

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie



Využití mikrovlnného ohřevu v laboratoři
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Pavel Svozil

Chemie – Biologie

Prezenční studium

Vedoucí práce: Mgr. Peter Antal PhD.

Olomouc 2022

Prohlašuji, že bakalářskou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu

V Olomouci, dne

.....

Pavel Svozil

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Mgr. Peteru Antalovi PhD., za jeho odborné vedení, ochotu a trpělivost, které mi poskytoval při práci v laboratoři a při psaní této práce.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení: Pavel Svozil

Název práce: Využití mikrovlnného ohřevu v laboratoři

Typ práce: bakalářská

Pracoviště: Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci

Vedoucí práce: Mgr. Peter Antal PhD.

Rok obhajoby práce: 2022

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá mikrovlnnou technologií a jejím využitím v chemické laboratoři. Teoretická část obsahuje souhrn základních teoretických poznatků o mikrovlnném záření, jeho interakci s látkami, principu mikrovlnného ohřevu, konstrukci mikrovlnných zařízení a možnosti využití mikrovlnného ohřevu v chemii. Praktická část je věnována praktickému využití mikrovlnné roury v podobě jednoduchých pokusů, které jsou názorné, bezpečné a nenáročné na přípravu, potřebné pomůcky a chemikálie. Tyto pokusy lze využít jako demonstrační pokusy na středních školách.

Klíčová slova:

mikrovlnný ohřev, mikrovlnná roura, luminofor, plazma, uhlíkové nanočástice, plamenová zkouška

Počet stran práce: 45

Počet příloh: 1 (22 elektronické)

Jazyk: Český

Bibliographical identification

Author's name and surname: Pavel Svozil

Title: Microwave heating in laboratory

Type of thesis: bachelor

Department: Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Palacky University, Olomouc

Supervisor: Mgr. Peter Antal PhD.

The year of presentation: 2022

Abstract:

This bachelor thesis deals with microwave technology and its use in the laboratory. The first part contains a short summary of theoretical knowledges about microwave radiation, interactions of microwaves with matter, microwave heating, construction of microwave equipments, and ability of using of microwaves in laboratory. The second part is devoted to the practical use of the microwave oven in the simple and safe experiments, which are suitable for high school.

Keywords:

Microwave heating, microwave oven, plasma, carbon nanoparticles, flame test

Number of pages: 45

Number of appendixes: 1

Obsah

1	Úvod.....	8
2	Cíle práce.....	9
3	Teoretická část	10
3.1	Historie mikrovln	10
3.2	Mikrovlnné záření.....	11
3.3	Působení mikrovln na materiály.....	13
3.4	Mikrovlnná trouba.....	16
3.5	Využití mikrovln v praxi	21
3.6	Mikrovlnný ohřev v chemické praxi	21
3.7	Mikrovlnný ohřev v chemické syntéze	22
3.7.1	Mikrovlnný ohřev při syntéze organických sloučenin.....	22
3.7.2	Mikrovlnný ohřev při syntéze anorganických a koordinačních sloučenin ..	24
4	Praktická část	26
4.1	Přístrojové vybavení a použité chemikálie	26
4.2	Mapování intenzity mikrovlnného záření za pomoci hexahydrátu chloridu koba ltnatého	28
4.3	Příprava malachitu a jeho tavení v mikrovlnné troubě.....	29
4.3.1	Příprava syntetického malachitu.....	29
4.3.2	Redukce malachitu v mikrovlnné troubě	29
4.4	Plamenová zkouška plazmou	30
4.4.1	Výroba iniciátoru plazmy	30
4.5	Luminofor	31
4.5.1	Příprava $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu:Dy}$	31
4.5.2	Příprava luminoforů typu MAl_2O_4	31

4.6	Uhlíkové nanočástice (C-Dots).....	32
4.6.1	Příprava uhlíkových nanočástic (C-Dots).....	32
5	Výsledky a diskuze	33
6	Závěr	40
7	Použitá literatura	41
8	Seznam obrázků	44
9	Seznam příloh	45

1 Úvod

V teoretické části bakalářské práce jsou popsány základní zákonitosti, principy mikrovlnného záření a konstrukce mikrovlnné trouby. Je zde popsáno rozdělení materiálů podle působení mikrovln a výhody využití této technologie v praxi i v laboratoři. Mikrovlnný ohřev patří mezi metody, u kterých dochází k tepelné úpravě materiálů. Díky vysoké efektivnosti, kvalitně zpracování a možnosti modifikace nachází čím dál častěji své uplatnění v chemické laboratoři. Konvenční ohřev může být častokrát nahrazená právě mikrovlnným zářením. Využití mikrovlnného ohřevu v chemické syntéze umožňuje v mnohých případech syntézu s výrazně menším množstvím nebo bez použití rozpouštědel, což má za následek snížení množství produkovaného odpadu. Z tohoto důvodu jsou mikrovlnné syntézy často označovány jako ekologické a splňující požadavky konceptu tzv. zelené chemie (green chemistry). Obrovskou výhodou je kromě energetické úspory také časová úspora.

V současné době lidská společnost přichází s řadou nových objevů ve vědě i v technice. O tento vývoj nesmí být ochuzena ani výuka přírodovědných oborů, jako je například chemie. Je nutné, aby výuka chemie sledovala neustále rozvíjející se trend a následovala jej jak v oblasti teoretické, tak i v oblasti praktické.

Při provádění pokusů je důležitá racionalizace, která vyžaduje sledování různých jevů současně. Pokusy musí být názorné a student musí vidět výsledky pouhým okem. Tato práce se snaží této myšlenky držet v experimentální části.

V experimentální části práce je provedeno praktické využití pokusů, jejichž zpracování je možné na středních školách. Provedené pokusy v této bakalářské práci nejsou časově náročné, dokážeme pomocí nich vysvětlit základní problematiku mikrovln a také základní učiva chemie. V rámci praktické části byly navrženy názorné pokusy (mapování intenzity mikrovln, plamenové zkoušky pomocí plazmy, příprava luminoforů a uhlíkových nanočástic).

Práce obsahuje přílohu obsahující pracovní listy, o které se může kantor vykonávající tyto pokusy na střední škole opírat.

2 Cíle práce

Předložená bakalářská práce má následující cíle:

- 1) vypracování literární rešerše ohledně principů a využití mikrovlnného ohřevu v praxi a při syntéze chemických sloučenin,
- 2) příprava demonstračních pokusů s využitím mikrovlnného ohřevu vhodných pro výuku.

3 Teoretická část

3.1 Historie mikrovln

James Clerk Maxwell mezi lety 1865 až 1873 publikoval několik vědeckých článků, ve kterých předložil svou teorii elektromagnetického záření, popisující světlo jako vlnění skládající se z elektrické a magnetické složky. Maxwellovi se pomocí čtyř poměrně jednoduchých rovnic podařilo popsat vlastnosti světla a jevy s nimi spojené. Správnost Maxwellova teorie byla první krát experimentálně potvrzena v roce 1886 Heinrichem Hertzem. Hertz pomocí jednoduché aparatury sestávající z cívky, kondenzátoru a jiskřiště generoval, vysílal rádiové vlny, které následně zachytil pomocí rezonátoru tvořeného z vodivé smyčky (jednoduchý LC obvod). [3] [11]

V roce 1937 na Standfordské univerzitě inženýři Russell a Sigurd Varianovi zkonstruovali klystron, speciální typ elektronky, který byl prvním výkonným zdrojem mikrovlnného záření. V roce 1940 na Birmighamské univerzitě v Birminghamu, vědci John Randall a Harry Boot vynalezli magnetron. Jednalo se o dutinový rezonátor, ve kterém se mikrovlny generovaly pohybem elektronů v magnetickém poli po zakřivené dráze. Mikrovlny našly své první uplatnění během 2. světové války, kdy byly využity při konstrukci radaru. Toto zařízení umožnilo spojeneckým vojskům detekovat a sledovat nepřátelská letadla na velké vzdálenosti, a to sehrálo klíčovou roli v bitvě o Británii. [2] [3]

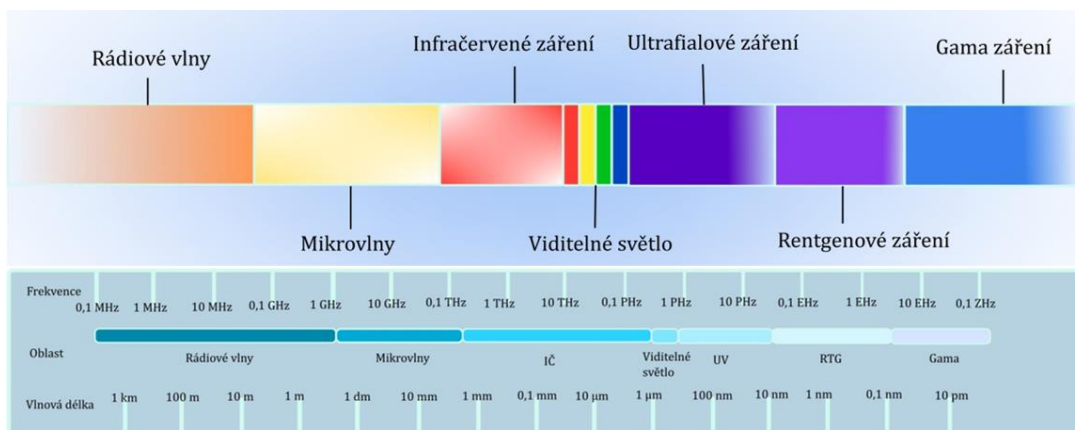
Za krátko došlo i k prvnímu komerčnímu využití mikrovln. Dr. Percy Spencer, zaměstnanec americké firmy Raytheon Corporation Percy Lebaton Spencer, která byla výrobcem radarů, si v roce 1947 všimnul, že v blízkosti radaru se roztavila tabulka čokolády. Další pokusy provedené například s kukuřicí nebo s vejcem ho přinesli nápadu využití mikrovln k ohřevu jídel. První patent na mikrovlnnou troubu byl udělen s v roce 1952 a první mikrovlnná trouba byla zkonstruována v roce 1961 (obrázek 1). Její rozměry připomínaly velkou skříň (1,7 m na výšku, vážila 340 kg). Cena první mikrovlnné trouby se pohybovala okolo 5 000 amerických dolarů. Zanedlouho začaly tento vynález využívat v restauracích. Pořizovací cena a nízká spolehlivost způsobila, že vynález nezaznamenal komerční úspěch. Díky japonskému vývoji menších magnetronů se začali vyrábět mikrovlnné trouby, jejichž cena byla poloviční od prvotní výroby. V Evropě se rozšířily až v roce 1980. [2] [3]



Obrázek 1 První komerční mikrovlnná trouba [2]

3.2 Mikrovlnné záření

Elektromagnetické (EM) záření je charakterizováno energií, vlnovou délkou a frekvencí. Hodnoty energie EM záření se mohou pohybovat ve velmi širokém rozmezí (od jednotek femtoelektronvoltů až po jednotky megaelektronvoltů). Tato široká škála EM záření se označuje jako elektromagnetické spektrum. V závislosti na energii (vlnové délce, frekvenci) EM záření dochází při jeho styku s látkami k různým změnám a dějům. Na základě charakteristických účinků, vlastností a způsobu vzniku byly definovány rozsahy energií elektromagnetického záření, které se označují jako oblasti (např. infračervená, viditelná, ultrafialová atd.) (Obrázek 2). Nejvyšší energii má γ záření (nejvyšší frekvence, nejkratší vlnová délka), které vzniká při deexcitaci atomových jader vzbuzených po jaderných reakcích. Záření γ je velmi pronikavé a je schopno vyvolat excitaci atomových jader, ionizovat látky, nebo dokonce vyvolat tvorbu páru elektron-pozitron. Naopak nejnižší energii (nejnižší frekvence, nejdelší vlnová délka) má EM záření označováno jako radiové vlny, které jsou díky své velké vlnové délce schopny překonávat i veliké vzdálenosti a obcházet rozměrné objekty. Mikrovlnná oblast leží mezi oblastí infračerveného záření a rádiových vln. Vlnová délka mikrovln se pohybuje v rozmezí 1 mm až 1 m jejichž frekvence se pohybuje od 300 MHz po 300 GHz. Mikrovlnné záření s vlnovou délkou v rozmezí od 1 cm po 25 cm se nejčastěji užívá pro radarový přenos, který se používá v telekomunikaci. V kuchyňských mikrovlnných troubách se využívá mikrovlnné záření s frekvencí 2,45 GHz. [1] [13]



