

T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ ARTEMİSİNİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE HİDRAZİN YAKIT  
PİLİ ANOT KATALİZÖRÜ PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Meryem ESEN  
DANIŞMAN: Prof. Dr. Arif KIVRAK

VAN-2022



T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ ARTEMİSİNİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU  
VE HİDRAZİN YAKIT PİLİ UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Meryem ESEN

VAN-2022



## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Arif KIVRAK danışmanlığında, Meryem ESEN tarafından sunulan “**Yeni Artemisinin Türevlerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Hidrazin Yakıt Pili Uygulamaları**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 17/10/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

**Başkan:** Prof. Dr. Esvet AKBAŞ

İmza:

**Üye:** Prof. Dr. Adnan BULUT

İmza:

**Üye:** Prof. Dr. Arif KIVRAK

İmza:

**Üye:** Doç. Dr. Nurettin MENGEŞ

İmza:

**Üye:** Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22/11/2022 tarih ve 22/52-1sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Harun AKKUŞ  
Enstitü Müdürü



## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Meryem ESEN



## ÖZET

### YENİ ARTEMİSİNİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE HİDRAZİN YAKIT PİLİ ANOT KATALİZÖRÜ PERFORMANSININ İNCELENMESİ

ESEN, Meryem  
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Arif KIVRAK  
Kasım 2022, 97 sayfa

Yenilenebilir enerjiler ve enerji teknolojileri temiz enerji üretimi için önemlidir. Son zamanlarda organik güneş pilleri ve yakıt hücreleri gibi çeşitli piller geliştirilmiş ve yakıt hücreleri, hücrelerde kimyasal enerji kullanarak elektrik enerjisi oluşturmanın en iyi yolu olabilir. Yakıt hücreleri, endüstriyel uygulamalar için enerji santrallerinde, araçlarda ve küçük cihazlarda kullanım gibi çeşitli potansiyel uygulamalara sahiptir. Yakıt hücreleri, yakıttaki kimyasal enerjiden elektrik enerjisi elde edilmesinde yüksek verime sahiptir. Daha düşük karbondioksit emisyonları nedeniyle iklim değişikliğinin korunmasına yardımcı olduğu gibi yan ürün olarak ise su oluşur.

Hidrazin, glikoz, formik asit, etanol ve metanol, yakıt hücrelerinde elektrik enerjisi üretmek için ana yakıt kaynaklarıdır. Hidrazin,  $N_2H_4$ , endüstride, patlayıcılarda, roket iticilerde, metal film imalatlarında, yakıt hücrelerinde ve fotoğraf kimyasallarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrazin; düşük maliyet, yüksek enerji yoğunluğu, daha yüksek performans ve kolay depolama gibi üstün özelliklere sahiptir.

Heterosiklik moleküller, enerji üretimi için sadece malzeme biliminde değil, aynı zamanda biyolojik uygulamalarda da yeni malzemelerin tasarımında çok kritik roller oynamıştır. Karbazoller, tiofenler, indoller ve piridinler iyi bilinen örneklerdir. Ayrıca, heterosiklik bileşikler, düşük moleküler ağırlıkları, esneklikleri, geniş absorpsiyon bantları, kararlı elektrokimyasal kararlılıkları, çevre dostu ve yeniden kullanılabilirlikleri nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları için temel yapılardır.

**Anahtar kelimeler:** Artemisinin, Doğal ürünler, Heterohalkalı bileşikler, Hidrazin yakıt pili, Tatlı pelin otu (*Artemisia annua*).



## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF ARTEMISININ AND INVESTIGATION OF HYDRAZINE FUEL CELL PERFORMANCE AS ANODE CATALYST

ESEN, Meryem

Ph.D. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Arif KIVRAK

November 2022, 97 pages

Renewable energies and energy technologies are important for clean energy production. Various batteries have been developed recently, such as organic solar cells and fuel cells may be the best way to generate electrical energy using chemical energy in cells. Fuel cells have a variety of potential applications, such as use in power plants, vehicles, and small appliances for industrial applications. Fuel cells have a high efficiency of the chemical energy in the fuel to electrical energy and they help protect against climate change due to their lower carbon dioxide emissions. On the other hand, they produce water as a by-product; Helps reduce air pollutants.

Hydrazine, glucose, formic acid, ethanol, and methanol are the main fuel sources for generating electrical energy in fuel cells. Hydrazine ( $N_2H_4$ ) is widely used in industry, explosives, rocket propellants, metal film manufacturing, fuel cells, and photographic chemicals. Hydrazine has features such as low-cost, high-energy density, higher performance, and easy storage.

Heterocyclic molecules have played crucial roles in the design of new materials, not only in materials science but also in biological applications. Carbazoles, thiophenes, indoles and pyridines are well-known examples. Moreover, heterocyclic compounds are essential structures for renewable energy sources due to their low molecular weight, flexibility, wide absorption bands, stable electrochemical stability, environmental friendliness, and reusability.

**Keywords:** Artemisinin, Heterocyclic compound, Hydrazine fuel cell, Natural product, Sweet wormwood (*Artemisia annua*).



## ÖN SÖZ

Doktora öğrenim sürecimde bilgi ve deneyimleri ile yolumu aydınlatan, bu çalışmanın ortaya çıkmasında yardımlarını esirgmeden bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Arif KIVRAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan, çalışma arkadaşım Dr. Emrah KAVAK'a, Dr. Ömrüye ÖZOK ARICI'ya, Dr. Berdan ULAŞ'a, Dr. Ömer Faruk ER'e ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim. Desteğini benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK hocama da teşekkür ederim.

Her kararımda bana destek sağlayan, benden ilgi ve anlayışlarını esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

2022  
Meryem ESEN



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖN SÖZ .....	v
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
EKLER DİZİNİ .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	3
2.1. Enerji Kaynakları .....	3
2.1.1. Yakıt pili tanımı ve önemi .....	7
2.1.2. Yakıt pilleri avantajları .....	8
2.1.3. Yakıt pilinin tarihçesi .....	9
2.1.4. Yakıt pillerinin çalışma prensibi .....	13
2.1.5. Yakıt pili çeşitleri .....	14
2.1.6. Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP) .....	16
2.1.7. Erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP) .....	17
2.1.8. Alkali yakıt pili (AYP) .....	17
2.1.9. Katı oksit yakıt pili (KOYP) .....	18
2.1.10. Proton değişimli membran yakıt pili (PEMYP) .....	19
2.1.11. Doğrudan dimetil eter yakıt pili (DMEYP) .....	21
2.1.12. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) .....	22
2.1.13. Doğrudan etanol yakıt pili (DEYP) .....	22
2.1.14. Doğrudan etilen glikol yakıt pili (DEGYP) .....	24
2.1.15. Doğrudan hidrazin yakıt pili (DHYP) .....	25
2.1.16. Doğrudan formik asit yakıt pili (DFAYP) .....	26
2.2. Doğal Ürünler .....	27
2.3. Heterosiklik Yapılar .....	28
2.4. Artemisinin .....	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	35

3.1. Materyal .....	35
3.2. Yöntem .....	36
3.2.1. (3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9-trimethyldecahydro-12H-3,12- epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10-yl 4-morpholino-4- oxobutanoat sentezi (1) .....	36
3.2.2. (3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9-trimethyldecahydro-12H-3,12- epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10-yl 4-oxo-4-(piperidin-1- yl)butanoate sentezi (2) .....	37
3.2.3. (3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9-trimethyldecahydro-12H-3,12- epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10-yl 4-(4-(4- methoxybenzyl)piperazin-1-yl)-4-oxobutanoate Sentezi (3) .....	38
3.2.4. Etil 4-(4-oxo-4-(((3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9- trimethyldecahydro-12H-3,12-epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10- yl)oxy)butanoyl)piperazine-1-carboxylate sentezi (4) .....	39
3.2.5. (3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9-trimethyldecahydro-12H-3,12- epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10-yl 4-(4-(4- chlorobenzyl)piperazin-1-yl)-4-oxobutanoate sentezi (5) .....	40
3.2.6. (3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9-trimethyldecahydro-12H-3,12- epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10-yl 4-(4-(4- fluorobenzyl)piperazin-1-yl)-4-oxobutanoate sentezi (6) .....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	43
4.1. Hedeflenen Moleküllerin Sentezi .....	43
4.2. Elektrokimyasal Değerlendirme .....	44
5. SONUÇ .....	57
EKLER .....	59
ÖZ GEÇMİŞ .....	73

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri .....	15
Çizelge 4.1. Artemisinin bazlı katalizörlerin hidrazin elektrooksidasyon özellikleri. ...	45
Çizelge 4.2. Hibrit 1'de hidrazin elektrooksidasyonu için varyans analizi.....	50
Çizelge 4.3. CCD ile optimum koşullar .....	54





## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Proton değişim membrane yakıt pilinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.2. Organik doğal ürünler.....	28
Şekil 2.3. Bazı hetero aromatik bileşik örnekleri.....	29
Şekil 2.4. Bulaşıcı hastalıkların tedavisinde kullanılan tipik heterosiklik ilaçlar.....	30
Şekil 2.5. Anti-sıtma aktivite gösteren bazı heterohalkalı bileşikler.....	31
Şekil 2.6. Azin ve azol türevli heterohalkalı bileşikler.....	31
Şekil 2.7. Pelin otu ( <i>Artemisia annua</i> ) bitkisi.....	32
Şekil 2.8. Artemisin ve türevleri.....	33
Şekil 2.9. Sentetik olarak sentezlenen ilk <i>artemisin</i> türevi.....	34
Şekil 4.1. Artemisinin-piperazin, artemisinin-piperidin ve artemisinin-morfolin türevlerinin sentezi.....	44
Şekil 4.2. Artemisinin melez molekülleri için olası reaksiyon mekanizması.....	44
Şekil 4.3. Artemisinin bazlı katalizörlerin CV sonuçları a) 1 M KOH ve b) 1 M KOH + 0.5 M N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , c) 50 mV s <sup>-1</sup> katalizör tarama hızında 1 M KOH ve 1 M KOH + 0.5 M Hidrazin karşılaştırıldığında.....	46
Şekil 4.4. Modelin uygunluğunu test etmek için gerçek olarak tahmin edilen ve dahili olarak öğrencileştirilmiş artık grafikler kullanılmıştır.....	51
Şekil 4.5. a) M <sub>KOH</sub> , b) M <sub>hyd</sub> ve c) Vc'ye karşı hibrit üzerinde hidrazin elektroomsidasyonu için spesifik aktivite .....	53
Şekil 4.6. Farklı potansiyelerde hibrit 1 katalizörün EIS ölçümlerinden türetilen Nyquist grafikleri .....	55



## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklama

°C	Santigrat derece sıcaklığı
dk	Dakika
g	Gram
h, s	Saat
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
T	Sıcaklık

### Kısaltmalar

### Açıklama

CDCl <sub>3</sub>	Dötero Kloroform
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,	DKM Diklorometan
CuI	Bakır İyodür
DCC	Disikloheksilkarbodiimit
DHA	Dihidroartemisinin
DMAP	Dimetilaminopiridin
EDCI	1-Etil-3-(3-dimetilaminopiripil)karbodiimid
Et <sub>3</sub> N	Trietilamin
EtOAs	Etil Asetat
I <sub>2</sub>	İyot
İTK, TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Potasyum Karbonat

**Kısaltmalar****Açıklama****LC MS/MS**

Kütle Spektrometresi

**MeOH**

Metanol

**MgSO<sub>4</sub>**

Magnezyum Sülfat

**NaCl**

Sodyum Klorür

**NaHCO<sub>3</sub>**

Sodyumbi Karbonat

**NMR**

Nükleer Manyetik Rezonans

**THF**

Tetrahidrofuran



## EKLER DİZİNİ

Ek	Sayfa
Ek 1. 1 No'lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu. ....	59
Ek 2. 1 No'lu bileşiğin $^{13}\text{C}$ $^1\text{H}$ NMR spektrumu. ....	59
Ek 3. 2 No'lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu. ....	60
Ek 4. 2 No'lu bileşiğin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu. ....	60
Ek 5. 3 No'lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu. ....	61
Ek 6. 3 No'lu bileşiğin. $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	61
Ek 7. 1 No'lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu. ....	62
Ek 8. 4 No'lu bileşiğin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu. ....	62
Ek 9. 5 No'lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu. ....	63
Ek 10. 5 No'lu bileşiğin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu. ....	63
Ek 11. 6 No'lu bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu. ....	64
Ek 12. 6 No'lu bileşiğin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu. ....	65



## 1. GİRİŞ

Günümüzde, yenilenebilir enerji kaynakları, geleneksel kaynaklarla ilişkili çevresel etki ve enerji krizi nedeniyle dünyada en önemli bir yer tutmaktadır. Fosil yakıtlar pahalıdır ve sera gazları gibi iklimsel etkilere neden olur. Günümüzde nükleer enerji, temiz enerji üretmek için alternatif olacaktır ancak nükleer tesislerin güvenliği konusunda birçok soru işareti bulunmaktadır. Birincil enerji kaynakları, on dokuzuncu yüzyılın başlarındaki sanayi devriminden sonra sıvı yakıtlar, petrol ve yan ürünleridir. Doğal gaz, endüstriyel ve evsel kullanımlar için elektrik ve ısı üretiminin ana kaynağı haline gelmesine rağmen, petrol için %35.6 kömür için %28.6 ve doğal gaz için %23.8 2007 yılı sonunda dünya çapında tüketilen birincil enerji kaynakları olarak belirlenmiştir.

Yenilenebilir enerjiler ve enerji teknolojileri temiz enerji üretimi için çok önemlidir. Yeni teknolojiler çevre dostudur, güneş, rüzgar, su vb. yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyar ve fosil kaynaklardan biraz daha ucuzdur. Yakıt hücreleri, hücrelerde kimyasal enerji kullanarak elektrik enerjisi oluşturmanın en iyi yolu olabilir. Yakıt hücreleri, endüstriyel uygulamalar için enerji santrallerinde, araçlarda ve küçük cihazlarda kullanım gibi çeşitli potansiyel uygulamalara sahiptir. Yakıt hücreleri, yakıttaki kimyasal enerjinin elektrik enerjisine yüksek verimine sahiptir ve daha düşük karbondioksit emisyonları nedeniyle iklim değişikliğinin korunmasına yardımcı olurlar. Öte yandan, yan ürün olarak tek suyu üretirler; hava kirleticilerinin azaltılmasına yardımcı olurlar

Hidrazin, glikoz, formik asit, etanol ve metanol yakıt hücrelerinde elektrik enerjisi üretmek için ana yakıt kaynaklarıdır. Hidrazin,  $N_2H_4$ , endüstride, patlayıcılarda, roket iticilerde, metal film imalatlarında, yakıt hücrelerinde ve fotoğraf kimyasallarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrazin, düşük maliyet, yüksek enerji yoğunluğu, daha yüksek performans ve kolay depolama özelliklere sahiptir.

Heterosiklik moleküller, sadece malzeme biliminde değil, aynı zamanda biyolojik uygulamalarda da yeni malzemelerin tasarımında çok kritik roller oynamıştır. Karbazoller, tiofenler, indoller ve piridinler iyi bilinen örneklerdir. Ayrıca, heterosiklik bileşikler, düşük moleküler ağırlıkları, esneklikleri, geniş absorpsiyon bantları, kararlı

elektrokimyasal kararlılıkları, çevre dostu ve yeniden kullanılabilirlikleri nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları için temel motiflerdir.



## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

### 2.1. Enerji Kaynakları

Evrenin var oluş başlangıcı olan enerji, hareket, ışık, kütle, ses, ısı, kimyasal ve nükleer vb. şekilde değişik şekillerde olabilir. Yaşadığımız gezegende ilk enerji gereksinimini sahip olduğu metabolizma sayesinde karşılayan insanoğlu var olduğu günden bu yana yaşamının devam edebilmesi için vitamin ve protein dışında enerji veren yiyeceklerin tüketimine ihtiyaç duymuştur. Bir süre sonra sosyal ve teknolojik gelişme sonucu gereken enerjiyi kendi gücü dışında aramaya başlayan insan, çevresindeki güçleri keşfederek ateş, rüzgâr, su ve evcilleştirilmiş hayvan gücünden yararlanmış ve hayvan gücüyle yük taşımak ve araba çektirmek, rüzgâr ve su gücüyle yelkenini şişirmek, tahılını öğütmek gibi yaşam için gerekli olan birincil ihtiyaçlarını karşılamıştır. İstek ve ihtiyaçların sonsuz olmasının yanı sıra fen ve teknolojinin gelişmesi insanı daha faydalı, daha farklı ve daha güçlü enerji kaynakları arayışına yöneltmiştir (İnan ve ark., 2018).

İnsanlık açısından en önemli kavramlardan biri olan enerji, iş yapma yeteneğidir ve maddenin hareket etmesine veya değişmesine neden olma kapasitesidir (Kelly, 2010). Enerji, insanların daha verimli olmalarını ve yaşam tarzlarını iyileştirmelerini sağladığından tarih boyunca kaynağını doğadan alarak enerjiyi bir biçimden başka bir biçime dönüştürerek ısınma, aydınlanma, korunma ve güvenlik gibi birçok alanda gereksinimlerini gidermek için kullanmışlardır (Ngô ve Natowitz, 2016).

İnsanlar tarih boyunca enerjiye ihtiyaç duymuşlardır ve besin yoluyla aldıkları enerji ile yetinmeyerek besin kaynakları dışındaki enerji kaynaklarını keşfederek çeşitli teknolojiler sayesinde ısı, mekanik ve elektrik enerjisine çevirmeyi başarmışlardır (Aslan ve Yamak, 2006). Yaşantımızı sürdürebilmemiz için en temel unsur olan ve günlük yaşamın her aşamasında kullanım alanı bulan enerji, farklı şekillerde bulunabilmekte ve uygun yöntemlerle birbirine dönüştürülebilmektedir (Koç ve Şenel, 2013). Dünya üzerinde yer alan ve insanlara farklı şekillerde hizmet eden birçok enerji kaynağı genel olarak ısıtma, soğutma, taşıma veya elektrik enerjisi üretme amaçlı olarak konutlarda ve sanayide kullanılmaktadır (Gülay, 2008).

18. yüzyılda Avrupa’da Sanayi Devrimi’yle birlikte kendini gösteren enerji ihtiyacının farklılaşması, 17. yüzyılda buhar, 18. yüzyılda kömür, 19. yüzyılda petrol ve elektrik gücünden faydalanmayı sağlamıştır ve 20. yüzyılın ilk yarısında bu enerji kaynakları, yaşamın her alanında kullanılmaya başlanmıştır (İnan ve ark., 2018). Ekonomik anlamda farklı yöntemlerle enerji elde edilen kaynaklar olarak nitelendirilen enerji kaynakları değişik şekillerde sınıflandırılmaktadır (Koç ve Şenel, 2013). Enerji kaynakları genel olarak kullanılışlarına göre yenilenebilir ve yenilenemez; dönüştürülebilirliklerine göre ise birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak sınıflandırılmaktadır (Koç ve Kaya, 2015).

Bir kez kullanıldığında kendini yenileyemeyen, sürekliliği olmayan, pek çok sektöre ham madde olarak kullanılan, sadece belirli kesimlerde bulunan ve çevre sorunlarına neden olan enerji kaynakları yenilenemez enerji kaynakları olarak bilinirken doğada sürekli devam eden enerji akışı sayesinde elde edilen ve doğal bir dönüşüm sürecinde aynen kalabilen enerji kaynakları yenilenebilir enerji kaynakları olarak bilinmektedir. Kendi içerisinde fosil ve çekirdek kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılan yenilenemez enerji kaynakları; kömür, petrol ve doğal gaz fosil kaynaklı yenilenemez enerji kaynağı olarak değerlendirilirken, uranyum ve toryum ise çekirdek kaynaklı yenilenemez enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Güneş enerjisi, biyokütle enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidrojen enerji, jeotermal enerji, hidrolik enerji, dalga enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarıdır (Koç ve Kaya, 2015; Deringöl, 2020).

Isı ve basınç altında milyonlarca sene yerin derinliklerinde kaya ve toprak altında kalarak fosilleşmiş canlı kalıntılarından oluşan enerji kaynaklarına fosil kaynaklar denir. Önemli oranda karbon içeren organik maddelerden meydana gelen fosil kaynakların rezervlerinin yüzde 70’ini kömür, yüzde 14’ünü petrol, yüzde 14’ünü doğalgaz ve yüzde 2’sini diğer fosil yakıtlar oluşturmaktadır (Deringöl, 2020). Güneş enerjisinin bir yan ürünü olan fosil yakıtların kullanım ömrü yeni rezervlerin bulunmasına bağlı olarak sınırlı olduğundan yakın gelecekte tükenme tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bugüne kadar toplumların değişik amaçlar için kullandığı enerji kaynağı olan fosil yakıtlar çevre ve insan sağlığını tehdit eden küresel ısınma, iklim değişikliği, çevre tahribatı, asit yağmurları gibi olumsuz sonuçlara yol açmaktadır (Aydın, 2019; Yaşar, 2021).

Enerji kaynaklarına olan talebin artması ile alternatif enerji kaynağı olan nükleer enerji, radyoaktif (uranyum gibi) atomların bir nötronun çarpması ile daha küçük atomlara parçalanması (filyon) ya da hafif radyoaktif atomların bir araya gelerek daha büyük atomlara dönüşmesi (füzyon) sonucu açığa çıkan enerji olarak tanımlanır (Yavuzaslan, 2009). Havaya CO<sub>2</sub> yaymadan ısı ve elektrik oluşturabilen nükleer enerji, elektrik üretiminde, tıpta, sanayide ve özellikle silah endüstrisinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Nükleer enerjinin kurulum maliyetinin yüksek olması ile birlikte planlama döneminin uzunluğu, üretim aşamasındaki işletme ve bakım giderleri, üretim sonrasında radyoaktif atıkların depolanması ve nükleer santralin söküm aşamasında maliyetlerin yüksek olması gibi pek çok dezavantaja sahip olmasının yanında üretim öncesi ve sonrasında çevreye yaydığı atıklar nedeniyle tehlike gösteren bir enerji çeşididir (Deringöl, 2019; Türköz, 2020)

Yüzyıllar öncesinde güneşten aldıkları enerjinin yardımıyla dönüşerek oluşan ve günümüzde kullanılan fosil kaynakların tükenme olasılığına karşı günümüzde alternatif enerji kaynağı olarak güneş enerjisinin kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır (Ayvaz, 2018). Nükleer yakıtların dışında kullanılan bütün yakıtların ve yaşamın ana kaynağı olan güneş, doğal sistem enerjisinin büyük bir bölümünü sağlar. Yeryüzünden yaklaşık 151.106 milyon km uzaklıkta bulunan güneşin çapı yaklaşık 1.4 milyon kilometre olup merkezi füzyon reaksiyonu için uygun bir ortama sahiptir. İç çevresinde çok yoğun gazlar bulunan güneşin içerisinde daimi olarak füzyon reaksiyonları gerçekleşerek Hidrojen Helyuma dönüşür ve meydana gelen kütle farkı, ısı enerjisine dönüşerek uzaya yayılmaktadır. Doğrudan güneşten gelen ve atmosferde saçıldıktan sonra difüzyona uğramış ışınların toplamı olarak yeryüzüne düşen güneş ışınlarının saçılma oranı hava koşullarına bağlı olarak değişir. Güneşten gelen enerjinin yeryüzüne ulaşması sırasında alması gereken yol uzunluğunun fazla olmasının yanı sıra atmosferdeki karbondioksit, su buharı ve ozon gibi gazlar ışığı absorbe ettiğinden yeryüzüne ulaşabilen ışınım değeri oldukça düşüktür. 1950'li yıllardan başlayarak kullanımı yaygınlaşan ve güneşten gelen ışınların enerji elde edebilme teknolojisi olarak adlandırılan güneş enerjisi sistemleri konutların, işyerlerinin, seraların ve havuzların ısıtılmasında, sıcak su gereksiniminin karşılanmasında, çeşitli tarım mahsullerinin kurutulmasında, sanayi ve ulaşım sektöründe kullanılmaktadır. Yeryüzünün en temiz ve tükenmeyen enerji kaynağı olan güneş enerjisi, elektrik ile çalışan tüm sistemlerde kullanılabilmesi, her yerde temin

edilebilmesi, temiz, ucuz ve sınırsız olması, çevre kirliliğine neden olmaması, kurulumunun kolay oluşu, kullanımı için herhangi bir yakıta ihtiyaç olmaması gibi avantajlara sahip iken güneş enerji santrallerinin kurulabilmesi için geniş arazi alanlarına gereksinim duyulması, güneş enerjisinden yararlanma potansiyelinin iklim şartlarına bağlı olması ve güneş enerjisini depolamak için ihtiyaç duyulan yatırım maliyeti fazla olması gibi dezavantajlarına sahiptir (Karamanav ve ark., 2007; Er ve ark., 2017; Bartık ve ark., 2018; Sağır ve ark., 2021).

