

## РЕЦЕНЗИЯ

НА КОНКУРС ЗА ЗАЕМАНЕ НА АКАДЕМИЧНА ДЛЪЖНОСТ „ПРОФЕСОР” ПО ПРОФЕСИОНАЛНО НАПРАВЛЕНИЕ 4.2. ХИМИЧЕСКИ НАУКИ, НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ 01.05.18 ХИМИЯ НА ТВЪРДОТО ТЯЛО, ОБЯВЕН В ДВ БР. 68 ОТ 02.08.2013, ЗА НУЖДИТЕ НА ЛАБОРАТОРИЯ „КАТАЛИТИЧНИ ПРОЦЕСИ ЗА ЕНЕРГЕТИКАТА И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА” ПО ТЕМАТИЧНО НАПРАВЛЕНИЕ „АНАЛИЗ НА ПОВЪРХНОСТИ”

ЧЛЕН НА ЖУРИТО: проф. дхн Иван Георгиев Митов, Институт по катализ –БАН

**1. Биографична справка на кандидата по конкурса:** Единствен кандидат в конкурса е д-р Георги Тодоров Тюлиев, доцент в Институт по катализ – БАН, ръководител на научна група ”Анализ на повърхности”. Той е роден на 24.12.1953 г. в гр. Хасково, завършва с мн. добър успех Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски” като физик със специализация по радиофизика и електроника, успешно защитава дисертация на тема “Влияние на електронното облъчване върху растежа на тънки метални филми” във Физическия факултет на Московския университет. Кариерата му на учен е стартирала през 1982 г. със спечелване на конкурс за научен сътрудник в ИОНХ-БАН и последващо хабилиотиране през 1999 г. като старши научен сътрудник II степен. През 2003 г. доц. д-р Г. Тюлиев се премества на работа в Институт по катализ – БАН, където и понастоящем работи. Формирането на научните и професионални качества на доц. д-р Тюлиев е благоприятствано от едногодишните специализации в Университет „Пиер и Мария Кюри” Париж (1993 г.) и Автономен университет на Мадрид (1994 г.). Той е член на Научния съвет към ИК-БАН.

**2. Преглед и анализ на представените материали:** По конкурса кандидатът е представил молба за допускане до конкурса; творческа автобиография; диплома за завършено висше образование; свидетелство за „Кандидат на физико-математическите науки” (научна и образователна степен „Доктор”), (1983); свидетелство за научно звание „Старши научен сътрудник” II степен (доцент) от ВАК (1999 г.); списъци на научните трудове придружени с копия от изискуемите трудове; списъци и копия от доклади и научни съобщения, изнесени на научни форуми; списък за участия в проекти; списъци на забелязаните цитати; систематизирана авторска справка за приносите и други документи, свързани с конкурса.

Списъкът на трудове, представен за участие в конкурса по Професионално направление 4.2 Химически науки включва 31 публикации, всички излезли от печат. От тях 26 научни труда са публикации в научни списания с ИФ, а останалите в специализирани списания и форуми. Сумарният импакт фактор от посочените активи е 54.827. Ще посоча част от използваните списания с висока научна тежест (предоставени данни от 2012 г.): *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* (2007) *IF*=4.805; *NEW JOURNAL OF PHYSICS* (2009) *IF*=4.177; *APPLIED CATALYSIS A-GENERAL* (2006, 2006, 2007) *IF*=3.903; *PHYSICAL REVIEW B* (1999, 2005) *IF*=3.691; *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A-CHEMICAL* (2007) *IF*=2.947; *FUEL PROCESSING TECHNOLOGY* (2004) *IF*=2.945; *MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING C-BIOMIMETIC AND SUPRAMOLECULAR SYSTEMS* (2003) *IF*=2.686; *SOLID STATE IONICS* (2011), *IF*=3.646; *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* (2006, 2009) *IF*=2.289, *CATALYSIS LETTERS* (2005) *IF*=2.242; *MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS* (2012) *IF*=2.234; *APPLIED SURFACE SCIENCE* (2004, 2013) *IF*=2.103; *POWDER TECHNOLOGY* (2013) *IF*=2.08; *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* (2013) *IF*=2.015 и т.н.