Obrázek 2 Vlnové délky a jednotlivé druhy elektromagnetického záření [3]

Mikrovlny jsou vysokofrekvenční elektromagnetické vlny. Jedná se tedy o neionizující nedestruktivní záření, jejichž energie je nízká (pohybuje se okolo 10^{-3} eV). Není při nižších výkonech nebezpečné pro živé organismy, protože energie je při těchto výkonech velmi nízká a nemůže dojít k narušení vazeb nebo dokonce ke zničení buněčných struktury. Může k tomuto případu dojít, je to ale zapříčiněné vznikem tepla působením mikrovln. Zatím nebyl vědecky zaznamenán negativní vliv na živé organismy působením mikrovlnného záření. Napříč zdravotní nezávadnosti se mikrovlnné záření využívá i ve vojenství v podobě tzv. neletálních zbraní, které se nejčastěji používají proti demonstrantům. Zasažení jedinci nejsou přímo ohroženi na životech, ale krátký mikrovlnný pulz může u nich vyvolat tepelný šok, pocit diskomfortu a někdy může dojít i k ovlivnění mozkové činnosti. [2] [3] [9]

Mikrovlnné záření může látkami procházet, být absorbované nebo odražené. Mezi látky, kterými mikrovlnné záření prochází bez zásadní změny intenzity patří například plasty a křemenné sklo. Tyto látky se působením mikrovln nezahřívají a případné zvýšení teploty je způsobeno přítomností nečistot nebo přenosem tepla z jiných látek. Látky s permanentním dipólovým momentem mikrovlnné záření absorbují a zahřívají se. Mezi látky, které mikrovlnné záření odráží patří kovy. Je to způsobeno tím, že dopadající elektromagnetické záření je schopno pronikat do kovů jenom omezeně. Hloubka, do které proniká elektromagnetické záření je závislá od frekvence záření. S narůstající frekvencí klesá hloubka, do které může záření proniknout – skin efekt. Při mikrovlnném záření (frekvence řádově GHz) je to řádově hloubka několika mikrometrů. Tento jev se využívá v radaru nebo také kuchyňské mikrovlnné trouby, u kterých je zamezeno ztrátám mikrovlnného záření užitím kovu. Mikrovlnná trouba je tedy malá kovová krabice, kterou neprojdou mikrovlny. Protože vlnová délka mikrovln

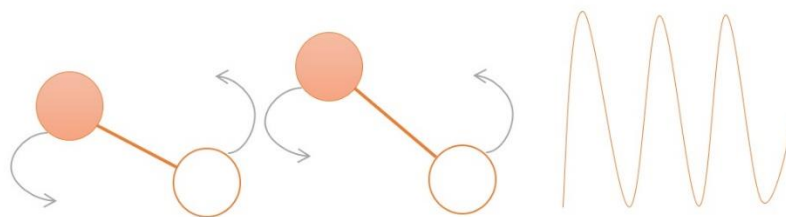
(pohybující se okolo 12,2 cm) je výrazně větší než otvory mřížky ve dveřích mikrovlnné trouby, tak mikrovlnné zařízení nemůže proniknout ani tímto směrem. [2] [3]

3.3 Působení mikrovln na materiály

Působením elektromagnetického záření na látky dochází k jejich interakci s elektrickou a/nebo magnetickou složkou záření, která vyvolává různé změny. Při působení elektrického pole, resp. elektrické složky elektromagnetického pole dochází v materiálech k nerovnoměrnému rozložení náboje na atomech a molekulách. Tento děj nazýváme polarizace. Rozlišují se tři typy polarizace: elektronová, iontová a orientační. Při elektronové polarizaci dochází ke vzniku dipólového momentu na atomech. Při iontové polarizaci dochází podle polarit k posunutí iontů ve směru nebo proti směru působícího vnějšího elektrického pole. Při orientační polarizaci dochází k orientaci molekul, tedy k jejich otáčení ve směru vnějšího elektrického pole. Při interakci mikrovlnného záření s látkami se uplatňuje především orientační polarizace. Molekuly se stálým dipólovým momentem se snaží orientovat v směru rychle se měnícího vnějšího pole. V případě komerčních magnetronů je nejčastěji frekvence generovaného mikrovlnného zařízení 2,45 GHz. Orientace pole se tedy změní 2,45 miliard krát za sekundu. Tato rychlá reorientace má za následek rychlou rotaci molekul (obrázek 3), tedy zvýšení jejich celkové energie, co se v makroskopickém měřítku projeví jako zvýšení teploty. Podobně i při interakci magnetické složky elektromagnetického záření může docházet k orientaci částic s magnetickým momentem ve směru vnějšího pole, co vede také k rotaci částic v mikroskopickém měřítku a vzrůstu teploty na makroskopické úrovni. Vztah mezi absorbovanou energií a mikrovlnnou energií je dán vztahem [2] [3]:

$$P = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \varepsilon'' E^2$$

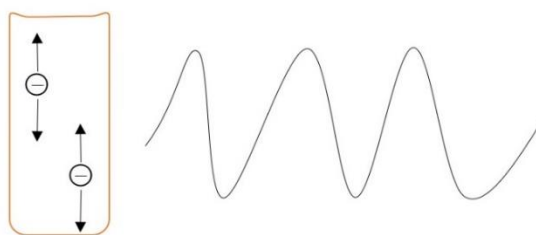
Kde P je energie absorbovaná v jednotce objemu (W/m^3), f je frekvence mikrovlnného záření (2,45 GHz), ε_0 je permitivita vakua (F/m), ε'' je dielektrický ztrátový faktor materiálu a E je intenzita elektrického pole uvnitř materiálu (V/m). Nejdůležitější roli v tomto vztahu hraje ztrátový faktor při přeměně mikrovlnné energie na teplo, protože ostatní hodnoty jsou přímo dány. [2]



Obrázek 3 Dipolární molekuly látky, která má snahu se přizpůsobit oscilujícímu poli [4]

Látky, které nemají permanentní a ani indukovaný dipólový moment nemohou efektivně absorbovat mikrovlnné záření, tedy být mikrovlnami ohřívány. Přídavek polární látky do směsi umožní zahřívání nepolárních látek pomocí mikrovln. [3] [4]

Při působení mikrovlnného záření na iontové látky dochází k interakci elektrické složky záření s nabitými částicemi (obrázek 4). V důsledku této interakce nastává pohyb iontů a zvýšení teploty látky. [3] [4]



Obrázek 4 Nabité částice v roztoku, které se snaží následovat změnu elektrického pole [4]

Při působení mikrovlnného záření na feromagnetické látky s nízkou elektrickou vodivostí (např. ferity) dochází k silné interakci s magnetickou složkou záření. [7]

Bez ohledu na mechanismus lze schopnost látky pohlcovat mikrovlnné záření kvantifikovat pomocí tzv. ztrátového tangentu ($\tan\delta$), který je dán vztahem [2] [3]:

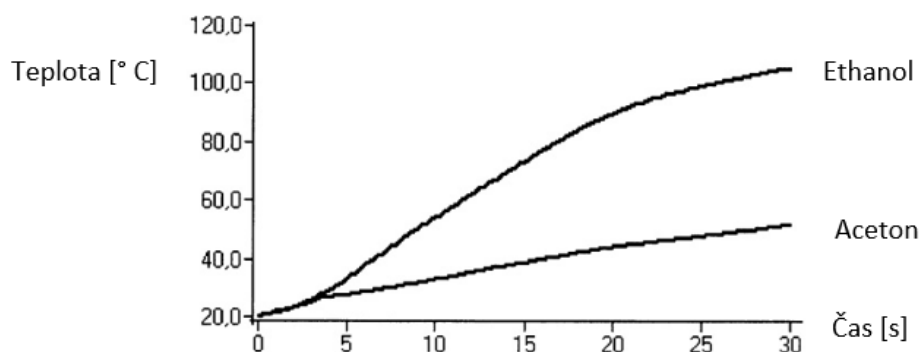
$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

kde ε'' je imaginární a ε' je reálná složka permitivity.

Permitivita je fyzikální veličina, která udává míru schopnosti dielektrika nahromadit potenciální energii, resp. schopnost látky reagovat (přeskupovat náboj) na vnější elektrické pole. Také vyjadřuje množství náboje, který je schopna daná látka uskladnit v jednotkovém objemu. Když si porovnáme rychlost ohřevu acetonu ($\varepsilon_r = 20,6$) a ethanolu ($\varepsilon_r = 24,6$), tak při

působení mikrovlnného záření s výkonem 150 W bude u ethanolu nárůst teploty vyšší nežli u acetonu obrázku 5. Tento rozdíl je způsoben rozdílem v hodnotách permitivity. [3] [4] [10]

Když bychom uvedenou dvojici látek porovnali z hlediska hodnot jejich ztrátových tangentů, tak ethanol má oproti acetonu vyšší ztrátový tangent, a proto ethanol lépe absorbuje mikrovlnné záření, což má za následek prudší nárůst teploty. [4]



Obrázek 5 Úměrné stoupaní teploty s časem u acetonu a ethanolu při působení 150 W mikrovlnného záření [4]

Rychlost ohřevu látek pomocí mikrovln je závislá nejen od hodnoty relativní permitivity, ale také záleží i na měrné tepelné kapacitě a velikosti dipólového momentu zahřívané látky. Pokud bychom chtěli srovnat rychlost ohřevu u propan-1-olu a vody, tak musíme vzít v potaz dipólový moment, který je u propan-1-olu 20,1 D a u vody 78,54 D. Z tohoto údaje bychom usuzovali, že se nám bude rychleji ohřívat voda. Výsledek bude ovšem opačná protože propan-1ol má tepelnou kapacitu 2,45 J/g.K a voda 4,18 J/g.K. [3] [5]

Při odhadu rychlosti, resp. efektivitě ohřevu pomocí mikrovln nesmíme opomenout i míru schopnosti molekul volně rotovat v elektrickém poli. Při srovnání porcelánu, který má dipólový moment v rozmezí 6,0-6,8 D a relativní permitivitu 6,5 s kyselinou octovou, jejichž hodnota dipólového momentu činí 6,15 D a relativní permitivita 6,3. Kyselina octová i přes vyšší hodnotu dipólového momentu bude ohřívat rychleji při působení mikrovln oproti porcelánu, protože molekuly kyseliny octové díky slabším mezimolekulovým interakcím jsou schopny volné rotace, kdežto částice v porcelánu jsou pevněji vázány a nejsou schopny volně rotovat. [3]

Mikrovlnný ohřev je specifický tím, že energie je ohřívanému tělesu nebo látce dodávána v podobě záření, tedy se jedná o ohřev sáláním. Látka se ohřívá rovnoměrně v celém objemu. Při klasickém ohřívání (kahanem, elektrickým topným tělesem, vodní lázní atd.) se teplo na ohřívanou látku přenáší vedením nebo prouděním, proto se nejprve ohřívá povrch tělesa až poté se postupně zvyšuje teplota i ve vnitřku. Z toho vyplývá, že mikrovlnný ohřev je mnohem úspornější a efektivnější než klasický ohřev. Výhodou mikrovlnného ohřevu je tedy to, že přenášená energie směřuje do reakčního prostředí rovnou, není potřeba zahřívat stěny reakční nádoby. [3] [4] [10]