Yüzeyine gelen güneş ışığının taşıdığı enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren ve yarıiletken malzemelerden üretilen güneş hücreleri (güneş pilleri), güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretmek için kullanılır. Güneş pilleri, yüzeylerine düşen ışın enerjisinden faydalanarak pozitif ve negatif yükler oluşturarak güneş enerjisini doğrudan kullanılabilir hale getirir ve elektrik enerjisi elde edilir (Yaman ve ark., 2019). Güneş pili sistemlerinin şebekeden bağımsız olarak haberleşme istasyonları, kırsal radyo, telsiz ve telefon sistemleri, petrol boru hatlarının katodik koruması, metal yapıların (köprüler, kuleler vb) korozyondan koruması, hava gözlem istasyonları, bina içi yada dışı aydınlatma, bağ evleri yada yerleşim yerlerinden uzaktaki evlerde TV, radyo, buzdolabı gibi elektrikli aygıtların çalıştırılması, tarımsal sulama yada ev kullanımı amacıyla su pompajı, orman gözetleme kuleleri, deniz fenerleri, ilkyardım, alarm ve güvenlik sistemleri, deprem ve hava gözlem istasyonları, ilaç ve aşı soğutma gibi pek çok uygulama alanı mevcuttur (Karamanav, 2007). 1950'lerde ticari güneş pilleri keşfedilmiş ve 1960 yılında bir Amerikan uydusunda kullanılmaya başlanmış olmasına rağmen sonraki yıllarda bu hücrelerin kullanım alanlarının artması ile üretim maliyeti azalmasına rağmen bu hücrelerde inorganik malzemeler kullanılmasından dolayı üretim maliyeti yüksektir. Bilim insanları sonsuz enerji kaynağı alan güneşten düşük maliyetlerde elektrik enerjisi elde etmek için yoğun çalışma içerisinde ve organik moleküllerin ve polimerlerinin güneş hücrelerinde kullanılmaya başlamasından günümüze kadar ki süreçte çok farklı organik yapıların sentezi yapılarak bunların güneş pili uygulamalarında fotovoltaiik etkisi araştırılmaktadır (Er, 2017). Güneş enerji sistemleri için çok büyük arazilere ihtiyaç duyulması ve güneş enerji sistemlerinin tarıma elverişli topraklara kurulması, güneş enerji sistemlerinde kullanılan panellerin fiyatının çok yüksek olması, kullanılan akülerin çabuk bozulabilmesi güneş enerji sistemleri için dezavantaj olarak görülmektedir. Günümüzdeki güneş paneli teknolojisi

ile güneş ışınlarının en fazla %12-20'si elektriğe dönüştürülebilmekte ve özellikle göç eden kuşlar için güneş kuleleri denilen elektrik üretim yöntemi, büyük bir risk oluşturmaktadır (Yaman ve ark., 2019).

### **2.1.1. Yakıt pili tanımı ve önemi**

Fosil yakıtlar dünya enerjisinin yaklaşık %80'ini karşılıyor olmasına rağmen rezervlerin azalması ile birlikte fosil yakıtların kullanımı, çevre kirliliği ve küresel ısınma üzerindeki etkilerinden dolayı endişelerin kaynağıdır (Saleh ve Easton, 2013). Sınırsız enerji kaynağı olmasına rağmen yenilenebilir enerji sistemlerinin kurulum maliyetlerinin yüksek ve geniş alana ihtiyaç duyar olması, inşaat sürelerinin uzun olması, bölgenin ekolojisine etki göstermesi, hidrolojik ve biyolojik bakımdan çevreyi etkilemesi ve bölgesel kullanım için elverişli olmaları ve coğrafi koşullara bağlı olarak hava şartlarından etkilenmesi, verimlerinin ve birim yüzey başına üretilen gücün düşük olması gibi özelliklere sahip olmaları yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını sınırlandırmaktadır (Konyalı, 2019; Birkan, 2021). Teknolojik gelişmeler, nükleer enerjinin kullanımına olanak sağlamış olsa da bu sistemlerin çevreye olumsuz etkileri ile birlikte çevrenin korunmasına ilişkin son zamanlardaki farkındalık ve enerji tüketimindeki hızlı artış girişimcileri, teknoloji geliştiricilerini ve bilim adamlarını enerjiiyi gerçekleştirmek ve dönüştürmek için tükenmeyecek, ucuza üretilecek ve çevre dostu alternatif enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir (Watanabe, 2012).

Son yıllarda, yüksek verimlilikleri ve çevresel uyumlulukları nedeniyle alternatif bir enerji kaynağı olarak yakıt hücrelerinin kullanımı artmıştır (Kim ve ark., 2014). Yakıt hücreleri, birçok kişi tarafından 21. yüzyıl için birincil enerji kaynağından daha temiz, verimli güç ve ısı üretimi sağlayan kilit çözüm olarak görülmektedir ve yakıt hücrelerine verilen önem artmaktadır (Giorgi ve ark., 2013; Öztürk ve ark., 2021).

Elektrik üretmek için kimyasal enerjiiyi kullanarak elektrokimyasal enerji dönüştürme cihazı olan yakıt hücreleri, potansiyel olarak geleneksel enerji dönüştürücülerinin yerine geçecek yüksek enerji dönüşüm verimliliği ve minimum kirletici emisyonu ile ortaya çıkan umut verici adaylardır (Beyhan, 2010). Elektrokimyasal güç jeneratörleri olan yakıt hücreleri, pillerin çalışma prensibine benzer bir şekilde kimyasal enerjiiyi elektrik enerjisine dönüştürürler (Scott, 2012).

Geliştirilmiş çevre dostu yapıları ve yüksek verimlilikleri ile yakıt hücrelerinin dizüstü bilgisayarlar ve cep telefonları gibi küçük taşınabilir uygulamalarda kullanılabilmesinin yanı sıra merkezi ısıtma tesisleri ve elektrik üretimi için büyük ölçekli uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahiptir (Watanabe, 2012). Bu teknoloji, mikro jeneratörler, yardımcı jeneratörler, sabit jeneratörler, dağıtım jeneratörler ve ulaşım için taşınabilir jeneratörler, askeri projeler ve otomotiv pazarı gibi birçok sayıda endüstri ve ortamda kullanılacak farklı uygulamalar için oldukça ilgi çekicidir (Giorgi ve ark., 2013).

### 2.1.2. Yakıt pilleri avantajları

Bir anot, bir katot ve bir elektrolitten oluşan yakıt hücreler, diğer geleneksel güç kaynak türleri ile karşılaştırıldığında yakıt hücrelerinin kullanımı birçok avantajı beraberinde getirmektedir.

**Enerji güvenliği:** Yakıt pilleri, yakıt ve oksidan sağlandığı sürece kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirir. Fosil yakıtlar gibi tükenme tehlikesi içermediğinden, çevre ve kimyasal kirliliğe neden olmadığından ve petrol bazlı olmayan bu alternatif yakıtlar geleneksel üretim teknolojilerine göre daha güvenilirdir.

**Yüksek verimlilik:** Yakıt hücrelerinde kimyasal enerji, geleneksel kaynaklarda olduğu ısıya bir ön dönüşüm yapılmadan doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülür ve herhangi bir mekanik dönüşüm gerekli değildir. Kullanılan yakıttan kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürdüğü ve yanmaya dayalı tüm elektrik üretim sistemlerine yük olan Carnot çevrimi verimliliği ile sınırlı olmadığı için yakıt hücrelerinin verimliliği içten yanmalı motorlardan daha yüksektir.

**Bakım ve imalat:** Genellikle yakıt hücresi sistemi yüksek modülerliği nedeniyle çok az veya hiç hareketli parça içermez. Bu nedenle çok az bakım sorunu gösterir veya hiç sorun göstermediği gibi bir hücre içinde bulunan hasarlı veya arızalı bir hücrenin yerini belirlemek ve değiştirmek nispeten kolaydır. Bu özellik sayesinde yakıt pillerinin ömrü geleneksel sistemlere göre genellikle daha uzundur ve bakım maliyetleri daha düşüktür.

**Düşük emisyonlar:** Yakıt pilleri yakıt olarak hidrojeni, oksidan olarak oksijen veya havayı kullanır ve genellikle yakıt pilinin tipine bağlı olan nihai ürün zararsız su

veya buharı (çalışma sıcaklığına bağlı olarak), nitrojen dioksit, enerjidir. Bu nedenle yakıt hücresinde, zararlı dumanlar veya çoğu enerji dönüşüm sistemlerinde olduğu gibi yanma ürünü olarak SO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub> salınımı olmadığı için çevre dostu olarak kabul edilirler.

Sabit güç üretimi: Tekrarlayan yakıt hücresi birimleri yakıt hücrelerini oluşturur ve istenen güç çıkışı ile bireysel hücre performansı bir yığındaki hücre sayısına bağlıdır. Yığınların boyutları birkaç yüz W ila birkaç yüz kW (bir miktar MW'a kadar) arasında değişir. Tek bir yakıt hücresi, bir volttan daha az elektrik potansiyeli ürettiği için daha yüksek voltaj üretmek için yakıt hücreleri üst üste istiflenir ve seri olarak bağlanabilir. Sistem reaktan gazlar ile beslendiği süre watt'tan kilowatt'a kadar geniş bir aralıkta güç üretebilir ve neredeyse anında şarj edilebilirler.

Termal çıktı ve kojenerasyon kapasitesi: Yakıt hücresinin tipine bağlı olarak ürün ısısı, kullanım sıcak suyu uygulamaları veya alan ısıtma yoluyla kullanılabilirdiği gibi daha yüksek ısıl çıktı olması durumunda, sistem verimliliğini artırmak için yakıt hücreleri, türbinler gibi diğer cihazlarla birlikte kullanılabilir.

Gürültü ve ısı: Yakıt hücrelerinde hareketli parça olmadığından (yardımcı pompalar, üfleyiciler ve transformatörler hariç) veya çok az olması nedeniyle bu cihazlarda gürültü ve titreşim ihmal edilebilir düzeydedir. Bu özelliği ile içten yanmalı motorlara kıyasla sessiz çalışırlar ve en aza indirilmiş seviyede ısı kaybına sahiptirler.

Ağırlık, hacim ve kapasite: Güç sistemlerinin performansı genellikle birim hacim başına düşen güç veya birim ağırlık başına düşen güç ile tanımlanır.

Yakıt esnekliği: Hidrojen en çok kullanılan yakıt olsa da doğal gaz, propan, bütan, metanol, çöp gazı, anaerobik çürütücü gaz, askeri lojistik yakıtlar, dizel yakıtlar ve kömür gazı kullanan birçok teknolojiye yakıt esnekliği gösterilmiştir (Boudghene, 2002; Beyhan, 2010; Şen, 2012; Watanabe, 2012; Giorgi ve ark., 2013; Özdemir, 2018).

### **2.1.3. Yakıt pilinin tarihçesi**

Geleceğin hidrojen ekonomisini sağlayacak anahtar teknolojilerden biri olan yakıt hücreleri, son 20 yıldır çoğunlukla içten yanmalı motorların yerini almasının yanı sıra sabit ve taşınabilir güç uygulamalarında güç kaynağıdır. Fakat yakıt hücrelerinin tarihi son 20 yıldan fazladır; yaklaşık iki yüz yılı kapsayan bir sürece dayanır ve yakıt

pilleri ile ilgili ilk gelişmelerin kaydedildiği dönem, 18. yüzyılın sonları ve 19. yüzyılın başları olmuştur (Andújar ve Segura, 2009).

1800'lerden 1800'lerin ikinci yarısına kadar uzanan süreç, elektrokimyanın doğuşuna ve yakıt pili olgusunun keşfine tanık oldu ve 1800 yılında, W. Nicholson ve J. Ritter, Birleşik Krallık, suyu Hidrojen ve Oksijene ayırdı (Bidoggia, 2010).

1801'de İngiliz kimyager Humphry Davy elektrokimyanın kanunlarını keşfeder ve sodyum, potasyum gibi alkali metallere birkaç yeni metal keşfederek yaygın bileşiklerini ayırmak için voltaik yığın kullanarak elektroliz üzerine çalışmalarını geliştirerek yakıt hücrelerinin bilimsel temellerini atmış oldu (Lucia, 2014).

1832' de M. Faraday, elektrokimyanın iki temel yasasını formüle etti (Bidoggia, 2010). 1838' de Sir William Robert Grove, hidrojen ve oksijeni iki farklı kapta, her kap için platin elektrotlu bir düzenek kurarak sülfirik aside daldırdığında elektrotlar arasında sabit bir akım aktığını gözlemledi ve ardından sistemi daha da geliştirerek ilk yakıt hücresi olan bir "gazlı volta pili" keşfetti (Beyhan, 2010). Aynı yıl Alman kimyager, C. F. Schoenbein, sudan elde edilen hidrojen ve oksijenden üretilen ilk elektriğin çalışmasını yayınladı (Hasanov, 2019).

1880'li yıllarda yakıt pilleri, pratik uygulamalar için uygun bir çözüm olarak görülmeye ve performanslarının artırılmasına yönelik çalışmaların yapılmaya başlamıştır. 1882'de J.W. Strutt Rayleigh, elektrot olarak platin gazlı bez kullanarak ilk iyileştirmeyi başardı ve gazlı bir volta pilini kömür gazıyla beslemeye çalışan ilk kişi oldu. 1889'da, L. Mond ve C. Langer, gözenekli, iletken olmayan bir matrisin sıvı elektrolit ile ıslatıldığı pratik bir yakıt hücresinin ilk modelini yaparak "Yakıt hücresi" terimini tanıttılar (Bidoggia, 2010).

1893'te fizikokimyanın kurucusu olarak bilinen ve Nobel Ödüllü (1909) Friedrich Wilhelm Ostwald, bir yakıt hücresinin çeşitli bileşenlerinin (elektrotlar, elektrolit, oksitleyici ve indirgeyici maddeler, anyonlar ve katyonlar) ara bağlantılarını deneysel olarak belirleyerek yakıt pili çalışma prensipleri ile ilgili teorik performansı anlatarak yakıt pili alanına büyük katkılarda bulunmuştur (Andújar ve Segura, 2009).

Ostwald, Mond ve Langer, 20. yüzyılın enerji kaynağı olarak hidrojen yakıt hücresinin potansiyelini öngören bilim adamlarıdır ve Ostwald'ın çalışması, gelecekteki yakıt hücresi araştırmacılarına bilgi sağlayarak yakıt hücresi araştırma alanına kapılar açmıştır. 1896'da William W. Jacques, pratik uygulamalara sahip ilk yakıt hücresini

geliştirdi ve 1900'de Walther Nernst, bir pilin elektrotları arasındaki ozmotik potansiyel ile ilgili bir teorem belirtti ve bir yakıt hücresinde iki elektrot arasındaki termodinamik potansiyelin hesaplanmasıyla ilgili iyi bilinen “Nernst Denklemi”ni literatüre kazandırdığı gibi zirkonyumu ilk kez katı elektrolit olarak kullanarak alana önemli bir katkısı olmuştur (Öztürk ve ark., 2021).

On dokuzuncu yüzyılın sonları ve yirminci yüzyılın başlarında yakıt pili araştırmalarının pratik problemlerin çözümlerine yönelmeye başlamasıyla yakıt pilleri için yeni dönem başlamış oldu. Birçok farklı yakıt hücresi tipinin bir arada bulunması ve bunların ticari gelişimi ile karakterize edilerek yakıt pilleri sistemin çalışma prensiplerinin daha iyi anlaşılması, farklı tipte elektrot ve elektrolitlerin geliştirilmesi sağlamıştır.

Yirminci yüzyılın başlarında yüksek güçlü sistemler inşa eden ilk kişi olarak William W. Jacques ve 1921'de ilk erimiş karbonat yakıt hücresini yaparak Emil Baur yakıt pilleri alanında önde gelen araştırmacılarıdır ve yakıt hücresinin devam eden gelişim aşamasında ilk pratik uygulamaları kronolojik olarak aşağıda verilmiştir.

- 1896'da William W. Jacques tarafından 100 borulu ünite içeren bir yığına sahip 1.5 kW'lık yüksek güçlü bir yakıt hücresi elde etti.

- 1921 de Emil Baur, ilk EKYP sistemini kullanmış ve daha sonra yüksek sıcaklık koşullarında katı oksit elektrolitleri kullanmıştır.

- 1933'ün başlarında, Thomas Francis Bacon, ilk olarak alkali yakıt pilleri üzerine çalışmalar yaptı, 1939'da elektrolitin elektrotların gözeneklerini doldurmasını önlemek için yüksek basınçta (200 atm) çalışan nikel elektrotlu bir hücre oluşturdu, hidrojen ve oksijenden oluşan ilk yakıt hücresini pratik kullanımla geliştirerek havayı ve hidrojeni elektrokimyasal işlemlerle doğrudan elektriğe dönüştürdü. 1959'da 5 kW'lık 40 hücreli ve %60 verimli bir yakıt hücresini üretmeyi başardı.

- 1950'de teflon (politetrafloroetilen veya PTFE) adı verilen bir malzeme mevcut olmaya başladı. İlk olarak platin elektrotlu ve asit elektrolitli, karbon elektrotlu ve alkali elektrolitli yakıt hücrelerinde kullanılmıştır. Bu önemli malzemenin kullanımı, sulu elektrolit yakıt hücrelerinin mevcut formuna geliştirilmesine yardımcı oldu.

- 1955'te General Electric Company (GE) için çalışan bir kimyager olan Thomas Grubb, yakıt hücresinin orijinal tasarımını değiştirerek elektrolit olarak polistiren sülfattan yapılmış oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı koşullarında çalışmaya uygun bir

iyon değişim zarı geliştirdi. Üç yıl sonra, aynı şirkette başka bir kimyager olan Leonard Niedrach, platini zar üzerinde biriktirmenin bir yolunu tasarladı ve membrana platin takmak yerine yüklemeyi başardı. Böylece Proton Değişim Membran (PEM) Yakıt Pilinin ilk prototipi yapıldı ve bu patent Grubb-Niedrach yakıt hücresi olarak adlandırıldı.

- 1959'da Allis Chalmers, elektrolit olarak gömülü platinum ve potasyum hidroksit ile kaplanmış hidrojen ve oksijenle beslenen bipolar gözenekli elektrotları içeren bir yakıt hücresi sistemi ile 15 kW güç elde etti ve traktöre uyarladı.

- 1960 yılında bilim adamları G. H. J. Broers ve J. A. A. Ketelaar, çalışma sıcaklığı 650 °C'ye ulaşan magnezya sinterlenmiş gözenekli disk üzerine emprenye edilmiş lityum karbonat, sodyum ve/veya potasyum karışımından oluşan farklı elektrolit yapısı üretti.

- 1961'de G.V. Elmore ve H.A. Tanner, yakıt hücresinin elektrolitini, Teflona yapışmış %35 fosforik asit ve %65 silikon tozu karışımı kullanarak farklılaştırarak oluşturdukları ve "fosforik asit yakıt hücresi" olarak bilinen yeni tasarımlarını tanıttı.

- 1962 yılında J. Weissbart ve R. Ruka, iletken seramik oksit emdirilmiş zirkonyayı katı elektrolit olarak tutan ve 1000 °C'de çalıştırılan yakıt pili üzerinde çalışmışlardır.

- 1962–1966 yılları arasında NASA tarafından tasarlanan Mercury-Gemini uzay programında, uzaya gönderilen araçlarda yakıt pilleri kullanılmıştır.

- 1967'de General Motors, Union Carbide tarafından geliştirilen 160 kW alkalin yakıt hücresiyle çalışan bir kamyonet yaptı.

- 1968 yılında EI DuPont de Nemours and Company (DuPont) tarafından halen PEM yakıt hücrelerinin vazgeçilmez elektroliti olarak kullanılan Nafion membran, üretilmiştir.

- 1970 yılında yakıt pili teknolojisi üzerine yapılan çalışmalar elektrot alanını artırma ve katalizör maliyetini düşürme üzerine yoğunlaşırken bu tarihten itibaren denizaltılarda kullanılmak üzere alkali yakıt pilleri Siemens tarafından tasarlandı ve piyasaya sürülmüştür.

- 1980'lerde PEM yakıt pili performansını iyileştirmek için karbon destekli platin katalizörlerin geliştirilmesi, gazların nemlendirilmesi, oksijen tarafında diferansiyel basıncın yükseltilmesi, çalışma sıcaklığının artırılması gibi çalışmalar yapılmıştır.

- 1990'larda, metanol yakıt hücresi, NASA'nın Jet Propulsion Laboratuvarı tarafından Güney Kaliforniya Üniversitesi ile iş birliği içinde geliştirildi ve 1993 yılında Perry Energy Systems ve Ballard Power Systems, yakıt hücresiyle çalışan binek otomobilleri ve otobüsleri piyasaya sürdü. Honda, Hyundai, Peugeot, Toyota, Mitsubishi, Ford vb. gibi dünyaca ünlü otomobil firmaları yoğun çalışmalar yaparak yakıt hücresi teknolojisini araçlara uyarılmış ve hidrojen yakıt hücreleri ile çalışan birçok model üretmiştir.

Günümüzde binek araçlara yönelik yakıt hücresi pazarı ekonomik hususlar nedeniyle beklenen oranda olmasa da büyürken, ağır hizmet araçlarına yönelik yakıt hücresi gelişmeleri ve projeleri daha fazla önem kazanmaktadır (Andújar ve Segura, 2009; Beyhan, 2010; Bidoggia, 2010; Şen, 2012; Özdemir, 2018; Öztürk ve ark., 2021).

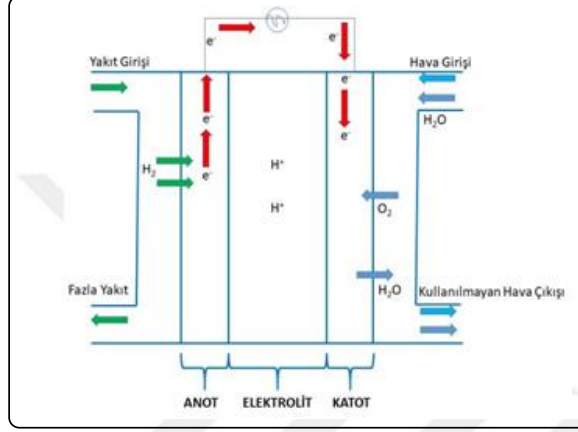
Petrole bağımlılığı azaltmanın veya ortadan kaldırmanın bir yolu olarak doğal gaz, biyokütle veya kömürden türetilen alternatif yakıtlar olarak metanol, etanol, Fischer-Tropsch yakıtları, biyodizel ve biyobenzin araştırılmaktadır (Semelsberger ve ark. 2006).

#### **2.1.4. Yakıt pillerinin çalışma prensibi**

Yakıt hücrelerinin genel çalışma prensibi, iki reaktif arasındaki redoks reaksiyonundan elektrik enerjisi elde etmektir. Yakıt hücresinin tipine bağlı olarak bileşenler değişiklik gösterse de tüm yakıt hücre tipleri için ortak olan ana bileşenler; anot, katot ve elektrolittir. Anot, katot ve elektrolit birleşiminin ortak adı, Membran Elektrot Düzenegi (MEA)'dir ve yakıt hücresinin ana işi MEA' da yapılır (Hasanov, 2019). Yakıt hücrelerinde yakıt pilinin kalbi olarak nitelendirilebilecek ve gözenekli yapıdaki elektrolit membran, anot ve katot ile temas halinde olmasının yanı sıra bu iki kısmı birbirinden ayırır (Ulaş, 2021).

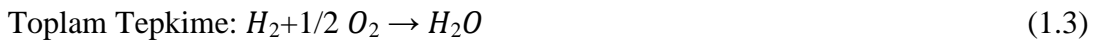
Pozitif yüklü bir anot plakası ile negatif yüklü bir katot plakası arasındaki elektrolitik yük değişimi ilkelerine göre çalışan yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen kullanıldığı için ters hidroliz gerçekleşir ve kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülürken nihai ürün su ve enerjidir (Özdemir, 2018). Yakıt hücrelerinde elektrik üreten reaksiyonlar elektrotlarda gerçekleşirken elektrik yüklü parçacıkların bir

elektrottan diğerine taşınması elektrolitte gerçekleşir ve elektrotlardaki reaksiyonları hızlandıran bir katalizör bulunur (Yılmaz, 2017).



Şekil 2.1. Proton değişim membrane yakıt pilinin şematik gösterimi.

Yakıt olarak hidrojen anot tarafından yakıt piline beslenirken havadan oksijen, hücreye katot yoluyla beslenir ve her iki tarafta da katalizörün etkisi altında reaksiyonlar gerçekleşir. Anotta bir katalizör yardımı ile hidrojen atomları iyonize olarak protonlarına ayrılarak elektronları dış devreye bırakır ve bu ayrılan protonlar, katot tarafına iletken membran ile taşınır. Anottan geçen hidrojen iyonlarının (protonların) katot tarafındaki oksijen ile birleşmesi ile su oluşur. Elektriğin üretilmesi de anotta açığa çıkan elektronların harici bir devreden geçerek katoda ulaştığı süreçte meydana gelir (Ulaş, 2021).



### 2.1.5. Yakıt pili çeşitleri

Yakıt pillerinin pek çok işlevsel yönü, çalışma sıcaklıklarıyla ilişkili olduğundan yakıt pili tiplerini sınıflandırmak için kullanılan kriterlerden biri sıcaklıktır. Birçok yakıt hücresi türü mevcut olsada genellikle yakıt pilleri çalışma sıcaklıklarına göre düşük

sıcaklık yakıt pilleri ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri olarak sınıflandırılmaktadır (Bidoggia, 2010).

