

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΞΩΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΑΠΑΙΤΗΤΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΜΕΣΩ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΜΩΝ

Σ. Τέρμινε, Α. Φ. Τρομπέτα, Κ. Χαριτίδης*

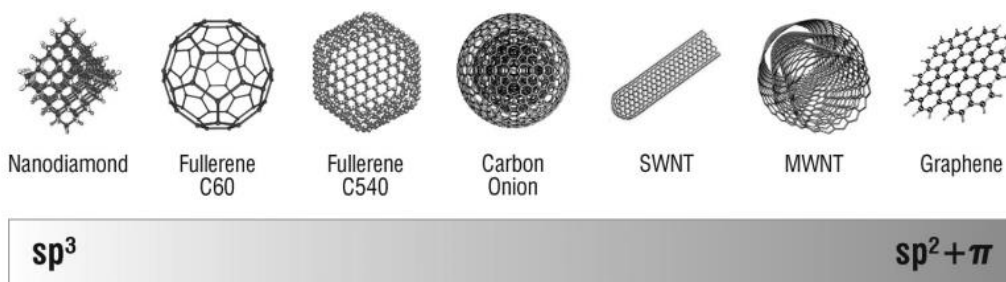
Εργαστήριο Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών, Νανοϋλικών, Νανοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας (R-Nano Lab), Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου, Αθήνα, Ελλάδα
(* charitidis@chemeng.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη ποικιλίας νανοδομών άνθρακα, σε απαιτητικά υποστρώματα, όπως μονοκρύσταλλοι πυριτίου, ανοξείδωτο ατσάλι, κεραμικές επιφάνειες, σφαίρες αλούμινας (Al₂O₃) και ζirkονίας (ZrO₂), προσροφητικά υλικά (ζεόλιθος, νανοαλούμινα), ίνες και υφάσματα άνθρακα, μέσω της τεχνικής χημικής εναπόθεσης ατμών. Δύο κύριες προσεγγίσεις έλαβαν χώρα, οι οποίες σχετίζονται με την εισαγωγή του καταλύτη στον αντιδραστήρα. Παράλληλα, δοκιμάστηκαν διαφορετικές πηγές άνθρακα, σε αέρια, υγρή ή στερεή φάση, οι οποίες επιλέχθηκαν τόσο σε σχέση με τη χημεία τους όσο και με το περιβαλλοντικό αντίκτυπο που αυτές επιφέρουν. Η μορφολογία και η δομή των προϊόντων άνθρακα διερευνήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Παρατηρήθηκε ότι ανάλογα με το είδος και τη γεωμετρία του υποστρώματος, οι δομές που αναπτύσσονται παρουσιάζουν διαφορές στο μέγεθος, το πάχος, το σχήμα, τη διεύθυνση ανάπτυξης καθώς και στη δομική τους ακεραιότητα, επιτρέποντας έτσι την επιλεκτική τους χρήση, με στόχο τη μέγιστη λειτουργικότητα στα υλικά που πρόκειται να ενσωματωθούν.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια η τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD) χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάπτυξη ιεραρχικών δομών άνθρακα στη νανοκλίμακα^[1], τόσο στον ερευνητικό τομέα όσο και στη βιομηχανία, δεδομένου της ευκολίας ελέγχου των παραμέτρων σύνθεσης και του χαμηλού κόστους παραγωγής^[2,3]. Η επιταξιακή ανάπτυξη των νανοδομών από τις αέριες πρόδρομες ενώσεις άνθρακα εξαρτάται από το είδος και τη γεωμετρία του υποστρώματος καθώς και από τις παραμέτρους σύνθεσης, όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης, η ροή του φέροντος αερίου, η ύπαρξη και φύση των καταλυτικών σωματιδίων, κ.ά.^[4]. Επιπλέον, κυρίαρχο ρόλο για την ανάπτυξη των νανοδομών και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους (διάμετρος, πλήθος τοιχωμάτων, προσανατολισμός, καθαρότητα, κτλ.), παίζει ο καταλύτης και ο τρόπος εισαγωγής αυτού στο σύστημα (προσέγγιση αιωρούμενου ή υποστηριζόμενου καταλύτη). Καθορίζοντας τις προαναφερθείσες παραμέτρους, είναι δυνατόν να αναπτυχθούν οι ακόλουθες νανοδομές άνθρακα: υμένια αμόρφου άνθρακα – 2D, νανοσωλήνες – 1D, νανοϊνες – 1D, νανοσφαίρες άνθρακα – 0D (βλ. Σχήμα 1), καθώς και εξωτικές δομές όπως νανοάνθη, νανοαφρός, κτλ.