3.4 Mikrovlnná trouba

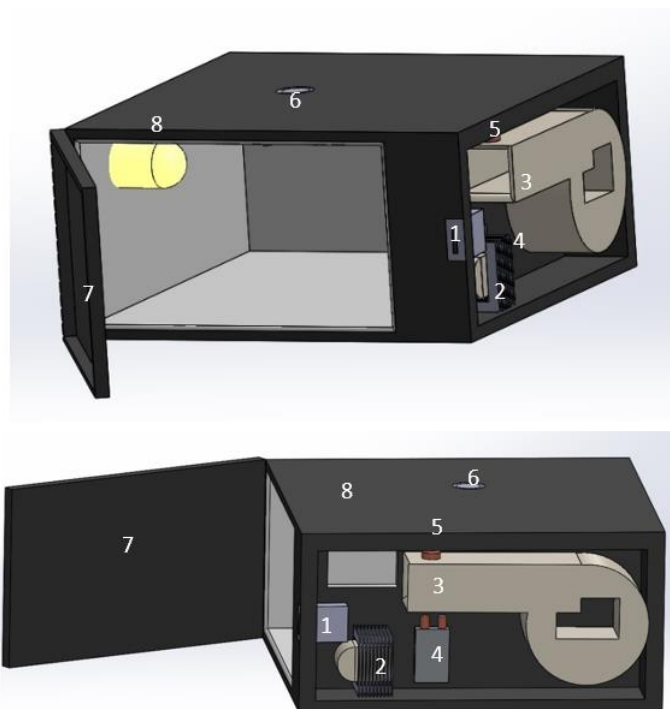
Mikrovlnnou troubu můžeme vidět znázorněnou a popsanou na obrázku 6. Nejdůležitější částí tzv. srdcem mikrovlnné trouby je magnetron, který generuje mikrovlny. Mezi další části mikrovlnné trouby patří vlnovod, rozptylovač mikrovln a celkový varný prostor (kavita). Vysokofrekvenční elektromagnetické vlny vyprodukované magnetronem dále prochází vlnovodem do celkového prostoru varné plochy. Zde dojde k rozptylu vzniklých mikrovln. U zdroje světla a na dveřích se nachází kovová síťka, která odráží mikrovlnné záření, tedy dovoluje průniku světla a možnost pozorování procesů uvnitř kavity bez toho, aby docházelo ke ztrátě mikrovln. Mikrovlnné záření se odráží od stěn kavity a v jejím prostoru vytváří mikrovlnné pole. Mikrovlny se postupně spotřebovávají pohlcením absorbujícími materiály za vzniku tepla. V případě, kdy v kavě je materiál s nízkou absorpční schopností dochází k odrazu mikrovlnného záření zpět do magnetronu. Toto způsobuje zahřívání magnetronu a snižuje jeho celkovou životnost, přičemž v extrémním případě hrozí jeho zničení. Procentuální účinnost magnetronu při přeměně elektrické energie na mikrovlnnou se pohybuje maximálně okolo 65-70 %. K největším ztrátám na energii dochází vlivem uvolňování tepla z magnetronu během jeho chodu. Je tedy nutné jej chladit. V případě komerčních mikrovlnných trub se používá vzduchové chlazení, v případě průmyslových magnetronů vodní. [2] [3] [6]

Magnetrony v komerčních mikrovlnných troubách generují záření s frekvencí 2450 MHz a mají výkon okolo 1 kW. Výkony magnetronů používaných v průmyslu se pohybují v rozmezí 1 až 6 kW. Uspořádání magnetronu můžeme vidět na obrázku 7. Samotný

magnetron je dutinový rezonátor, který je tvořen z anody, katody, antény a keramické zátky, které odděluje vlnovod evakuovaného vnitřka. [3] [6] [7] [8]

Srdcem magnetronu, který je zobrazen na obrázku 8, je silný prstencový permanentní magnet. Tento magnet se nachází okolo vakuové trubice s rezonanční dutinou. Ve vakuové trubici se nachází žhavicí katoda a z druhé strany vlnovod, kterým mikrovlny prochází. Žhavicí katoda je tvořena wolframovým vláknem, které je žhaveno protékajícím elektrickým proudem a je zdrojem elektronů. Mezi žhavicí elektrodou a systémem rezonančních dutin je přivedeno vysoké napětí. Elektrony emitované katodou jsou urychlovány. Působením magnetického pole se dráhy letu elektronů zakřivují. Elektrony dopadají na anodu, přičemž rezonanční dutiny (rezonanční LC obvody) zapříčiňují vysokofrekvenční kmitání elektronů. Výsledná frekvence mikrovlnného záření je závislá od velikosti napětí mezi katodou a anodou, intenzitou magnetického pole a designem rezonančních dutin (rozměr, geometrie, počet atd.). Z jedné z rezonančních dutin se odvádí vysokofrekvenční záření až k výstupní anténě odkud postupuje dále do vlnovodu a míří do varného prostoru (kavity). [7] [8]

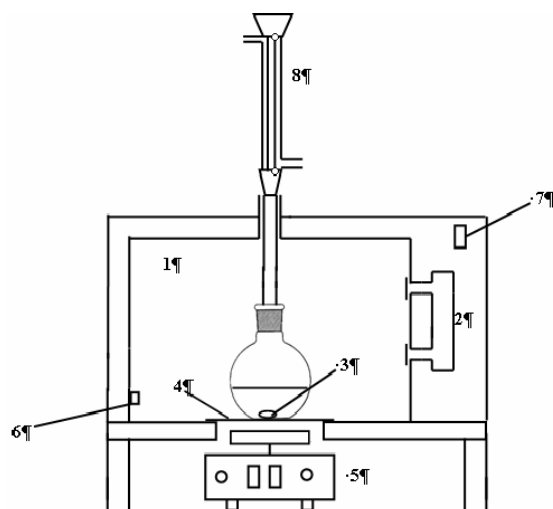
Intenzita mikrovln není v celém varném prostoru stejná. Hustota mikrovlnného pole v prostoru kavity je závislá na mnoha faktorech (geometrie kavity, výkon magnetronu). Mimo to záleží i na samotném modelu mikrovlnné trouby. Z tohoto důvodu je nezbytnou součástí mikrovlnné trouby homogenizátor mikrovlnného pole. V komerčních mikrovlnných troubách je to otočný talíř. V některých typech mikrovlnných trub se používal na homogenizaci pole ventilátor, kterého kovové lopatky byly umístěny na horní straně kavity. Bez použití homogenizace pole dochází k soustředění vln na určitých místech (tzv. hot spoty) a mohlo by dojít i ke spálení určitých částí potravin a zbylé by zůstaly chladné. [2] [3] [6]



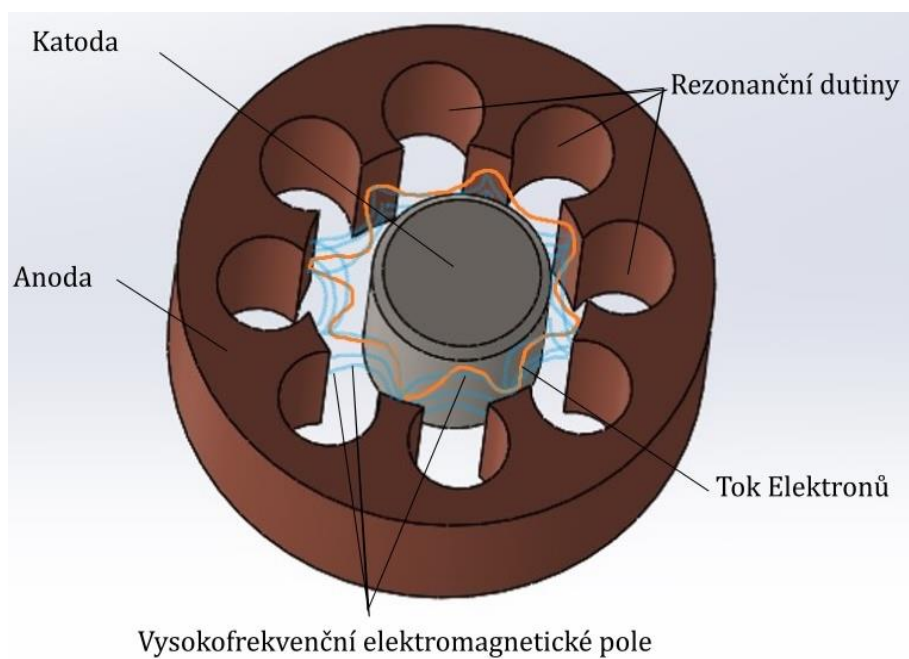
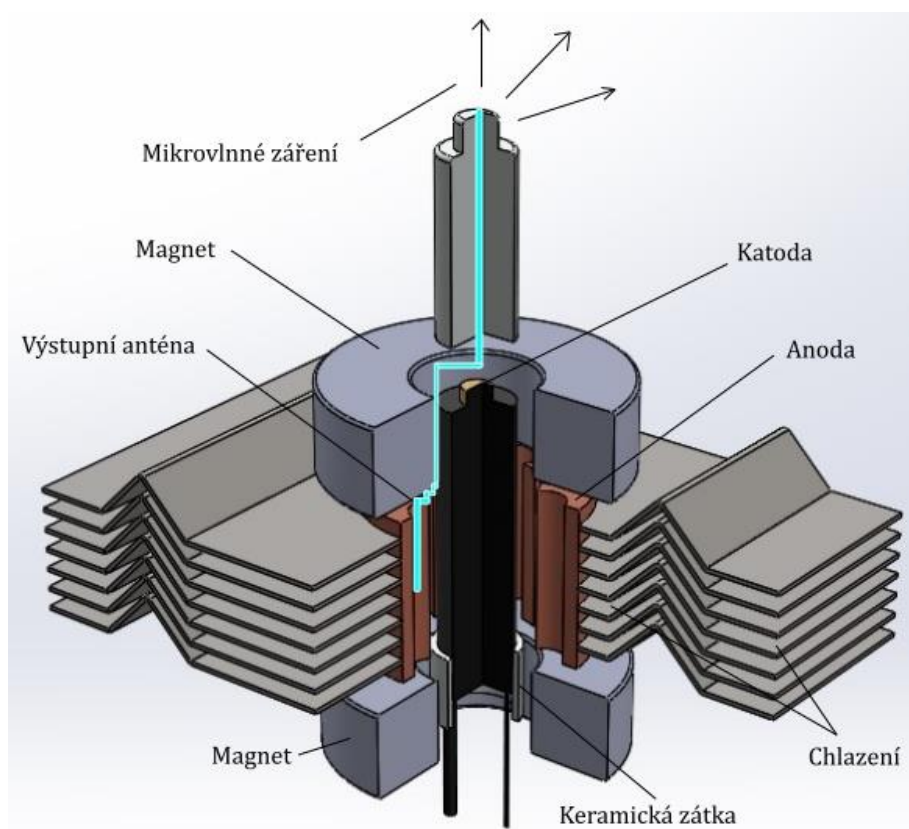
Obrázek 6 Schéma mikrovlnné trouby (1-Pojistky, 2-Transformátor, 3-Magnetron, 4-Kapacitor, 5-Vlnovod, 6-Rozptylovač mikrovln, 7-Dveře, 8-Žárovka)