Yakıt pillerinin kullanımları çalışma sıcaklıklarıyla bağlantılı olduğundan, aynı sıcaklık aralığındaki yakıt pilleri genellikle aynı avantajları ve dezavantajları gösterir. Yüksek sıcaklıktaki yakıt pilleri; iyi reaksiyon kinetiğinin, dahili reform olasılığının, ucuz katalizör kullanımının ve CO zehirlenmesine karşı duyarsızlığın avantajlarından yararlanır. Düşük sıcaklıklı yakıt pilleri ise yüksek sıcaklıklı yakıt pillerinde yaygın olan aşındırıcı ortamlara dayanmak için özel alaşımlara ya da termal korumaya ihtiyaç duymaz ve ısıl genleşme sorunu yaşamazlar. Ayrıca düşük sıcaklıklı yakıt pilleri, yüksek sıcaklıktaki yakıt hücrelerine kıyasla daha hızlı devreye alma süreçlerinden yararlanırlar (Bidoggia, 2010).

Elektrolit tipindeki farklılık, her bir yakıt pili tipi için farklı çalışma koşullarını ifade ettiği için, günümüzde yakıt pilleri genellikle kullandıkları elektrolit türüne göre sınıflandırılır (Fazlıoğlu, 2015). Elektrolit türlerine göre yapılan sınıflandırma da her biri farklı özelliklere, farklı avantaj ve dezavantajlara sahip beş ana yakıt pili sınıfı vardır. Bu yakıt pilleri; Alkali yakıt pilleri (AYP), Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP), Proton Değişimli Membran (polimer elektrolit membran) Yakıt Pilleri (PEMYP) Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP) ve Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)'dir (Brandon ve Parkes, 2016).

Çizelge 2.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri

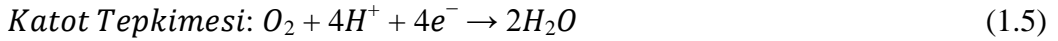
Yakıt pili	Elektrolit	Çalışma sıcaklığı (°C)	Verim	Yakıt/ Oksitletici
<b>Alkali</b>	KOH	25-250	% 60-70	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>
<b>PEM</b>	PEM	20-80	%40-60	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , hava
<b>Metanol</b>	PEM	25-130	%20-30	CH <sub>3</sub> OH/O <sub>2</sub> , hava
<b>Fosforik asit</b>	Fosforik asit	160- 220	%55	Doğalgaz, biyogaz, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , hava
<b>Erimiş Karbonat</b>	Karbonatlar	620-660	%65	Doğalgaz, biyogaz, kömür, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , hava
<b>Katı oksit</b>	Erimiş alkali metal karışımları	800-1000	% 60-65	Doğalgaz, biyogaz, kömür, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , hava

### 2.1.6. Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP)

Fosforik asit yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen, oksitleyici olarak hava veya oksijen, elektrolit olarak ise bir matris içine batırılmış sıvı konsantre fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) kullanılmaktadır.  $150\text{ }^{\circ}C$  ile  $200\text{ }^{\circ}C$  sıcaklık aralığında ve ortam basıncından 5 atm'ye kadar değişen basınçlarda çalışan bu yakıt hücresinde güç aralığı 150 kW ile 11 MW arasında olup maksimum verimliliği yaklaşık %42'dir. Kararlı bir yapıya sahip olan fosforik asit aktif metaller ile tepkimeye girdiğinden hem hidrojen hem de oksijen elektrotları için katalizör olarak platin ve platin alaşımları kullanır (Choudhury, 2007).

Fosforik asit yakıt pillerinde de yakıt pillerinin genel prosedürlerine özgü olarak, oksidasyonun gerçekleştiği yer olan anoda, proton ve elektron elde etmek için hidrojen beslenirken hava ya da oksijen oksijenin indirgendiği katoda gönderilir. Oksidasyon sonrası oluşan protonlar, fosforik asit elektroliti tarafından katoda aktarıldığı süreçte elektronlar dış devreden katoda geçer. Katotta, protonlar ve elektronlar suyu oluşturmak için oksijenle birleşir ve reaksiyon sonrasında su (buhara dönüşür ve su ısıtmada kullanılabilir) ve enerji açığa çıkar (Bhosale ve ark., 2020; Ulaş, 2021).

İlgili elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



Ticari olarak temin edilebilen ilk yakıt hücreleri olan FAYP'ler, uygun elektrolit maliyeti, düşük sıcaklıkta işletilebilmesi ve devamlılığı, hızlı çalıştırma işlemleri ve çevre dostu yapıları, bağımsız sistemler ve otomobil uygulamaları gibi birçok uygulamada avantajlıdır. Düşük güç yoğunluğu, elektrolit boyunca gerçekleşen gaz geçişi, çalışma sürekliliğinin sağlanması ve platin zehirlenmesi gibi dezavantajlara sahiptir (Bhosale ve ark., 2020).

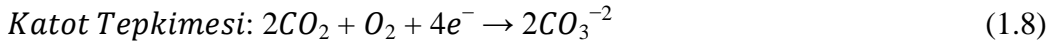
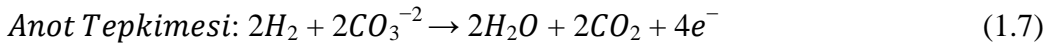
### 2.1.7. Erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP)

İlk olarak 1921'de inşa edilen ve 1950'lerde Broers'ın erimiş karbonatları yeniden araştırmasıyla bir nikel anot, bir gümüş katot ve üçlü ötektik  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  kullanılmasıyla geliştirilen EKYP, elektrolit olarak alkali karbonat tuzlarının kullanıldığı yakıt pilleridir (Cassir ve ark., 2012).

EKYP, çalışma sıcaklığı 600 °C ila 700 °C arası olan, maksimum verimliliği %60'a kadar ulaşan, 1 ile 10 atm arasındaki basınçlarda çalışabilen, elektrolit olarak kimyasal olarak inert seramik matriste alkali karbonatların (genellikle  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) kullanıldığı, güç aralığı 1 kW'tan 1 MW'a kadar ulaşan, yakıt olarak doğal gaz gibi gaz halindeki hidrokarbon yakıtlar (biyokütle, propan, biyogaz, karbon monoksit, etanol gibi) üzerinde doğrudan çalışabilme olanağı sağlayan ve nikel (Ni) katalizörü ile yüksek verimlerde çalışabilen cihazlardır (Nagamoto, 2001).

EKYP de anoda verilen hidrojen ( $\text{H}_2$ ) elektrolitteki karbonat iyonu ile reaksiyona girer ve reaksiyon sonucu elektron, su ve  $\text{CO}_2$  oluşur. Reaksiyon sonucu oluşan elektronlar dış devreden anottan boşaltılarak katoda iletilir ve katotta oksijen ( $\text{O}_2$ ) ve  $\text{CO}_2$  ile reaksiyona girerek karbonat iyonu ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) oluşturur. Yakıt hücresi tarafından güç üretimi ise elektronun aktarılmasıyla sağlanır (Watanabe, 2012).

İlgili elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



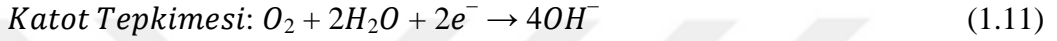
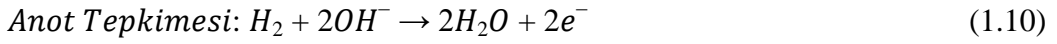
### 2.1.8. Alkali yakıt pili (AYP)

Güç üretimi için uygulanabilir niteliğe sahip ilk güç sistemleri olmasından dolayı yakıt pili tarihinde özel bir yere sahip olan AYP, NASA tarafından ilk uzay aracında elektrik gücü sağlamak için seçilen teknolojidir (Larminieve ark. 2003).

Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı AYP'lerde elektrolit olarak güçlü bir baz olan konsantre potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi kullanılırken katalizör olarak da

anotta nikel veya platin, katotta platin kullanılabilir. AYP' lerde protonlar yerine hidroksil iyonları, alkali elektrolitte hareketli iyonlar olarak işlev görürken gaz halindeki hidrojen (H<sub>2</sub>) ve oksijen (O<sub>2</sub>), elektrik enerjisi, ısı ve su (H<sub>2</sub>O) üretmek üzere reaksiyona girer. 1 atm basınçta çalışabilen AYP'ler için çalışma sıcaklığı 100 °C ila 250 °C ve güç aralığı 100 W ila 100 kW arasında iken maksimum verimlilik %60-70 civarındadır (McLean ve ark., 2002; Scott, 2012).

İlgili elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



### 2.1.9. Katı oksit yakıt pili (KOYP)

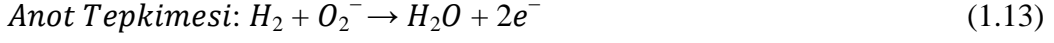
Yüksek enerji verimliliği, çevre dostu ve yakıt çeşitliliği için en umut verici yeni enerji teknolojilerinden biri olarak kabul edilen KOYP bir katı hal cihazıdır ve elektrolit olarak katı bir seramik kullanımına dayanmaktadır (Xu ve ark., 2016).

1 atm basınçta çalışabilen ve 600 °C ila 1000 °C sıcaklık aralığında performans gösterebilen KOYP'lerde anot ve katotta gözenekli elektrotlar ile birlikte elektrolit olarak yüksek sıcaklıklarda bir negatif yüklü oksijen (oksit) iyonları iletkeni olan elektrolit kullanılır. Anot için tercih edilen malzeme gözenekli bir nikel/zirkonya sermeti iken katot için magnezyum katkılı lantan manganit ve elektrolit için genellikle yoğun bir seramik olan itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) tercih edilir. Bu cihazlarda yakıt olarak hidrojen ve hidrokarbonlar (metan, propan, bütan, doğalgaz) kullanılır ve cihazda maksimum verimlilik %60'a kadar çıkabilir iken güç aralığı: 0,8 kW'dan ile 3 MW arasındadır (Nagamoto, 2001).

Yakıt pilinde anot tarafına hidrojen içeren gaz yakıt beslenirken katot tarafına ise oksijen genellikle havadan sağlanır. Katottan beslenen oksijenler, oksijen iyonlarına ayırır ve negatif yüklü oksijen iyonları(oksit) elektrolit ile anot tarafına taşınır. Katottan aktarılan oksijen iyonları ile hidrojen reaksiyona girmesi sonucunda su (H<sub>2</sub>O)

oluşurken  $2e^-$  açığa çıkar. Bir dış devreden anotta gerçekleşen oksidasyon sonucu açığa çıkan elektronlar, elektrik üretimi yaparak katota geçer (Minh, 2004).

İlgili elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



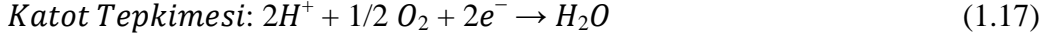
### 2.1.10. Proton değişimli membran yakıt pili (PEMYP)

Membran olarak polimerik malzeme kullanıldığı için polimer elektrolit yakıt pili olarak da adlandırılan PEMYP, altmışlı yılların başında GE şirketi tarafından T. Grubb ve L. Niedrach'ın çalışmalarıyla icat edildi (Andújar ve ark., 2009; Ulaş, 2021). PEMYP'ler; çalışma sıcaklığı  $60^\circ\text{C}$  ile  $80^\circ\text{C}$  sıcaklıkları aralığında ise düşük sıcaklık PEMYP ve  $120^\circ\text{C}$  ile  $200^\circ\text{C}$  sıcaklıkları aralığında ise yüksek sıcaklıklı PEMYP olarak sınıflandırılır (Nomnqa ve ark., 2016).

PEMYP lerde elektrolit olarak proton ileten katı ve kuru bir polimer kullanılırken elektrot olarak platin bazlı elektrotlar kullanılır ve anotta genellikle Pt-Ru, Pt-Mo ve Pt-Ru-Mo gibi platin alaşımları katalizörler tercih edilirken katotta yaygın olarak oksijen indirgenmesi için en etkili katalizör olan platin (Pt) kullanılmaktadır. Saf hidrojen, yakıt olarak kullanıldığında en iyi performansı gösterse hidrokarbonlar ve alkoller de hidrojen kaynağı olarak kullanılır (Qi ve ark., 2002). PEMYP'ler düşük basınçta (1 veya 2 bar) çalışır ve bu cihazlarda maksimum güç 50 W ile 75 kW arasında değişirken maksimum verimliliği %50-60 arasındadır (Askaripour, 2019).

PEMYP'lerde anot katmanında katalizör ile proton iyonunu oluşturmak üzere aktive edilen hidrojen beslenir ve anotta hidrojenin katalizör tabakasında elektro-oksidasyon reaksiyonu sonucunda protonlar ve elektronlar oluşur. Protonlar bir proton ileten polimer olan elektrolit (örn., Nafion) içinden geçerek katot tarafına ulaşırken oluşan elektronlar, elektrik akımı üretmek için harici bir devre boyunca hareket eder. Katot katalizör tabakasında anottan katota geçen protonlar ve elektronlar, katot tabakasına beslenen oksijen ile reaksiyona girerek su ve enerji üretir (Tawalbeh ve ark., 2022).

İlgili elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



PEMYP'ler yüksek güç yoğunluğu, yüksek verimlilik, düşük çalışma sıcaklığı, sıfır emisyon (kullanılan yakıtla ilgili olarak), hızlı ve kolay devreye alma, sessiz çalışma ve çevre dostu olmak gibi avantajları nedeniyle otomotiv ve taşınabilir uygulamalar için alternatif bir güç kaynağıdır ve konut uygulamalarında kojenerasyon, ev için elektrik ve ısı (sıcak su ve alan ısıtma için) sağlar (Askaripour, 2019).

Yakıt hücresi türlerinde elektrokimyasal anot reaksiyonu için yüksek reaktivitesi nedeniyle ve oksidasyon sonucunda çevreye zarar vermeyen su ürettiği için tercih edilen yakıt hidrojenidir. Hidrojen doğal olarak gaz halinde bir yakıt olarak oluşmadığından yakıt hücresi sistemleri için genellikle su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi mevcut olan birincil enerji kaynaklarından üretilmesi gerekmektedir (Larminie, 2003). Üretilen hidrojen, yüksek basınç altında sıkıştırılarak bir tankta verimli bir şekilde depolanır ve boru hatları veya tankerler ile taşınabilir. Ancak yüksek basınçlı sıkıştırılmış hidrojen tekniği, tankın depolama malzemelerinin yüksek maliyeti, hidrojenin (hacimce) düşük depolama kapasitesi ve çeşitli güvenlik endişeleri gibi dezavantajlara sahiptir (Tawalbeh ve ark., 2022).

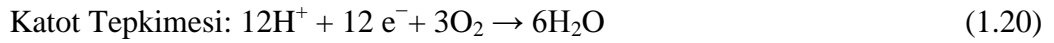
Bu nedenle araştırmacılar, hidrojenin depolanması ve taşınması ile ilgili maliyet ve tehlike sebebiyle araştırmalarını daha güvenli direkt sıvı yakıt hücreleri (DLFC'ler) aramaya yönelttiler. Son zamanlarda formik asit, dimetil eter, format, hidrazin, amonyum boran ve sodyum boron hidrit gibi birçok madde yakıt olarak kullanılmaktadır ve en yaygın olarak araştırılan DLFC'ler doğrudan metanol (DMYP), doğrudan etanol (DEYP), doğrudan etilen glikol (DEGYP), doğrudan hidrazin (DHYP), doğrudan dimetil eter (DMEYP), doğrudan formik asit yakıt pili (DFAYP), doğrudan glikoz (DGFC) ve doğrudan formik asit (DFFAFC) yakıt pilleri (Ulaş ve Kıvrak, 2021).

### 2.1.11. Doğrudan dimetil eter yakıt pili (DMEYP)

Hafif basınç altında kolayca sıvılaştırılabilen ve renksiz bir gaz olan dimetil eter,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  kimyasal formülüne sahip en basit eterdir (Ogawa ve ark., 2003). Fiziksel özellik olarak sıvılaştırılmış petrol gazlarının (yani propan ve bütan) özelliklerine benzer özellik gösteren dimetil eter görünür bir mavi alevle yanar ve tatlı eter benzeri bir kokuya sahip olduğu için koku verici madde kullanımı gerektirmediği gibi saf halde veya aerosol formülasyonlarında peroksit oluşturmaz. Uçucu bir organik bileşik olan dimetil eter, kanserojen, teratojenik, mutajenik ve toksik etki göstermemekle beraber uçucu organik bileşikler gibi çevreye ve ozon tabakasına zarar vermez (Semelsberger ve ark., 2006).

DME,  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 5 bar'lık orta derecede yüksek bir basınçta sıvılaştırılarak yakıt hücresine beslenebildiği gibi kaynama noktası ( $24.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) olduğu için gaz halindeyken de doğrudan yakıt hücresine beslenebilir. Anot elektrotunda DME'nin  $\text{CO}_2$ 'ye oksidasyon reaksiyonunda, anot tarafından katoda  $12\text{ e}^-$  transfer edilir ve standart hücre potansiyeli  $1.2\text{ V}$ 'dur (Basri ve Kamarudin, 2021).

İlgili elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



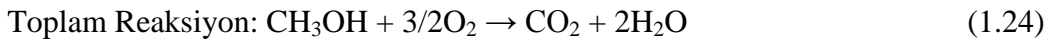
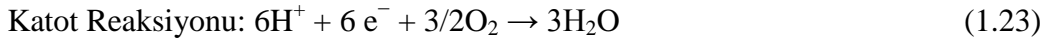
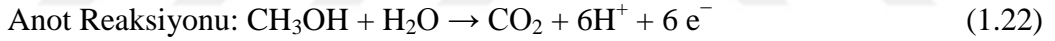
DME' düşük  $\text{NO}_x$  ve  $\text{SO}_x$  emisyonlarına sahip ve toksisitesi diğer yakıtlara göre daha düşük olduğu için DME metanol, etanol, dizel ve benzin gibi yakıtlara göre daha çevre dostudur. DME'nin yakıt hücresi sistemine transferi bir pompa gerektirmemesi, rakip yakıtlardan daha düşük patlayıcı özelliklere sahip olması yakıt pilinde yakıt olarak alternatif avantaj sağlayan bir yakıttır. Propan ve bütan ile yakın özelliklere sahip olduğundan mevcut akaryakıt dağıtım altyapısının DME için de kullanılabileceği düşünülmektedir (Ulas ve Kivrak, 2021).

### 2.1.12. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)

Polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri çeşidi olan Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP, çeşitli sistemler için uygun güç kaynaklarıdır ve sıvı yakıt avantajı sebebi ile umut vaat eden teknolojidir (Das ve ark., 2020). Bu enerji dönüşüm sisteminde yakıt olarak kullanılan metanol harici bir reformasyona ihtiyaç duymadan doğrudan hücre elektrotunda reaksiyona girebilir ve akar yakıt olarak kolay depolanması, erişilebilirliği, bulunabilirliği ve ucuzluğu gibi avantajlara sahiptir (Breeze, 2017; Burhan ve ark., 2021).

Bir DMFC sisteminde, yakıt olarak kullanılan metanol, anotta gerçekleşen elektrokatalitik reaksiyon sonucunda CO<sub>2</sub>'ye oksitlenir ve proton ile elektron açığa çıkar. Anot elektrotundan membrandan geçerek katot elektrotuna difüzleneren protonlar ve dış devreden gelen elektronlar ile oksijen reaksiyona girerek katot katalizöründe oksijen suya indirgenir. Bu yakıt pillerinde metanolün CO<sub>2</sub>'ye oksitlenmesi elde edilen standart hücre potansiyeli 1.213 V'dir (Burhan ve ark., 2021).

İlgili elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



Alkol beslemeli yakıt pilleri arasındaki en popüler yakıt pili olan DMYP'ler; yakıt ikmalî erişebilirliği, düşük emisyonları ve yüksek verimliliği ile küçük taşınabilir ve sabit uygulamalar için diğer direkt sıvı yakıt pilleri ile kıyaslandığında ticarileşmeye en yakın yakıt pili teknolojisidir (Scott ve Xing, 2012; Breeze, 2017)

### 2.1.13. Doğrudan etanol yakıt pili (DEYP)

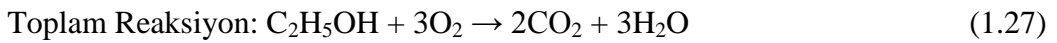
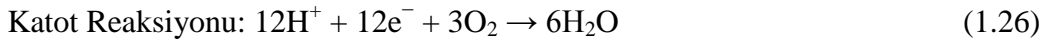
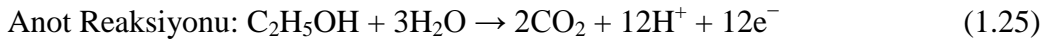
Toksik olmaması, doğal bulunabilirliği, kolaylıkla temin edilebilir olması, yenilenebilirliği, uzun mesafelere kolayca taşınabilir olması ve daha yüksek güç yoğunluğu gibi özellikleri yanı sıra daha düşük piyasa maliyeti ile mevcut diğer alkoller arasında etanol, çekici ve umut verici bir yakıt olarak görünmektedir (Pereira ve ark.,

2014; Akhairi ve Kamarudin, 2016; Dagle ve ark., 2020). Etanol; ‘biyokütle’ olarak adlandırılan, mısır koçanı ve sapsarı, şeker kamışı atıkları, buğday veya pirinç samanı, ormancılık ve kağıt fabrikası atıkları, belediye atıklarının kağıt iksiri, özel enerji bitkileri gibi tarımsal artıklardan üretilebilir (Mielenz, 2001).

DEYP’de etanolün CO<sub>2</sub>'ye tam oksidasyonu sağlandığında enerji yoğunluğu 8030Wh kg<sup>-1</sup> iken DMYP’de metanolün CO<sub>2</sub>'ye tam oksidasyonu sağlandığında enerji yoğunluğu 6100Wh kg<sup>-1</sup>dir ve DEYP’de üretilen enerji teorik olarak DMYP’den daha fazladır. Bu oksidasyon reaksiyonu sürecinde 12 elektron üretilirken standart hücre potansiyeli de 1.145 V’dır (Fujiwara ve ark., 2008). Etanolün düşük elektrokimyasal aktivitesi anotta daha yavaş bir oksidasyon süreci göstermesine neden olduğu için DEYP’nin güç yoğunluğu çıkışı DMYP’den daha düşüktür (Pereira ve ark., 2014).

DEYP’lerin ana mekanizması anotta eşzamanlı olarak elektronlar, protonlar ve CO<sub>2</sub> üreten etanol içindeki C-C bağlarının kırılması ve katotta üretilen su ile etanol yakıtlarını elektriğe dönüştürmektir (Zheng ve ark., 2020). Katalizörlerin zayıf aktivitesi nedeniyle, anotta etanol oksidasyon reaksiyonu işlemi tamamen gerçekleşemez ve bu durum etanolün CO<sub>2</sub>'ye dönüşümünü kısıtladığı gibi reaksiyon sırasında asetaldehit (CH<sub>3</sub>COH), asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH) ve formaldehit (HCOH) gibi birçok yan ürün oluşmasına sebep olur. DEYP’lerde eksik etanol oksidasyonu ve düşük dönüşüm verimliliği, yakıt pilinin performansını düşürür (Zheng ve ark., 2020). Platin elektrokatalizörler, organik moleküllerin elektrokimyasal oksidasyonu için aktif olduklarından elektrot zehirlenmesi meydana gelir ve bu da saf platinin aktivitesini büyük ölçüde azaltır (De Souza ve ark., 2002).

İlgili elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



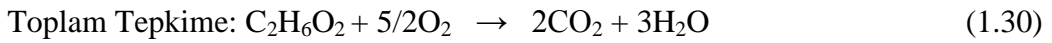
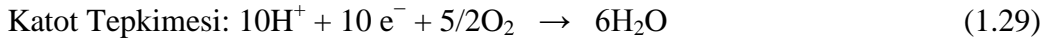
Etanol, otomobil üreticileri etanol kullanabilen araçlar üretebilir ve ağır araçlarda da dizelin yerini alabilir. Araçlarda yakıt olarak etanolünün kullanımı, etanol küresel karbon döngüsünün bir parçası olduğundan dolayı karbondioksit emisyonlarını önemli ölçüde azaltacaktır (Mielenz, 2001).

### 2.1.14. Doğrudan etilen glikol yakıt pili (DEGYP)

Alkoller arasında Etilen glikol (EG); 4,8 Ah/mL'lik teorik enerji kapasitesi, 198°C'lik yüksek kaynama noktası, toksik olmaması, kolay depolanması ve yüksek elektrik gücü verimliliği gibi özelliklerinden dolayı sıvı yakıtlar arasında alternatif bir yakıt olarak dikkat çekmektedir (Daş ve ark., 2021). Elektrokimyasal bir yakıt olarak EG selüloz gibi bol ve yenilenebilir kaynaklardan temin edilebilir ve otomobil endüstrisinde yaygın olarak kullanıldığından dolayı alt yapı olarak da kurulu bir tedarik zincirine sahip olduğu için EG'ye dayalı yakıt hücrelerini umut verici enerji kaynağı haline getirmektedir (Bambagioni ve ark., 2010; Serov ve Kwak, 2010).