Прегледът на представените от доц. д-р Г. Тюлиев научните трудове недвусмислено показва, че са изработени и оформени със значително негово участие. Те са публикувани на английски език и според моята преценка на мн. добър научен език.

Тук е мястото да се отбележи, че цялостната научна биография на доц. Г. Тюлиев, от времето на първата му публикация през 1980 г., включва оформени и отпечатани общо 54 научни труда. Всички те са публикувани (с единични изключения) предимно в реферирани и с импакс фактор списания. По тях са забелязани 513 цитати, а личният *H-индекс* на доц. Г. Тюлиев е 14 – показатели за научната значимост и актуалност на научните резултати, които ангажират научно внимание.

Показателна е и проектната активност на доц. д-р Г. Тюлиев с участието му в 2 международни и 4 национални проекта, като на един договор е ръководител. Тематиката на проектите е сред най-актуалните национални и европейски приоритети – нанотехнологии, нови материали, опазване на околната среда, обучение на висококвалифицирани специалисти.

Доц. д-р Г. Тюлиев е представил списък с участия в авторитетни научни форуми – конгреси, конференции, симпозиуми, работни срещи с подчертано авторско участие, включително и като поканен лектор.

Посочените “равностойни на монографичен труд научни публикации в специализирани научни издания” (основно изискване на ПП ЗРАС/ПМС № 202 от 10.09.2010 г. и Правилника на ИК) и допълнителните активи на д-р Г. Тюлиев, свързани с неговото израстване като професионалист, нивото на изследванията, списанията в които са публикувани основните резултати показва, че той изпълнява критериите за учен с утвърден опит и международна репутация. Нека припомним, че специалистите по наукометрия от БАН предложиха „Предложение за допълнения и изменения на Правилника за прилагане на Закона за развитие на академичния състав в Република България” в което приравняват монография, публикувана от международно издателство на 3 публикации в списания с импакт фактор.

Доминиращи дейности в творчеството на доц. д-р Г. Тюлиев са експерименталната и научно-изследователска дейности. По моя преценка научните трудове и други активи напълно отговарят на професионалното направление по което е обявен конкурса.

**3. Отражение на приложените трудове в научната литература:** Актуалността на проблематиката и високото ниво на научните изследвания на доц. д-р Тюлиев са намерили значително отражение в научната литература. Потвърждение на това са забелязаните цитиранията за периода на конкурса - 356. Най-висок интерес и оценка по цитируемост са получили трудове: № 42 *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A-CHEMICAL* (2007 ) отнасящ се размерни ефекти на системата Au/TiO<sub>2</sub> при фотокаталитично окисление на оксалова киселина – 60 цитата, № 29 *APPLIED SURFACE SCIENCE* (2004) - рентгеново фотоелектронно изследване на Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si (влияние на процедурата на термично третиране) – 44 цитата, № 23 *PHYSICAL REVIEW B* (1999) - изследване на NiO<sub>2</sub> филм, формиран на Ni(111) след окисление в среда с водни пари – 37 цитата и т.н.

Допълнителната проверка показва, че цитатите са позитивни и с оценъчен характер. Посоченото е другия ясен показател за научен авторитет и международно признание на доц. д-р Г. Тюлиев в областта на химия на твърдото тяло

**4. Характеристика на научната дейност на кандидата:** Кандидатът в конкурса д-р Г. Тюлиев има ясно очертан профил на научно-изследователската дейност и приноси, свързани с приложението на най-информативната методика при изследване на повърхностни свойства – Рентгенова Фотоелектронна Спектроскопия (XPS). За удобство научните си трудове той групира в четири основни направления:

1. Анализ на тънки оксидни филми, представляващи интерес за хетерогенния катализ и микроелектрониката – публикации с номера 1, 2, 4, 9.