Σχήμα 1. Αλλοτροπικές μορφές νανοδομών άνθρακα σε σχέση με τους πιθανούς υβριδισμούς (sp^3 - sp^2)^[1].

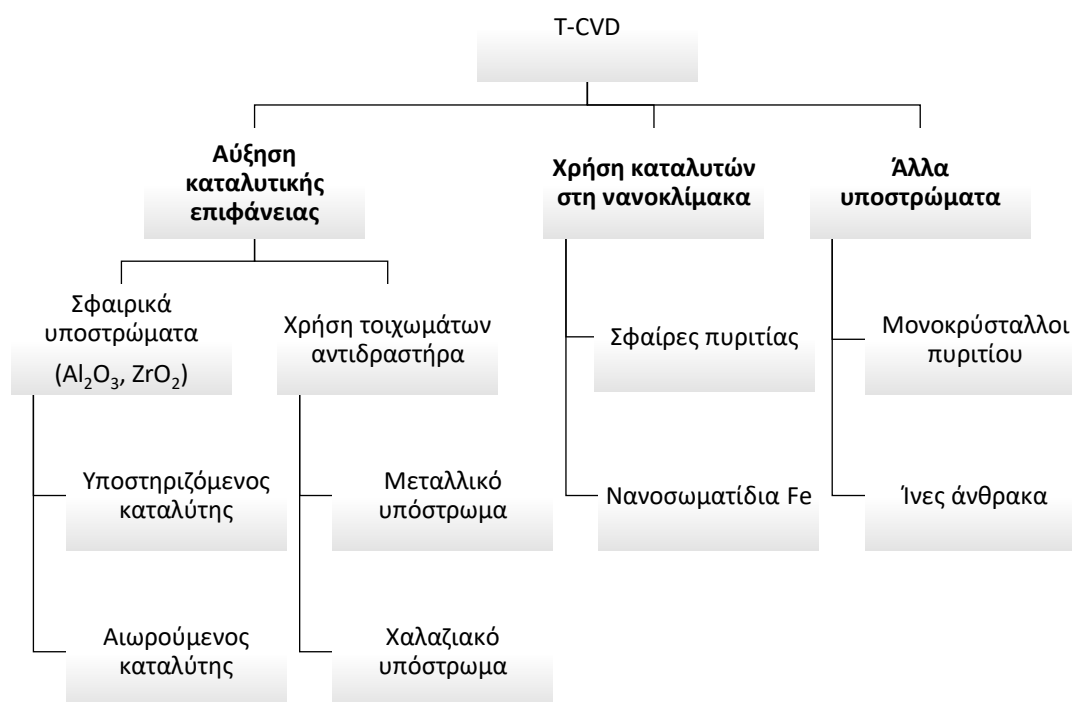
Η επιτυχής συσχέτιση των παραμέτρων της διεργασίας, σε σχέση με το δοθέν υπόστρωμα, μπορεί να οδηγήσει στο σχεδιασμό κατάλληλων νανοδομών άνθρακα και την επιλεκτική ανάπτυξή τους^[5], για καινοτόμες και απαιτητικές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως βιοϊατρικές εφαρμογές, αισθητήρες, μικροηλεκτρονική, υπερπυκνωτές^[6], κατασκευή συνθέτων υλικών πολυμερικής^[7] και κεραμικής μήτρας, επικαλυπτικά^[8], περιβαλλοντικές εφαρμογές, π.χ. καθαρισμός υδάτων, και κατάλυση^[9]. Στα ανωτέρω, λαμβάνεται υπόψη η οικονομική και παραγωγική αειφορία, καθώς με μία δεδομένη τεχνική είναι εφικτή η ανάπτυξη ποικιλίας νανοδομών^[10].