Düşük sıcaklıkta C-C bağı kırılmak zor olduğundan dolayı yakıt pilinde genellikle düşük bir faradik verim elde edilir. EG'nin yapısında bulunan C-C bağları nedeniyle EG'nin CO<sub>2</sub>'ye tam oksidasyon süreci sonucunda EG molü başına 10 mol elektron yerine 8 mol elektron değiştirilir bu da %80'lik bir faradik verim demektir (Demarconnay ve ark., 2007; Pan ve ark., 2019).

İlgili elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



Bir diol olan EG, hem alkali hemde asidik ortamda doğrudan yakıt hücrelerinde kullanılan etkili bir yakıttır. Bu nedenle genellikle DEGYP'ler alkalın anyon değişimli membran bazlı DEGYP'ler ve asidik proton değişimli membran bazlı DEGYP'ler olmak üzere kullanılan membrana göre iki grupta sınıflandırılabilir. DEGYP'lerde EG'nin alkali ortamda ana oksidasyon ürünleri glikolat, oksalat ve karbonattır (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) iken asidik ortamda EG'nin ana oksidasyon ürünleri glikolik asit ve CO<sub>2</sub>'dir. Hem asidik hem de alkali ortamda adsorplanan CO ara ürünü ortamda bulunur ve bu durum elektrokimyasal akım verimini önemli ölçüde düşürmektedir (Bambagioni ve ark., 2010; Daş ve ark., 2021).

### 2.1.15. Doğrudan hidrazin yakıt pili (DHYP)

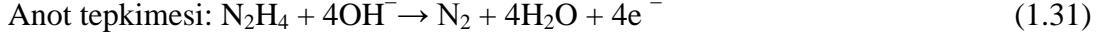
Amonyak kokusuna sahip renksiz bir sıvı olan hidrazin ( $N_2H_4$ ); en basit diamindir ve N-N bağı nedeniyle sınıfında özel bir yere sahiptir. Oldukça polar yapıya sahip olan  $N_2H_4$ , 1 atm basınç altında  $113.5\text{ }^{\circ}C$  de kaynama noktasına sahiptir ve suyla tamamen karışabilen higroskopik bir sıvıdır (Trojan, 1953). Güçlü indirgeyici özelliği ile kazanlarda ve sıcak su ısıtma sistemlerinde korozyon kontrolü için, metal kaplama, asil metal katalizörlerin indirgenmesi ve organik bileşiklerdeki doymamış bağların hidrojenasyonu için kullanılan hidrazin, uygun koşullar altında oksitleyici bir ajan ve iyi bir ligandır. İki aktif nükleofilik nitrojene ve dört değiştirilebilir hidrojene sahip olan hidrazin; plastikler, antioksidanlar, polimerler, mantar ilaçları, herbisitler, farmasötikler gibi birçok türev için başlangıç malzemesidir. Ayrıca hidrazin ve türevleri, endotermik oluşum ısısına ve yüksek yanma ısısına sahip olduğu için bu bileşikler roket yakıtı olarak kullanıldığı gibi birçok avantajlı özelliği ile sürekli ticari kullanım olanağı sağlar (Gouda ve Sayed, 1973; Rothgery, 2000).

Toksik özellik gösteren ve oral, dermal veya inhalasyon gibi maruz kalma yollarıyla kolayca emilime sahip olan hidrazin, karbon içermeyen, yüksek enerji yoğunluğu, düşük malzeme maliyeti ve ortam koşullarında kararlılığı ile gelecek vadeden alternatif enerji kaynağı olarak Doğrudan hidrazin yakıt hücrelerinde (DHYP'ler) yakıt olarak kullanılmaktadır. DHFC'ler, değerli olmayan metal katalizör kullanılarak çalıştırılabildiği için yakıt hücresi teknolojisinin maliyetinin düşüktür (Rothgery, 2000; Serov ve Kwak, 2010).

$N_2H_4$ , nitrojen ( $N_2$ ) ve hidrojenin ( $H_2$ ) sınırsız temel kaynak malzemeleri ile sentezlenebildiği için  $N_2H_4$ 'ün geri dönüşüm sınırlaması yoktur ve 1.21 V'luk standart oksidasyon potansiyeline sahiptir.  $N_2H_4$ , nötr bir molekül olarak elektrokimyasal olarak oksitlenebilir ve molekülünde karbon atomu içermediği için elektrooksidasyonunun son ürünleri çevre dostu ve zararsız olan  $N_2$  ve  $H_2O$ 'dur. Elektrooksidasyon süreci, karbon monoksit ve dioksit türlerinin sıfır üretimi ile sera gazı salınımı olmaması ile sonuçlanır ve herhangi bir karbon türünün olmaması da yakıt hücrelerinde kullanılan elektrokatalizörlerin zehirlenme riskini ortadan kaldırır. Genellikle yakıt hücrelerinde oksidan olarak oksijen kullanılıyor olsa da son zamanlarda oksidan olarak hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) kullanılıyor. Yakıt hücrelerinde oksitleyici olarak  $O_2$ 'nin yerine  $H_2O_2$

kullanılması katottaki reaksiyon kinetiğini iyileştirmesinin yanı sıra daha yüksek güç yoğunluğuna ve teorik açık devre voltajına yol açmaktadır (Lao ve ark., 2010; Tamašauskaitė ve ark., 2021).

İlgili elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



### 2.1.16. Doğrudan formik asit yakıt pili (DFAYP)

Küçük bir organik molekül olan formik asit (HCOOH), oda sıcaklığında sıvı haldedir ve gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Biyorafineri işlemlerinin yan ürünü veya doğal bir biyokütle ve CO<sub>2</sub> indirgeme ürünü olan formik asit, yakıt pilleri için alternatif yakıttır. Toksik olmama, hazır bulunabilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik, çevre üzerinde olumsuz etkilerinin az olması, düşük çalışma sıcaklığı, yüksek teorik açık devre potansiyeli, yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek elektrooksidasyon oranı gibi özelliklerinin yanı sıra kolayca depolanabilen, aktarılabilen ve işlenebilen formik asiti, enerji depolama ve kimyasal sentez için ekonomik açıdan çekici ve güvenli bir reaktif haline getirmektedir (Liu ve ark., 2015; Ulaş ve Kıvrak, 2020; Ulaş ve Kıvrak, 2021)

Diğer yakıt pillerinde olduğu gibi DFAYP'ler anot, katot ve proton değişim membrandan meydana gelmektedir ve formik asit, anot katalizör tabakasında proton ve elektronlara ayrışır. Proton iletken membran ile anot katalizör elektotta oluşan protonlar, anottan katota aktarılırken elektronlar ise dış devreden katot tarafına geçerek elektrik üretimini sağlar (Ulaş ve Kıvrak, 2020). Anot tabakasında formik asit elektrooksidasyonu doğrudan veya dolaylı olmak üzere iki yolla gerçekleşir. Doğrudan yolda, formik asidin dehidrojenasyonu iki elektron kaybına neden olur ve formik asit, karbon monoksit ara ürünü oluşmadan doğrudan CO<sub>2</sub>'ye yükseltgenir. Optimal formik asit oksidasyon yolu olan bu yolda, reaksiyon sırasında katalizörü devre dışı bırakmak için hiçbir ara ürün oluşmamaktadır ve ilgili reaksiyon aşağıda belirtildiği gibidir.



CO yolu olarak bilinen dolaylı yolda formik asidin dehidrasyonu gerçekleşir ve formik asit ilk önce katalizör yüzeyine güçlü bir şekilde bağlanan ve yakıt türlerinin adsorpsiyonunu engelleyen CO benzeri ara maddeye oksitlenir. Ara ürün oluşumunun ardından CO-benzeri ara madde ayrıca CO<sub>2</sub>'ye oksitlenir ve ilgili reaksiyon aşağıda belirtildiği gibidir (Aslam ve ark., 2012; Liu ve ark., 2020).



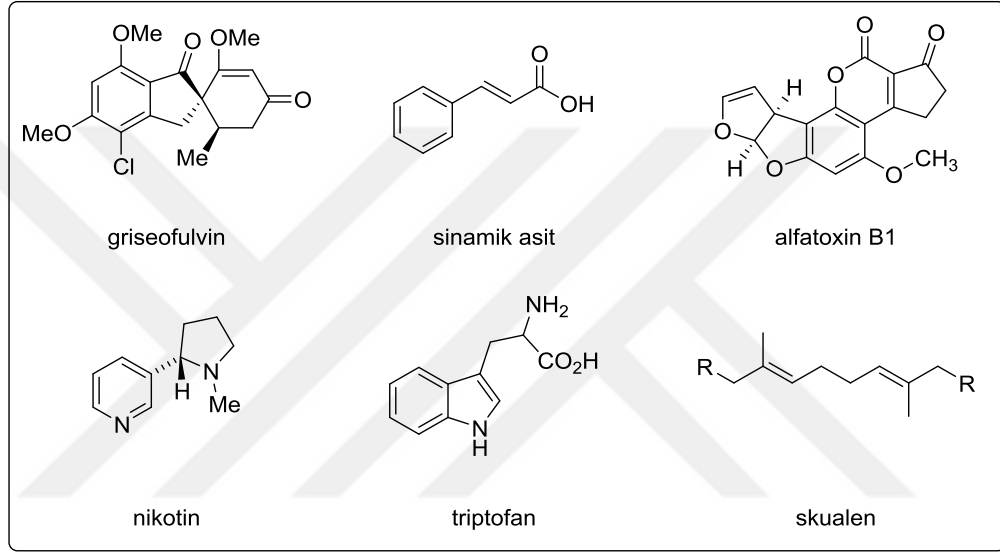
## 2.2. Doğal Ürünler

Canlı bir organizma tarafından sentezlenen herhangi bir organik bileşik olarak tanımlanan doğal ürünler; yaşam tarafından üretilen her şeydir. Doğal ürünler, yüzbinlerce yıldır faydalarını şekillendiren evrimsel süreçler ve doğal seleksiyonları sebebi ile yüksek yapısal çeşitliliğe ve farmakolojik veya biyolojik aktivitelere sahiptirler. Doğal ürünler ve türevleri hem geleneksel tıpta hem de modern tıpta hastalıkların tedavisinde, antibakteriyel maddeler ve antidoksanlar şeklinde gıda katkı maddeleri olarak, giysilerde, plastik ve kauçuk ürünleri, sağlık ve güzellik ürünlerini, zirai kimyasallar ve kullandığımız enerjiye kadar hayatımızın her alanında yer alan maddelerdir.

Zaman içinde metabolitlerin son ürünleri olan ve doğal olarak oluşan bileşikler olarak da tanımlanan doğal ürünler, doğada bulunan canlı bir organizmalar tarafından üretilen kimyasal bir bileşik veya maddedir (El-Olemyl ve ark., 1994; Hanson, 2003). Genellikle küçük moleküller olan metabolitler, doğada metabolik süreçlerde ara ürünlerdir. DNA, RNA, proteinler, karbonhidratlar, lipitler ve vitaminler gibi üreten organizmanın hayatta kalması için gerekli olan organik moleküller birincil metabolitler; antibiyotikler, pigmentler ve karotenoidler gibi üretici dışındaki diğer organizmaları etkileyen ve metabolitik süreçlerde doğrudan yer almayan dışsal işlevi olan organik moleküller ise ikincil metabolitlerdir (Cooper ve Nicola, 2015).

Alkaloidler, fenilpropanoidler, poliketidler ve terpenoidler gibi örnekleri içeren ikincil metabolitler çeşitli yapılara sahiptir. İnsanlar üzerinde önemli fizyolojik veya toksik etki gösteren, çoğunlukla bitki kökenli azotlu heterosiklik organik bileşikler olan

alkaloidlerin iyi bilinen örnekleri arasında morfin, striknin, kinin, efedrin ve nikotin bulunur (El-Olemyl ve ark., 1994). Çeşitli dermatofitoz türlerini tedavi etmek için kullanılan antifungal bir ilaç olan Griseofulvin, *Aspergillus* cinsinden mantarlar tarafından üretilen Alflatoxin B1 poliketid, doğal antioksan özelliği gösteren squalene terpenoidlere, esansiyel bir amino asit olan tryptophan bulunan uçucu aroma moleküllerinden biri olan sinamik asit fenilpropanoidlere, örnek doğal ürünlerdir (James, 2003).



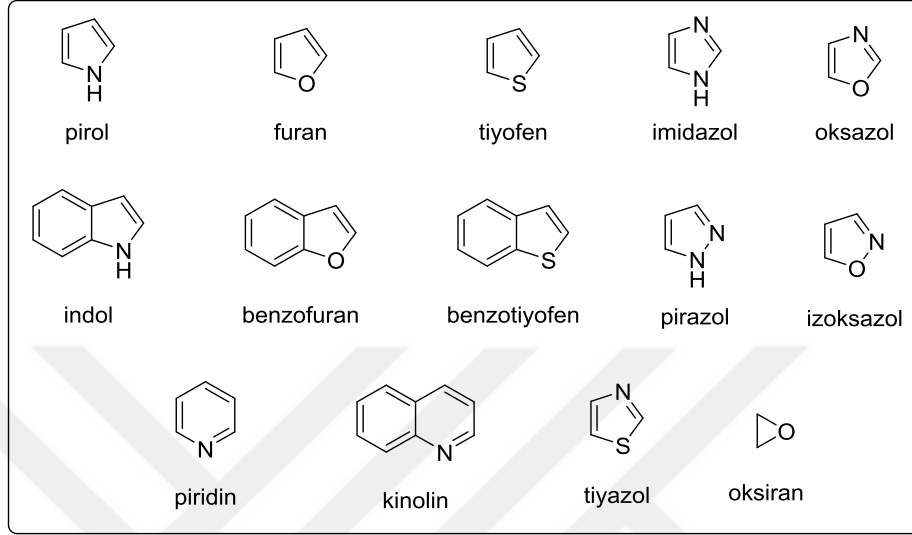
Şekil 2.2. Organik doğal ürünler.

Canlı sistemler tarafından oluşturulan doğal ürünler, mikroorganizmaların, bitkilerin ve hayvanların hücrelerinden, dokularından ve salgılarından elde edilebilir. Bu kaynakların herhangi birinden elde edilen fraksiyone edilmemiş bir özüt, yapısal olarak çeşitli ve genellikle yeni kimyasal bileşikler içerebilir. Bu aktif bileşikler, doğrudan bitki ve mantar formunda kullanılabilirdiği gibi etken maddeleri bitki veya mantar kaynağından izole edilerek ürünler çok farklı alanlarda daha etkili olarak kullanılmaktadırlar (Yalçınkaya ve ark., 2017; Özok, 2021).

### 2.3. Heterosiklik Yapılar

Halka üzerinde oksijen, azot veya kükürt gibi karbondan farklı element içeren halkalı bileşikler heterosiklik bileşikler olarak adlandırılır. Doğada sıkça rastlanan

heterohalkalı moleküllerin en bilinen örnekleri beş veya altı üyeli bir halkaya sahip heteroaromatik yapıda olan ve yapılarında oksijen, azot ve kükürt gibi heteroatomları içeren piridin, pirol, furan ve tiyofendir (Solomons ve ark., 2016).



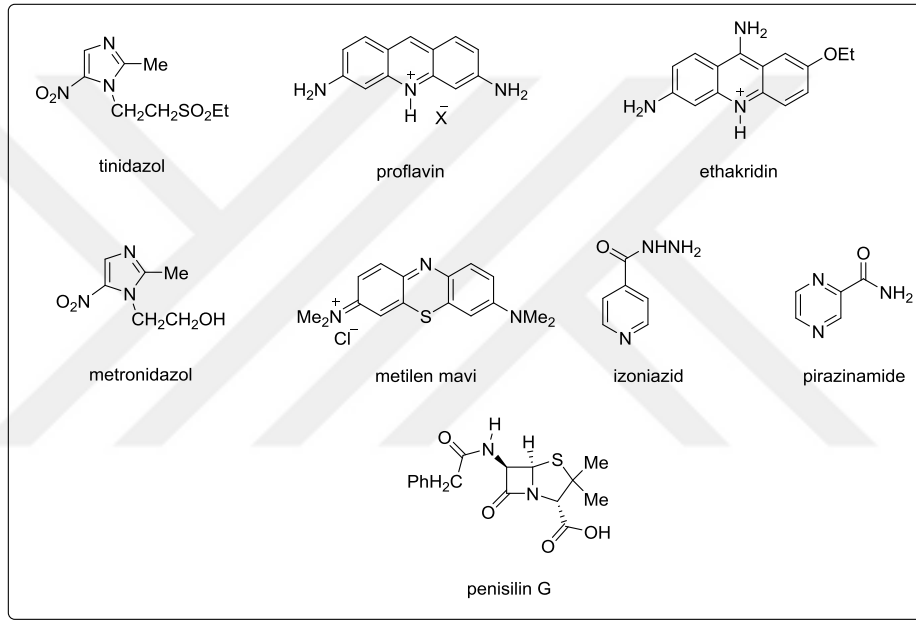
Şekil 2.3. Bazı hetero aromatik bileşik örnekleri.

Organik bileşiklerin en önemli ve en büyük sınıflarından birini oluşturan hetero halkalı bileşikler aynı zamanda doğada kimyasal olarak gerçekleşen biyolojik reaksiyonların da temelini oluşturmaktadır. Enerjinin sağlanması, sinir uyarılarının iletilmesi, görme, metabolizma ve kalıtsal bilgilerin aktarımı gibi yaşamın bu tür temel belirtilerini içeren biyolojik süreçler birçok hetero halkalı bileşiklerin katılımını içeren kimyasal reaksiyonlardır (Pozharskii ve ark., 2011).

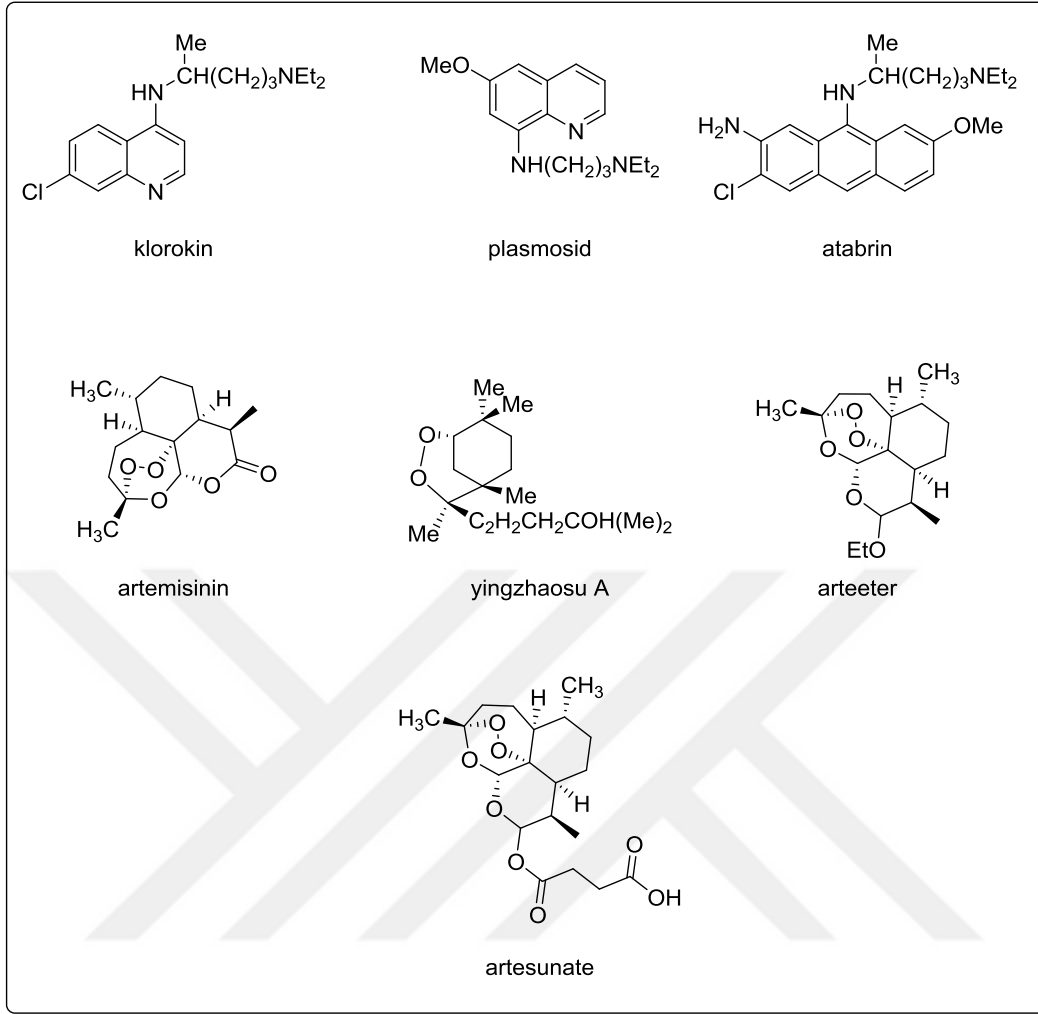
Oksijen heteroatomu bulunduran karbonhidratlar, peptitler ve terpenoidler; azot heteroatomunu bulunduran alkaloidler ve peptitler; hem ribozomal hem de ribozomal olmayan yapılarda yer alan sülfür atomu içeren peptitler heterohalkalı doğal ürünlerdir. Amino asitler, vitaminler, hormonlar, hemoglobin, protein, nükleik asitler, DNA ve RNA, enzimler, koenzimler, pigmentler, boyar maddeler ve antibiyotik, nörotropik, kardiyovasküler, antikarsinojik gibi hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçlar hetero halkalı yapılar içermektedir (Joule ve Mills, 2010; Pozharskii ve ark., 2011).

Oldukça geniş reaksiyon türü çeşitliliğine sahip olan hetero halkalı bileşikler ilgi çekici özelliklerinden dolayı yeni ilaç ve malzemelerin keşfedilmesi ve geliştirilmesinde önemli bir role sahiptir (Katritzky ve ark., 1998; Brasholz ve ark., 2009; Kivrak ve

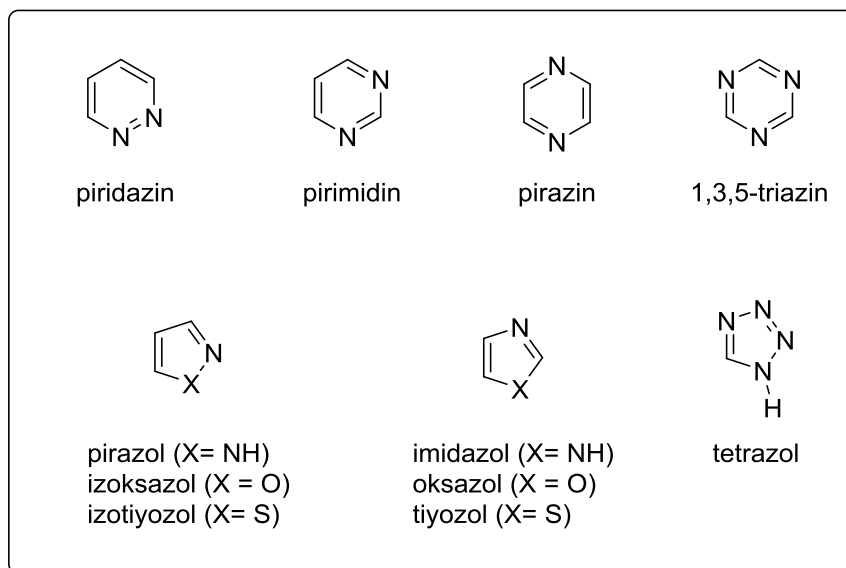
Larock, 2010). Antikanser, antiparazitik, anti-bakteriyel, antifungal, antiinflamatuvar ve antioksidan özellikleri keşfedilen hetero halkalı bileşikler ilaç üretiminde kullanılmasının yanı sıra ayrıca transistörlerde, güneş pillerinde yakıt hücrelerinde pillerde, elektronik cihazlarda, LED'lerde, sensörlerde, biyosensörlerde, ve elektrokromik cihazlarda kullanılmaktadır (Peumans ve ark., 2003; Richardson ve ark., 2009; Carbas ve ark. 2012; Pathak ve ark., 2012; Park ve ark., 2013; Shakhdofova ve ark., 2014; Coa ve ark., 2015; Kazemizadeh ve ark., 2016; Rahmouni ve ark., 2016; Ozok ve ark., 2020).



Şekil 2.4. Bulaşıcı hastalıkların tedavisinde kullanılan tipik heterosiklik ilaçlar.



Şekil 2.5. Anti-sıtma aktivite gösteren bazı heterohalkalı bileşikler.



Şekil 2.6. Azin ve azol türevli heterohalkalı bileşikler.

## 2.4. Artemisinin

Ülkemizde genel olarak “Yavşan otu” veya “Pelin otu” olarak bilinen *Artemisia annua* L., Asteraceae familyasının Anthemideae Tribus’u altında yer alır. Genellikle kuzey ve güney yarımkürede kurak iklimlerde yetişen *Artemisia* cinsi, tek yıllık olan ve 200 ile 400 arasında türü içeren sert otsu ya da çalimsı bitkilerdir (Yalçinkaya ve ark., 2017). İki bin yıldan beri önemli etanomedikal bitki olarak kabul edilen *Artemisia annua* L., en yaygın etnobotanik uygulaması bütün bitkinin kaynatılarak içilmesi ile sıtma, öksürük ve soğuk algınlığı tedavisi ve kuru yaprak tozunun alınması ile ishalin tedavi edilmesidir. Bütün çiçekli bitkinin antihelmint, ateş düşürücü, antiseptik, antispazmodik, gaz giderici, uyarıcı, kuvvetlendirici etkiye sahip olmasının yanı sıra mideye iyi geldiği bilinmektedir ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından antimalaryal ilaç olarak önerilmiştir (Hsu ve ark., 2014).