Kuchyňskou mikrovlnnou troubu můžeme po menší úpravě lze používat i pro účely syntézy v laboratoři. Jedná se o zavedení teplotního senzoru (termočlánek), zapojení zpětného chladiče, instalaci míchání nebo spirály pro odvod přebytečné energie. Pomocí uvedených úprav lze eliminovat nedostatky kuchyňské mikrovlnné trouby, mezi které patří nemožnost plynulého ovládání výkonu, sledování reakčních podmínek nebo míchání reakční směsi. [2] [6]

Kromě základního typu mikrovlnné trouby se můžeme v laboratoři setkat i se speciálním typem, určeným přímo pro syntézní účely. U tohoto typu můžeme snadno připojit chladič, magnetické míchadlo, teploměr. [2] [6]



Obrázek 7 Upravená kuchyňská trouba pro laboratorní účely (1-kavita, 2-magnetron, 3-magnetické míchadlo, 4-hliníkové dno, 5-magnetická míchačka, 6-IČ teploměr, 7-vypínač, 8-vodní chladič)



Obrázek 8 Uspořádání magnetronu

3.5 Využití mikrovln v praxi

V dnešní době je spektrum využití mikrovln velmi rozmanité. Hlavní výhodou mikrovlnného ohřevu je energetická efektivita a jednoduchost provedení. Mikrovlny se využívají k sušení materiálů jako je například dřevo, které můžeme vysušit rychleji a levněji oproti využití klasických sušáren. Předností je, že vlhkost se ze dřeva dostává rychleji díky vznikajícímu teplu uvnitř dřeva a tlaku par. Mikrovlnný ohřev se taky využívá v textilním průmyslu (vybarvování textilií), k sušení papíru a knih, keramických a farmaceutických produktů. [3]

Mikrovlnné záření se používá také v telekomunikaci a přenosu dat. Na rozhraní oblasti mikrovln a rádiových vln se nachází záření, které se využívá k přenosu signálu mobilních telefonů a také Wi-Fi sítě. Bezdrátové Wi-Fi sítě využívají k jednotlivému propojení mezi sebou a internetem právě oblast mikrovln. [3]

Můžeme je také použít k předehřátí plastových granulátů před tvarováním, spojování různých materiálů. Možné je i předehřátí tuhých paliv nebo pneumatik před protektorováním, slinování keramických výrobků, vytvrzování polymerů (při vulkanizaci pryže). [3]

Sterilizační účinek mikrovln, který nejčastěji užívají restaurátoři dřevěných soch či plastik je hojnou praktikou. Využívá se ultrarychlý ohřev a následné ochlazení k pasterizování mléka, ovocných šťáv. Pomocí mikrovln můžeme zahubit plísň, houby nebo dokonce dřevokazný hmyz. [3]

V oblasti životního prostředí se využívají při degradaci toxických látek za vysoké teploty. Odstranit můžeme toxické látky nebo škodlivé látky z půdy. [3]

Mikrovlnné záření využívají i silové složky /policisté, vojáci) v podobě tzv. neletálních zbraňových systémů (non-lethal weapons), které slouží k potlačení demonstrací nebo během válečných konfliktů. Uvedené zbraňové systémy generují mikrovlnné pulzy, které v závislosti od vyzářené energie mohou vyvolat pocit tepelného šoku, způsobí popáleniny na kůži nebo mohou také ovlivnit činnost mozku zasažených. [3]

3.6 Mikrovlnný ohřev v chemické praxi

Mikrovlny stále častěji nachází své uplatnění při syntéze v materiálové, koordinační a organické chemii. Reakce za použití mikrovln probíhají velice rychle a nejsou potřebná složitá

zařízení. Díky rovnoměrnému ohřívání celé reakční směsi se dosahuje výrazného zkrácení reakčního času a zvýšení výtěžku. Pomocí mikrovlnného ohřevu lze realizovat i chemické reakce, které neprobíhají za obvyklých podmínek. Samotná výtěžnost za použití mikrovln je několikanásobně větší. V mnohých případech můžeme syntézy realizovat s použitím menšího množství rozpouštědel, což vede v konečném důsledku ke snížení ekonomických nákladů, ekologické zátěži a zvýšení bezpečnosti. [2] [3] [7]

Velikou výhodou je, že jsou materiály ohřívány po celém objemu. Dosahuje se tím rovnoměrnosti ohřevu a díky tomu i lepší kontrole reakčních podmínek. Moderní mikrovlnná zařízení zajišťují čistý provoz, snížený hluk, pach, vibraci a únik zařízení. Je zaznamenáno snížené znečištění ovzduší a menší riziko vzniku úrazu. Může docházet k plné automatizaci nových zařízení. V průmyslovém odvětví tento typ zařízení zvyšuje konkurenceschopnost, jakost výrobků a tím pádem také prodejnost zboží. [2] [3] [7]

3.7 Mikrovlnný ohřev v chemické syntéze

Mikrovlnné záření se používalo v laboratorní praxi zpočátku jen pro sušení (od 1950). Zhruba od 70. let 20. století se mikrovlnný ohřev začal využívat i pro spékání a koncem 20. století se začal už běžně používat při chemické syntéze nejen za nízkých (do 500 °C, syntéza organických a koordinačních sloučenin) ale i vysokých teplot (nad 500 °C, materiálový výzkum). Vysokorychlostní syntéza za použití mikrovln se stává velice rychle často používanou metodou v laboratoři. Od roku 1986 bylo publikovaných přes 2000 článků věnující se mikrovlnné syntéze. Hlavním důvodem byly výhody mikrovlnného ohřevu. Přímý mikrovlnný ohřev dokáže zkrátit dobu chemických reakcí z hodin na minuty, ale je také známo, že snižuje vedlejší reakce, zvyšuje výtěžky a zlepšuje reprodukovatelnost pokusů. Z počátku se často vyskytovala syntéza zahrnující postupy bez rozpouštědel, kde jsou činidla předem adsorbována mikrovlnně transparentními nebo silně absorbujícími anorganickými nosiči, které mohou být do jisté míry dopovány katalyzátory nebo nosiči. Mikrovlnou syntézu lze provádět ve standardních mikrovlnných organických rozpouštědlech buď za podmínek otevřené (atmosférický tlak) nebo uzavřené nádoby. [12]

3.7.1 Mikrovlnný ohřev při syntéze organických sloučenin

Mikrovlnný ohřev se velmi často využívá v organické chemii, protože výrazně zkracuje reakční čas, spotřebu rozpouštědel, zvyšuje výtěžky, reprodukovatelnost, přičemž v případě

asymetrických reakcí dochází k zvyšování enantiomerního výtěžku. [24] Mikrovlnný ohřev se v organické syntéze využívá při redukčních, couplingových, cyklizačních, kondenzačních a isomerizačních reakcích. [25] Mnohé z reakcí jsou katalyzovány přechodnými kovy. Mezi tyto reakce patří tvorba vazby C-C, které jsou z hlediska organické syntézy jedny z nejdůležitějších reakcí. Uvedené reakce bývají katalyzované komplexy palladia, vyžadují inertní atmosféru a při konvenčním ohřevu se reakční čas pohybuje v řádech několik hodin až dnů, Při použití mikrovlnného ohřevu bylo dosaženo výrazného zkrácení reakčního času na několik minut, přičemž nebylo nutné použít inertní atmosféru a také došlo i k zvýšení životnosti katalyzátoru. [12]

Jednou z takových reakcí je Heckova reakce, což je palladiem katalyzovaná vinylová substituce, která se běžně provádí s alkeny a organohalogenidy nebo pseudohalogenidy jako reaktanty. Reakční doba se při využití reakčního ohřevu snížila z několika hodin za konvenčních podmínek na méně než pět minut. Typickým příkladem Heckovi reakce je reakce arylbromidu a kyseliny akrylové za vzniku odpovídajících skořicových kyselin. Při reakcích byl použit jako katalyzátor octan palládnatý, tris(O-tolyl) fosfin jako ligand, triethylamin jako báze a jako rozpouštědlo byl použit acetonitril. Reakční doba byla 15 minut při reakční teplotě 180 °C. [12]

Dalším typem reakce, při které se používá mikrovlnný ohřev pro zvýšení výtěžku a zkrácení reakčního času je Buchwald-Hartwigova reakce (Buchwald-Hartwigova aminace). Je to palladiem katalyzovaná reakce, při které se tvoří vazba C–N. Existuje spousta publikací popisující syntézu heterocyklických sloučenin s použitím různých komplexů palladia jako katalyzátorů, rozpouštědel a teplot. Za použití mikrovlnného ohřevu byly syntetizovány různé typy heterocyklických sloučenin v prostředí dimethylformamidu nebo dioxanu, přičemž produkty byly získány s výtěžky 55 až 98 %. Reakční doba byla okolo pěti minut při reakční teplotě 130–180 °C. [12]

Výrazné zkrácení reakčního času (z jednotek hodin na jednotky minut) bylo pozorováno při syntéze různých benzotriazolů za pomoci mikrovlnného ohřevu. Ve všech studovaných případech nastal mírný (o 10%) až vysoký (2-násobek) nárůst výtěžnosti. [14]

Z oxidačních reakcí za pomoci mikrovln můžeme jmenovat oxidaci sekundárních alkoholů na deriváty acetonu nebo oxidaci benzylalkoholu na deriváty benzaldehydu, při kterých byl jako oxidační činidlo použit pyridinium chlorochromát (PCC) poskytoval výtěžky 70-99%. [26]

Při oxidaci toluenu pomocí KMnO_4 s použitím pěti minut mikrovlnného ohřevu byl získán stejný výtěžek (40 %) jako při zahřívání pod zpětným chladičem trvajícím 10-12 hodin. [27] Mnoho primárních alkoholů bylo oxidováno na příslušnou karboxylovou kyselinu s použitím směsi wolframanu sodného a peroxidu vodíku za pomoci mikrovln. [24]

Knoevenagelova kondenzace za pomoc mikrovln poskytují produkty ve vysokých výtěžcích a s vysokou čistotou. [28]

Esterifikace a také i hydrolýzy organických substrátů probíhají za pomoci mikrovlnného ohřevu s vysokým výtěžkem. [29]

Častým problémem mikrovlnné syntézy bylo, že vysoké reakční teploty vedly ke snížení selektivity. Pro dosažení dostatečné selektivity reakce je potřebné, aby existoval dostatečně velký rozdíl v aktivační energii pro vznik jednotlivých enantiomerů. Trost a Andersen vytvořili perorálně biologicky dostupný inhibitor HIV tipnaviru. Produkt byl připraven asymetrickou allylovou alkylací s výtěžkem 94 % použitím komplexu molybdenu s chirálním ligandem. Reakce byla provedena v mikrovlnné troubě v uzavřené nádobě na 180 °C po dobu 20 minut. [12]

3.7.2 Mikrovlnný ohřev při syntéze anorganických a koordinačních sloučenin

Mikrovlnný ohřev se úspěšně používá při přípravě komplexů přechodných kovů, hlavně kineticky inertních komplexů, kterých příprava pomocí konvenčních metod zahrnuje časově náročnou přípravu.