2. Фотоемисионни изследвания на свръхбързи процеси и нелокални явления с използване на синхротронно лъчение - публикации с номера 5, 10, 21.
3. Изследвания на системи с екологично значение: 3.1. Сяра и азот съдържащи съединения във въглищни породи; 3.2. Катализатори в реакции на хидродесулфуриране - публикации с номера 3, 7, 11, 13,14, 17, 19, 26, 29.
4. Примери за прилагането на XPS за охарактеризиране на смесениоксидни системи - публикации с номера 6, 8, 12, 15-16, 22-25, 31.

Основни обекти на изследване в първата група публикации са тънки слоеве и филми с различна химическа природа ( $Zr_3N_4$ ,  $TiO_2$ ,  $NiO$ ,  $Cu-Co$  смесени оксиди с шпинелна структура,  $Ta_2O_5$ ) формирани съответно върху  $Zr$  фолио,  $SiO_2/Si(111)$  повърхност,  $MgO(100)$  и  $Ni(111)$ ,  $Si$ -монокристал. Със спецификата и съобразно разделителна способност на XPS спектроскопията е доказано формирането на тънките слоеве, направена е оценка на тяхната дебелина или разпределение. Тук според мен особено внимание заслужават резултатите от изучаването на  $NiO/MgO(100)$  и  $NiO/Ni(111)$ , които като химически системи са близки до катализатори за реформиг на въглеродороди. В отделно изследване е регистрирано получаването на  $Cu_xCo_{3-x}O_4$  шпинели, каталитично активни в реакция на окисление на въглероден оксид и редукция на  $NO$  с  $CO$ . Високо оценявам обосноваването предположение за формиране на  $CuO/Cu_xCo_{3-x}O_4$  – каталитично ефективен състав, който е дискутиран в изследвания на реални катализатори за обезвреждане на димни газове в ДВГ при които редуването на последователни оксид-редукционни каталитични цикли водят до промяна на състави с различна здравина на метал-кислородната връзка.

Във второто направление с по-физичната насоченост, защитено с три публикации, са изследвани свръхбързи процеси на зарядова резонансна мобилност между адсорбирани атоми на  $Ag$  и различни подложки [ $Ag(111)$ ,  $Ni(111)$ ,  $Cu(111)$ ,  $Si(100)-H$ ]. На практика тези експерименти определят динамиката на процеси, имащи отношение към извеждане на точни критерии за разграничаване и механизъм на физична или химична адсорбция на газ върху метални повърхности с различна фотонна енергия и/или с различни „допанти“. Провеждането на такъв вид експерименти е свързано с различни трудности, например времената на зарядовите трансфери са от порядъка на фемтосекунди, т.е.  $10^{-15}s$ , протичането на фотостимулирана десорбция намалява спектралния ефект и т.н. проблеми, които с подходяща техника и процедури на измерване са успешно преодоленни.

Екологичната тематика в трудовете на доц. д-р Г. Тюлиев е защитена със спектрален анализ на сяра и азот съдържащи съединения във въглищни породи и разработване на катализатори за реакции на хидродесулфуриране - публикации с номера 3, 7, 11, 13,14, 17, 19, 26, 29. Определена е зависимостта между съдържанието и вида на окислените серни съединения и третирането с минерални киселини на въглища, отбрани от различни находища (Елхово, Катрище). Показано е, че при  $NiW/\gamma-Al_2O_3$  катализатор е налице синергичен ефект по отношение реакцията на хидродесулфуриране на тиофен, обяснен с формиране на високоактивна и дисперсна фаза от  $NiWS$ . Последната се формира при взаимодействие на смесени никелови и волфрамови оксиди при използване на нитратни соли и/или хетерополисъединения. Определена е еволюцията на изходния състав след сулфидиране и реокисление във въздушна среда като са регистрирани промени в окислителното състояние на волфрама в зависимост от контакта с носителя. Същата активна фаза  $NiW$ , нанесена на нанотръби от  $TiO_2$  допълнително оптимизира дисперсната структура и морфология на катализатора с пряко положително влияние върху хидродесулфуриращата му способност. Определена е ролята на механичната активация на  $Ni-Mo/\gamma-Al_2O_3$  и  $Co-Mo/\gamma-Al_2O_3$  катализатори върху хидродесулфуриращата им активност като следствие от настъпилата частична аморфизация и повишена дисперсност. Описан е ефекта от модифицирането с  $CaO$  на

носител от  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  върху активността на Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатор – модификаторът възпрепятства взаимодействие между носител и активна фаза. Получените оптимални резултати за каталитична активност са обяснени ниска степен на редукция и висока степен на сулфидиране на молибденовите йони. От значение за активността е и предварителното модифициране на носителя с В, Со или Ni (последният е най-добър модификатор).