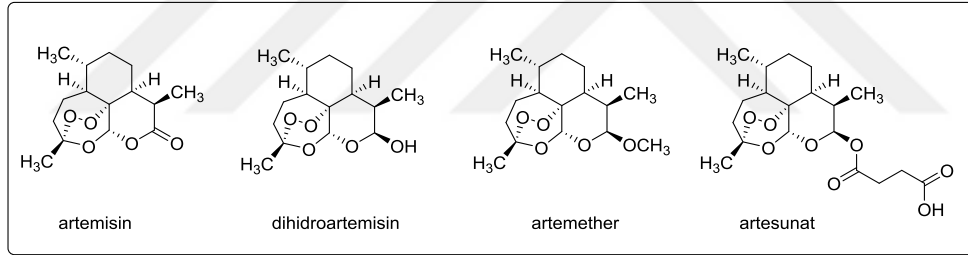
Şekil 2.7. Pelin otu (*Artemisia annua*) bitkisi.

Artemisinin; geleneksel kullanımı MÖ 200 yıllarına dayanan *Artemisia annua* tıbbi bitkisinden izole edilerek elde edilen doğal üründür. Geleneksel Çin tıbbında kullanılan bir bitki olan *Artemisia annua* L.'den laboratuvar ortamında antimalaryal etkin madde artemisinin ve birçok türev ilk olarak 1972 yılında Dr. Youyou Tu ve meslektaşları tarafından izole edildi ve Prof. Youyou Tu artemisinin üzerine yürüttüğü çalışmalardan dolayı 2015 Tıp Nobel ödülüne layık görülmüştür (Miller ve ark., 2011)

Antimalaryal ilaç artemisinin keşfinden sonra Artemisinin Annua yoğun fotokimyasal değerlendirme konusu olmuştur ve steroidler, kumarinler, fenolikler, flavonoidler, pürinler, triterpenoidler, lipitler ve alifatik bileşikler, monoterpenoidler, uçucu yağlar, alkaloidler ve glikozitler dahil olmak üzere çok sayıda biyolojik olarak aktif foto-bileşen açısından zengin bir kaynaktır. Artemisinin sahip olduğu sıtmaya karşı karakteristik terapötik potansiyel ve antimalaryal etkilerinin yanı sıra, anti-inflamatuar,

antibakteriyel, anjiyotensin dönüştürücü enzim inhibitörü, sitokinin benzeri ve antitümör aktiviteleri gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahiptir ve özellikle HIV/AIDS için antikanser ve antiviral etkilerinin araştırılmasına yönelik araştırmalar giderek artmaktadır. Bu nedenle bilimsel araştırmalar alanında aktif foto-bileşenlerin, özellikle artemisinin ve bunların türevlerinin etkilerinin araştırılması ilgi alanı haline gelmiştir. (Cafferata ve ark., 2010; Ferreira ve ark., 2010; Wang ve ark., 2011; Zanjani ve ark., 2012).

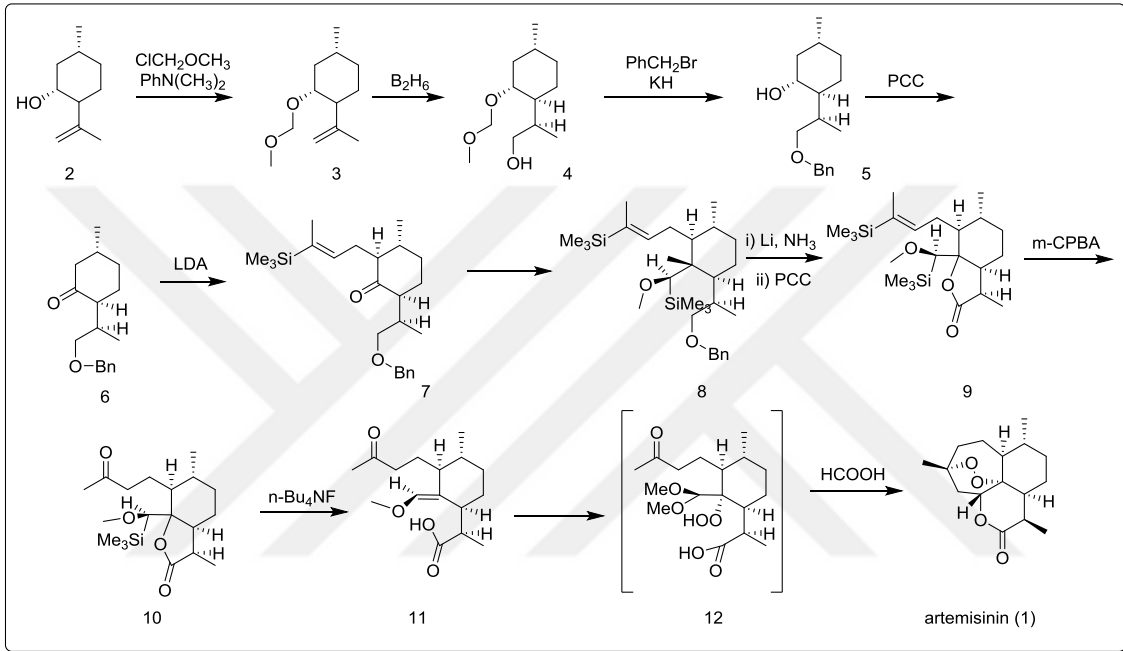
Antimalaryal ilaçların içeriğinde bulunan dihidroartemisin, artemether, artesunat, seskiterpenlakton yapısındaki artemisininin yarı sentetik türevleridir (Li, 2012). Artemisinin ve türevlerinin malarya tedavisinde kullanımının etkinliği ve düşük toksitesi kanıtlandıktan sonra diğer terapötik olabilecek antiparaziter, antiviral, antifungal, antiastmatik, antiinflamatuvar ve potansiyel antikanser fonksiyonları üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Efferth ve ark., 2001; Ng ve ark., 2014; Yalçınkaya ve ark., 2017).



Şekil 2.8. Artemisin ve türevleri.

1'in ilk total sentezi, Şekil 2.9'de gösterildiği gibi, hidroperoksi grubunu C-6 konumuna bağlamak için düşük sıcaklıkta fotooksidasyon yoluyla ilk olarak 1983'te Schmid ve Hofheinz (Schmid ve Hofheinz, 1983) tarafından sentezlendi. Sentezlenen artemisinin: İzopulegol (2), 8R alkol 4'ü vermek üzere alkalın hidrojen peroksit ile oksidatif reaksiyonu sonrasında hidroboratlanan metoksimetil eter 3'e sentezlendi. Birincil hidroksil grubunun benzilasyonundan sonra, metoksimetil eter ayrıldı ve elde edilen alkol 5 oksitlendi 6'nın kinetik deprotonasyonu ve elde edilen enolatın işlenmesi, ana izomer 7'nin izole edildiği 6:1'lik bir epimerik alkilasyon ürünleri karışımı sağladı. Lityum metoksi(trimetilsilil)metilide keton 7 eklendiğinde, 8:1 oranında iki diastereomerik alkol ve %89 verimle izole etmişlerdir. Bileşik 8 benzil grubu uzaklaştırılarak ve elde edilen alkol lakton 9'a oksitlendi (Corey ve Suggs, 1975).

Vinilsilan grubunun keton 10'a dönüştürülmesinden sonra, elde edilen keton 10 florür iyonu ile reaksiyona girdiğinde, enol eter ve karboksilik maddenin aynı anda oluşur. Destilasyon yardımı ile saflaştırılan asit fonksiyonlu grubu içeren 11 nolu madde %95 verim ile elde etmişlerdir. Fotooksijenasyon  $-78^{\circ}\text{C}$ 'de metanol içinde gerçekleştirildiğinde, (Asveld ve Kellogg, 1980) ham oksijenasyon ürünleri karışımı asit muamele edilerek hedeflenen artemisinin (1) elde etmişlerdir.



Şekil 2.9. Sentetik olarak sentezlenen ilk *artemisinin* türevidir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

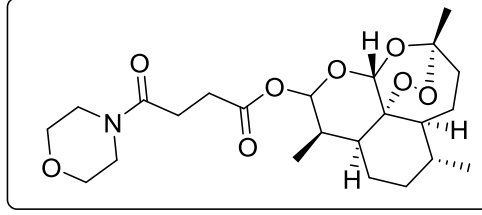
#### 3.1. Materyal

Deneyleerde kullanılan kimyasallar; Merck, Aldrich-Sigma, TCI, VWR ve Apollo Scientific şirketlerinden temin edilmiştir. Deneyleerde kullanılan cam malzemelerin tamamı aseton ile temizlenerek etüvde kurutulmuştur. İnert gaz gerektiren deneyleerde Argon gazı kullanılmıştır.

Tepkimeler Heidolph MR-Hei Standart marka ve IKA C-MAG HS-7 sabit sıcaklık kontrollü magnetik ısıtıcı karıştırıcılar kullanılmıştır. IKA HB10 ve Heidolph marka Rotary evaporatörler kullanarak saflaştırılan maddeler yoğunlaştırılmıştır. Saflaştırma işlemi flaş kolon kromatografi ile 230-400 mesh (Merck) silica kullanarak yapılmıştır. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ticari olarak temin edilen 0.25 mm silica jel tabaka kullanılmıştır. Elde edilen türevlerin yapısal karakterizasyonları Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) JEOL ECZ500R (11.75 Tesla) NMR spektrometre sırası ile 500 ( $^1\text{H}$ ) ve 125 ( $^{13}\text{C}$ ) MHz tetrametilsilan referans olarak kullanılmış değerler ppm olarak verilmiştir. Yapılardaki yarıma değerleri Hertz olarak hesaplanmış ve pikler singlet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q) ve multipler (m) olarak kısaltılmıştır. LC-MS/MS Thermo Scientific Q Exactive Model ile hassas-kütle (HR/AM) orbitrap dedektörü kullanarak alınmıştır. İTK analizi UGVL-58 Handheld UV Lamb ile yapılmıştır.

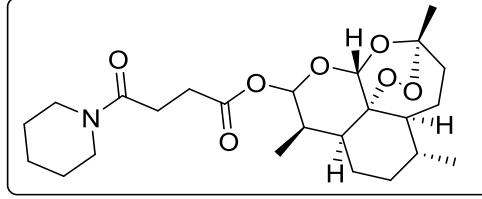
### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1. (3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9-trimethyldecahydro-12H-3,12-epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10-yl 4-morpholino-4-oxobutanoat sentezi (1)



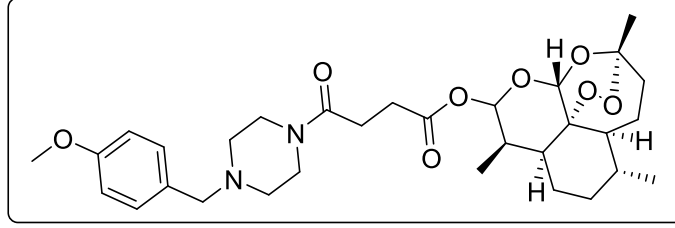
Oda sıcaklığında DCM (10 mL) ile artesunate (150 mg, 0.3902 mmol) karıştırıldı. Karışım buz banyosuna alınarak argon gazı altında sırasıyla DMAP (47.67 mg, 0.3902 mmol), morfoline (34 mg, 0.3902 mmol) ve EDCI (299 mg, 1.561 mmol) eklenerek 1 saat 0 °C sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karışım yavaş yavaş ısıtılarak oda sıcaklığına getirildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Başlangıç maddeleri tamamen bittikten sonra, 30 mL saf su eklendi. DCM ile (3x50 mL) su fazı yıkandı. Organik fazların birleşimi MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu, filtre edildikten sonra düşük vakum altında organik çözücü uzaklaştırıldı. DCM ve metanol (1:1) çözeltisi hazırlanarak kolon kromatografisi yöntemi ile %54 verimle ürün izole edildi. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.73 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 5.38 (s, 1H), 3.68-3.40 (m, 8H), 2.85-2.72 (m, 1H), 2.71-2.61 (m, 2H), 2.56-2.49 (m, 2H), 2.36-2.27 (m, 1H), 2.02-1.94 (m, 1H), 1.88-1.80 (m, 1H), 1.76-1.63 (m, 2H), 1.60-1.54 (m, 1H), 1.47-1.13 (m, 8H), 0.91 (d, J = 5.7 Hz, 3H), 0.82 (d, J = 6.6 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 172.0 171.9 104.6, 92.2, 91.7, 80.3, 66.7, 51.7, 45.4, 42.3, 37.4, 36.4, 34.3, 32.0, 29.6, 27.7, 26.1, 24.8, 22.2, 20.4, 12.2.

**3.2.2. (3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9-trimethyldecahydro-12H-3,12-epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10-yl 4-oxo-4-(piperidin-1-yl)butanoate sentezi (2)**



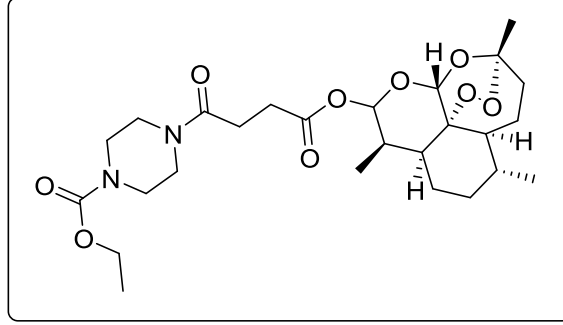
Oda sıcaklığında DCM (10 mL) ile artesunate (100 mg, 0.2601 mmol) karıştırıldı. Karışım buz banyosuna alınarak argon gazı altında sırasıyla DMAP (31.78 mg, 0.2601 mmol), piperidin (22 mg, 0.2601 mmol) ve EDCI (199 mg, 1.0405 mmol) eklenerek 1 saat 0 °C sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karışım yavaş yavaş ısıtılarak oda sıcaklığına getirildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Başlangıç maddeleri tamamen bittikten sonra, 30 mL saf su eklendi. DCM ile (3x50 mL) su fazı yıkandı. Organik fazların birleşimi MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu, filtre edildikten sonra düşük vakum altında organik çözücü uzaklaştırıldı. Kloroform ve metanol (2:1) çözeltisi hazırlanarak kolon kromatografisi yöntemi ile %47 verimle ürün izole edildi. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.76 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 5.40 (s, 1H), 2.82-2.74 (m, 1H), 2.72-2.63 (m, 2H), 2.61-2.50 (m, 2H), 2.38-2.30 (m, 1H), 2.04-1.96 (m, 1H), 1.89-1.82 (m, 1H), 1.77-1.66 (m, 2H), 1.64-1.45 (m, 6H), 1.42-1.16 (m, 7H), 0.93 (d, J = 5.8 Hz, 3H), 0.84 (d, J = 7.2 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 172.0, 169.3, 104.5, 92.0, 91.5, 80.2, 51.6, 45.3, 37.3, 36.3, 34.1, 31.9, 29.6, 28.2, 27.8, 26.0, 24.6, 24.5, 24.4, 22.0, 20.3, 12.1.

**3.2.3. (3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9-trimethyldecahydro-12H-3,12-epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10-yl 4-(4-(4-methoxybenzyl)piperazin-1-yl)-4-oxobutanoate Sentezi (3)**



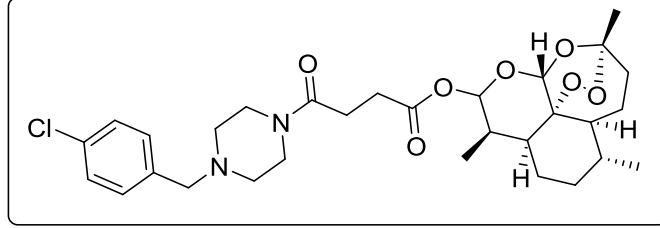
Oda sıcaklığında DCM (10 mL) ile artesunate (100 mg, 0.2601 mmol) karıştırıldı. Karışım buz banyosuna alınarak argon gazı altında sırasıyla DMAP (32 mg, 0.2601 mmol), 1-(Methoxybenzyl)piperazine (54 mg, 0.2601 mmol) ve EDCI (199 mg, 1.0405 mmol) eklenerek 1 saat 0 °C sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karışım yavaş yavaş ısıtılarak oda sıcaklığına getirildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Başlangıç maddeleri tamamen bittikten sonra, 30 mL saf su eklendi. DCM ile (3x50 mL) su fazı yıkandı. Organik fazların birleşimi MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu, filtre edildikten sonra düşük vakum altında organik çözücü uzaklaştırıldı. Kloroform ve metanol (5:1) çözeltisi hazırlanarak kolon kromatografisi yöntemi ile %46 verimle ürün izole edildi. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.20 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 6.83 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 5.75 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 5.40 (s, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.60 (s, 2H), 3.40 (b, 4H), 2.81-2.72 (m, 1H), 2.70-2.60 (m, 2H), 2.57-2.49 (m, 2H), 2.45-2.30 (m, 4H), 2.05-1.95 (m, 1H), 1.89-1.82 (m, 1H), 1.76-1.65 (m, 2H), 1.62-1.55 (m, 1H), 1.45-1.20 (m, 9H), 0.98 (d, J = 5.8 Hz, 3H), 0.82 (d, J = 6.7 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 172.0, 169.6, 130.3, 129.9, 113.9, 104.6, 92.2, 91.7, 80.3, 62.3, 55.4, 52.9, 52.6, 51.7, 45.4, 41.7, 37.5, 36.4, 34.3, 32.0, 29.6, 29.5, 26.5, 24.8, 22.2, 20.4, 12.2.

**3.2.4. Etil 4-(4-oxo-4-(((3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9-trimethyldecahydro-12H-3,12-epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10-yl)oxy)butanoil)piperazine-1-carboxylate sentezi (4)**



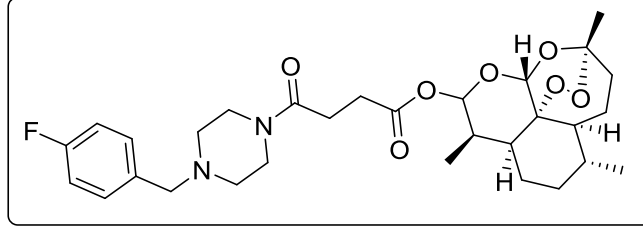
Oda sıcaklığında DCM (10 mL) ile artesunate (100 mg, 0.2601 mmol) karıştırıldı. Karışım buz banyosuna alınarak argon gazı altında sırasıyla DMAP (32 mg, 0.2601 mmol), Ethyl 1-piperazinecarboxylate (41 mg, 0.2601 mmol) ve EDCI (199 mg, 1.0405 mmol) eklenerek 1 saat 0 °C sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karışım yavaş yavaş ısıtılarak oda sıcaklığına getirildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Başlangıç maddeleri tamamen bittikten sonra, 30 mL saf su eklendi. DCM ile (3x50 mL) su fazı yıkandı. Organik fazların birleşimi MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu, filtre edildikten sonra düşük vakum altında organik çözücü uzaklaştırıldı. Kloroform ve metanol (5:1) çözeltisi hazırlanarak kolon kromatografisi yöntemi ile %93 verimle ürün izole edildi. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.73 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 5.38 (s, 3H), 4.15-4.02 (m, 3H), 3.60-3.35 (m, 10H), 2.82-2.77 (m, 1H), 2.72-2.67 (m, 2H), 2.58-2.48 (m, 2H), 2.35-2.25 (m, 1H), 2.01-1.95 (m, 1H), 1.87-1.80 (m, 1H), 1.75-1.63 (m, 2H), 1.60 -1.54 (m, 1H), 1.44-1.20 (m, 12H), 0.91 (d, J = 5.9 Hz, 3H), 0.81 (d, J = 6.7 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 171.9, 169.9, 155.5, 104.6, 92.2, 91.6, 80.3, 61.9, 60.5, 51.7, 45.4, 45.3, 41.7, 37.4, 32.0, 29.6, 27.8, 26.1, 24.7, 22.1, 20.4, 14.4, 14.8, 12.2.

**3.2.5. (3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9-trimethyldecahydro-12H-3,12-epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10-yl 4-(4-(4-chlorobenzyl)piperazin-1-yl)-4-oxobutanoate sentezi (5)**



Oda sıcaklığında DCM (10 mL) ile artesunate (100 mg, 0.2601 mmol) karıştırıldı. Karışım buz banyosuna alınarak argon gazı altında sırasıyla DMAP (32 mg, 0.2601 mmol), 1-(4-kloroobenzyl) piperazine (55 mg, 0.2601 mmol) ve EDCI (199 mg, 1.0405 mmol) eklenerek 1 saat 0 °C sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karışım yavaş yavaş ısıtılarak oda sıcaklığına getirildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. İTK ile kontrol edildi. Başlangıç maddeleri tamamen bittikten sonra, 30 mL saf su eklendi. DCM ile (3x50 mL) su fazı yıkandı. Organik fazların birleşimi MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu, filtre edildikten sonra düşük vakum altında organik çözücü uzaklaştırıldı. Kloroform ve metanol (5:1) çözeltisi hazırlanarak kolon kromatografisi yöntemi ile %97 verimle ürün izole edildi. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.26-7.20 (m, 4H), 5.74 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 5.69 (s, 1H), 4.09-4.00 (m, 1H), 3.58 (b, 2H), 3.45 (b, 4H), 2.80-2.72 (m, 1H), 2.68-2.60 (m, 1H), 2.58-2.48 (m, 1H), 2.40-2.29 (m, 4H), 2.01-1.95 (m, 2H), 1.88-1.82 (m, 1H), 1.75-1.64 (m, 2H), 1.60-1.54 (m, 1H), 1.48-1.20 (m, 9H), 0.92 (d, J = 6.1 Hz, 3H), 0.82 (d, J = 7.2 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 172.0, 169.6, 130.6, 128.7, 104.6, 92.2, 91.7, 80.3, 62.1, 60.5, 53.0, 51.7, 45.4, 37.4, 36.4, 34.2, 32.0, 29.6, 27.8, 26.1, 24.7, 22.2, 21.2, 20.4, 14.4, 12.2.

**3.2.6. (3R,5aS,6R,8aS,9R,12R,12aR)-3,6,9-trimethyldecahydro-12H-3,12-epoxy[1,2] dioxepino[4,3-i]isochromen-10-yl 4-(4-(4-fluorobenzyl)piperazin-1-yl)-4-oxobutanoate sentezi (6)**



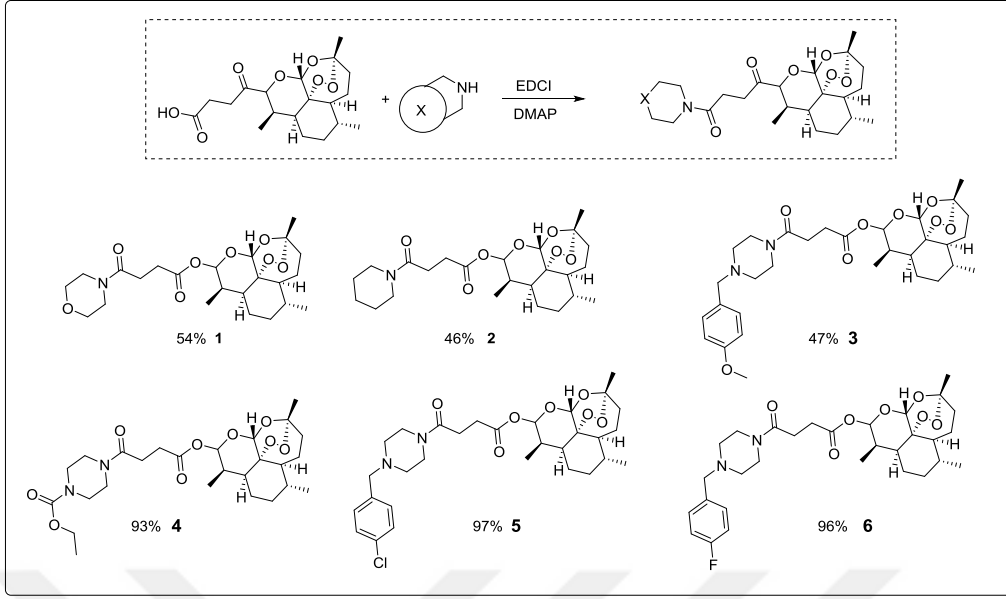
Oda sıcaklığında DCM (10 mL) ile artesunate (100 mg, 0.2601 mmol) karıştırıldı. Karışım buz banyosuna alınarak argon gazı altında sırasıyla DMAP (31.78 mg, 0.2601 mmol), 1-(4-Fluorobenzyl) piperazine (50 mg, 0.2601 mmol) ve EDCI (199 mg, 1.0405 mmol) eklenerek 1 saat 0 °C sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karışım yavaş yavaş ısıtılarak oda sıcaklığına getirildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime İTK ile kontrol edildi. Başlangıç maddeleri tamamen bittikten sonra, 30 mL saf su eklendi. DCM ile (3x50 mL) su fazı yıkandı. Organik fazların birleşimi MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu, filtre edildikten sonra düşük vakum altında organik çözücü uzaklaştırıldı Kloroform ve metanol (5:1) çözeltisi hazırlanarak kolon kromatografisi yöntemi ile %96 verimle ürün izole edildi. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.28-7.22 (m, 2H), 6.89-6.93 (m, 2H), 5.74 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 5.39 (s, 1H), 3.60-3.54 (m, 2H), 3.48-3.41 (m, 4H), 2.80-2.72 (m, 1H), 2.70-2.60 (m, 1H), 2.58-2.48 (m, 1H), 2.44-2.28 (m, 4H), 2.02-1.95 (m, 2H), 1.88-1.82 (m, 1H), 1.75-1.64 (m, 2H), 1.48-1.20 (m, 9H), 0.92 (d, J = 6.1 Hz, 3H), 0.80 (d, J = 7.2 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 172.0, 169.9, 163.2, 161.3, 130.8, 115.4, 104.6, 92.1, 91.6, 62.1, 53.0, 51.7, 45.4, 37.4, 36.4, 34.2, 32.0, 29.6, 27.8, 26.1, 24.7, 22.1, 20.4, 14.4, 12.2.