Komplex $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$, kde cod je cyklookta-1,5-dien byl připraven reakcí $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a cod ve směsi ethanol/voda. Syntéza s použitím konvenčního ohřevu trvá 18 h. Při dosažení stejného výtěžku s použitím mikrovlnného ohřevu se reakční čas zredukoval na 25 min. [15]

Komplex $[\text{Ir}_2(\text{pbt})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (pbt = 2-fenyl-1,3-benzthiazol) byl připraven s použitím mikrovlnného ohřevu, přičemž reakční čas byl 90 minut. Při použití konvenčního ohřevu je reakční čas více než 24 hodin. V případě komplexu $[\text{Ir}(\text{pbt})_2(\text{acac})]$ použití mikrovlnného ohřevu zkrátilo reakční čas z více než 12 hodin při konvenčním ohřevu na 30 minut. [30][31]

Komplex $[\text{ReO}_3\{\text{SO}_3\text{C}(\text{pyz})_3\}]$ byl připraven reakcí ReO_3 a ligandu ve vodním prostředí. Syntéza při laboratorní teplotě trvala pět hodin, přičemž výtěžek reakce byl 42 %. Při použití

mikrovlnného ohřevu byl daný komplex připraven ve stejném výtěžku za 30 minut, přičemž teplota reakční směsi byla udržována na 20 °C. [16]

V případech, kdy samotná reakční směs (reaktanty, rozpouštědla) nepohlcují dostatečně mikrovlny se používají přísady látek, které dobře absorbují mikrovlnné záření tzv. susceptori. Pro zvýšení absorpce mikrovln se do reakčních směsí přidává voda. V případech, když je potřebné dosáhnout vyšších teplot (stovky °C nebo teplot nad 1000 °C) se používají jako susceptori karbid křemičitý (SiC) nebo různé formy uhlíku (grafit, aktivované uhlí, uhlíkové nanorourky, atd.). Uvedené susceptori se používají nejen jako příměs, ale se z nich vyrábějí tavící kelímky nebo autoklávy. [32]

Mikrovlnný ohřev se úspěšně používá i při syntézách látek, které vyžadují vyšší reakční teploty. Jedná se například o přípravu keramiky, zeolitů, směsných oxidů, skel a polovodičů [17] V těchto případech zkrácení reakčního času z hodin na jednotky až desítky minut znamená velkou úsporu energie, co vede ke značnému snížení výrobních nákladů. Rychlý nárůst teploty při využití mikrovlnného ohřevu vede v mnohých případech ke vzniku produktů, které se odlišují svojí morfologií od produktů připravených za pomoci konvenčního ohřevu. [18] [19]

4 Praktická část

4.1 Přístrojové vybavení a použité chemikálie

Při pokusech byly použity chemikálie z komerčních zdrojů. Seznam použitých chemikálií je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1 Seznam použitých chemikálií

Název	CAS číslo	Čistota	Distributor
hexahydrát chloridu kobaltnatého	7791-13-1	p.a.	LachNer
pentahydrát síranu měďnatého	7758-99-8	p.a.	LachNer
uhličitan vápenatý	471-34-1	p.a.	LachNer
uhlík	7440-44-0	p.a.	LachNer
pentahydrát dusičnanu europitého	63026-01-7	p.a.	Onyxmet
pentahydrát dusičnanu dysprositého	100641-13-2	p.a.	Onyxmet
nonahydrát dusičnanu hlinitého	7784-27-2	p.a.	LachNer
dusičnan strontnatý	10042-76-9	p.a.	LachNer
trihydrát dusičnan měďnatý	10031-43-3	p.a.	LachNer
dusičnan stříbrný	7761-88-8	p.a.	LachNer
močovina	57-13-6	p.a.	AFT Bratislava
tetrahydrát dusičnanu vápenatého	13477-34-4	p.a.	LachNer
hexahydrát dusičnanu barnatého	10294-41-4	p.a.	LachNer
hexahydrát dusičnanu hořečnatého	13446-18-9	p.a.	LachNer
monohydrát kyseliny citronové	5949-29-1	p.a.	LachNer
dihydrát kyseliny šťavelové	6153-56-6	p.a.	LachNer
kyselina vinná	87-69-4	p.a.	LachNer
chlorid draselný	7447-40-7	p.a.	LachNer
chlorid barnatý	10326-27-9	p.a.	LachNer

hexahydrát chloridu vápenatého	7774-34-7	p.a.	LachNer
chlorid sodný	7647-14-5	p.a.	LachNer
chlorid lithný	7447-41-8	p.a.	LachNer

Při pokusech byly dále použity následující běžně dostupné předměty a pomůcky: alobal, keramické nádobí, filtrační papír, kancelářský papír, rozprašovač, prachovničky, kádinky, Büchnerovu nálevku, žíhací kelímek, kleště, hodinové sklo, tyčinky, analytické váhy, třecí miska s tloučkem.

Pokusy byly realizovány pomocí komerční domácí mikrovlnní trouby značky LuxTronic s výkonem 700 W. Před začátkem pokusů byl z prostoru mikrovlnní trouby odstraněn otoční talíř. Pro potřeby zhotovení snímků pokusů ve varném prostoru byl v zadní stěně mikrovlnné trouby vyvrtán otvor s průměrem 4 mm.

Práškové RTG difrakční záznamy byly zaznamenány na práškovém RTG difraktometru MiniFlex 600 Rigaku s využitím záření $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

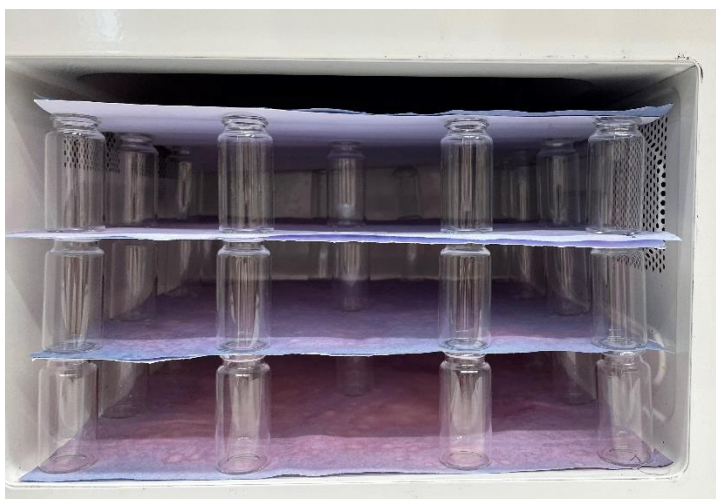
Emisní spektra plasmy v mikrovlnném poli byly zaznamenány pomocí spektrometru Go Direct Spectrovis Plus (Vernier) s optickým vláknem VSP-Fiber v rozmezí vlnových délek 380–950 nm.

Obrázky mikrovlnné trouby, magnetronu a pozadí pracovních listů byly vytvořeny v aplikaci Inkscape a Solidworks.

Obrázková dokumentace experimentů byla vytvořena za pomoci mobilního telefonu (Apple iPhone 12 mini).

4.2 Mapování intenzity mikrovlnného záření za pomoci hexahydrátu chloridu kobaltnatého

Pro zmapování intenzity mikrovlnného pole v prostoru mikrovlnné roury bylo využito barevných změn při ohřevu hexahydrátu chloridu kobaltnatého, Roztok chloridu kobaltnatého ($w = 30 \%$) byl pomocí štětce rovnoměrně nanesen na filtrační papír. Rozměry použitého filtračního papíru byly přizpůsobeny rozměru vnitřka mikrovlnné roury (25 x 27 cm). Po zaschnutí byly filtrační papíry rozloženy v prostoru mikrovlnné trouby. Pro zabezpečení dostatečného rozestupu papírů ve vertikálním směru byly použity skleněné prachovničky (20 ml) (Obr.9). Následně bylo na uspořádání papírů aplikované mikrovlnné záření (cca. 1 min při výkonu 300 W).



Obrázek 9 Uspořádání filtračního papíru a prachovniček uvnitř mikrovlnné trouby

4.3 Příprava malachitu a jeho tavení v mikrovlnné troubě

V rámci demonstrace využití mikrovlnného ohřevu při přípravě mědi, byl redukován syntetický malachit pomocí uhlí. Syntetický malachit byl připraven podle postupu v literatuře [20]. Během pokusů byl optimalizován poměr malachitu a uhlí, délka ohřevu a výkon mikrovlnného ohřevu.

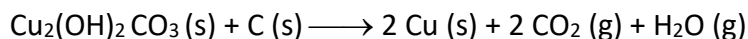
4.3.1 Příprava syntetického malachitu

V kádince s objemem 200 ml byl připraven roztok $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5,0 g; 0,03 mol), v 60 ml destilované vody. Vzniklý roztok byl následně zahřátý na 50 °C a byl k němu postupně přidán roztok Na_2CO_3 (2,4 g; 0,02 mol) v 30 ml destilované vody. Vzniklá sraženina byla ochlazená v ledové lázni, odsátá na Büchnerově nálevce, propláchnuta destilovanou vodou a volně vysušena v proudu vzduchu.



4.3.2 Redukce malachitu v mikrovlnné troubě

Dobře promíchaná směs malachitu a uhlí byla nasypána do keramického kelímku. Následně byla směs zahřívána při výkonu 700 W po dobu jedné minuty.



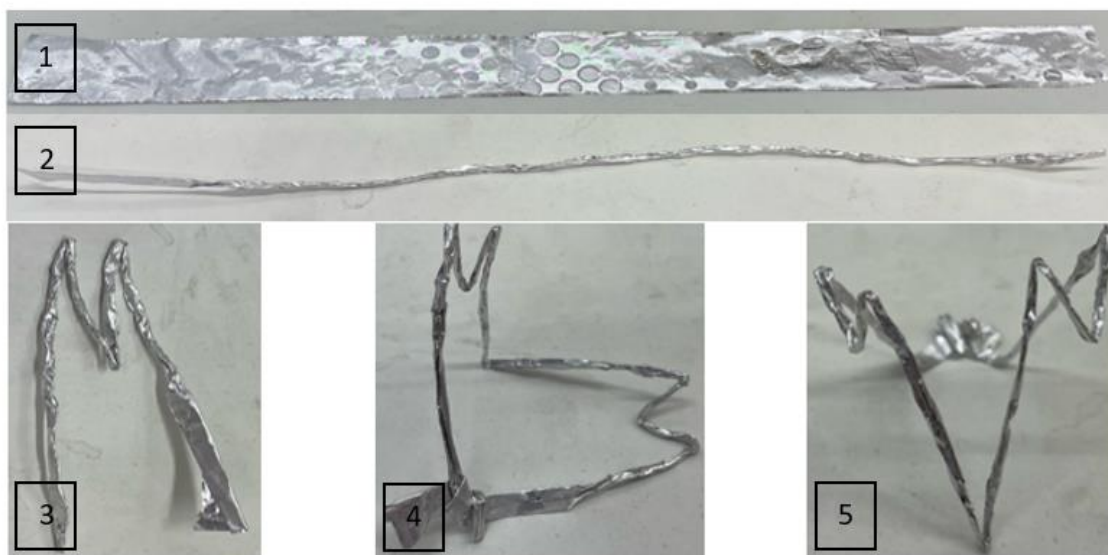
Při pokusech byl měněn poměr látkového množství malachitu a uhlí, výkon a doba mikrovlnného ohřevu. Vzniklé produkty byly charakterizovány pomocí práškových RTG difrakčního záznamů.

4.4 Plamenová zkouška plazmou

Plamenové zkoušky pomocí plazmy v mikrovlnném poli byly vykonány pro ionty Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} a Ba^{2+} . Plazma byla generována pomocí iniciátoru plazmy, který byl vyroben z alobalu. Jako zdroje zkoumaných iontů byly použity vodní roztoky příslušných chloridů. Roztoky byly nanесeny na iniciátor plazmy. Do kádinky s objemem 250 ml byl na dno přidán 1 mol roztoku příslušného kationtu, roztok byl rovnoměrně rozprostřen po dně a stěnách kádinky a přebytečná část byla vylita. Do varného prostoru mikrovlnné trouby byla umístěna porcelánová nádoba, tak aby iniciátor plazmy se nacházel v místě s největší intenzitou mikrovln. Na misku byl umístěn iniciátor plazmy, který byl následně překryt s kádinkou dnem vzhůru. Následně bylo aplikované záření o výkonu 700 W po dobu 10 sekund, kdy byla iniciovaná plazma.