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι στόχοι της παρούσας εργασίας συνοψίζονται στους τρεις ακόλουθους:

- Ανάπτυξη ποικιλίας νανοδομών άνθρακα
- Προσαρμογή χαρακτηριστικών/ιδιοτήτων των αναπτυσσόμενων νανοδομών
- Διερεύνηση νέων υποστρωμάτων

Προκειμένου να επιτευχθούν οι ανωτέρω στόχοι, ακολουθήθηκε η πειραματική πορεία που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2:



Σχήμα 2. Πειραματική πορεία για την ανάπτυξη ποικιλίας νανοδομών άνθρακα μέσω του συστήματος T-CVD.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για την ανάπτυξη των διαφορετικών νανοδομών άνθρακα αξιοποιήθηκε η μέθοδος της θερμικής χημικής εναπόθεσης ατμών (T-CVD), κατά την οποία ατμοί της πρόδρομης ένωσης που εμπεριέχει το στοιχείο του άνθρακα διοχετεύονται στον αντιδραστήρα μέσω εξαναγκασμένης ροής σε αδρανείς συνθήκες (Ar). Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι κυλινδρικός, σε οριζόντια διάταξη, με μια ενεργή ζώνη 50 εκ. Ο σχεδιασμός της πρότυπης αυτής διάταξης, επιτρέπει διαφορετικές συνδεσμολογίες, ειδικότερα ως προς το σύστημα εισόδου, γεγονός που διευκολύνει την εισαγωγή πρόδρομων ενώσεων σε διαφορετικές φάσεις (αέρια, υγρή ή στερεά). Στον πίνακα 1, παρουσιάζονται οι πρόδρομες ενώσεις άνθρακα, οι αντίστοιχοι καταλύτες, καθώς και οι συνθήκες στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν αυτοί. Στον Πίνακα 2, παρατίθενται ενδεικτικά τα διάφορα υποστρώματα που επιλέχθηκαν για την ανάπτυξη των νανοδομών.

Πίνακας 1. Πρόδρομες ενώσεις άνθρακα και καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν.

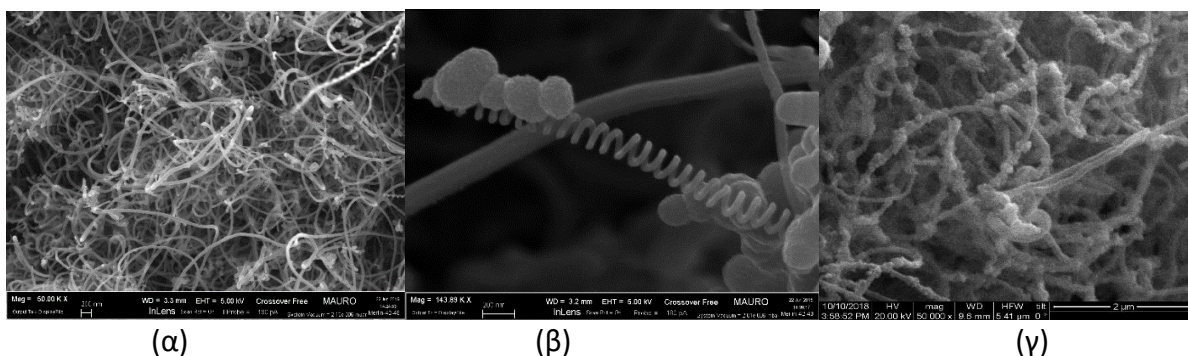
A/A	Πρόδρομη Ένωση	Χημικός Τύπος	Καταλύτης	Φάση Πρόδρομης Ένωσης (T _{δωμ})	Μέθοδος Εισαγωγής Καταλύτη
C1	Καμφορά	C ₁₀ H ₁₆ O	Φερροκένιο	Στερεή	
C2	Αιθανόλη	C ₂ H ₅ OH	Φερροκένιο	Υγρή	Αιωρούμενος
C3	Τολουόλιο	C ₇ H ₈	Φερροκένιο	Υγρή	
C4	Ακετυλένιο	C ₂ H ₂	Σύμπλοκο Σιδήρου/Ζεολίθου	Αέρια	Υποστηριζόμενος

Πίνακας 2. Υποστρώματα που μελετήθηκαν και συνθήκες αντίδρασης.