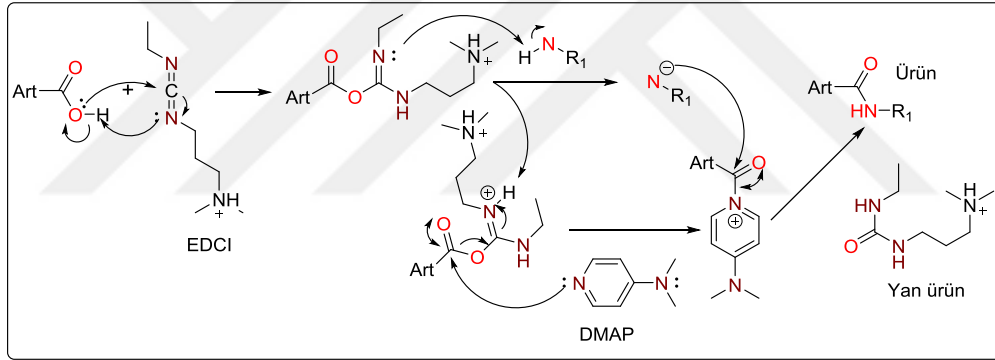
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Hedeflenen Moleküllerin Sentezi

İstenilen bileşiklerin sentezi için Steglich reaksiyonu kullanılmıştır. Piperazin türevleri, piperidin türevleri ve morfolin dahil olmak üzere artesunat ve heterosiklik bileşikler arasındaki reaksiyon, artemisinin hibrid bileşiklerini en yüksek verimle üretti (Şekil 4.1). Başlangıçta, (3R, 5aS, 6R, 8aS, 9R, 12R, 12aR)-3,6,9-trimetil dekahidro-12 H-3,12-epoksi[1,2]dioksepono-10-yl 4-morfolino-4-oksobutanoat 1, katalizör olarak EDCI varlığında artesunattan başlayarak %54 verimde sentezlendi. Piperidin ile aynı reaksiyon koşulu kullanıldığında, piperidin-artemisinin (2) % 46 verimde izole edildi. Artesunatın EDCI/DMAP varlığında 1-(4-metoksibenzil) piperazin ile reaksiyona girmesine izin verilirse, istenen karşılık gelen bileşik (3) oluşur (% 47 verim). Etil piperazin-1-karboksilat reaksiyona girdiğinde, % 93 verim ile bileşik (4) elde edildi. 5 ve 6 bileşiklerinin oluşumu için 1-(4-klorobenzil)piperazin ve 1-(4-florobenzil)piperazin artesunat ile reaksiyona sokuldu, sırasıyla 5 nolu % 97 ve 6 nolu % 96 verimler ile sentezlenmiştir (Şek. 4.1). Artemisinin hibrid moleküllerinin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları, literatürle karşılaştırıldığında karakteristik zirvelere sahiptir. Artemisinin karakteristik zirveleri bir çift olarak yaklaşık 5.3 ppm ve bir singlet olarak yaklaşık 5.7 ppm olarak görülebilir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumu, hibrit moleküllerimizin karbonil (C=O) pikleri tanımlanması için çok önemlidir. Bir esterin karbonil zirvesi ve bir amidin karbonil zirveleri vardır. Bu karbonil zirveleri, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 172 ppm ve 169 ppm civarında kaydırılır. Olası reaksiyon mekanizması Şekil 4.2'te verilmiştir.



Şekil 4.1. Artemisinin-piperazin, artemisinin-piperidin ve artemisinin-morfolin türevlerinin sentezi.



Şekil 4.2. Artemisinin melez molekülleri için olası reaksiyon mekanizması.

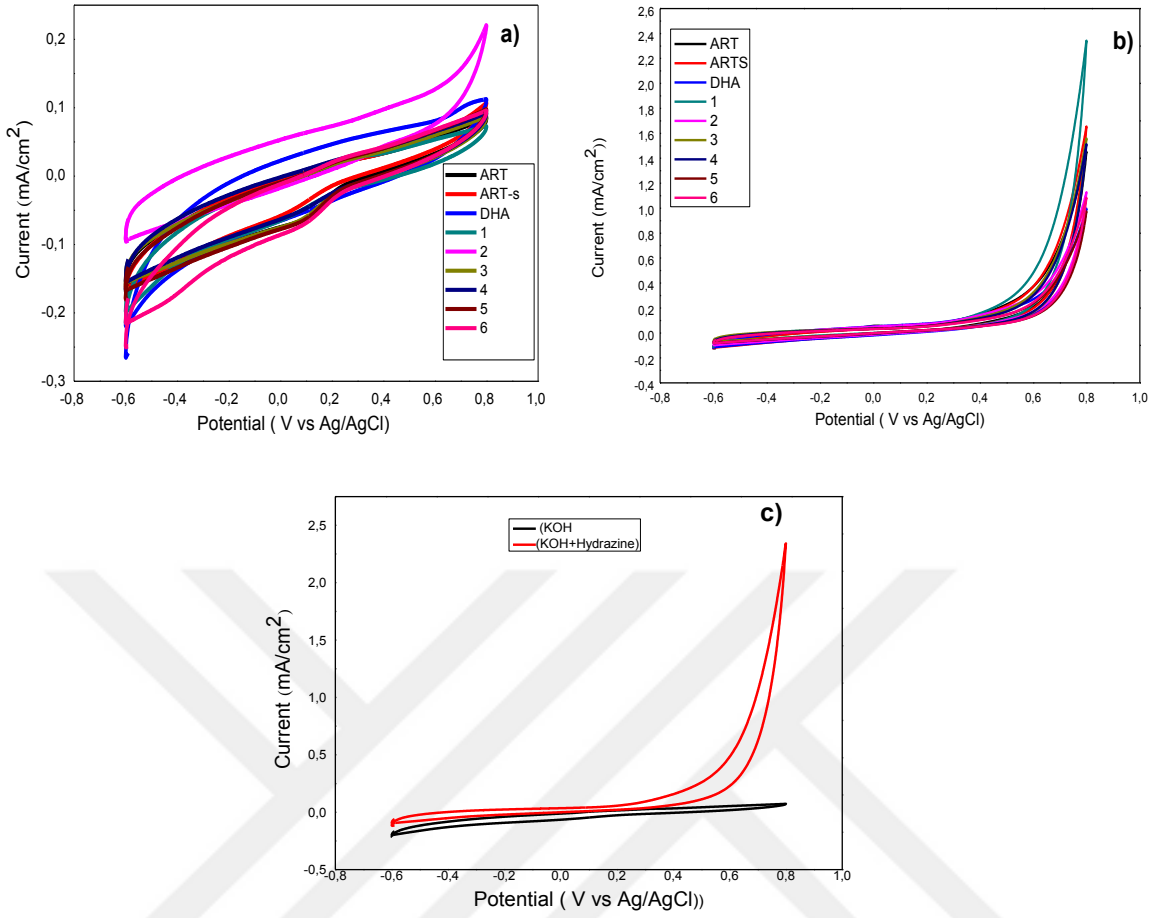
## 4.2. Elektrokimyasal Değerlendirme

DHA, Artemisinin-ART, Artesunate-ARTS, Hibrit 1, Hibrit 2, Hibrit 3, Hibrit 4, Hibrit 5 ve Hibrit 6 katalizörlerinin hidrazin elektrooksidasyon performansları CV analizi ile incelendi. 1 M KOH çözeltisinde CV ölçümleri ve 1 M KOH + 0.5 M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> çözeltisinde verilir. CV sonuçlarından elde edilen DHA, ART, ARTS, 1 2, 3, 4, 5 ve 6 artemisinin bazlı katalizörlerin hidrazin elektrooksidasyonuna yönelik spesifik aktivitesi Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Tablo 4.1'de verilen parametreler, 1 M KOH çözeltisinde alınan toplam potansiyeldeki akım değeridir; toplam 0.5 M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> alınan toplam akım değerini gösterirken, normal akım değeri 1 M KOH ve 0.5 M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> alınan akım

arasındaki farkı gösterir. Başlangıç potansiyeli, potansiyel kullanılarak bulunur. Başlangıç potansiyeli ne kadar düşük olursa, oksidasyon o kadar hızlı olur. Sentezlenen moleküller karşılaştırıldığında en yüksek performans artemisinin bazlı katalizör hidrazin elektrooksidasyonunda  $2.28 \text{ mA/cm}^2$  ile hibrit 1 katalizör olarak gösterilirken, en düşük performans ART'den elde edilmiştir (Tablo 4.1). Bu sonuçlar, hibrit 1'in hidrazin elektrooksidasyonu için umut verici bir artemisinin bazlı katalizör olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.1 Artemisinin bazlı katalizörlerin hidrazin elektrooksidasyon özellikleri

<b>Katalizör</b>	<b>Toplam KOH Akımı(<math>\text{mA/cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Toplam Hidrazin Akımı (<math>\text{mA/cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Normal Akım, (<math>\text{mA/cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Başlangıç Potansiyeli (V)</b>
<b>DHA</b>	0.10	0.98	0.88	-0.55
<b>ART</b>	1.43	1.45	0.02	-0.56
<b>ARTS</b>	0.10	1.64	1.54	-0.53
<b>1</b>	0.07	2.35	2.28	-0.51
<b>2</b>	0.21	1.11	0.90	-0.48
<b>3</b>	0.08	1.55	1.47	-0.47
<b>4</b>	0.09	1.48	1.39	-0.44
<b>5</b>	0.09	0.96	0.87	-0.45
<b>6</b>	0.09	1.05	0.96	-0.42



Şekil 4.3. Artemisininin bazı katalizörlerin CV sonuçları a) 1 M KOH ve b) 1 M KOH + 0.5 M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, c) 50 mV s<sup>-1</sup> katalizör tarama hızında 1 M KOH ve 1 M KOH + 0.5 M Hidrazin karşılaştırıldığında.

### (1) Katalizör üzerinde hidrazin elektrooksidasyonu için CCD

Hidrazin elektrooksidasyonu için spesifik aktivite ile bağımsız değişkenler arasında RSM kullanılarak matematiksel bir model kurulmuş ve parametrelerin ikili etkileşimleri incelenmiştir. Model yanıtı olarak, hidrazin elektrooksidasyonu için spesifik aktiviteler, değişen konsantrasyonlarda KOH ( $M_{\text{KOH}}$ ,  $X_1$ ) ve hidrazin ( $M_{\text{Hyd}}$ ,  $X_2$ ) çözeltisinde döngüsel voltametri kullanılarak belirlendi. Üçüncü bağımsız parametre, camsı karbon elektrota ( $V_c$ ,  $X_3$ ) aktarılan katalizör mürekkebinin hacmi olarak belirlendi. Model yanıtının maksimum değeri için, bağımsız değişkenler  $X_1$ ,  $X_2$  ve  $X_3$ , merkezi kompozit tasarım (CCD) yöntemi ile optimize edilmiştir. Deney sayısı  $k+2k+6$  formülüne göre belirlenirken,  $k$  bağımsız değişken sayısını temsil etmektedir. Bağımsız değişkenlerin kodları, limit değerleri ve parametrelerin seviyeleri Tablo 1'de,

deney listesi ise Tablo 2'de gösterilmiştir. Bağımsız değişkenler ( $X_1$ ,  $X_2$  ve  $X_3$ ) ile ikinci dereceden denklem kurulmuştur ve Denklem 1'e göre yanıt değeri.

$$\hat{y}_n = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (4.1)$$

Burada  $y$ ,  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  ve  $\beta_{ij}$  sırasıyla tahmin edilen yanıt değeri, kesişme katsayısı, doğrusal terimler, kareli terimler ve etkileşim terimleridir.

Çizelge 4.1. Hidrazin elektrooksidasyonu için tasarım parametrelerinin düzeyi

Bağımsız Değişkenler	Kodlar	Birimler	Düzeyler (-1, 0, ve 1)		
KOH konsantrasyonu ( $M_{KOH}$ )	$X_1$	mg/L	0.2	2.1	4
Hidrazin konsantrasyonu ( $M_{Hyd}$ )	$X_2$	mg/L	0.2	1.6	3
Katalizör mürekkebi hacmi ( $V_c$ )	$X_3$	$\mu$ L	0.5	3.25	6

Çizelge 4.2. Hidrazin elektrooksidasyonu Hyb-1 için bağımsız değişkenler için CCD

Run	$M_{\text{KOH}}, X_1$ (mg/L)	$M_{\text{Hyd}}, X_2$ (mg/L)	$V_c, X_3$ ( $\mu\text{L}$ )	Spesific Activity (mA/cm <sup>2</sup> )
1	0.20	0.20	0.50	2.1939
2	4.00	3.00	6.00	3.8499
3	0.20	3.00	0.50	0.8039
4	0.20	3.00	0.50	0.8039
5	4.00	1.60	3.25	0.5633
6	2.10	1.60	3.25	1.8225
7	2.10	1.60	0.50	0.4091
8	4.00	0.20	6.00	0.8478
9	2.10	3.00	3.25	0.3665
10	0.20	1.60	3.25	0.5751
11	2.10	1.60	3.25	0.9202
12	2.10	1.60	3.25	0.5208
13	2.10	1.60	3.25	0.9051
14	4.00	0.20	0.50	0.2328
15	2.10	0.20	3.25	0.2267
16	0.20	3.00	6.00	2.0523
17	2.10	1.60	3.25	0.6765
18	2.10	1.60	3.25	0.7346
19	2.10	1.60	6.00	0.3411
20	4.00	3.00	0.50	2.1089

Melez üzerinde hidrazin elektrooksidasyonu için optimum  $M_{\text{KOH}}$ ,  $M_{\text{Hyd}}$  ve  $V_c$  değerlerinin elde edilmesi için toplam 20 set deney yapılmıştır. 20 deney setinden 5'i deney hatalarını belirlemek için aynı noktalarda, kalan 15 set ise farklı noktalarda gerçekleştirilmiştir. Design Expert 7.0 yazılımı tarafından belirlenen noktalarda hibrit 1 üzerinde hidrazin elektrooksidasyonu için spesifik aktivite değerleri siklik voltametri ile elde edilmiştir. Hidrazinin hybrid 1 ile elektrooksidasyonu için yazılım tarafından önerilen ikinci dereceden denklemler, kodlanmış ve gerçek değerler açısından Eşitlik 2 ve Eşitlik 3'te verilmiştir.

## Specific Activity for Hydrazine Electrooxidation

$$\begin{aligned}
&= +0.58 - 0.039 * X_1 + 0.33 * X_2 + 0.37 * X_3 + 0.82 * X_1 * X_2 \\
&\quad + 0.12 * X_1 * X_3 + 0.28 * X_2 * X_3 + 0.52 * X_1^2 \\
&\quad + 0.25 * X_2^2 + 0.33 \\
&\quad * X_3^2
\end{aligned} \tag{4.2}$$

## Specific Activity for Hydrazine Electrooxidation

$$\begin{aligned}
&= +2.78565 - 1.19445 * M_{\text{KOH}} - 1.05108 * M_{\text{Hyd}} - 0.30810 * V_c \\
&\quad + 0.30919 * M_{\text{KOH}} * M_{\text{Hyd}} + 0.022435 * M_{\text{KOH}} * V_c \\
&\quad + 0.071578 * M_{\text{Hyd}} * V_c + 0.14441 * M_{\text{KOH}}^2 \\
&\quad + 0.12689 * M_{\text{Hyd}}^2 + 0.043267 * V_c^2
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Design Expert 7.0 tarafından önerilen modelin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (ANOVA) ile ortaya konmuş ve Tablo 4.2'te verilmiştir. Önerilen modelin regresyon katsayısı 0.76 olarak bulunmuştur, bu da tüm varyasyonların %24'ünün önerilen model tarafından tahmin edilemediğini göstermektedir. Varyans analizinden önerilen modelin p-değeri 0.0333 olarak belirlenmiştir ve 0.05'ten küçük olduğu için ikinci dereceden model %95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlıdır.  $X_2$  ve  $X_3$  model terimlerinin p değerleri 0.05'ten büyük olduğundan, istatistiksel olarak önemsizdir, ancak 0.1'e yakın, bu terimlerin modelin öngörücü yeteneğine olumlu bir katkı sağladığını gösterir. İkili etkileşimler arasındaki  $X_1X_2$  teriminin p-değeri 0.05'ten azdır ve istatistiksel olarak anlamlıdır. Diğer model terimleri istatistiksel olarak önemsiz olmasına rağmen, tahmine olumlu katkılarından dolayı modelden çıkarılmamıştır. Modelin uyum testi eksikliğinin p değeri 0.1299'dur ve model değerlerinin ve deneysel verilerin iyi bir uyum içinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca modelin 3.45 F değerine sahip olması da bu önermeyi desteklemektedir. Model uygunluğu da yeterli hassasiyetle doğrulandı. Önerilen ikinci dereceden modelin yeterli hassasiyeti 7.151 olarak belirlenmiştir ve 4'ten büyük yeterli hassasiyet değerleri, önerilen modelin tasarım sınırları içinde doğru tahminlerde bulunabileceğini göstermektedir.

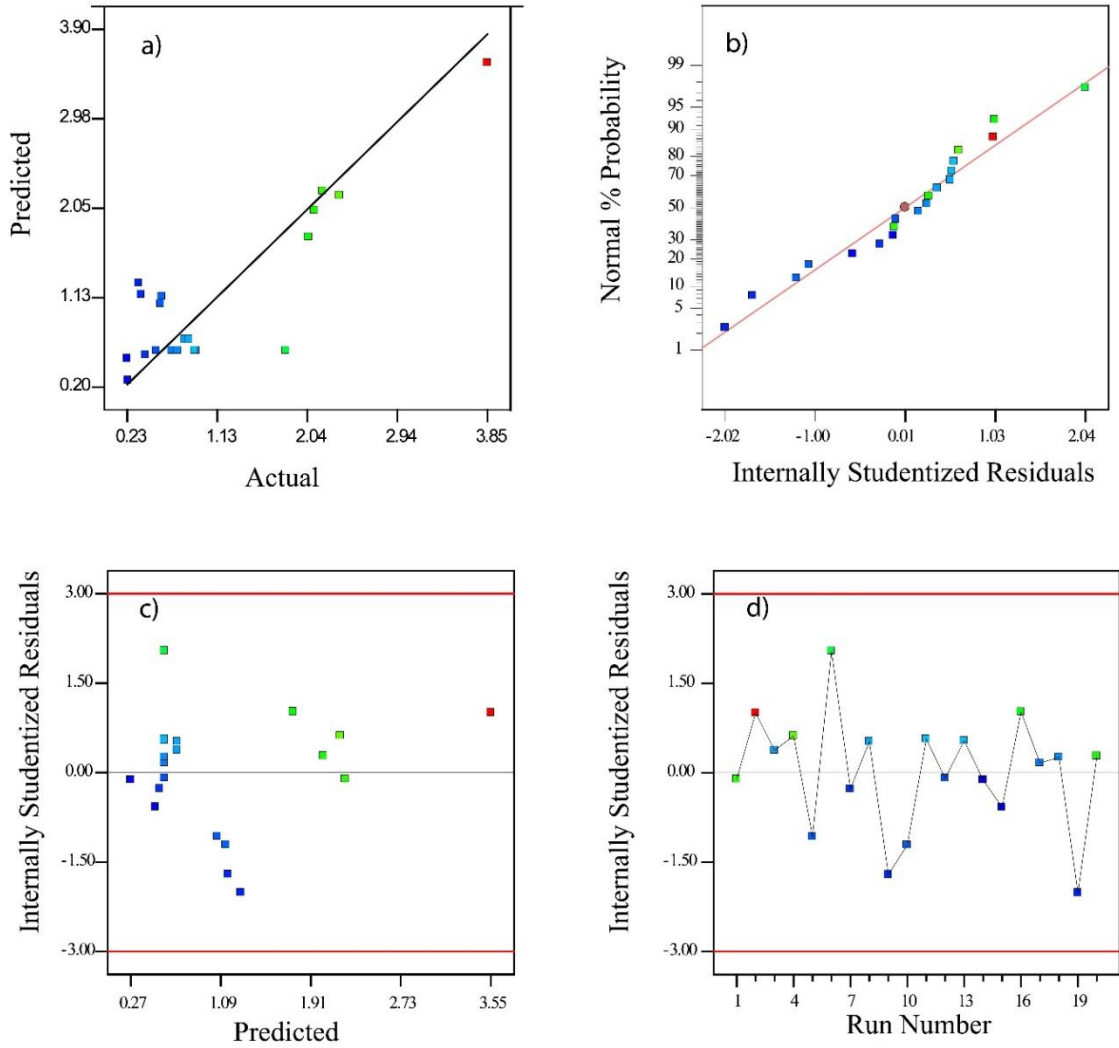
Çizelge 4.3. Hibrit 1'de hidrazin elektrooksidasyonu için varyans analizi

Kaynak	Karelerin Toplamı	Df	Ortalama Kare	F Değeri	p- değeri Prob>F	
Model	13.11	9	1.46	3.45	0.0333	önemli
X <sub>1</sub>	0.015	1	0.015	0.035	0.8546	
X <sub>2</sub>	1.10	1	1.10	2.61	0.1374	
X <sub>3</sub>	1.37	1	1.37	3.26	0.1013	
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	5.41	1	5.41	12.83	0.0050	
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	0.11	1	0.11	0.26	0.6208	
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0.61	1	0.61	1.44	0.2578	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0.75	1	0.75	1.77	0.2127	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0.17	1	0.17	0.40	0.5397	
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	0.29	1	0.29	0.70	0.4230	
Artık	4.22	10	0.42			
Uyum eksikliği	3.15	5	0.63	2.95	0.1299	önemli değil
Saf Hata	1.07	5	0.21			
Toplam	17.33	19				

Renk

Modelin uyumunu test etmek için gerçek olarak tahmin edilen ve dahili olarak artık kalıntı grafikler kullanılmış ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4a'da model değerleri ile gerçek değerler karşılaştırılmıştır. Deney noktalarının çoğu, bazı aykırı değerler hariç diyagonalin etrafına dağılmıştır (6, 9 ve 19). Model değerlerinin ve gerçek değerlerin yakınlığı, önerilen modelin hibrit 1'de hidrazin elektrooksidasyonu için uygunluğunu doğrulamaktadır. Hidrazin elektrooksidasyonu için kalıntıların normal olasılık dağılımları Şekil 4.4-b'de gösterilmiştir. Kalıntılar, köşegen etrafında rastgele bir dağılım gösterdi ve bu da veri kümesinin normal olarak dağıtıldığını gösteriyordu. Şekil 4.4-c, hibrit 1'de hidrazin elektrooksidasyonu için dahili olarak öğrencileştirilmiş kalıntı ve tahmin edilen değerleri göstermektedir. Öğrencileştirilmiş veriler teorik +3 ve -3 sınırları arasında dağıtılarak elde edilen verilerin aykırı değerler olmadığını

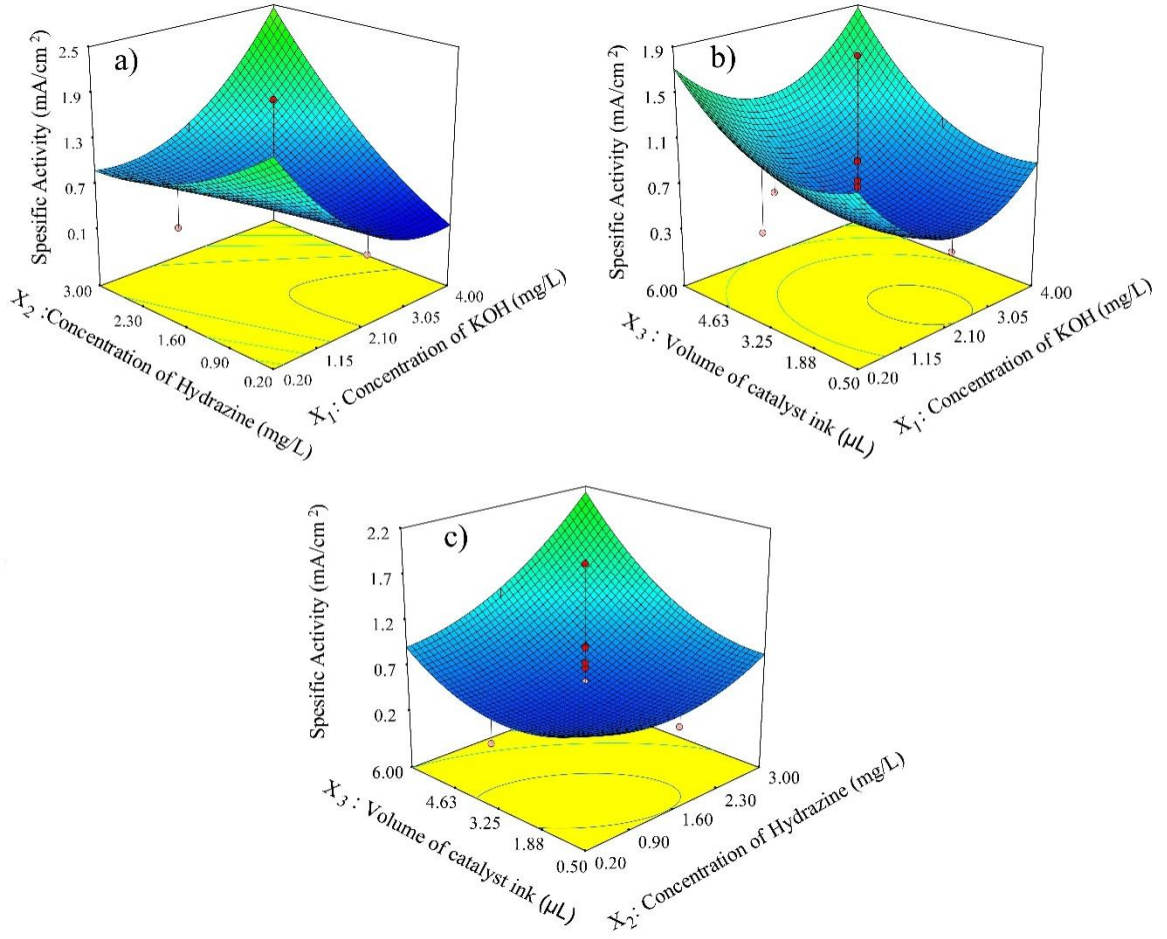
göstermiştir. Ek olarak, Şekil 4.4b ve 4.4c'den verilerin uygun olduğu ve belirli aktivite değerlerinin matematiksel dönüşümünün gerekli olmadığı sonucuna varılmıştır. Şekil 4.4d, kalıntıların deneysel sayılara karşı dağılımını göstermektedir. Şekil 5d'den görülebileceği gibi, artıklar rastgele dağılmış ve deney noktalarının dağılımında tekrarlayan bir eğilim tespit edilmemiştir, bu da  $V_c$ ,  $M_{KOH}$  ve  $M_{Hyd}$ 'nin spesifik aktivite üzerindeki etkilerinin zamandan bağımsız olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. Modelin uygunluğunu test etmek için gerçek olarak tahmin edilen ve dahili olarak öğrencileştirilmiş artık grafikler kullanılmıştır.