4.4.1 Výroba iniciátoru plazmy

Pomocí nůžek byl odstřižen cca 1 cm tlustý proužek alobalu, který byl následně srolován do tvaru válečku. Iniciátor plazmy byl vytvarován do písmena V o rozměru cca 2 cm. Po obou stranách od V byly vytvarovány ostré hrany, které byly následně spojeny. Zadní část byla zhotovena jako opora celé konstrukce (Obr. 10).



Obrázek 10 Návod tvorby iniciátoru plazmy

4.5 Luminofor

Při pokusech o přípravu luminoforu byl použit postup přípravy, který byl převzatý z literatury a následně modifikován. [21] Byly vykonány pokusy o modifikaci původního postupu, které zahrnovaly syntézu luminoforu bez přítomnosti solí lanthanoidů a sledování vlivu změny složení matrice (nahrazení iontů stroncia ionty hořčíku, vápníku a barya)

4.5.1 Příprava $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu:Dy}$

Do 250 ml kádinky byl přidán $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,011 g; 0,026 mmol), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,023 g; 0,052 mmol), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1,688 g; 4,499 mmol), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (0,513 g; 2,424 mmol) a 20 ml destilované vody. Reakční směs byla míchána do doby, než vzniknul čirý bezbarvý roztok, ke kterému byla přidána močovina (3,8 g; 8,63 mmol). Kádinka s reakční směsí byla překryta hodinovým sklíčkem a následně byl aplikován mikrovlnný ohřev (4 minuty, 700 W). Během ohřevu docházelo postupně k zahušťování, varu a odpaření reakční směsi. Po úplném odpaření vznikla bílá látka, která byla rozpráškována v třecí misce.

4.5.2 Příprava luminoforů typu MAl_2O_4

Další luminofoxy typu MAl_2O_4 , kde $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ a Sr , byly připraveny podobným postupem jako $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu:Dy}$ s tím rozdílem, že nebyly použity soli lanthanoidů. Vodný roztok $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a močoviny byl v mikrovlnném poli ohříván, přičemž došlo k jeho úplnému odpaření a následné reakci někdy doprovázenou hořením. Poměr látkového množství $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} : \text{močovina}$ byl 1,85 : 1 : 63. Po ukončení reakce byl produkt rozpráškován v třecí misce.

4.6 Uhlíkové nanočástice (C-Dots)

Podle modifikovaného postupu z literatury byla připravena řada vzorků uhlíkových nanoteček. [22]

4.6.1 Příprava uhlíkových nanočástic (C-Dots)

V kádince o objemu 250 ml byl připraven roztok trihydrátu kyseliny citronové (3,0 g; 14 mol) a 10 ml destilované vody. Následně byla přidána močovina (3,0 g; 50 mmol) do kádinky. Kádinka byla překryta hodinovým sklíčkem a byl aplikován mikrovlnný ohřev (5 minut; 700 W). Stejný postup byl prováděn s kyselinou vinnou a dihydrátem kyseliny šťavelové (tabulka 2).

Tabulka 2 Hmotnosti a objemy pro přípravu C-Dots

Vzorek	Objem vody [ml]	Hmotnost močoviny [g]	Hmotnost kyseliny citronové [g]	Hmotnost kyseliny vinné [g]	Hmotnost kyseliny šťavelové [g]
1	10	3	3	-	-
2	10	3	-	3	-
3	10	3	-	-	3

5 Výsledky a diskuze

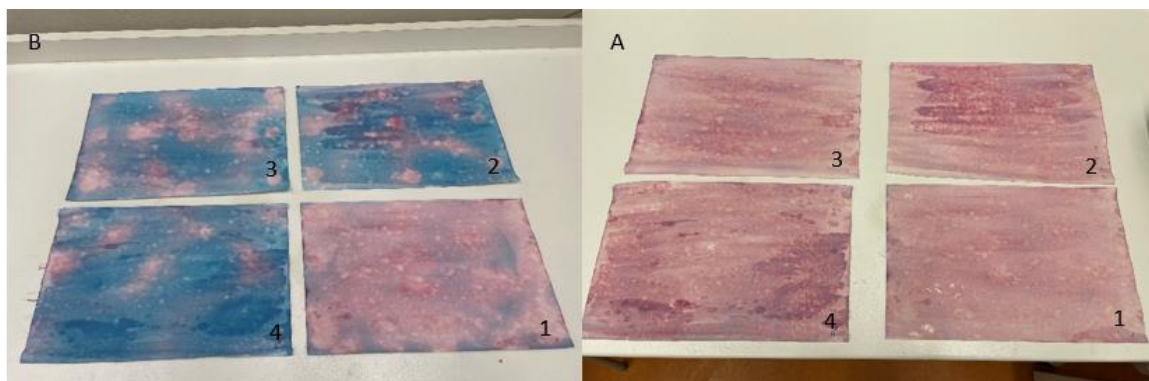
V rámci teoretické části předložené bakalářské práce byla vykonána literární rešerše ohledně základních vlastností mikrovlnného záření, jeho interakce s látkami různého typu, konstrukci mikrovlnných zařízení a využití mikrovlnného ohřevu v běžné praxi a při laboratorní syntéze.

V rámci praktické části předložené bakalářské práce bylo navrhnutých pět pokusů vhodných pro demonstraci mikrovlnného ohřevu. Jedná se o jednoduché, ale zároveň názorné pokusy.

V mikrovlnné troubě není intenzita mikrovln po celém jejím objemu homogenní. Jsou zde místa o vyšší intenzitě a o nižší intenzitě. Naleznutím nejintenzivnějšího místa v mikrovlnné troubě může pomoci při realizaci pokusů s mikrovlnným ohřevem. Z tohoto důvodu byl první pokus zaměřen na zmapování rozložení intenzity mikrovlnného pole uvnitř komerční mikrovlnné trouby. Při stanovení byla využita výrazná změna v zbarvení sloučenin kobaltu. Oktaedrický $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplexní kation způsobuje typické růžové zbarvení hydrátů kobaltnatých sloučenin. Při zahřívání se dochází k dehydrataci a změně koordinační sféry, přičemž vzniká tetraedrický komplex $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, který způsobuje fialovomodré zbarvení. Při užití mikrovlnného záření dochází v místech s vyšší intenzitou mikrovlnného pole k dehydrataci spojené se změnou barvy. Místa nejintenzivněji zbarvené do modrofialové bude indikovat největší intenzitu mikrovlnného záření. Změna koordinační sféry je reverzibilní, a tak po navlhčení indikačního papíru lze pokus znovu opakovat.

Při pokusu není nutno využívat plný výkon mikrovlnného ohřevu, protože by mohlo dojít k vzplanutí papíru. Optimální výkon pokus je 300 W.

Výsledkem pokusu byla série papírů, které poskytovali obraz o nehomogenitě mikrovlnného pole (Obr. 11).

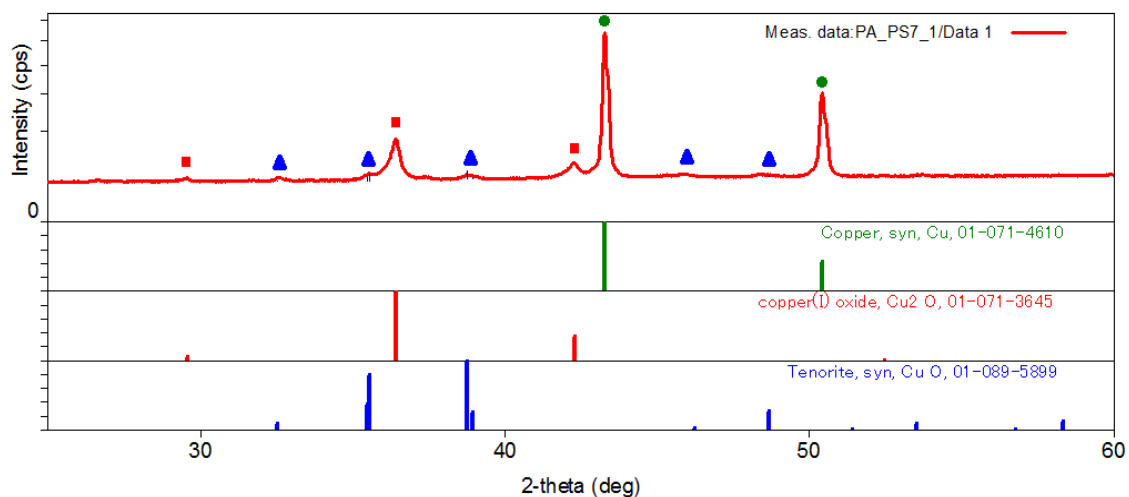


Obrázek 11 Filtrační papír před vložením do mikrovlnné trouby (A), filtrační papír po vložení do mikrovlnné trouby (B). Číslování zaznamenává pořadí papíru od spodní (1) do horní vrstvy (2).

Druhým pokusem byla redukce hydroxid-uhličitanu měďnatého pomocí uhlí s využitím mikrovlnného ohřevu. Pokus má demonstrovat výrazné zkrácení reakční doby oproti komerčnímu ohřevu. Dále také poskytuje možnost demonstrovat přípravu mědi z její rudy za pomoci dostupných chemikálií a pomůcek. Hydroxid-uhličitan měďnatý je světle zelená krystalická látka, která se v přírodě vyskytuje jako malachit. Malachit je nerozpustný ve vodě a ethanolu. Při zahřívání se rozkládá na oxid měďnatý, oxid uhličitý a vodu. Při použití redukčního činidla lze ze syntetického malachitu vyredukovat kovovou měď. Pro úplný rozklad malachitu na surovou měď bez použití redukčního činidla je nutná teplota přesahující 1200 °C. V pokuse byl použit uhlík, který je nejen redukčním činidlem, ale také výborně pohlcuje mikrovlnné záření. V průběhu jedné minuty teplota uhlíku může narůst na hodnotu okolo 1200 °C.

Z chemické rovnice pro redukci syntetického malachitu na kovovou měď vyplývá poměr látkového množství 1 : 1. Na základě optimalizace bylo zjištěno, že pro rychlý průběh redukce je vhodný poměr látkového množství syntetického malachitu ku uhlíku je 1 : 10. Reakci doprovází dostatečně syté světlo vycházející z kelímku při tavení. Teplota reakční směsi rychle roste, což často vedlo k prasknutí kelímku. V některých případech vznikala plazma. Při pokusu byl použit výkon 700 W.

Produkty pokusů byly identifikovány pomocí práškové RTG difrakční analýzy. Na obrázku 12 je znázorněn záznam vzorku z optimalizovaného pokusu. V difrakčním záznamu jsou přítomni difrakční píky odpovídající směsi mědi a oxidu měďnatého s nepatrným množstvím příměsi oxidu měďnatého. V produktu redukce bylo možné rozeznat malé kuličky kovové mědi.



Obrázek 12 Porovnání práškových RTG difrakčních záznamů produktu redukce malachitu, mědi, oxidu měďnatého a oxidu měďnatého.

Třetím pokusem byla plamenová zkouška v netradičním provedení s využitím mikrovlnné plazmy. Pokus je velice efektní a při správném provedení i jednoduchý. Pro iniciaci plazmy byl použit improvizovaný iniciátor plazmy, který byl zhotoven z malého kousku hliníkové folie. Iniciátor plazmy měl tvar písmena V.

Princip plamenové zkoušky za pomoci plazmy je ten, že dodáme energii, která způsobí excitaci elektronů. Elektrony se po čase opět navrátí do původního stavu a rozdíl mezi energií excitovanou a základní je vyzářená ve formě elektromagnetického záření, které je charakteristické pro každý prvek.