A/A	Υπόστρωμα	Σύστημα Πρόδρομων Ουσιών	Περιεκτικότητα Φερροκενίου	Θερμοκρασία Αντίδρασης (°C)
S1	Μονοκρύσταλλος Si	C1, C4	5% w/w, -	830, 900
S2	Ανοξείδωτο Ατσάλι	C1, C2, C4	5% w/w, 2% w/w	700-850
S3	Ίνα Άνθρακα (HTA 40)	C1, C4	5% w/w	700-850
S4	Υφάσμα Άνθρακα (G0926)	C1, C3	5%w/w, 1% w/w	850, 900
S6	Σφαίρες Αλούμινας (Al ₂ O ₃)	C1	5% w/w	800
S7	Σφαίρες Ζιρκονίας (ZrO ₂)	C1	5% w/w	800

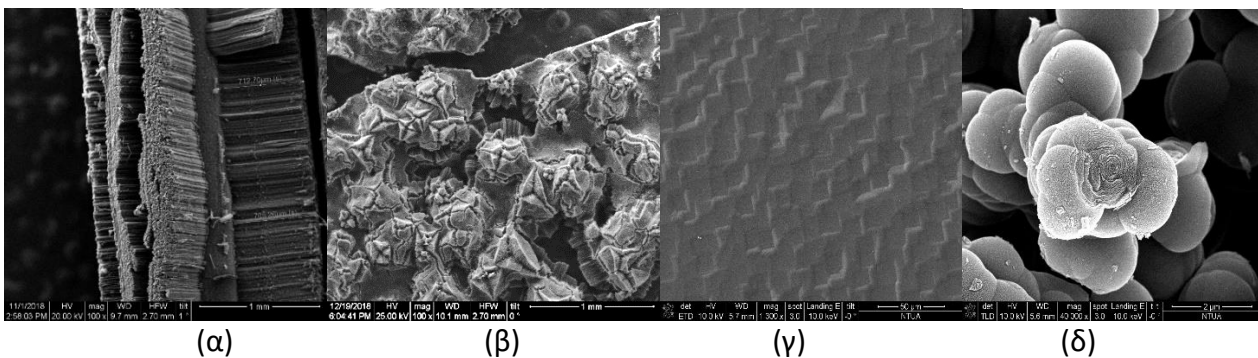
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι ανωτέρω συνδυασμοί οδήγησαν στην ανάπτυξη πληθώρας νανοδομών άνθρακα, διαφορετικών γεωμετριών και χαρακτηριστικών. Η πρώτη εκτίμηση του παραγόμενου υλικού στα αντίστοιχα υποστρώματα πραγματοποιήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) επιβεβαιώνοντας την επιτυχή ανάπτυξη εξωτικών ανθρακικών δομών, όπως φαίνεται στα Σχήματα 3-5. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται οι δομές που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη. Στην περίπτωση που ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε μονοκρύσταλλος πυριτίου, σε συνδυασμό με το σύστημα C3 σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης (εύρος 650-850°C), παράχθηκαν νανοσωλήνες ή νανοϊνες με εναγκαλισμένη/πεπλεγμένη διαμόρφωση. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3β, παρατηρήθηκε ελικοειδής ανάπτυξη, χαρακτηριστική για νανοϊνες. Εν αντιθέσει, όταν η ανάπτυξη πραγματοποιήθηκε σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα, το οποίο δρα καταλυτικά, αναπτύχθηκαν νανοϊνες άνθρακα με σπονδυλωτή διαμόρφωση (Σχήμα 3γ). Το ατσάλι λόγω του ότι εμπεριέχει σίδηρο, καθώς επίσης και άλλα κραματικά στοιχεία που δρουν καταλυτικά (18% Cr, 8% Ni), οδηγείται στο σχηματισμό καταλυτικών σωματιδίων που επιτρέπουν τη διάσπαση των υδρογονανθράκων και την επιταξιακή ανάπτυξη νανοϊνών, όταν αυτό εκτίθεται σε υψηλή θερμοκρασία.