$M_{KOH}$ ,  $M_{Hyd}$  ve  $V_c$  gibi bağımsız değişkenlerin hibrid (1) üzerindeki hidrazin elektrooksidasyonu için spesifik aktiviteye karşı yanıt yüzey grafikleri Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 4.5-a'da görülebileceği gibi,  $M_{KOH}$  değeri 0.2 mg/L'den 2.1 mg/L'ye

yükseldiğinde, spesifik aktivite  $1.137 \text{ mA/cm}^2$ 'den  $0.521 \text{ mA/cm}^2$ 'ye düşmüş ve  $M_{\text{KOH}}$ 'un  $4 \text{ mg/L}$ 'ye yükselmesiyle spesifik aktivite  $1.4339 \text{ mA/cm}^2$ 'ye yükselmiştir. Destekleyici elektrolit olarak KOH kullanıldı ve tasarım sonuçlarından destekleyici elektrolitin  $0.2 \text{ mg/L}$   $M_{\text{KOH}}$ 'a kadar yeterli iyon sağlayamadığı sonucuna varıldı. Ek olarak,  $2.1 \text{ mg/L}$   $M_{\text{KOH}}$  ve  $3.25 \text{ } \mu\text{L}$   $V_c$ 'de, hidrazin elektrooksidasyonu için spesifik aktivite,  $M_{\text{Hyd}}$ 'nin  $0.2 \text{ mg/L}$ 'den  $3 \text{ mg/L}$ 'ye yükselmesiyle  $0.494$ 'ten  $1.158 \text{ mg/L}$ 'ye yükselmiştir (Şekil 4.5-b). Spesifik aktivitedeki artış, Hibrit 1 yüzeyinde adsorbe edilen hidrazin moleküllerinin sayısındaki artışa bağlanmıştır. Şekil 6c'de görülebileceği gibi,  $2.1 \text{ mg/L}$  KOH ve  $1.6 \text{ mg/L}$  hidrazinden oluşan çözeltide  $V_c$  değeri  $0.5 \text{ } \mu\text{L}$ 'den  $6 \text{ } \mu\text{L}$ 'ye yükseldiğinden, spesifik aktivite  $0.534$ 'ten  $1.275 \text{ mA/cm}^2$ 'ye keskin bir şekilde artmıştır. Bu, yüzeye bağlı hidrazin moleküllerinin sayısındaki artışa ve GCE yüzeyine aktarılan hibrit-1 miktarındaki artışa bağlandı.



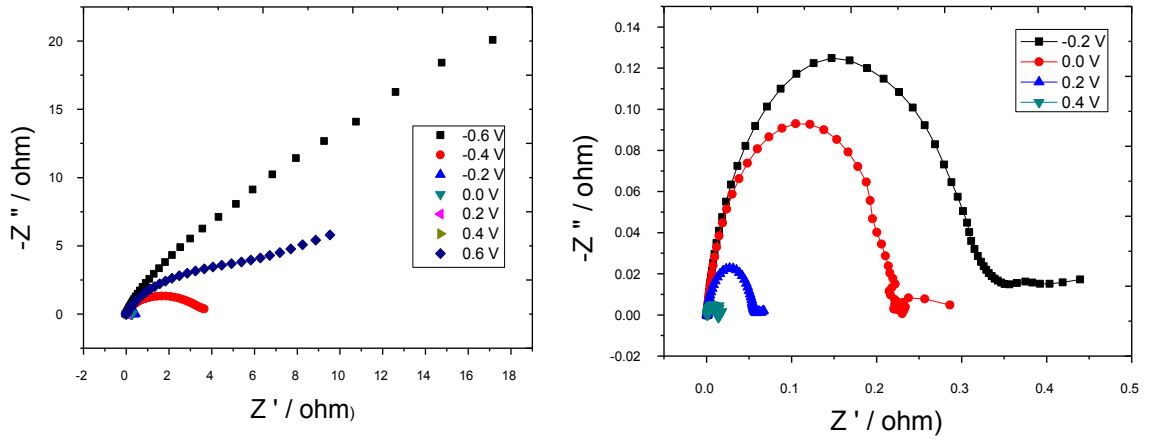
Şekil 4.5. a)  $M_{\text{KOH}}$  b)  $M_{\text{Hyd}}$  ve c)  $V_c$ 'ye karşı hibrid üzerinde hidrazin elektrooksidasyonu için spesifik aktivite (1).

Hibrit l'de hidrazin elektrooksidasyonuna yönelik maksimum spesifik aktivite için optimum  $M_{\text{KOH}}$ ,  $M_{\text{Hyd}}$  ve  $V_c$  değerleri, Design Expert 7.0'daki sayısal optimizasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.  $M_{\text{KOH}}$ ,  $M_{\text{Hyd}}$  ve  $V_c$  parametreleri Tablo 4.3'te maksimum ve minimum değerleri arasında optimize edilmiş ve Design Expert 7.0 yazılımı ile sayısal optimizasyon sonucunda önerilen çözümler Tablo 4'te özetlenmiştir. Bu çözümler arasında, arzu edilebilirlik değeri 0.833 olan 1 numaralı sayısal çözüm önerisi, hidrazin elektrooksidasyonu için optimum noktalar olarak belirlenmiştir (1).  $M_{\text{KOH}}$ ,  $M_{\text{Hyd}}$  ve  $V_c$  için optimum değerler sırasıyla 4 mg/L, 3 mg/L ve 6 µL olarak belirlenirken, hidrazin elektrooksidasyonu için spesifik aktivite bu koşullar altında 3.55324 mA/cm<sup>2</sup> olarak tahmin edilmiştir.

Çizelge 4.4. CCD ile optimum koşullar

Çözüm Numarası	M <sub>KOH</sub> (mg/L)	M <sub>Hyd</sub> (mg/L)	V <sub>c</sub> (µL)	Özgül Aktivite (mA/cm <sup>2</sup> )	Cazibe
1	4.00	3.00	6.00	3.55324	0.833
2	4.00	2.99	6.00	3.53335	0.825
3	3.96	3.00	5.97	3.5024	0.814
4	3.91	3.00	6.00	3.46048	0.798
5	4.00	2.83	6.00	3.31695	0.744
6	3.66	3.00	6.00	3.22131	0.708
7	4.00	2.38	6.00	2.74377	0.530
8	0.20	0.22	0.50	2.20493	0.328
9	0.23	0.20	0.50	2.18912	0.322
10	0.20	0.20	6.00	2.18063	0.319

RSM optimizasyonuna göre deneysel parametreler 4 M KOH + 3 M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> olarak elde edilmiştir. Bu optimum koşullarda EIS ölçümleri elde edildi. Hidrazin elektrooksidasyonuna karşı en iyi direnci belirlemek için, -0.6~0.8 V aralığında farklı potansiyelerde EIS ölçümleri yapıldı ve Nyquist grafikleri kullanıldı. Bu grafikler genellikle dairenin çapı azaldıkça yük transfer direncinin arttığı yarım daireler olarak bilinir. Yük transfer direnci (R<sub>ct</sub>) yarım dairenin çapı ile ilişkilidir, çünkü çap azaldıkça R<sub>ct</sub> azalır ve böylece katalitik aktivite artar. Şekil 7'de görüldüğü gibi, 0.4 V potansiyelinde alınan Nyquist grafiği en iyi elektrokimyasal direnci göstermiştir. Bu sonuç, 1 katalizörün hidrazin elektrooksidasyon reaksiyonunda en yüksek aktiviteye sahip olduğunu gösterir.



Şekil 4.6. Farklı potansiyelerde hibrit 1 katalizörün EIS ölçümlerinden türetilen Nyquist grafikleri.

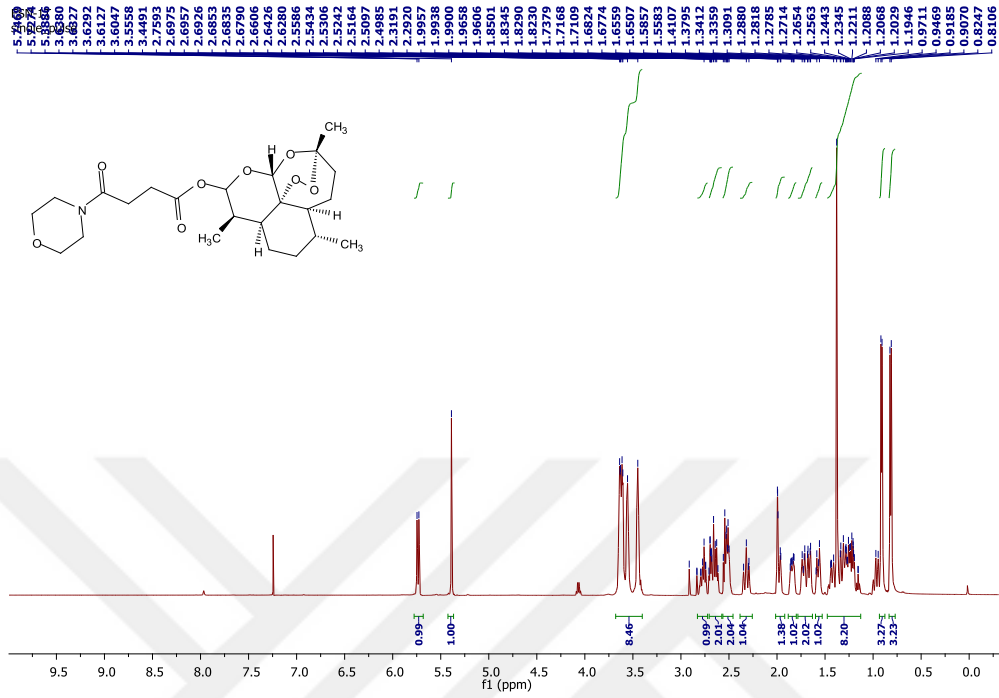


## 5. SONUÇ

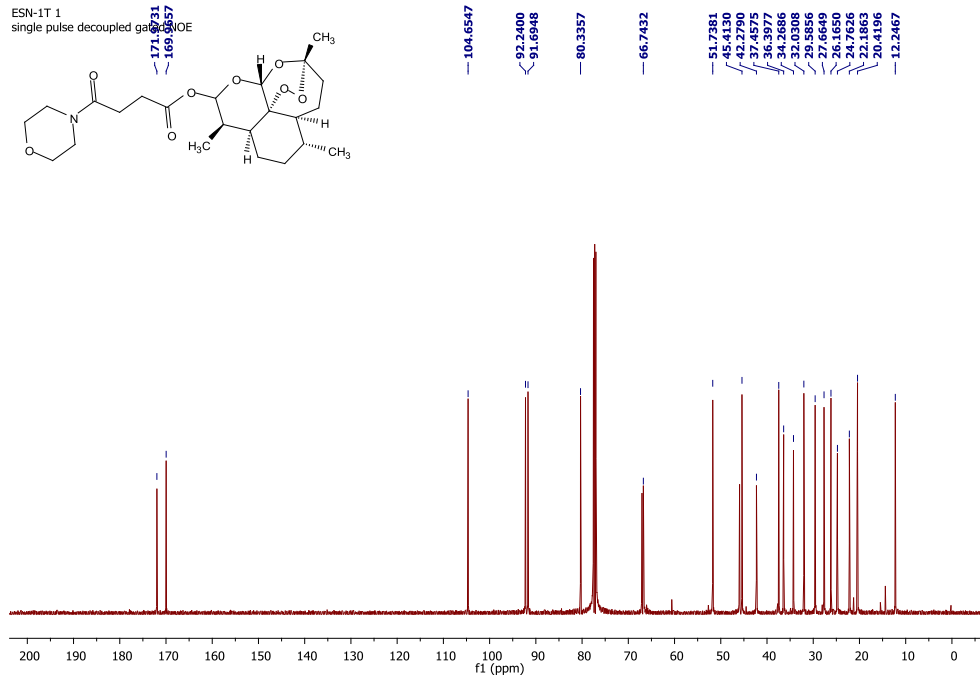
Bu çalışmada, yeni artemisinin melez molekülleri (1-6) Steglich esterifikasyon reaksiyonu ile sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. İzole ürünlerin verimi % 46 ile % 97 arasında değişmektedir. Karakterizasyondan sonra CV ve EIS kullanılarak 1 M KOH + 0.5 M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> solüsyonunda yeni (1-6) artemisinin bazlı katalizörler ile artemisinin, dihidroartemisinin, artesunatin hidrazin elektrooksidasyon ölçümleri yapıldı. Ayrıca elektrot hazırlama için optimum koşullar Tepki Yüzeyi Metodolojisi (RSM) ile araştırılmıştır. Hibrit 1'de hidrazin elektrooksidasyonuna yönelik maksimum spesifik aktivite için optimum M<sub>KOH</sub>, M<sub>Hyd</sub> ve V<sub>c</sub> değerleri, Design Expert 7.0'daki sayısal optimizasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. M<sub>KOH</sub>, M<sub>Hyd</sub> ve V<sub>c</sub> parametreleri maksimum ve minimum değerleri arasında optimize edilmiş ve Design Expert 7.0 yazılımı ile sayısal optimizasyon sonucunda önerilen çözümler yapıldı. Bu çözümler arasında, arzu edilebilirlik değeri 0.833 olan 1 numaralı sayısal çözüm önerisi, hidrazin elektrooksidasyonu için optimum noktalar olarak belirlenmiştir (1). M<sub>KOH</sub>, M<sub>hyd</sub> ve V<sub>c</sub> için optimum değerler sırasıyla 4 mg/L, 3 mg/L ve 6 µL olarak belirlenirken, hidrazin elektrooksidasyonu için spesifik aktivite bu koşullar altında 3.55324 mA/cm<sup>2</sup> olarak tahmin edilmiştir. En yüksek performans, hidrazin elektrooksidasyonuna 2.28 mA/cm<sup>2</sup> olarak hibrit (1) katalizörler tarafından elde edilmiştir. Sonuç olarak, artemisinin bazlı hibrit moleküller, doğrudan hidrazin yakıt hücresi için alternatif bir anot katalizörü olabilir.



# EKLER



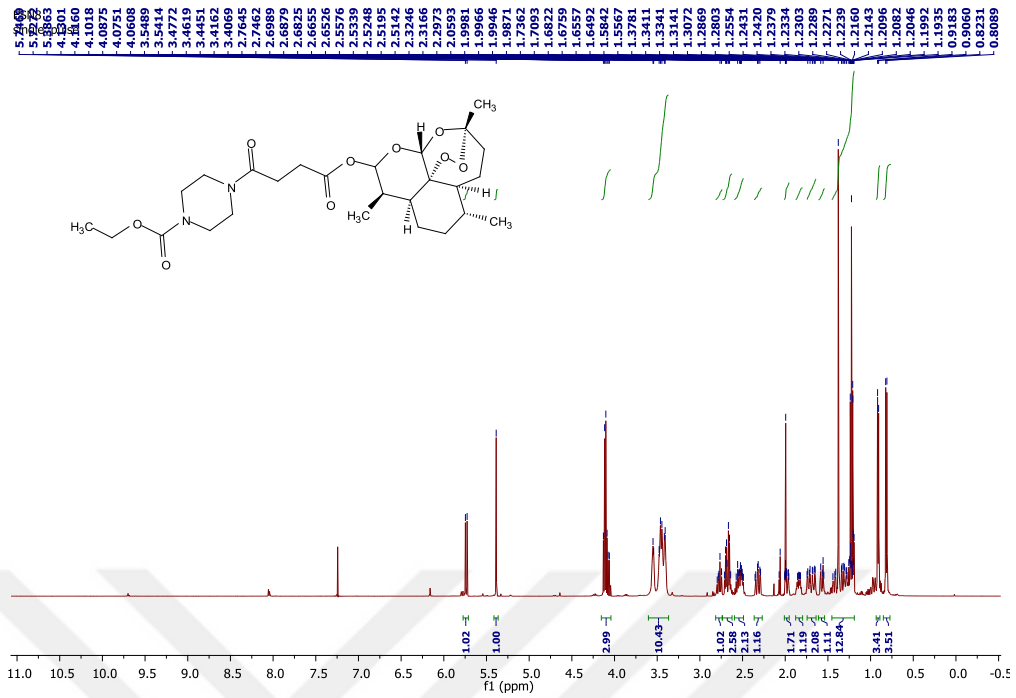
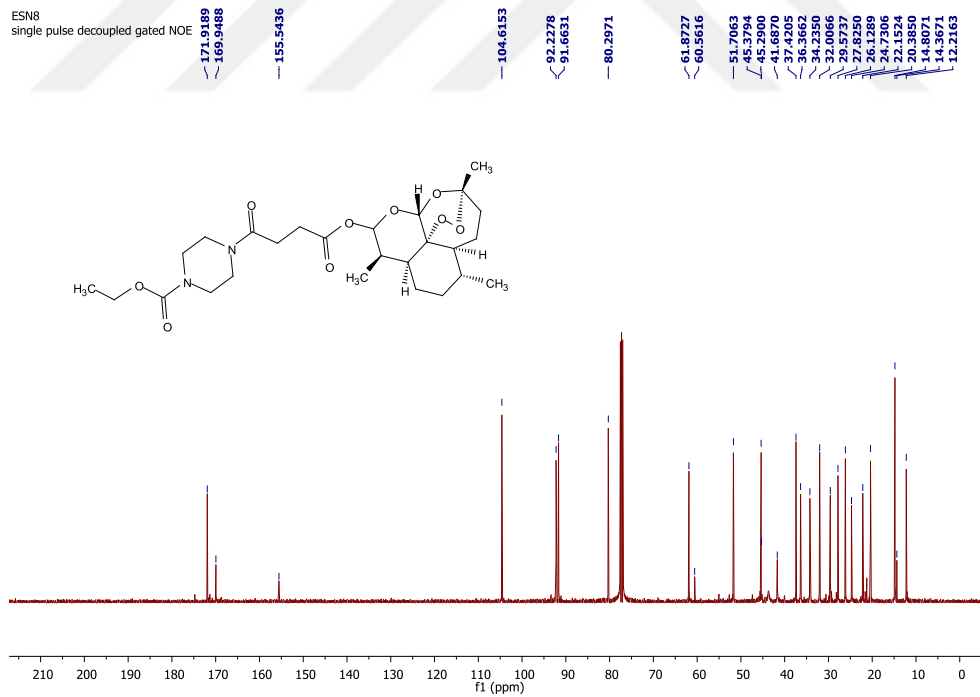
Ek 1. 1 No'lu bileşğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu.



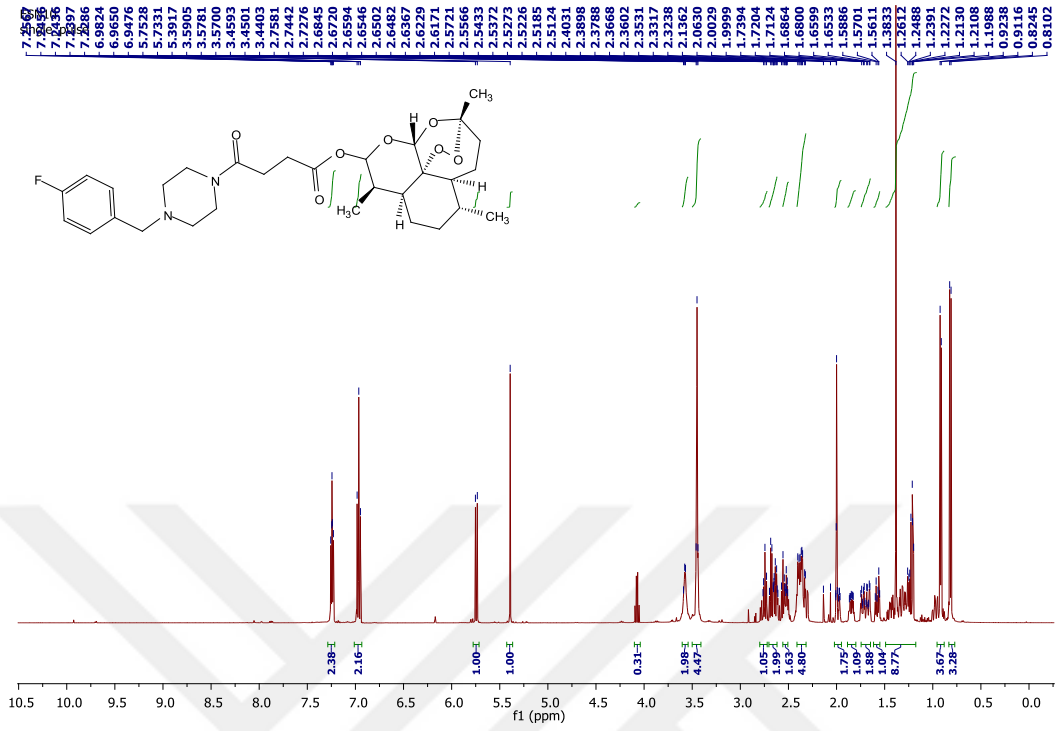
Ek 2. 1 No'lu bileşğin <sup>13</sup>C <sup>1</sup>H NMR spektrumu.