Za pomoci mikrovlnné plazmy lze možno demonstrovat emisní spektra iontů alkalických kovů a kovů alkalických zemin bez použití kahanu (Obr. 13).

Experimentálně bylo zjištěno, že pokud iniciace plazmy nenastane do deseti sekund je nutno upravit tvar iniciátoru (udělat ostřejší rohy) nebo ho vyměnit. Pro jednodušší nanesení

je vhodné použití koncentrovaného roztoku solí a nanesení roztoku na dno kádinky i iniciátor plazmy pomocí štětce.



Kationt dusíku

Kationt lithia

Kationt sodíku

Kationt vápníku

Kationt draslíku

Obrázek 13 Plamenové zkoušky vybraných kationtů v mikrovlnné plazmě

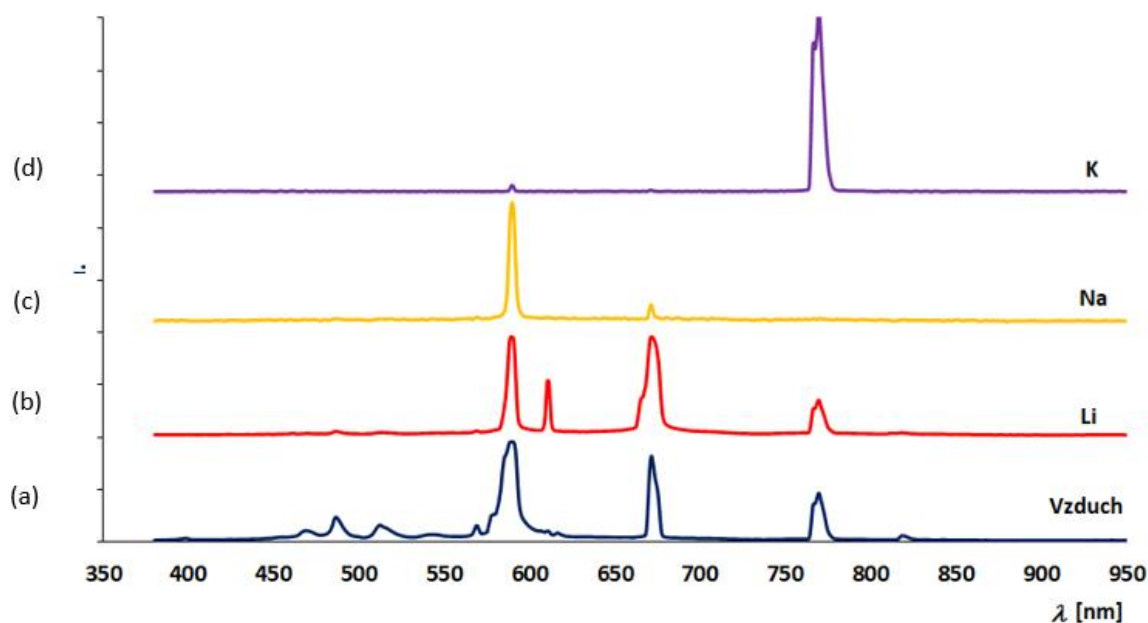
Při navrhnutém provedení plamenové zkoušky v mikrovlnné plazmě může vzniklá plazma nabývat zbarvení jiného, než je očekávané. Je to z důvodu, že mikrovlnná plazma má vyšší energii jako plamen plynového kahanu, a proto dochází k výrazné ionizaci vzduchu což je doprovázeno emisí světla charakteristických vlnových délek. Dalším faktorem ovlivňujícím zbarvení je uvolňování iontů ze skla použité kádinky vlivem vysoké teploty. Jedná se hlavně o sodné a draselné kationty. Na obrázku 14 je znázorněno emisní spektrum mikrovlnné plazmy ve vzduchu. V emisním spektru jsou přítomny pásy (při 568, 578 a 818 nm) dusíku ve vzduchu. [23] V spektru je přítomen intenzivní emisní pás kolem 590 nm, který podle údajů v literatuře (588,9950 a 589,5924 nm) lze přiřadit sodíku. [23] Pásy při 486, 511, 768 a 769 nm lze podle literatury přiřadit draslíku. [23] Zbývající emisní pásy při 397, 468 a 670 nm lze přiřadit hliníku, který je přítomen v plazmě v důsledku vypaření části hliníkového iniciátoru plazmy. [23] Z důvodů velké kontaminace plazmy je potřebné při mikrovlnném provedení plamenových zkoušek použít dostatečné množství solí zkoumaných iontů.

V emisním spektru mikrovlnné plazmy s přídavkem lithných kationtů jsou přítomny emisní pásy kolem 611 a 670 nm, které podle údajů v literatuře lze přiřadit kationtům lithia (610,3542; 610,3654 a 610,3667 resp. 670,7775 a 670,7926 nm). [23] V spektru se nacházejí i emisní pásy náležící sodíku a složkám vzduchu.

V emisním spektru sodíku dominuje velmi intenzivní emisní pás sodíku kolem 590 nm, který podle údajů v literatuře lze přiřadit sodíku (588,9950 a 589,5924 nm). [23]

V emisním spektru draslíku je přítomna dvojice intenzivních pásů s maximem při 764 a 769 nm, která se navzájem překrývají. Tyto emisní pásy lze na základě údajů v literatuře přiřadit draslíku (766,48991 a 769,89645 nm). [23]

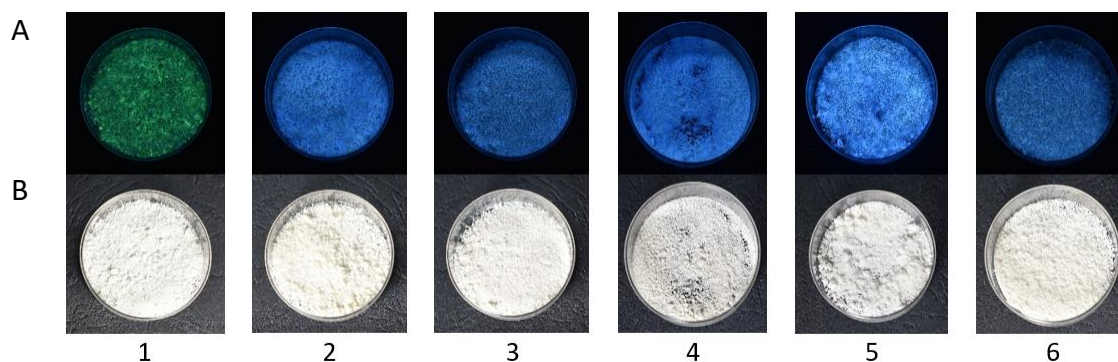
Průkazné emisní spektra mikrovlnné plazmy s kationty vápníku a barya se během provádění pokusů nepodařilo změřit napříč tomu, že plazma měla charakteristické zbarvení.



Obrázek 14 Porovnání emisních spekter mikrovlnné plazmy ve vzduchu (v kádince, bez přítomnosti přidaného kationtu) (vzduch), s lithnými kationty (Li), se sodnými kationty (Na) a s draselnými kationty (K).

Čtvrtým pokusem byla příprava luminoforu. Luminofor je pevná látka, která dokáže pohlcovat energii a vyzařovat ji opožděně ve formě světla. Luminofoxy se v dnešní době hojně využívají v zářivkách, výbojkách, LED diodách. Dochází tedy k přeměně elektromagnetického záření o nižších vlnových délkách (UV) na záření o vyších vlnových délkách (viditelné světlo). Příprava luminoforů je v mnohých případech časově i technicky náročná (použití velmi čistých surovin, potřeba vysoké teploty). Syntéza za pomoci mikrovlnného ohřevu je vhodnou alternativou, přičemž se reakční čas zkracuje na jednotky minut. Pokus byl realizován s využitím mikrovlnného ohřevu s výkonem 700 W.

Na obrázku 15 jsou znázorněné, připravené luminofoxy ve viditelném a ultrafialovém světle.



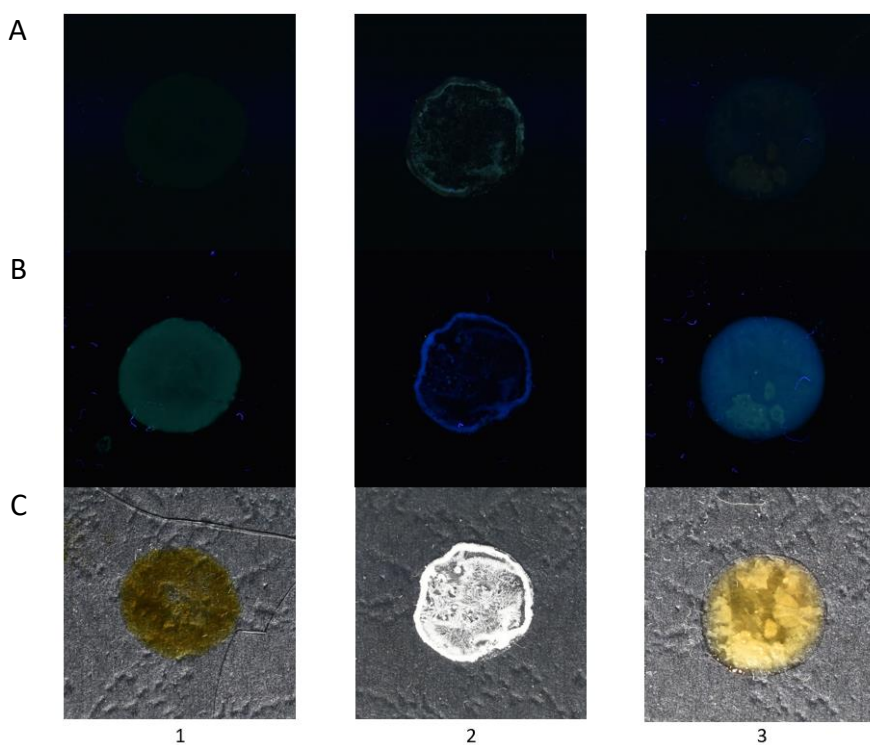
Obrázek 15 Série luminoforů UV světle (vlnová délka 365 nm) (A) a ve viditelném světle (B).

Vzorky 1 a 2 byly připraveny podle postupu v literatuře, kdy oba vzorky obsahovaly lanthanoidy, liší se pouze tím, že první vzorek obsahuje strontnaté a druhý vzorek obsahuje vápenaté kationty. Vzhledem k nedostupnosti solí lanthanoidů na středních školách byly provedeny pokusy s modifikovaným postupem, kdy byly vynechány soli lanthanoidů. Vzorek 3 a 4 jsou připraveny stejným postupem jako vzorky 1 a 2, s tím rozdílem, že neobsahují lanthanoidy. Následně byl zkoumán vliv kationtů kovů alkalických zemin na fluorescenci. Z tohoto důvodu byla připravena série luminoforů, kde byly strontnaté kationty nahrazeny barnatými (5) anebo horečnatými (6) kationty.

Pátý pokus byl zaměřen na demonstraci vhodnosti přípravy nanomateriálů pomocí mikrovlnného ohřevu. V rámci pokusu bylo připraveno několik druhů uhlíkových nanoteček (C-dots). Uhlíkové kvantové tečky jsou fluorescenční materiály, které mají vnitřní uhlíkové jádro a obal, který je tvořen karboxylovými nebo jinými funkčními skupinami. C-Dots jsou dobře rozpustné ve vodě, mají velkou chemickou odolnost a jsou odolné vůči fotodegradaci. Využívají se jako biosenzory, protože obsahují kovy (např. Cd) netoxické a biokompatibilní. C-Dots jsou částice s rozměrem, který je menším než 10 nm. Mezi jejich typické znaky patří schopnost luminiscence, díky které jsou někdy nazývány jako uhlíková nanosvětla. CQDs jsou netoxické a biokompatibilní. Mohou se využívat v biosenzorice, bioobrazování, laserech, LED.