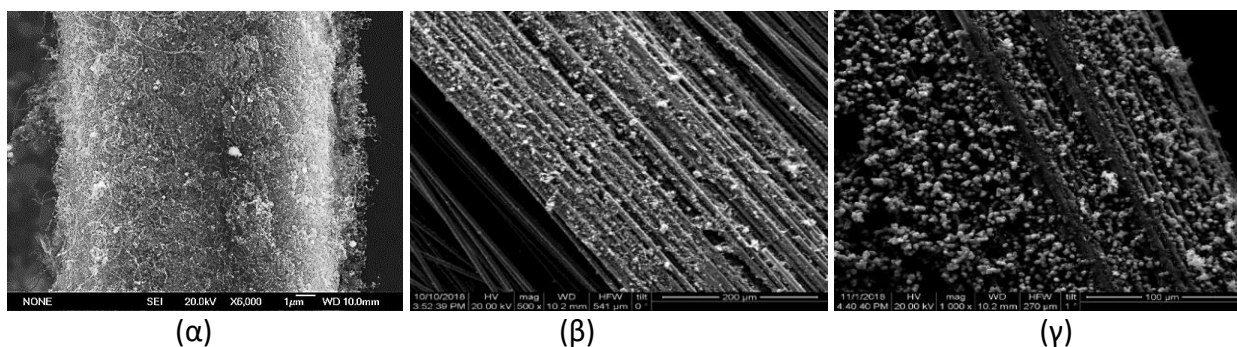
Σχήμα 3. Εικόνες SEM ανθρακικών δομών που παράχθηκαν με τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη: (α) νανοσωλήνες άνθρακα, (β) νανοϊνες άνθρακα (σπιδάλ), (γ) νανοϊνες άνθρακα (σπονδυλωτές).

Στο Σχήμα 4, παρουσιάζονται εικόνες SEM από εξωτικές δομές άνθρακα που σχηματίστηκαν εντός του αντιδραστήρα, σε υπόστρωμα μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Αρχικά, και όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4α, είναι εμφανής η ανάπτυξη προσανατολισμένων νανοσωλήνων άνθρακα (carpet/forest) σε δεσμίδες, κάθετα στο επίπεδο του υποστρώματος, μήκους έως και 700 μm. Αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας το σύστημα C1, σε αυξημένη πίεση. Χρησιμοποιώντας διαφορετική ανθρακική πρόδρομη ένωση (C3), αναπτύσσεται μια διαφορετική διαμόρφωση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4β, η οποία αποτελείται από νανοϊνες άνθρακα, χωρίς αυτές να ακολουθούν τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του μονοκρυστάλλου, όπως συμβαίνει με το carpet των νανοσωλήνων άνθρακα. Εντύπωση προκαλεί η γεωμετρία και το επαναλαμβανόμενο μοτίβο που εμφανίζεται σε αυτή την εναπόθεση, καθώς ακολουθεί τετραεδρική δόμηση. Στο Σχήμα 4γ, παρουσιάζεται η ανάπτυξη υμενίου αμόρφου άνθρακα στη μη σιλβωμένη επιφάνεια του μονοκρυστάλλου, ακολουθώντας το κρυσταλλογραφικό του επίπεδο^[11]. Τέλος, στο Σχήμα 4δ, αποδεικνύεται ότι επιτεύχθηκε η ανάπτυξη μικροσφαιρών onion-like άνθρακα^[5]. Μάλιστα, στο σημείο θραύσης της σφαίρας μπορεί ξεκάθαρα να δει κανείς τα γραφικά επίπεδα που απαρτίζουν το εσωτερικό (υπό μορφή φλοιών). Η ανάπτυξη αυτή ήταν δυνατή με το συνδυασμό C4-S1, χωρίς παρουσία καταλύτη στους 900°C.