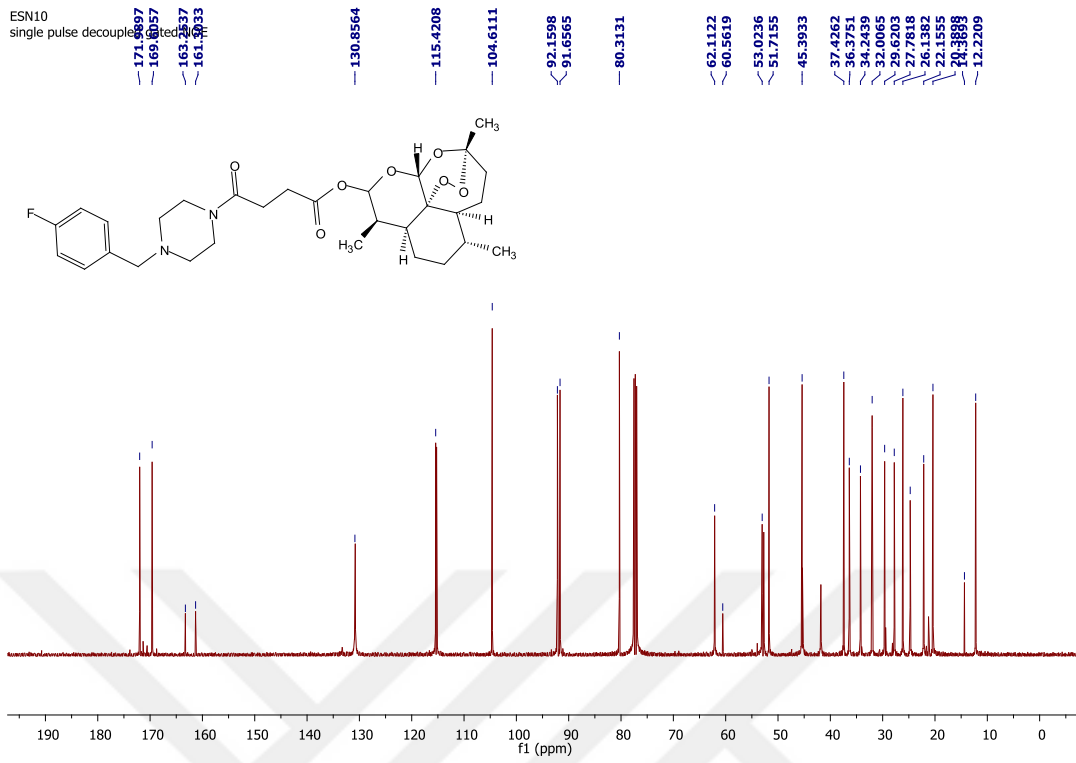


Ek 7. 1 No'lu bileşğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.Ek 8. 4 No'lu bileşğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.





Ek 11. 6 No'lu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



Ek 12. 6 No'lu bileşğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.

## KAYNAKLAR

- Aftab, T., Jorge, F. S., Ferreira M., Masroor, A. K., Naeem, M., 2014. *Artemisia annua -Pharmacology and Biotechnology*. 1. Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 292.
- Aggarwal, A., Singh, H., Kumar, P., ve Singh, M., 2008. Optimizing power consumption for CNC turned parts using response surface methodology and Taguchi's technique-a comparative analysis. *Journal of materials processing technology*. **200** (1-3), 373-384.
- Akhairi, M. A. F., Kamarudin, S. K., 2016. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*. **41**: 4214-4228.
- Andújar, J. M., Segura, F., 2009. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **13**: 2309-2322.
- Askaripour, H., 2019. Effect of operating conditions on the performance of a PEM fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. **144**: 1-10.
- Aslan, N., Yamak, T., 2006. Türkiye'nin Enerji Sorununun Alternatif Enerji Kaynakları Açısından Değerlendirilmesi. *Marmara Üniversitesi İ.İ.B.F. Dergisi*. 53-75.
- Asveld, E. W. H., Kellogg, R. M., 1980. Formation of 1, 2-dioxetanes and probable trapping of an intermediate in the reactions of some enol ethers with singlet oxygen. *Journal of the American Chemical Society*. **102** (10), 3644-3646.
- Ayvaz, B., 2018, **Türkiye'nin Enerji İhtiyacı ve Bu İhtiyacın Giderilmesinde Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Önemi**, Yüksek Lisans Tezi, KÜ, SOSYAL Bilimler Enstitüsü, KARS.
- Bagotsky, V.S., 2012, **Fule cells—problems and solutions**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons; 406.
- Bambagioni, V., Bevilacqua, M., Bianchini, C., Filippi, J., Marchionni, A., Vizza, F., Wang, L., Shen, P., 2010. Ethylene glycol electrooxidation on smooth and nanostructured Pd electrodes in alkaline media. *Fuel Cells*. **10**: 582-590.
- Beyhan, S., 2010. **Synthesis And Characterization of Nanoparticles For Ethanol Oxidation in Direct Ethanol Fuel Cell (Defc)**, The Degree of Doctor, ITU, Institute Of Science And Technology, İstanbul.
- Beyribey, D. B., 2012. **Advanced Electrode/Electrolyte Materials For Low and Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells**, The Degree of Doctor, YTU, Chemical Engineering, Natural and Applied Sciences, İstanbul.
- Bhosale, A. C., Suseendiran, S. R., Ramya, R., Choudhury, S. R., Rengaswamy, R., 2020. **Phosphoric Acid Fuel Cells, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences** (Editör: A. Bhosale). Elsevier, Cambridge.
- Birkan, M., 2021, **Fotovoltaik Sistemler İçin Yüksek Kazançlı da-da Dönüştürücü Tasarımı**, Yüksek Lisans Tezi, BÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Batman.
- Boudghene, S.A., Traversa E., 2002. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **6**: 297–306.
- Brandon, N.P., Parkes, M.A., 2016. Fuel Cells: Materials. Current as of 5 February 2017. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering** (Editör: N.P. Brandon). Elsevier, Cambridge. 1-6.
- Breeze, P., 2017. Direct Methanol Fuel Cell, Chapter 8. **Fuel Cells** (Editör: P. Breeze). Academic Press, Cambridge. 75-82.

- Burhan, H., Cellat, K., Yılmaz, G., Şen, F., 2021. Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs), Chapter 3. **Direct Liquid Fuel Cells** (Editör: R.G. Akay, A. Bayrakçeken). Academic Press, Cambridge. 71-94.
- Cafferata, L.F.R., Gatti, W.O., Mijailosky, S., 2010. Secondary gaseous metabolites analyses of wild *Artemisia annua* L. *Mol Med Chem.* **21**: 48–52. (ISSN 1666–888X)
- Carrette, L., Friedrich, K.A., 2002. Fuel cells: principles, types, fuels and applications. *ChemPhysChem.* **1**: 162–93.
- Cassir, M., McPhail, S., Moreno, A., 2012. Strategies and new developments in the field of molten carbonates and high-temperature fuel cells in the carbon cycle. *International Journal of Hydrogen Energy.* **37**: 19345-19350.
- Çetin, E. B., 2019, **Innovative Catalyst Synthesis for Direct Alcohol Fuel Cells**. The Degree of Master of Science, DEU, İzmir.
- Cooper, R., Nicola, G., 2015. **Natural Products Chemistry: Sources, Separation and Structures**. 1st Edition. CRC Group, Taylor and Francis Group, Boca Raton London, 206.
- Corey, E. J., Suggs, J. W., 1975. Pyridinium chlorochromate. An efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds. *Tetrahedron letters.* **16** (31), 2647-2650.
- Dagle, R. A., Winkelman, A. D., Ramasamy, K. K., Lebarbier Dagle, V., Weber, R. S., 2020. Ethanol as a renewable building block for fuels and chemicals. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* **59**: 4843-4853.
- Daş, E., Ungan, H., Bayrakçeken, A., Fıçıcılar, B., 2021. Other Possible Fuels and Possible use of Blended Fuels in Fuel Cells, Chapter 12. **Direct Liquid Fuel Cells** (Editör: G. Akay, A. Yurtcan). Academic Press, Amsterdam. 249-273.
- Demarconay, L., Brimaud, S., Coutanceau, C., Léger, J.-M., 2007. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* **601**: 169-180.
- Deringöl, N., 2021. **Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Karşılaştırmalı Ekonomik Analizi**, Yüksek Lisans Tezi, FÜ, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Elazığ.
- Efferth, T., Dunstan, H., Sauerbrey, A., Miyachi, H., Chitambar, C.R., 2001. The anti-malarial artesunate is also active against cancer. *International Journal of Oncology.* **18** (4), 767-73.
- El-Olemyl, M. M., Al-Muhtadi F. J., Afifi, A. A., 1994. **Experimental Phytochemistry; A Laboratory Manual**. Department of Pharmacognosy, College of Pharmacy, King Saud University Press pp. 350-359.
- Er, Ö.F., 2017. **Güneş Pilleri İçin Tasarlanan Organik Malzemelerin Yeni Katalizörler İle Sentezi**. Yüksek Lisans Tezi, YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Erdem Koç, 2013. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu-Genel Değerlendirme, *Mühendis ve Makine Dergisi*. Cilt 54, Sayı 639, s.3.
- Er, O. F., Ulas, B., Ozok, O., Kivrak, A., ve Kivrak, H., 2021. Design of 2-(4-(2-pentylbenzo [b] thiophen-3-yl) benzylidene) malononitrile based remarkable organic catalyst towards hydrazine electrooxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* **888**, 115218.
- Fazlıoğlu, B., 2015. **Manganese and Vanadium Impregnated Anode Systems for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells**. The Degree of Master of Science, BU, Institute for Graduate Studies in Science and Engineering.

- Ferreira, J.F.S., Luthria, D.L., Sasaki, T., Heyerick, A., 2010. Flavonoids from *Artemisia annua* L. as antioxidants and their potential synergism with artemisinin against malaria and cancer. *Molecules*. **15**: 3135–3170.
- Fujiwara, N., Siroma, Z., Yamazaki, S.-i., Ioroi, T., Senoh, H., Yasuda, K., 2008. Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane. *Journal of Power Sources*. **185**: 621-626.
- Gouda, V., Sayed, S., 1973. Corrosion inhibition of steel by hydrazine. *Corrosion Science*. **13**: 647-652.
- Gülay, A., 2008. **Yenilenebilir Enerji Kaynakları Açısından Türkiye'nin Geleceği ve Avrupa Birliği ile Karşılaştırılması**. Yüksek Lisans Tezi, DEÜ, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Hagmoradi, N., 2021. **Precisely Controlled Synthesis of Reduced Graphene Oxide Supported Electrocatalysts For Pem Fuel Cells by Pulsed Photocatalytic Deposition**. The Degree of Doctor, SU, School of Engineering and Natural Sciences.
- Hanson, J.R., 2003. Natural Products: The Secondary Metabolite. *Cambridge: Royal Society of Chemistry*. 0-85404-490-6.
- Hasanov, M., 2019. Review of components and materials for proton exchange membrane unitized reversible fuel cells. *Faculty of Electrical Engineering and Information Technology*. **1**: 1-10.
- Hsu, E., Aftab, T., Ferreira, J. FS., Masroor, M., Khan, A., 2014. **Artemisia annua Pharmacology and Biotechnology**. Springer Heidelberg New York Dordrecht London, USA. 292.
- İnan, İ. Akbulut, İ., Aslan, E., 2018. Enerji Sorununun Çözümünde Yenilenemez ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Yeri ve Önemi. *Türk Dünyası Araştırmaları*. **120** (237), 11-40.
- James, R. H., 2003. **Natural Products: The secondary metabolites (Tutorial Chemistry Texts)**. 1st Edition, Royal Society of Chemistry, University of Sussex. 147.
- Joule, J. A., Mills, K., 2010. **Heterocyclic Chemistry**. Fifth Edition. John Wiley & Sons, United Kingdom. 720.
- Kan Kaynar, Nihal., 2020. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Güneş Enerjisinin Amasya İlindeki Potansiyeli. *Bilge International Journal of Science and Technology Research*. **4** (2), 48-54.
- Karamanav, M., 2007, **Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri**, Yüksek Lisans Tezi, SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Kelly, R. A., 2010. **Energy supply and renewable resources**. Infobase Publishing.
- Kim, S. K., Park, J. Y., Hwang, S. C., Lee, D. K., Lee, S. H., Han, M. H., & Rhee, Y.W., 2014. Radiolytic preparation of electrocatalysts with Pt-Co and Pt-Sn nanoparticles for a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Nanomaterials*. **15**.
- Koç ve ark., 2018. Derleme Makale, *Mühendis ve Makine*. cilt 59, sayı 692, s. 86-114.
- Koç, E., Kaya, K., 2015. Enerji Kaynakları-Yenilenebilir Enerji Durumu, *Mühendis ve Makine*, cilt 56, sayı 668, s. 36-47.
- Koç, E., Şenel, M. C., 2013. Dünyada ve Türkiye'de Enerji Durumu-Genel Değerlendirme. *Mühendis ve Makine*, cilt 54, sayı 639, s. 32-44.

- Lao, S. J., Qin, H. Y., Ye, L. Q., Liu, B. H., Li, Z. P., 2010. A development of direct hydrazine/hydrogen peroxide fuel cell. *Journal of Power Sources*. **195**: 4135-4138.
- Larminie J., Dicks A., 2003. **Fuel cell systems explained**. 2nd ed, Chichester: John Wiley & Sons; 433.
- Li, Y., 2012. Qinghaosu (artemisinin): Chemistry and pharmacology. *Acta Pharmacologica Sinica*. **33** (9), 1141–1146.
- Liu, F., Zhu, Z., Fan, J., Li, Q., Min, Y., Xu, Q., 2020. Ternary PdMoP nanoparticles anchored on boron–nitrogen functionalized CNTs for high-efficiency formic acid electrooxidation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **8**: 17587-17596.
- Liu, J., Lan, L., Li, R., Liu, X., Wu, C., 2016. Agglomerated Ag–Pd catalyst with performance for hydrogen generation from formic acid at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*. **41**: 951-958.
- Liu, X., Li, S., Liu, Y., Cao, Y., 2015. Formic acid: A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*. **36**: 1461-1475.
- Lucia, U., 2014. Overview on fuel cells. *Renewable Sustainable Energy Reviews*. **30**: 164-169.
- McLean, G.F., Niet, T., Prince-Richard, S., Djilali, N., 2002. An assessment of alkaline fuel cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy*. **27**: 507–526
- Mielenz, J. R., 2001. Ethanol production from biomass: technology and commercialization status. *Current Opinion in Microbiology*. **4**: 324-329.
- Miller, L. H., Su, X., 2011. Artemisinin: Discovery from the Chinese Herbal Garden. *Cell*, 146 (6), 855–858.
- Minh, N. Q., 2004. Solid oxide fuel cell technology-features and applications. *Solid State Ionics*. **174**: 271-277.
- Momma, T., Nara, H., Osaka, T., 2009. **Micro Hybrid Power System: Fuel Cells/Capacitors**. Chapter 1. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (Editör: J. Garche). Elsevier, Amsterdam. 1-12.
- Nagamoto, H., 2001. Fuel Cells: Electrochemical Reactions, Chapter 1. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology** (Editör: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssi re). Elsevier, Oxford. 3359-3367.
- Ng, D.S., Liao, W., Tan, W.S., Chan, T.K., Loh, X.Y., Wong, W.S., 2014. Anti-malarial drug artesunate protects against cigarette smoke-induced lung injury in mice. *Phytomedicine*. **21** (12), 1638-44.
- Ng , C., Natowitz, J., 2016. **Our energy future: resources, alternatives and the environment**. Second Edition, John Wiley & Sons, 529.
- Nomnqa, M., Ikhu-Omoregbe, D., Rabi, A., 2016. Parametric analysis of a high temperature pem fuel cell based microcogeneration system. *International Journal of Chemical Engineering*. **2016**: 4596251.
- Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T., Ohno, Y., 2003. Direct dimethyl ether synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*. **12**: 219-227.
-  zdemir, Y. 2018. **Cross-Linked Polybenzimidazole Membranes for High Temperature Pem Fuel Cells**, The Degree of Master Of Science, METU, Department of Polymer Science and Technology.

- Özok, Ö., 2021. **Artemisinin-Benzotiyofen Türevlerinin Sentezi, Antimikrobiyal, Antioksidan Etkinliği ve Sitotoksisite Aktivitelerinin Belirlenmesi**, Doktora Tezi. YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Öztürk, A., Akay, R. G., Erkan, S., Yurtcan, A. B., 2021. **Introduction to Fuel Cells**, Chapter 1. Direct Liquid Fuel Cells, (Editör: G. Akay, A. Bayrakçekenan), Academic Press, Amsterdam. 1-47.
- Öztürk, A., Akay, R. G., Erkan, S., Yurtcan, A. B., 2021. Introduction to Fuel Cells, Chapter 1. **Direct Liquid Fuel Cells**, (Editör: G. Akay, A. Bayrakçekenan). Academic Press, Amsterdam. 1-47.
- Pan, Z., Huang, B., An, L., 2019. Performance of a hybrid direct ethylene glycol fuel cell. *International Journal of Energy Research*. **43**: 2583-2591.
- Pereira, J., Falcão, D., Oliveira, V., Pinto, A., 2014. Performance of a passive direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. **256**: 14-19.
- Pozharskii, A. F., Soldatenkov, A. T., Katritzky, A. R., 2011. **Heterocycles in Life and Society**. Second Edition. John Wiley & Sons, 386.
- Qi, Z., He, C., Kaufman, A., 2002. Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*. **111**: 239-247.
- Rothgery, E. F., 2000. **Hydrazine and Its Derivatives**, in **Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, E.F. Rothgery, Editor., Wiley: New Jersey. p. 562-617.
- Sağır, İ.H., 2021, **Türkiye'de Enerji Üretiminde Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Yeri**, Yüksek Lisans Tezi, NEÜ, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Konya.
- Saleh, F. S., Easton, E. B., 2013. Determining electrochemically active surface area in PEM fuel cell electrodes with electrochemical impedance spectroscopy and its application to catalyst durability. *Electrochimica Acta*. **114**: 278-284.
- Schmid, G., Hofheinz, W., 1983. Total synthesis of qinghaosu. *Journal of the American Chemical Society*. **105** (3), 624-625.
- Scott A., 2012. Molten Carbonate Fuel Cells, Section 6. **Handbook of Climate Change Mitigation**, (Editör W.-Y. Chen, J. Seiner, T. Suzuki, M. Lackner). Springer US, New York, NY. 1657-1703.
- Scott, K., Xing, L., 2012. Direct Methanol Fuel Cells, Chapter 3. **Advances in Chemical Engineering**, (Editör: K. Sundmacher). Academic Press, Amsterdam. 145-196.
- Semelsberger, T. A., Borup, R. L., Greene, H. L., 2006. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*. **156**: 497-511.
- Şen, F., 2012. **The Preparation and Analysis of New Carbon Supported Pt And Pt+ Second Metal Nanoparticles Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell**, The Degree of Doctor, METU, Chemistry Department, Natural and Applied Sciences.
- Serov, A., Kwak, C., 2010. Direct hydrazine fuel cells: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. **98**: 1-9.
- Serov, A., Kwak, C., 2010. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). *Applied Catalysis B: Environmental*. **97**: 1-12.
- Sorenson, S. C., Mikkelsen, S.-E., 1995. Performance and emissions of a 0.273 liter direct injection diesel engine fuelled with neat dimethyl ether. *SAE Transactions*. **950064**: 80-90.
- Tamašauskaitė, T. L., Šimkūnaitė, D., Nacys, A., Balčiūnaitė, A., Zabelaitė, A., Norkus, E., 2021. Direct Hydrazine Fuel Cells (DHFCs), Chapter 11. **Direct**

- Liquid Fuel Cells** (Editör: R.G. Akay, A.B. Yurtcan). Academic Press, Amsterdam. 233-248.
- Tawalbeh, M., Alarab, S., Al-Othman, A., Muhammad Nauman Javed, R., 2022. The Operating Parameters, Structural Composition, and Fuel Sustainability Aspects of PEM Fuel Cells. *A Mini Review*. **3** (3), 449-474.
- Troyan, J. E., 1953. Properties, production, and uses of hydrazine. *Industrial Engineering Chemistry*. **45**: 2608-2612.
- Türköz, K., 2020. **Yenilenebilir Enerji Arzının Modellenmesi: Türkiye için Sektörel Bir Analiz**, Doktora Tezi, DEÜ, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Ulas, B., Caglar, A., Kivrak, A., Kivrak, H., 2019. Atomic molar ratio optimization of carbon nanotube supported PdAuCo catalysts for ethylene glycol and methanol electrooxidation in alkaline media. *Chemical Papers*. **73**: 425-434.
- Ulas, B., Caglar, A., Kivrak, A., Kivrak, H., 2019. Atomic molar ratio optimization of carbon nanotube supported PdAuCo catalysts for ethylene glycol and methanol electrooxidation in alkaline media. *Chemical Papers*. **73**: 425-434.
- Ulas, B., Kivrak, H. D., 2021. Direct Formic Acid and Formate Fuel Cells (Df(A)Fcs), Chapter 7. **Direct Liquid Fuel Cells** (Editör: R.G. Akay, A.B. Yurtcan). Academic Press, Amsterdam. 149-176.
- Ulas, B., Kivrak, H. D., 2021. Direct Formic Acid and Formate Fuel Cells (Df(A)Fcs), Chapter 7. **Direct Liquid Fuel Cells** (Editör: R.G. Akay, A.B. Yurtcan). Academic Press, Amsterdam. 149-176.
- Ulas, B., Kivrak, H. D., 2021. Introduction to Other Organic Fuel-Based Fuel Cells, Chapter 6. **Direct Liquid Fuel Cells** (Editör: R.G. Akay, A.B. Yurtcan). Academic Press, Amsterdam. 137-148.
- Ulas, B., Kivrak, H. D., 2021. Introduction to Other Organic Fuel-Based Fuel Cells, Chapter 6. **Direct Liquid Fuel Cells** (Editör: R.G. Akay, A.B. Yurtcan). Academic Press, Amsterdam. 137-148.
- Ulas, B., Kivrak, H., 2020. A review of Pd based multimetallic anode electrocatalysts for direct formic acid fuel cells. *General Chemistry*. **6**: 1-8.
- Wang, B., Sui, J., Yu, Z., Zhu, L., 2011. Screening the hemostatic active fraction of *Artemisia annua* L. In-vitro. *Iranian J Pharmaceutic Res*. **10** (1):57-62.
- Watanabe, T., 2012. Molten Carbonate Fuel Cells, Section 6. **Handbook of Climate Change Mitigation** (Editör W.-Y. Chen, J. Seiner, T. Suzuki, M. Lackner). Springer US, New York, NY. 1729-1754.
- Yalçınkaya, E., 2017. Antikanser Aktivite Araştırmalarında *Artemisia Annu* L. Bitkisinin Önemi. *Ankara Ecz. Fak. Dergisi*. **41** (3): 1-8.
- Yaman, A., Yakın, A., Behçet, R., 2019. Van İli Güneş ve Hidroelektrik Enerji Potansiyelleri ve İl Ekonomisine Katkıları. BEÜ, *Fen Bilimleri Dergisi*. **8** (1), 243-250.
- Yaşar, F., 2021. **Yenilenebilir Enerji Kaynaklarına Sağlanan Teşvikler: Türkiye Ve Seçili Ülke Grubu Uygulamalarının Karşılaştırılması**, Yüksek Lisans Tezi, KMBÜ, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Karaman.
- Yavuzaslan, Kıymet., 2019. **Türkiye'nin Enerji Politikaları Ve Nükleer Enerji İhtiyacı**, İÜ, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Yılmaz, E., 2017, **Developing Alternative Polymeric Membranes for Fuel Cells**, Doktora Tezi, YU, Chemical Engineering, Natural and Applied Sciences, İstanbul.

- Zanjani, K.E., Rad, A.S.H., Bitarafan, Z., Aghdam, A.M., Taherkhani, T., Khalili, P., 2012. Physiological response of sweet wormwood to salt stress under salicylic acid application and nonapplication conditions. *Life Sci J.* **9** (4): ISSN: 1097–8135.
- Zheng, Y., Wan, X., Cheng, X., Cheng, K., Dai, Z., Liu, Z., 2020. Advanced catalytic materials for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cells. *Catalysts.* **10**: 166.



## ÖZ GEÇMİŞ

İlkokulu Ankara Sincan Mareşal Fevzi Çakmak İlköğretim Okulu'nda tamamlamıştır. Ortaokul ve lise eğitimini ise Sincan Anadolu İmam Hatip Lisesi'nde tamamlamıştır. 2000 yılında girdiği Mersin Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Kimya Teknolojisinden 2002 yılında mezun oldu. 2002 yılında DGS sınavı ile Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümüne geçiş yaptı ve 2007 yılında mezun olmuştur. 2009 yılında Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsünde Ortaöğretim Alan Öğretmenliğinde Tezsiz Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2009 yılında Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleş Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK ile Yüksek Lisans eğitimine başladı. Yüksek Lisans sürecinde, Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK danışmanlığında, Ksilen molekülünün lineer uçuş zamanlı kütle spektroskopisi (L-TOF-MS) ile analizi konusunda çalışma yapmıştır. 2014 yılında ise Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleş Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2014 Şubat ayında Milli Eğitim Bakanlığında Kimya öğretmeni olarak göreve başlamış ve hala aynı kurumda görevine devam etmektedir. 2015 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Arif KIVRAK danışmanlığında Doktora eğitimine başladı.

**VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU**

**Tarih:** 18/09 /2022

Tez Başlığı / Konusu: YENİ ARTEMİSİNİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE HİDRAZİN YAKIT PİLİ ANOT KATALİZÖRÜ PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 58 sayfalık kısmına ilişkin, 18/09/2022 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 13 (yüzde onüç) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Materyal ve yöntem hariç,
- Kaynaklar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inarch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

18/09/2022

Adı Soyadı: Meryem ESEN

Öğrenci No: 159102106

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Organik Kimya

Statüsü:  Yüksek Lisans

Doktora

**DANIŞMAN ONAYI**  
**UYGUNDUR**

Prof. Dr. Arif KIVRAK

**ENSTİTÜ ONAY**  
**UYGUNDUR**