В последния раздел от конкурсните публикации е демонстрирана важността от повърхностния спектрален анализ в рамките на комплексно характеризиране на хетерогенни катализатори и неорганични материали - публикации 6, 8, 12, 15-16, 22-25, 31. Тук са включени XPS изследвания на  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  аморфни стъкла (представени са спектрални данни за степените на окисление, координацията и химична природа на съседите на металните йони, въпроси имащи пряко отношение с метастабилността, състава и хомогенността на стъклата), степента на взаимодействие на  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  с  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  за формиране на катодни материали (оптимални електрохимични свойства притежава образец с минимално количество самостоятелен  $\text{MgO}_2$  и максимално съдържание на  $\text{Mg}^{2+}$  като твърд разтвор в основната фаза),  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  и  $\text{Fe}_2\text{MgBO}_5$  (доказано е преразпределение на валентностите на металните йони в условията на каталитична реакция, съпроводено от нарастване ковалентността на Fe-O връзка). Интересни са и публикациите в които доц. д-р Тюлиев участва с провеждане на спектрален анализ на механохимично синтезирани смесенооксидни композити – намерено е, че  $\text{Ni}^{2+}$  йон е добре диспергиран в смесенооксидната матрица на получения никелов молибдат, съпроводено с отсъствие на самостоятелна фаза от NiO и синтезен никелов волфрамат, при който е регистрирана еволюция в състава при удължаване на времето на механичното третиране.

В този раздел от рецензията искам да посоча, че спектралните експерименти планирани и проведени с помощта на XPS от доц. д-р Г. Тюлиев са в същината на научното дирене, а получените резултати и изведените изводи, описани в конкурсните публикации, са пряко следствие от тях. С горното искам да подчертая относително високата тежест на резултатите от изследване на електронната структура и повърхностния състав на катализатори, фотокатализатори и др. материали, разработвани за приложение в процеси, за които е доказано че са повърхностни и приповърхностни явления.

Фактът, че преобладаващата част от конкурсни публикации са изработени в рамките на финансова помощ от национални и международни проекти е допълнително доказателство за актуалност и значимост на изследваните обекти и процеси. Смятам, че и в този смисъл доц. д-р Г. Тюлиев е намерил баланса между личната си идея и колективните програми, които осигуряват финансов ресурс за осъществяване. Последното обстоятелство, както е известно, възпрепятства самостоятелните публикации.

**5. Основни научни приноси:** Приносите в представеното по конкурса научно творчество на доц. д-р Г. Тюлиев са с експериментален и научно-фундаментален характер и могат да бъдат класифицирани като получаване на нови научни факти, установяване на нови химични и спектрални данни, формулиране на научни хипотези за състава и свойствата на полифункционални материали. Тук имам предвид главно характеризиращите изследвания на неорганични материали от масивен или нанесен тип, получени по утаечен, термичен, механохимичен и др. метод при което показателите от повърхностния им състав са използвани за оценка на ефективността на синтеза метод и пригодността на материалите в неорганичното материалознание. В проведените изследвания е потърсена връзка между определения състав и каталитичното, електрохимичното или фотохимичното поведение или функционална им пригодност. Тези резултати са защитени със надежден експериментален материал от измерени и обработени спектри, изчислени параметри и изказани научни аргументи. За част от изучаваните материали са въведени нови методични подходи за да се отчете тяхната висока- или ултра-дисперсност или наноструктура.

Специално искам да отбележа безспорния принос на доц. д-р Г. Тюлиев за монтиране и поддържане на XPS спектрометъра в ИК и особено за въвеждане на специфичните изисквания при изследване на хетерогенни катализатори на етапите на получаване, преди и след каталитичен тест или след приложени термични, механохимични или плазмени въздействия.