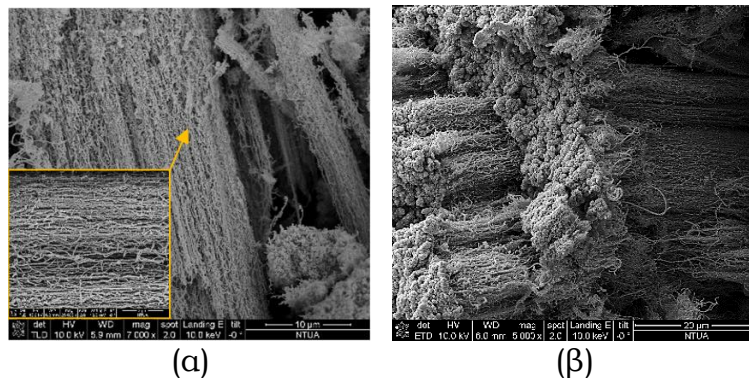
Σχήμα 4. Εικόνες SEM εξωτικών δομών άνθρακα, αναπτυσσόμενες σε μονοκρυστάλλο πυριτίου: (α) προσανατολισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα, (β) τετραεδρική διαμόρφωση νανοϊνών άνθρακα, (γ) υμένιο αμόρφου άνθρακα^[11], (δ) μικροσφαίρες onion-like άνθρακα.

Στο Σχήμα 5, παρουσιάζονται οι εικόνες μικροσκοπίας για ανθρακικά ινώδη υποστρώματα, όπως οι ίνες άνθρακα και μεγαλύτερης επιφάνειας, όπως υφάσματα ινών άνθρακα. Χρησιμοποιώντας το σύστημα C2 με υπόστρωμα την ίνα άνθρακα, παρατηρείται ομοιόμορφη ανάπτυξη νανοσωλήνων περιμετρικά των ινών, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5α. Οι διάμετροι των συγκεκριμένων νανοσωλήνων είναι μέχρι 20nm, ενώ πιθανή είναι και η παρουσία μονοφλοιικών νανοσωλήνων (SWCNTs). Στο Σχήμα 5β, φαίνεται η επιτυχής ανάπτυξη νανοσωλήνων και νανοϊνών στην επιφάνεια του υφάσματος (C2), ενώ στην περίπτωση χρήσης τολουολίου ως πρόδρομη ένωση (C3), εμφανίζεται ομοιόμορφη ανάπτυξη μικροσφαιρών άνθρακα (Σχήμα 5γ).



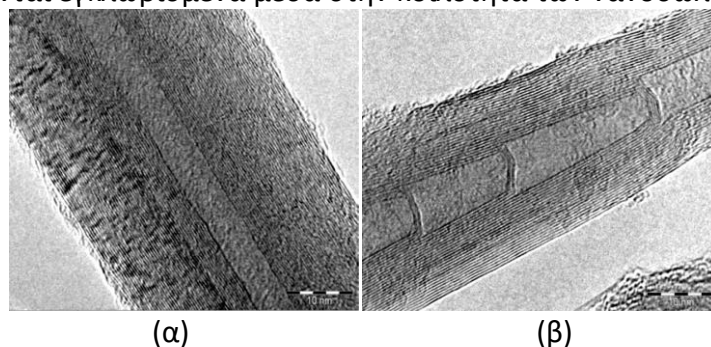
Σχήμα 5. Εικόνες SEM από ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα σε ανθρακικά ινώδη υποστρώματα: (α) νανοσωλήνες άνθρακα μικρής διαμέτρου (β) νανοσωλήνες/νανοϊνες άνθρακα, (γ) μικροσφαίρες άνθρακα.