C-Dots mohou být připraveny různými metodami jako je například laserová ablace, pyrolýsa, mokrá oxidace, pomocí ultrazvuku a také pomocí mikrovln. Čím dál častěji se využívají mikrovlny, protože ze všech metod jsou nejméně nákladné a syntéza obsahuje pouze jeden krok. Celkové výtěžky velmi často nepřesahují 10 %.

Vzorky uhlíkových nanoteček byly připraveny rozkladem vybraných organických substrátů (směs močoviny a vybraných karboxylových kyselin). Na obrázku 16 jsou připravené vzorky ve viditelném a ultrafialovém světle.



Obrázek 16 Uhlíkové nanotečky v UV světle s vlnovou délkou 254 nm (A), v UV světle s vlnovou délkou 365 nm (B) a ve viditelném světle (C)

6 Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá mikrovlnným ohřevem a jeho využitím v chemické laboratoři s materiálem, který je dostupný na střední škole. Jsou zde popsány základní principy mikrovlnného ohřevu a také je zde popsána konstrukce mikrovlnné trouby.

Cílem práce pomocí experimentů demonstrovat využití mikrovlnného ohřevu a jeho výhody vůči konvenčnímu ohřevu. Mezi hlavní výhody využití mikrovlnného záření patří časová úspora, vliv na životní prostředí a možnost přípravy materiálů, které nemůžeme konvekční ohřevem připravit.

V praktické části předložené práce bylo navrhnutých pět pokusů, které jsou vhodné pro demonstraci výhod mikrovlnného ohřevu. Důležitým kritériem při výběru pokusů byla jednoduchost provedení, dostupnost chemikálií a bezpečnost. První pokus je zaměřen na mapování intenzity mikrovlnného pole uvnitř varného prostoru mikrovlnné trouby. Druhý pokus je demonstruje možnost využití mikrovlnného ohřevu při syntéze látek při vysoké teplotě, konkrétně se jedná o přípravu kovové mědi. Přítomnost kovové mědi v produktu byla potvrzena pomocí práškové RTG difrakční analýzy.

Plamenová zkouška patří mezi základní analytické metody určování kationtů a aniontů. Třetí pokus je alternativou ke klasickému provedení plamenových zkoušek. Byl navrhnutí jednoduchý iniciátor plazmy, který lze snadno připravit ve škole. Zbarvení plazmy bylo jednoznačné, pokud nedošlo ke znečištění vzorku vlivem tavení materiálu.

Mezi velmi snadné syntézy patří příprava luminoforů a uhlíkových nanočástic. Přípravy těchto produktů jsou proveditelné ve středoškolských laboratořích, přičemž je možnost demonstrovat jejich vlastnosti pomocí UV záření.

Mikrovlnné záření má v dnešní době velké využití v chemické laboratoři. Je popsáno velké množství syntéz organických, anorganických a koordinačních sloučenin, ale také i materiálů. Komerční kuchyňské mikrovlnné trouby jsou běžně dostupné, jejich jednoduchou modifikací lze získat nástroj využitelný pro syntézu látek různého typu. Proto by do budoucna bylo možné práci tímto směrem rozšířit a například pomocí jednoduchých úprav získat z komerční mikrovlnné trouby vysokoteplotní pec.

7 Použitá literatura

1. MICHAEL D., MINGOS P., BAGHURST R. D. (1991): Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, 20, 1-47.
2. HÁJEK M.: Mikrovlny v akci, Ústav chemických procesů AV ČR Praha, **2003**, s. 130-141.
3. https://is.muni.cz/th/77987/prif_m/mikrovlny.pdf – Mikrovlnná chemie [online]. Brno: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/77987/prif_m/mikrovlny.pdf
4. Lindström P., Tierney J., Wathey B., Westman J.: Microwave assisted organic synthesis- a review. *Tetrahedron*, **2001**, 57, s. 9225-9283.
5. <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/struktura-latek/merna-tepelna-kapacita> – Měrná tepelná kapacita, Techmania Science Center. Dostupné z: <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/struktura-latek/merna-tepelna-kapacita>
6. Snaiberkova M., Netradiční experimenty o organické chemie v experimentální přípravě učitelů chemie, Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň **2015**.
7. Dvořáčková K., Využití mikrovlnného ohřevu při vytvrzování lepidel a kompozitních materiálů, Vysoké učení technické v Brně, Brno **2014**.
8. Černý V., Elektrický ohřev mikrovlnný, FCC PUBLIC. **2005**, (staženo 22.11.2021)
9. <https://www.army.cz/scripts/detail.php?id=2212> – Neletální zbraně [online]. Praha: Ministerstvo obrany ČR. Dostupné z: <https://www.army.cz/scripts/detail.php?id=2212>
10. http://aplchem.upol.cz/predmety/FCC/PREZENTACE/Vliv_polarity_rozpoustedel_na_chemickou_rovnovahu.pdf – Vliv polarity rozpouštědel na chemickou rovnováhu [online]. Olomouc: Katedra aplikované chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci. Dostupné z: http://aplchem.upol.cz/predmety/FCC/PREZENTACE/Vliv_polarity_rozpoustedel_na_chemickou_rovnovahu.pdf
11. Faccio D., Clerici M., Tambuchi D.: Revisiting the 1888 Hertz experiment. *Am. J. Phys.*, **2006**, 74, s. 992-994.
12. Kappe C. O.: Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angewandte chemie Int. Ed.*, **2004**, 43, s. 6250-6284.
13. Vollmer M.: Physics of the microwave oven. *Physics Education*, **2014**, 39, s. 74-81.

14. Shah J. J., Mohanraj K.: Comparison of conventional and microwave-assisted synthesis of benzotriazole derivatives. *Indian. J. Pharm. Sci.* **2014**, 76, s. 46-53.
15. Amarante D., Cherian C., Emmel C., Chen H.-Y., Dayal S., Koshy M., Megehee E. G.: Improved synthetic routes to rhodium bipyridine complexes: Comparison of microwave vs. conventional synthesis. *Inorg, Chim. Acta* **2005**, 358, s. 2231-2238.
16. Pombeiro A.J.L., Martins L.M.D.R.S., Alegria E.C.B.A., Kirilova M.V.: Complexes of rhenium with pyrazole or tris(1-pyrazolyl)methanes and their preparation and use as catalysts in partial oxidation, peroxidation or carboxylation of ethane and cyclohexane in mild conditions. Port. Pat. Appl. PT 103735, **2007**.
17. Tatlier M., Cigizoglu K. B., Tokay B., Erdem-Senatalar A.: Microwave vs. conventional synthesis of analcime from clear solutions. *J. Cryst. Growth*, **2007**, 306, s. 146-151.
18. Slangen P. M., Jansen J. C., Bekkum van H.: The effect of ageing on the microwave synthesis of zeolite NaA. *Microporous Mat.* **1997**, 9, s. 259-265.
19. Katsuki H., Furuta S., Watari T., Komarneni S.: ZSM-5 zeolite/porous carbon composite: Conventional- and microwave-hydrothermal synthesis from carbonized rice husk. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 86, s. 145-151.
20. Antal a spol.: Cvičení z anorganické chemie. Univerzita Palackého v Olomouci, **2021**, s. 1-134.
21. Filhol a spol.: Microwave synthesis of a long-lasting phosphor. *Journal of Chemical Education*, **2009**, s. 1-4.
22. Qu S., Lu Q., Liu X., Wang L.: A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots. *A journal of the German Chemical Society*, **2012**, s. 1-14.
23. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/nitrogentable2.htm> – Basic Atomic Spectroscopic [online]. National Institut of Standards and Technology.
Dostupné z:
<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/nitrogentable2.htm>
24. Nain S., Singh R., Ravichandran S.: Importance of Microwave Heating in Organic Chemistry, *Adv. J. Chem.* **2019**, A2, 94-104.

25. Gawande M. B., Shelke S. N., Zbořil R., Varma R. S.: Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Application for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1338-1348.
26. Ravichandran S., Karthikeyan E.: Microwave synthesis: a potential tool for green chemistry, *Int. J. Chem. Tech. Res.* **2011**, *3*, 466-470.
27. Sreeram K.J., Nidhin M., Nair B.U.: Microwave assisted template synthesis of silver nanoparticles, *Bull. Mater. Sci.* **2008**, *31*, 937-942.
28. Nain S., Singh R., Ravichandran S.: Importance of Microwave Heating in Organic Chemistry, *Adv. J. Chem.* **2019**, *A2*, 94-104.
29. Gupta M., Wakhloo B.P.: Tetrabutylammonium Bromide Mediated Knoevenagel Condensation in Water: Synthesis of Cinnamic Acids, *Arkivoc*, **2007**, *15*, 94-98.
30. Jacob J.: Microwave assisted reactions in organic chemistry: A review of recent advances, *Int. J. Chem.* **2012**, *4*, 29-43.
31. Laskar I.R., Chen T.-M.: Tuning of wavelengths: synthesis and photophysical studies of iridium complexes and their application in organic light emitting devices, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 111-117.
32. Lamarsky S., Djurovich P., Murphy D., Abdel-Razzaq F., Kwong R., Tsyba I., Bortz M., Mui B., Bau R., Thompson M.E.: Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704-1711.

8 Seznam obrázků

Obrázek 1 První komerční mikrovlnná trouba [2]	11
Obrázek 2 Vlnové délky a jednotlivé druhy elektromagnetického záření [3]	12
Obrázek 3 Dipolární molekuly látky, která má snahu se přizpůsobit oscilujícímu poli [4]	14
Obrázek 4 Nabitě částice v roztoku, které se snaží následovat změnu elektrického pole [4].	14
Obrázek 5 Úměrné stoupání teploty s časem u acetonu a ethanolu při působení 150 W mikrovlnného záření [4]	15
Obrázek 6 Schéma mikrovlnné trouby (1-Pojistky, 2-Transformátor, 3-Magnetron, 4-Kapacitor, 5-Vlnovod, 6-Rozptylovač mikrovln, 7-Dveře, 8-Žárovka)	18
Obrázek 7 Upravená kuchyňská trouba pro laboratorní účely (1-kavita, 2-magnetron, 3-magnetické míchadlo, 4-hliníkové dno, 5-magnetická míchačka, 6-IČ teploměr, 7-vypínač, 8-vodní chladič)	19
Obrázek 8 Uspořádání magnetronu	20
Obrázek 9 Uspořádání filtračního papíru a prachovniček uvnitř mikrovlnné trouby	28
Obrázek 10 Návod tvorby iniciátoru plazmy	30
Obrázek 11 Filtrační papír před vložením do mikrovlnné trouby (A), filtrační papír po vložení do mikrovlnné trouby (B). Číslování zaznamenává pořadí papíru od spodní (1) do horní vrstvy (2).	34
Obrázek 12 Porovnání práškových RTG difrakčních záznamů produktu redukce malachitu, mědi, oxidu měďnatého a oxidu měďného	35
Obrázek 13 Plamenové zkoušky vybraných kationtů v mikrovlnné plazmě	36
Obrázek 14 Porovnání emisních spekter mikrovlnné plazmy ve vzduchu (v kádince, bez přítomnosti přidaného kationtu) (vzduch), s lithnými kationty (Li), se sodnými kationty (Na) a s draselnými kationty (K)	37
Obrázek 15 Série luminoforů UV světla (vlnová délka 365 nm) (A) a ve viditelném světle (B).	38
Obrázek 16 Uhlíkové nanotečky v UV světle s vlnovou délkou 254 nm (A), v UV světle s vlnovou délkou 365 nm (B) a ve viditelném světle (C)	39

9 Seznam příloh

Příloha 1 – Pracovní listy