**6. Степен на изпълнение на задължителните количествени показатели за заемане на академична длъжност "професор":** Оценката на количествените показатели с най-висока относителна тежест в научната дейност на доц. д-р Г. Тюлиев: общ брой трудове, публикации в реферирани и с висок импакт фактор списания, цитируемост и международно признание, допълнителни показатели за научно-проектна активност, показва пълно покриване и значително надхвърляне на нормативно препоръчителната наукометрия и изцяло изпълнени условия за заемане на академичната длъжност „професор”. От друга страна съчетаването на неговите професионални качества с личностните му характеристики на откровеност, диалогичност и колегиалност го правят подходящ за водеща роля при утвърждаване и налагане на анализа на повърхности като актуално и най-важно тематично направление в ИК. Считаю, че анализът на повърхности е ключово направление в катализата, доколкото каталитичният акт протича с решаващото участие на повърхността.

**7. Лични впечатления от кандидата:** Познавам доц. д-р Г. Тюлиев като мой колега от ИОНХ-БАН и съм непосредствен свидетел на неговото възходящо професионално израстване. Впечатленията ми са за един ерудирани, професионално подготвен и упорит физик, физикохимик и спектроскопист със завиден афинитет към експеримент. Тези му качества се проявяват на всички етапи от създаване на научен продукт - планиране и провеждане на спектрални експерименти за характеризиране на каталитични материали и обвързване на тези резултати с тези на останалия авторски колектив. Спектралните данни, получени от доц. д-р Г. Тюлиев на практика имат решаващо място при извеждане на основните изводи и заключения. Оригиналнен, в известна степен непредвидим в реакция и действие, изказвайки доста често нетрадиционни мнения по спорни проблеми, винаги с позитивна нагласа и с чувство за хумор той е предпочитан колега за съвместни изследвания.

**8. Препоръки и коментари:** Нямам забележки към професионалната квалификация и научното ниво на доц. д-р Г. Тюлиев след като цялата му продукция е подлагана на прецизното рецензиране в най-авторитетни списания. В своята „авторска справка за приносяния характер на публикациите” той малко скромно описва основните си резултати въпреки, че те според мен в преобладаващата си част притежават пионерен дух и са с оригинален характер.

Позволявам си все пак да му препоръчам в личностен план да възпита в себе си известна доза „административна организираност” като редуцира „творческия безпорядък”, което според мен ще подпомогне изграждането на силна научна лаборатория с обновена материалната база и добро финансиране. Заемането от него на академична длъжност „професор” неминуемо ще го натовари с отговорността за развитие както на конкурсното направление така и за младите учени, които това направление включва.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализът на представените за конкурса материали ми позволяват да направя аргументирано заключение, че доц. д-р Георги Тодоров Тюлиев кандидатства за академичната длъжност „професор” с оригинална по тематика, значима по количество и международно призната научна продукция. Конкурсните документи и материали отговарят на всички изисквания на ЗРАС и Правилника за приложение на закона в БАН и ИК.

Кандидатът в конкурса е представил достатъчен брой научни трудове, неизползвани при защитата на ОНС „доктор” и присъждане на научно звание „доцент”. Обнародваните резултати представляват оригинални научни приноси, публикувани в най-авторитетни списания в областта на конкурса. Получените резултати се радват на международен интерес и отзвук. Доц. д-р Г. Тюлиев е утвърден специалист с приноси в едно изключително важно за Институт по катализ – БАН направление. На основа на цялостната му научно-изследователска дейност и изпълнените показатели, давам своята положителна оценка за избор на доц. д-р Г. Тюлиев на академичната длъжност „професор” по Професионално направление 4.2. Химически науки (Научна специалност 01.05.18 Химия на твърдото тяло).

Препоръчам на научното жури да изготви Доклад-Предложение до Научния съвет на ИК за избор на доц. д-р Г. Тюлиев на академичната длъжност „професор” в посочената специалност и професионално направление.

04.12.2013  
София

Рецензент:  
*(проф. дхн И. Митов)*