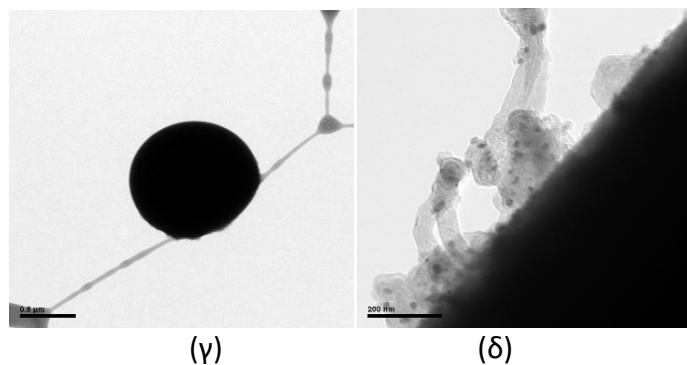
Τέλος, στο σχήμα 6, παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας που αντιστοιχούν σε ανάπτυξη προσανατολισμένων δομών άνθρακα σε σφαιρικά κεραμικά υποστρώματα, των οποίων η επιφάνεια είναι μη καταλυτική και η ανάπτυξη πραγματοποιήθηκε με την προσέγγιση του αιωρούμενου καταλύτη (C1). Στο Σχήμα 6α, οι σφαίρες αποτελούνταν από ZrO_2 , και παρατηρείται πως η ανάπτυξη των νανοσωλήνων είναι προσανατολισμένη και ευθύγραμμη. Αντίστοιχη γεωμετρία λήφθηκε και από τις σφαίρες Al_2O_3 , όπως φαίνεται στο Σχήμα 6β. Συγκεκριμένα, διακρίνονται προσανατολισμένες δεσμίδες, πολλαπλών στρωμάτων, των οποίων η ανάπτυξη έγινε σε διαφορετικά επίπεδα, ενώ ένα νέφος αμόρφου άνθρακα εμφανίζεται στο πέρας της ανάπτυξης των δεσμιδών. Αξίζει να αναφερθεί πως ενώ η αντίδραση πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονα στις ίδιες συνθήκες, και στα δύο υποστρώματα, το πάχος των αναπτυσσόμενων νανοσωλήνων στις δύο περιπτώσεις ήταν διαφορετικό. Συγκεκριμένα, στις σφαίρες ZrO_2 αναπτύχθηκαν δομές 50-100nm, εν αντιθέσει με τις σφαίρες Al_2O_3 , οι οποίες οδήγησαν στην ανάπτυξη λεπτότερων δομών, με διαμέτρους έως 40nm.



Σχήμα 6. Εικόνες SEM σφαιρικού κεραμικού υποστρώματος: (α) ZrO_2 , (β) Al_2O_3

Κατόπιν εξέτασης της επιφανειακής μορφολογίας των παραγόμενων νανοδομών άνθρακα, κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη της εσωτερικής τους δομής, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM). Στο Σχήμα 7, παρουσιάζονται ενδεικτικές εικόνες που αποκαλύπτουν το εσωτερικό των νανοδομών άνθρακα για χαρακτηριστικές περιπτώσεις. Συγκεκριμένα στο Σχήμα 7α φαίνεται η δομή ενός πολυφλοιικού νανοσωλήνα άνθρακα, παραγόμενος μέσω υποστηριζόμενου καταλύτη. Αντίστοιχα, η αντίδραση με διαφορετικές συνθήκες, οδηγεί στη δημιουργία νανοϊνών άνθρακα (Σχήμα 7β). Σε αυτή την περίπτωση, εμφανείς είναι οι αλληλεπιδράσεις των εσωτερικών τοιχωμάτων, εντός της κοιλότητας, που οδηγούν σε μια σπονδυλωτή δομή. Στο Σχήμα 7γ παρατίθεται η εικόνα TEM μιας μικροσφαίρας άνθρακα, η οποία φαίνεται συμπαγής (αδιεπέρατη), λόγω των πολλαπλών φλοιών από τους οποίους απαρτίζεται. Τέλος, και καθώς η παρούσα εργασία επικεντρώνεται σε ανάπτυξη νανοδομών σε απαιτητικά υποστρώματα, δίνεται η εικόνα TEM από τη διεπιφάνεια ίνας άνθρακα (μονοϊνιδίου), στην οποία έχει επιτευχθεί η ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα, μέσω αιωρούμενου καταλύτη, τα σωματίδια του οποίου εμφανίζονται εγκλωβισμένα μέσα στην κοιλότητα των νανοσωλήνων.





