluid and carbon soot on the motility of male gametes, as well as to distinguish biochemical from purely physical mechanisms influencing sperm motility. Initial data have

been obtained indicating that rapeseed oil carbon soot suppresses the spontaneous acrosome reaction - a result that could be used in reproductive medicine.

5. Evaluation of the scientific contributions in Dissertation

The contributions of the dissertation can be classified as follows:

- Formulation and justification of a new hypothesis

- It has been suggested and experimentally proven that the superhydrophobic surface of carbon soot derived from rapeseed oil imparts inherent cryoprotective properties to these coatings and plays a key role in the successful cryopreservation of living matter, in particular human spermatozoa.

- Obtaining and proving new facts

- It has been shown that carbon soot nanoparticles derived from rapeseed oil are non-cytotoxic and can improve the reproductive potential of human spermatozoa by biochemically and electrostatically activating their motility, while maintaining the redox balance and the integrity of the acrosome of male gametes.

- Proving with new means of significant new aspects of existing scientific problems and theories.

- It has been shown that coatings of carbon soot doped with silver and those made of cellulose material, cyanoacrylate, fluorocarbon and carbon soot are mechanically resistant and keep the surface profile intact for long periods of time. These coatings slow down the proliferation and growth of various Gram-negative and Gram-positive bacterial strains. It has been established that the selectivity in antimicrobial activity depends on the composition of the coatings.

- It has been established that the amount of active oxygen groups on the surface of carbon soot coatings has a significant impact on the processes of frosting, as well as on the heat exchange between the carbon soot coating and cooled water droplets. A previously unknown phenomenon of water droplets bouncing off a frosted surface has been observed.

- A new mode of freezing of water droplets along their entire contour has been discovered, arising from the simultaneous cooling of the soot coating and the water droplets.

- The potential of a non-wettable quartz microbalance coated with rapeseed oil carbon soot as a sensor for human semen and urine analysis has been demonstrated

The contributions in the dissertation are of a pronounced applied nature and may have a potential impact on marine transport, the shipbuilding industry, aviation, reproductive medicine and cryobiology.

6. Personal contribution to Dissertation work

The dissertation work is undoubtedly a personal work of the candidate. Assoc. Prof. Esmeryan is the first and corresponding author in all publications, the content of which was

used to write the dissertation. He is a sole author of one paper; the rest of the papers are collective, with the number of co-authors being relatively small - from 2 to 5. This is convincing evidence of his leading contribution in formulating the objectives of the research, conducting the research, summarizing and analyzing the results, as well as writing the articles.

7. Evaluation of author's publications and their impact:

The results of the scientific research included in the dissertation have been published in 15 scientific papers and cover a period of 6 years (2019-2024.). All of them have been published in renowned international scientific journals with an impact factor falling entirely in quartiles Q1 (10) and Q2 (5). In addition, the candidate also presents 4 inventions protected by patents that are related to the methods, equipment and research presented in the dissertation. To date, the papers related to the dissertation have been cited 104 times. One of the articles has been cited 37 times, and two others - 13 and 12 times. The number of citations is significant, considering that all articles have been published in the last 6 years.

The presented scientific assets fully satisfy the requirements of the Development of Academic Staff in the Republic of Bulgaria Act, the Regulations for its implementation as well as the additional institutional regulations of the ISSP, BAS.

8. Synopsis

The synopsis is prepared according to the requirements and correctly reflects the main facts and scientific contributions of Dissertation

9. Remarks and questions:

I have the following questions for the dissertation:

- Are the numbers presented in Table 17 the result of a single measurement of a sample or are they average values of several measurements for each sample? What is the measurement error?

- What is the zeta potential (Fig. 82) and how is it determined and measured?

- The results presented in Table 19 show that for a small volume of liquid the freezing time is almost independent of the type of soot and is almost the same as that of freezing on a glass surface. For a larger volume of water, large differences are observed and it freezes much more slowly on all types of soot compared to glass. How are these results explained?

Conclusion

Based on the above, I believe that the dissertation: "Non-wettable rapeseed oil soot – a multifunctional nanomaterial helping the society to move forward" with the author Assoc. Prof. Dr. Karekin Dikran Esmeryan, contains substantial scientific and applied contributions. The author demonstrates high degree of competence, innovation and experience in the

multidisciplinary research on the topic of the dissertation. All said above as well as the presented scientific metric indicators give me reason to support the awarding of the scientific degree of “Doctor of Science” to Assoc. Prof. Dr. Karekin Dikran Esmeryan

16.11.2024

Reviewer:

(Prof. DSc Albena Paskaleva)