Σχήμα 7. Εικόνες TEM παραγόμενων νανοδομών άνθρακα: (α) νανοσωλήνες άνθρακα, (β) νανοϊνες άνθρακα^[6], (γ) μικροσφαίρες άνθρακα, (δ) ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα σε μονοϊνίδιο άνθρακα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε αυτή την εργασία επιτεύχθηκε η ανάπτυξη ιεραρχικών δομών άνθρακα στην μικρο/νανοκλίμακα σε υποστρώματα διαφορετικών γεωμετριών. Αποδεικνύεται ότι η τεχνική της θερμικής καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών επιτρέπει την επιταξιακή ανάπτυξη πολύπλοκων ανθρακικών και γραφιτικών δομών, καθώς και την αξιοποίηση πληθώρας καταλυτικών και μη, υποστρωμάτων, τα οποία μπορούν να ικανοποιήσουν απαιτήσεις ευρέως φάσματος εφαρμογών. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας, αναπτύχθηκαν ιδιαίτερες νανοδομές άνθρακα, που δεν συναντώνται συχνά στη βιβλιογραφία, ενώ άλλες δεν έχουν εντοπιστεί μέχρι στιγμής, όπως η τετραεδρική διαμόρφωση νανοϊνών άνθρακα σε υποστρώματα πυριτίου και η εναπόθεση μικροσφαιρών άνθρακα σε ίνες άνθρακα. Τα αποτελέσματα αυτά είναι ενθαρυντικά για την περαιτέρω διερεύνηση των δυνατοτήτων του παρόντος συστήματος χημικής εναπόθεσης ατμών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια των ερευνητικών έργων «Modified Cost Effective Fibre Based Structures with Improved Multi-Functionality and Performance –MODCOMP, Αρ. Συμβολαίου: 685844» και «Smart by Design and Intelligent by Architecture for turbine blade fan and structural components systems – SMARTFAN, Αρ. Συμβολαίου: 760779», που χρηματοδοτήθηκαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Y.M. Manawi, Ihsanullah, A. Samara, T. Al-Ansari, M.A. Atieh. *Materials*. 11(5) (2018) 822
- [2] C.A. Charitidis, P. Georgiou, M.A. Koklioti, A.-F. Trompeta, V. Markakis. *Manuf. Rev.* 1 (2014) 11
- [3] S.L. Pirard, S. Douven, J.P. Pirard. *J. Front. Chem. Sci. Eng.* 11(2) (2017) 280–289
- [4] M. Kumar, Y. Ando. *Jour. Nanosci. Techn.* 10(3) (2010) 3739-3758
- [5] N.J. Coville, S.D. Mhlanga, E.N. Nxumalo, A. Shaikjee. *S. Afr. J. Sci.* 107(3/4) (2011) 418
- [6] P. Bondavalli, M.B. Martin, L. Hamidouche, A. Montanaro, A.-F. Trompeta, C.A. Charitidis. *Micromachines*. 10(2) (2019) 95
- [7] A.F. Trompeta, E.P. Koumoulos, S.G. Stavropoulos, T.G. Velmachos, G.C. Psarras, C.A. Charitidis. *CA. Aerospace*. 6(1) (2019) 7
- [8] E.P. Koumoulos, T. Parousis, A.F. Trompeta, I.A. Kartsonakis, C.A. Charitidis. *CA. Plast. Rubb. Comp.* 45(3) (2016) 106-117
- [9] S. Atar, A.C. Ranveer. *JECET*. 4(2) (2015) 304-311
- [10] A.F. Trompeta, M. Koklioti, D. Perivoliotis, I. Lynch, C.A. Charitidis. *J. Clean. Prod.* 129 (2016) 384-394
- [11] A.F. Trompeta, E.P. Koumoulos, I.A. Kartsonakis, C.A. Charitidis. *Manufacturing. Rev.* 4 (2015) 7